

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. М. БЕЛИЦКАЯ, Т. Г. ДЕГТЕВА и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

**О СОПРЯЖЕННОМ ОКИСЛЕНИИ КАУЧУКА И РАСТВОРИТЕЛЯ
В НАБУХШИХ ВУЛКАНИЗАТАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 15 VIII 1953)

Как известно (1), окисление бутадиеновых каучуков включает два противоположно направленных процесса: окислительную деструкцию, связанную с разрывом цепей главных валентностей, и образование разветвленных структур (структурирование).

При исследовании процесса окисления резин в набухшем состоянии растворителю * отводилась, главным образом, роль агента, вызывающего набухание. В работах по исследованию деструктивного растворения вулканизированных каучуков (2) роль растворителя сводится к транспортировке кислорода из газовой фазы к окисляемому вулканизату. Поэтому влияние растворителей на скорость деструкции вулканизатов рассматривается в связи с различной растворимостью кислорода в применяемых углеводородах.

Известно (3, 4), что все углеводороды под действием кислорода, света и тепла с большей или меньшей скоростью подвергаются окислению. Естественно было предположить, что в процессе окисления каучуков или вулканизатов в набухшем состоянии, вследствие окисления растворителя, имеют место процессы образования и распада перекисей, которые должны оказывать существенное влияние на протекание процесса окислительной деструкции вулканизата. Из ряда реакций, идущих при окислении углеводородов, мы останавливаемся только на образовании и распаде перекисей потому, что в основном эти реакции в процессе окисления набухших вулканизатов приводят к разрыву углеводородных цепей каучука.

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснения влияния химической природы растворителя на процесс окисления натрий-бутадиенового каучука и полученного на его основе вулканизата.

Вулканизат был получен из смеси следующего состава (в весовых частях): каучук — 100, сера — 2,0, тетраметилтиурамдисульфид — 0,36, окись цинка — 1,0, стеариновая кислота — 1,0, неозон «Д» — 0,6. Оптимум вулканизации при 143° — 30 мин. В качестве растворителей нами были использованы терпеновые, нафтеновые и нафтено-ароматические углеводороды (скипидар, декалин и тетралин).

* В данной работе под термином «растворитель» подразумеваются различные углеводороды, применяемые нами в качестве агентов набухания.

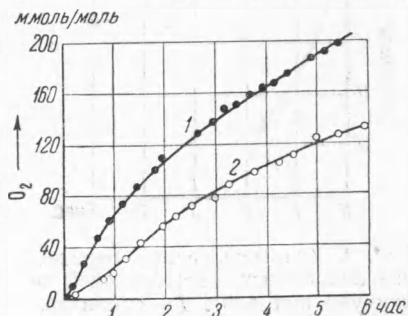


Рис. 1. Кинетика окисления молекулярным кислородом тетралина (1) и декалина (2) при температуре 150°

Изучение кинетики окисления растворителей, а также набухшего каучука или вулканизата проводилось на окислительной установке (5). В связи с летучестью применяемых растворителей в условиях опыта реакция

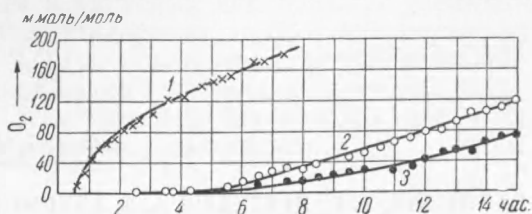


Рис. 2. Влияние растворителей на кинетику окисления вулканизата при 150°. 1 — вулканизат в тетралине, 2 — вулканизат без растворителя, 3 — вулканизат в декалине

окисления набухшего вулканизата проводилась в ампулах с обратными холодильниками. Для того чтобы возможные диффузионные явления оказывали одинаковое влияние на окисление набухшего вулканизата, объем растворителя не превышал 1,5 мл, а совместно с вулканизатом 1,7 мл.

Декалин и тетралин представляют собой производные нафталина различной степени гидрирования и поэтому окисление их протекает с различными скоростями (см. рис. 1).

Из приведенных на рис. 2 кинетических кривых следует, что при температуре 150° растворители могут как ускорять, так и замедлять окисление вулканизата. Экспериментально показано, что чем больше скорость распада перекисей, образующихся при окислении растворителей (см. рис. 3), тем интенсивнее протекает процесс совместного окисления вулканизата с растворителем. Следовательно, окисление растворителя и вулканизата является сопряженным процессом.

Наличие сопряженного процесса окисления убедительно подтверждается также опытами по окислению натрий-бутадиенового каучука при температуре 90° в среде декалина.

Ранее (1) нами было показано, что процесс окисления натрий-бутадиенового каучука при 90° после непродолжительного индукционного периода, около 40—50 мин., обнаруживает резко выраженный автокаталитический характер. Показано, что при этой температуре не происходит окисления декалина, а также не наблюдается в течение 11 час. поглощения кислорода каучуком, набухшим в декалине. Возникновение длительного индукционного периода при окислении набухшего в декалине каучука при температуре 90° обусловлено дезактивацией активных центров, образующихся при окислении каучука. В этом процессе принимают участие, вероятно, молекулы растворителя.

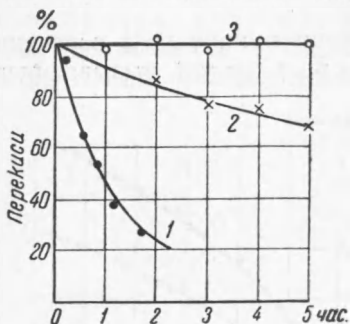


Рис. 3. Кинетика распада перекисей окисленных растворителей в вакууме при 120°. 1 — скиппидар, 2 — тетралин, 3 — декалин

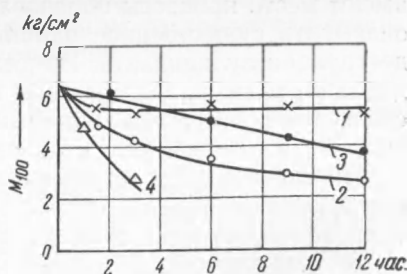


Рис. 4. Изменение модуля (M_{100}) в процессе окислительной деструкции вулканизата в декалине (1 — 120°, 2 — 150°) и тетралине (3 — 120°, 4 — 150°)

Характеристикой процесса окислительной деструкции набухших вулканизатов служили их физико-механические показатели: модуль (M_{100}) и прочность, а также данные по растворимости деструктированных вулканизатов в хлороформе. Сопоставление значения модулей для образцов, подвергшихся окислению в среде тетралина и декалина при температурах 120 и 150° (см. рис. 4), показывает, что большая окисляемость набухшего в тетралине вулканизата приводит, при одинаковых температурных условиях, к более резкому падению модулей. Аналогичная зависимость наблюдается по изменению прочности.

Из числа исследованных нами растворителей только в скипидаре, который окисляется уже при 50—70° с образованием легко распадающихся перекисей, имеет место деструкция вулканизата при 90°. В тетралине и декалине заметная деструкция наблюдается лишь при температурах, соответственно, 120 и 150°.

Поступило
25 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, ЖПХ, **22**, 423 (1949). ² Б. Догадкин, З. Тарасова, ЖОХ, **17**, 1402 (1947); **22**, 935 (1952). ³ К. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции углеводородов, 1949. ⁴ Н. Черножуков, С. Крейн, Окисляемость минеральных масел, 1946. ⁵ А. Кузьминский, Л. Шанин, Т. Дегтева, К. Лаптева, ЖОХ, **18**, 1054 (1948).