

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и В. Ф. ЧЕРТКОВА

О РОЛИ КИСЛОРОДА ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 VI 1954)

При вулканизации каучуков происходит формирование трехмерной структуры резины. Сложные химические процессы образования, распада и перегруппировки связей во время вулканизации приводят в конечном счете к соединению длинных цепных молекул каучука в сплошную сетку. Плотность образующейся при вулканизации сетки, распределение и степень сульфидности связей в значительной степени обуславливают работоспособность вулканизатов. Формирование структуры вулканизатов проявляется внешне в изменении их прочности и эластичности, набухания и растворимости.

В процессе вулканизации натурального каучука наблюдается оптимум в изменении прочности и других технических свойств материала. Падение прочности резин при перевулканизации обычно связывают с окислительной деструкцией молекулярных цепей каучука (¹⁻⁷).

В качестве основного аргумента в пользу окислительной деструкции используют известный факт сильного влияния кислорода на прочность натурального каучука и резин, изготовленных на его основе. Такое влияние, однако, проявляется только тогда, когда каучук или резина находятся в непосредственном контакте с кислородом или воздухом. Техническая же вулканизация осуществляется преимущественно в прессах, где поверхность резиновой смеси изолирована от кислорода воздуха, и, следовательно, деструкция здесь может быть вызвана только кислородом, растворенным в каучуке (резиновой смеси).

Может ли растворенный кислород вызвать деструкцию каучука, которая сильно повлияла бы на прочность вулканизатов? Для ответа на этот вопрос нами были поставлены опыты по изучению окисления каучука непосредственно в прессе, в условиях, в которых обычно проводится техническая вулканизация. За скоростью окисления углеводорода натурального каучука * следили по расходу фенил-β-нафтиламина (⁸).

На рис. 1 сопоставлены прямые расходы фенил-β-нафтиламина в каучуке, при нагревании его (температура 143°) в прессе и в атмосфере кислорода. Если окисление каучука в кислороде сопровождается интенсивным расходом фенил-β-нафтиламина, то в условиях прессы измери-

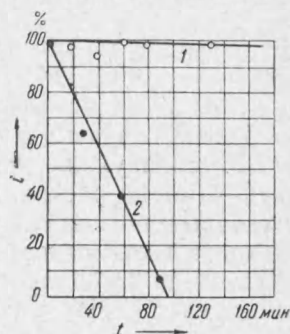


Рис. 1.* Расход фенил-β-нафтиламина при нагревании углеводорода каучука в различных условиях при 143°: 1 — в прессе, 2 — в кислороде. i — концентрация фенил-β-нафтиламина в каучуке, t — время нагревания

* Каучук очищался путем экстракции смесью метанола с ацетоном в токе очищенного азота. Фенил-β-нафтиламин вводился в очищенный каучук в количестве 0,5%.

мого расхода ингибитора не наблюдается. Небольшой расход фенил-β-нафтиламина обнаружен только в «выпрессовке», которая находится в непосредственном контакте с кислородом воздуха и является барьером на пути кислорода, диффундирующего в каучук, заключенный в пресс-форму.

Исследование скорости окисления (скорости расхода ингибитора) еще не дает представления об изменении свойств каучука при его нагревании в прессе. Кроме того, можно допустить, что образующиеся при

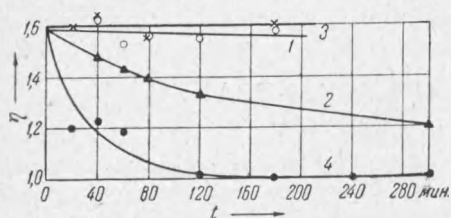


Рис. 2. Изменение относительной вязкости растворов каучука на разных стадиях нагревания при 143°; 1 и 3 — в прессе; 2 и 4 — в кислороде; 3 и 4 — процесс окисления активирован нафтенатом железа. η — относительная вязкость, t — время нагревания

пластикации стабильные перекиси каучука, не влияя на скорость расхода фенил-β-нафтиламина, вызовут деструкцию каучука, распадаясь при последующем нагревании его в прессе.

Изменение структуры натурального каучука в процессе нагревания было изучено по изменению вязкости его растворов*. На рис. 2, 1, 2 представлены соответствующие результаты.

Следует заметить, что изменение вязкости растворов натурального каучука является весьма чувствительной характеристикой его деструкции.

Тем не менее, нами не отмечено падения вязкости в течение 180 мин. нагревания каучука в вулканизационном прессе ($T = 143^\circ$).

Не обнаружив сколько-нибудь заметного окисления натурального каучука ни по расходу ингибитора, ни по изменению вязкости растворов, мы сочли необходимым активировать окисление каучука, введя 0,5% нафтената железа**. На рис. 2, 3, 4 показано влияние активированного окислительного процесса на вязкость растворов каучука.

Изменения вязкости и в этом случае при нагревании каучука в прессе не происходит. Активированный процесс не может развиваться вследствие малой концентрации кислорода в каучуке. При нагревании же каучука в кислороде нафтенат железа вызывает катастрофическое изменение вязкости его растворов.

Убедившись в том, что измеримой окислительной деструкции натурального каучука при нагревании его в прессе не происходит, следовало показать, что такая обработка не влияет и на механические свойства резин, полученных на его основе. Для этой цели натуральный каучук,

Таблица 1

Влияние предварительного нагревания натурального каучука в прессе на основные физико-механические свойства резин, изготовленных на его основе

Продолжит. вулканизации в мин.	Прочность в кг/см ²		Относит. удлинение в %		Осотно. удлинение в %	
	непрогр.	после про- грева	непрогр.	после про- грева	непрогр.	после про- грева
10	197	227	790	790	6	5
20	225	192	802	785	8	8
30	211	216	762	808	8	9
40	218	200	804	795	9	8

* Каучук на разных стадиях прогрева в прессе: растворялся в бензоле, доводился до концентрации 0,25%. Затем измерялась вязкость растворов при помощи вискозиметра Оствальда (диаметр капилляра 0,3 мм).

** Нафтенат железа вводился в пластицированный каучук на вальцах.

предварительно пластицированный, нагревался в прессе при 143° в течение 20 мин. Затем из прогретого таким образом каучука готовилась резина*.

В табл. 1 приведены данные, показывающие, что предварительный прогрев каучука в прессе не оказывает существенного влияния на основные механические свойства резины. Небольшая разница в цифрах, характеризующих прочность и удлинение резин, изготовленных на необработанном и прогретом каучуках, лежит в пределах обычных ошибок измерений на динамометрах и не превышает 10%.

Приведенные выше результаты позволяют сделать вывод о том, что кислородная деструкция каучука в условиях прессовой вулканизации не играет существенной роли. Естественно, что растворенный кислород участвует в окислении каучука. Однако процесс протекает с непрерывно убывающей скоростью.

Ориентировочный расчет** показывает, что за время вулканизации в течение 1 часа расходуется в 20 раз меньше кислорода, чем за то же время на воздухе, при этом число актов деструкции должно снизиться приблизительно в 10 раз. Так как указанные изменения находятся за пределами чувствительности существующих методов, то естественно, что они не могут быть обнаружены.

Известно, что антиоксиданты (вторичные ароматические амины) оказывают значительное влияние на свойства формирующейся при вулканизации резины. Очевидно, что в свете новых данных это влияние не может быть истолковано как ингибирующее действие, направленное на подавление окислительной деструкции каучука.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
28 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, 1947. ² Ф. Ф. Кошелев, Технология резины, 1951. ³ В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, 1950. ⁴ Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, И. Гольдберг, ДАН, 53, 331 (1946); Колл. журн., 9, 225 (1947). ⁵ Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, Колл. журн., 9, 348 (1947). ⁶ Б. А. Догадкин, В. И. Касаточкин, Н. А. Клаузен, А. И. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 5 (1948). ⁷ Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Тр. конфер. по вулканизации каучуков, 1954. ⁸ А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, 5 (1950).

* Состав резины в весовых частях: натуральный каучук (смокед-шит) 100; сера 3,0; окись цинка 5,0; стеариновая кислота 0,5; каптакс 0,7.

** Принимая, что реакция окисления в данном случае протекает по мономолекулярному закону, так как концентрация двойных связей каучука остается практически постоянной.