

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 1

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛЕНИЕ КАУЧУКА В РАСТВОРАХ

Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский

Многие исследователи [1—5] при изучении процесса окисления каучука в растворах обращали внимание главным образом на превращения, происходящие с самими полимерами. Что касается растворителей \*, то их роль в этом процессе до настоящего времени никем не рассматривалась в литературе. Между тем, возможность участия растворителя в указанных процессах вытекает из общепризнанного в настоящее время радикально-цепного механизма термического окисления каучуков. Задача настоящего исследования сводилась к изучению влияния химической природы растворителей на окисление растворов каучука.

#### I. Экспериментальная часть

Исследованию подвергался очищенный натрий-бутадиеновый каучук. В качестве растворителей каучука были использованы ароматические (бензол, толуол, ксиол, этилбензол и изопропилбензол) и нафтено-ароматические (тетралин) углеводороды. Выбранные углеводороды отличались разной реакционной способностью к окислению молекулярным кислородом. Для получения воспроизводимых результатов были использованы перечисленные вещества достаточно высокой степени очистки.

#### Аппаратура для окисления и проведение опытов

Аппаратура. Кинетика окисления растворов каучука, а также растворителей изучалась в специально сконструированной нами установке, измерительная часть которой достаточно подробно была описана ранее [6].

Для устранения диффузионных задержек кислорода при переходе от поверхностных к более глубоко расположенным слоям окисляемого раствора было смонтировано приспособление, которое обеспечивало интенсивное встряхивание растворов каучука и растворителей в ходе их окисления. Конструктивно встряхивание достигалось следующим образом (рис. 1). При помощи уголков 15 к термостату 16 крепились в горизонтальном положении две трубы 17 с прорезями 18. Внутри труб помещались стержни 19, один конец которых закреплялся на планке 20. Планка соединялась через шатун 21 с эксцентриком 22, сидящим на валу редуктора 23, приводимого в движение от электромотора 24. К одному из стержней 19 через прорезь 18 прикреплялся держатель 25, в котором находился реакционный сосуд в закрепленном состоянии. Реакционный сосуд представлял собой ампулу 26 с двумя отводными трубками, к одной из которых был припаян шариковый холодильник 27 для конденсации па-

\* Под термином «растворитель» здесь следует понимать различные низкомолекулярные углеводороды, в которых растворяются каучуки.

ров растворителя. Конец другой отводной трубы заканчивался шлифом с притертоей пробкой 28. Через эту трубку производилась дозировка раствора и отбор проб в процессе окисления.

Неподвижная часть окислительной установки, служащая для регистрации количества присоединенного кислорода в ходе реакции, соединялась с непрерывно-перемещающимся реакционным сосудом при помощи стеклянной капиллярной пружины 29, один конец которой крепился к

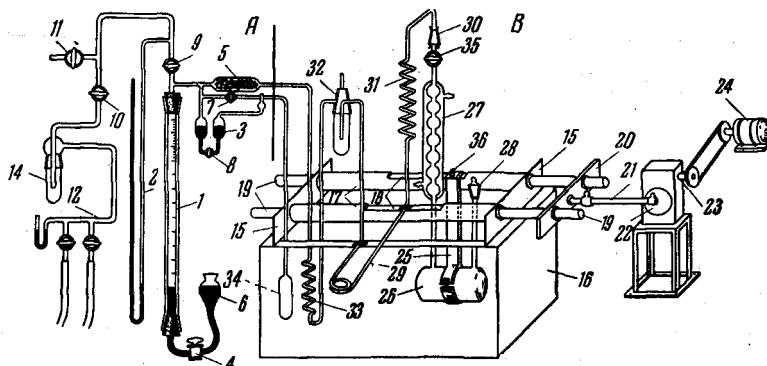


Рис. 1. Схема установки для окисления растворов каучука:

1 — бюретка; 2 — U-образный манометр; 3 — манометр Гюйгенса; 4, 9, 10, 11, 35 — краны; 5 — трубка с золоченой пемзой; 6 — уравнитель; 7, 8 — краны манометра Гюйгенса; 12 — гребенка; 14, 32 — ловушка; 15 — уголки; 16 — термостат; 17 — трубы; 18 — прорези; 19 — стержни; 20 — планки; 21 — шатун; 22 — эксцентрик; 23 — редуктор; 24 — электромотор; 25 — держатель реакционного сосуда; 26 — ампула; 27 — шариковый холодильник; 28 — шлиф с притертоей пробкой; 29 — капиллярная пружина; 30 — соединительный шлиф; 31 — спираль; 33 — змеевик; 34 — баростатный сосуд (ампула)

термостату. Второй (подвижный) конец этой пружины, закрепленный на втором стержне 19, соединялся с холодильником реакционного сосуда через шлиф 30 и спираль 31. Чтобы подключить реакционный сосуд к установке в начале опыта или вынуть его из термостата по окончании эксперимента, достаточно произвести соединение или разъемку шлифа 30 путем растяжения спирали 31. Во избежание попадания неконденсированных паров растворителя в газовую бюретку ставилась разъемная ловушка 32, охлаждаемая во время опыта смесью твердой углекислоты с ацетоном.

**П р о в е д е н и е опыта.** Определенное количество раствора каучука дозировали в ампулу реакционного сосуда. На шлифованную поверхность пробки 28 наносили тонкий слой смазки, приготовленной из декстрина, после чего пробку плотно притирали и сверху заливали пипцином. После того как ампула с раствором каучука была охлаждена сухим льдом, реакционный сосуд присоединяли к гребенке 12 при помощи резиновой вакуумной трубы и из него эвакуировали воздух вакуум-насосом. Сосуд трижды попутно откачивали и заполняли кислородом до остаточного давления 500—550 мм рт. ст., замеряемого манометром 2. Затем закрывали кран 35 и реакционный сосуд отсоединяли от гребенки. После оттаивания содержимого ампулы и пуска воды в холодильник реакционный сосуд, закрепленный в держателе 25, помещали в термостат, в котором поддерживается заданная температура.

**В о с п р о из в о д и м о с т ь опыта.** Для получения воспроизведимых результатов необходимо было убедиться в том, что на окисление каучука в растворах, взятых в различных количествах, не оказывают влияния диффузионные задержки кислорода. Предварительно поставленные опыты показали, что: а) в процессе окисления каучука в растворах,

при условии их взбалтывания, диффузионные задержки кислорода не наблюдаются; б) получаются вполне воспроизводимые кинетические кривые окисления растворов каучука.

## II. Результаты исследования

### Кинетика окисления растворителей и растворов каучука

Опыты по окислению растворителей и 1%-ных растворов каучука проводились при  $90 \pm 0,2^\circ$  и результаты их представлены на рис. 2 и 3.

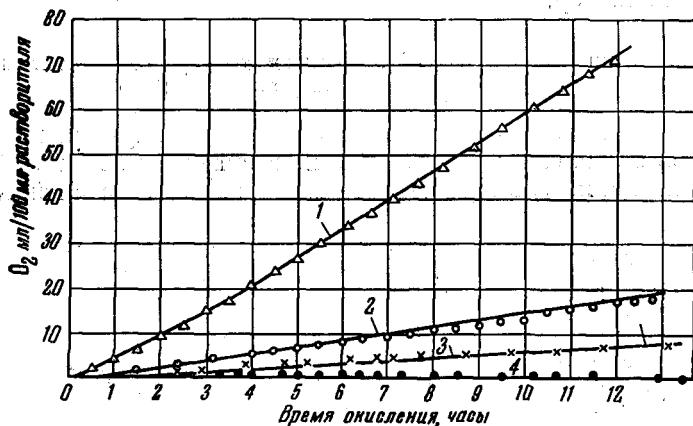


Рис. 2. Кинетика окисления растворителей при  $90^\circ$ .

1 — изопропилбензол; 2 — этилбензол; 3 — ксиол (*o*-, *m*- и *n*-); 4 — толуол

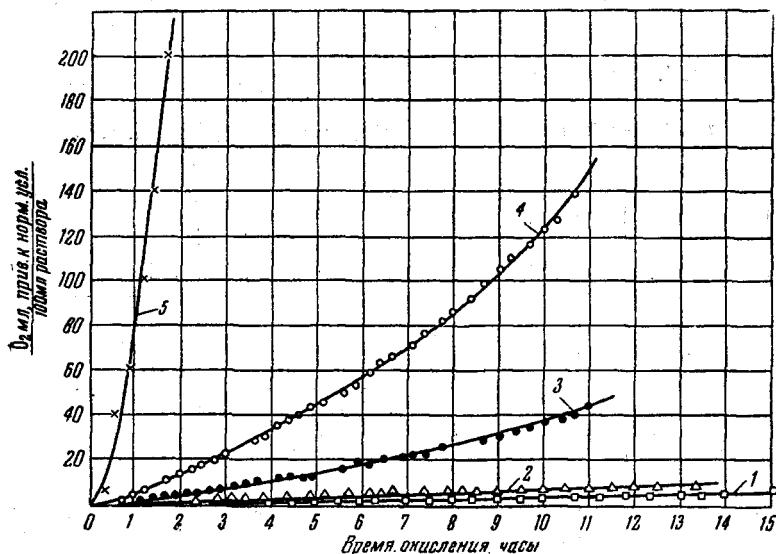


Рис. 3. Кинетика окисления 1%-ных растворов натрий-бутадиено-го каучука при  $90^\circ$ .

1 — в толуоле; 2 — в ксиоле; 3 — в этилбензole; 4 — в изопропилбензole,  
5 — в тетралине

Как видно из рис. 2, скорость окисления растворителей возрастает в ряду ароматических углеводородов: толуол < ксиол < этилбензол < изопропилбензол. Это согласуется с общизвестным положением [7], что при окислении углеводородов в большинстве случаев легче всего под-

вергается атаке кислородом С — Н-связь третичного, менее легко — вторичного и最难的 всего — первичного атома углерода. Приведенные на рис. 3 кинетические кривые окисления 1%-ных растворов натрий-бутадиенового каучука показывают, что скорость окисления их возрастает в том же ряду ароматических углеводородов. Обращает на себя внимание тот факт, что окисление 1%-ных растворов каучука в толуоле и ксиоле развивается с постоянной, весьма малой скоростью, а в этилбензоле и изопропилбензоле скорость процесса заметно возрастает. Кинетика окисления растворов каучука в тетралине имеет явно выраженный автокаталитический характер.

#### Влияние концентрации натрий-бутадиенового каучука на окисление его растворов

Результаты опытов по влиянию концентрации каучука на окисление его растворов в ксиоле и этилбензоле показаны на рис. 4 и 5. Как видно из рис. 4, окисление 1, 5 и 10%-ных растворов каучука в ксиоле проте-

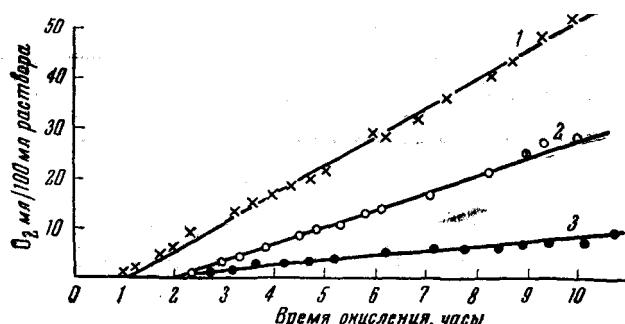


Рис. 4. Кинетика окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в ксиоле при 90°

1 — 10%-ный раствор; 2 — 5%-ный раствор; 3 — 1%-ный раствор

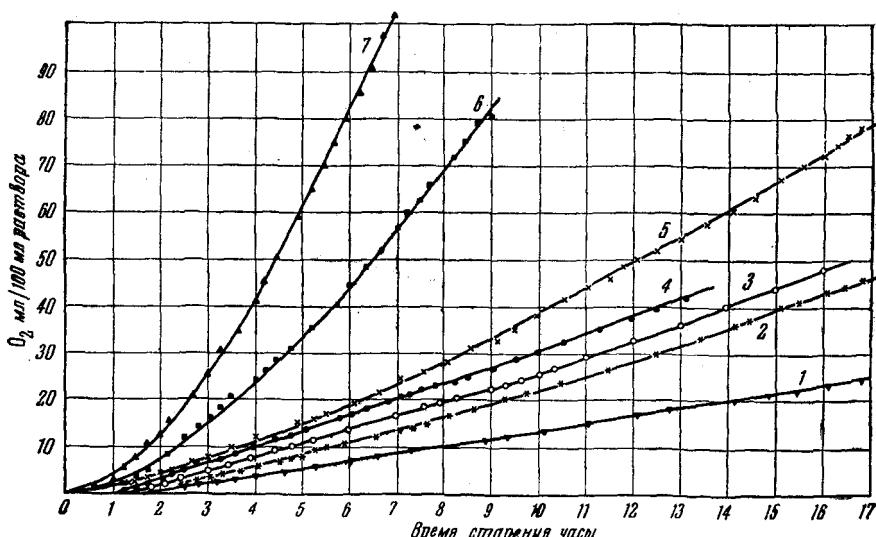


Рис. 5. Кинетика окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в этилбензоле при 90°.

1 — этилбензол; 2 — 0,1%-ный раствор; 3 — 0,2%-ный раствор; 4 — 0,5%-ный раствор;  
5 — 1%-ный раствор; 6 — 5%-ный раствор; 7 — 10%-ный раствор

кает с постоянной скоростью и чем выше концентрация каучука, тем больше скорость окисления раствора. В случае окисления растворов каучука той же концентрации в этилбензоле кинетика окисления описывается кривыми с постепенно нарастающей скоростью (рис. 5).

Вследствие большой упругости паров бензола при 90° опыты по окислению растворов каучука в бензole проводили при 70°. При этом было обнаружено, что нагревание 1%-ного раствора каучука в бензole при 70° в продолжение 30 час. в атмосфере кислорода не сопровождается поглощением кислорода. Характеристическая вязкость такого раствора не отличается от соответствующей вязкости исходных растворов. Увеличение концентрации раствора каучука до 10% приводит к крайне медленному развитию процесса окисления.

#### Влияние температуры на кинетику окисления растворов каучука и накопление стабильных перекисей

Для выяснения температурной зависимости скорости окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в ксиоле, этилбензоле, изопропилбензоле были поставлены опыты при 90, 100 и 110°. Так как тетралин



Рис. 6. Накопление стабильных перекисей при окислении растворов натрий-бутадиенового каучука в бензоле при различных температурах

1—80°; 2—90°; 3—100°; 4—110°



Рис. 7. Накопление стабильных перекисей при окислении растворов натрий-бутадиенового каучука в толуоле при различных температурах

1—90°; 2—100°; 3—110°



Рис. 8. Кинетика окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в ксиоле при различных температурах и накопление перекисей в ходе этого процесса

1—110°; 2—100°; 3—90°; Δ — перекиси, ммоль О₂/моль каучука

сравнительно легко окисляется уже при температурах порядка 70° [8], окисление растворов каучука в этом растворителе проводили при 70, 80 и 90°. Кинетические кривые накопления перекисей \* в процессе окисления растворов того же каучука в бензоле, толуоле, ксиоле и этилбензоле при различных температурах показаны на рис. 6, 7, 8 и 9. Представленные на рис. 8 и 9 данные показывают, что практически весь поглощенный растворами каучука в ксиоле и этилбензоле кислород обнаруживается в фор-

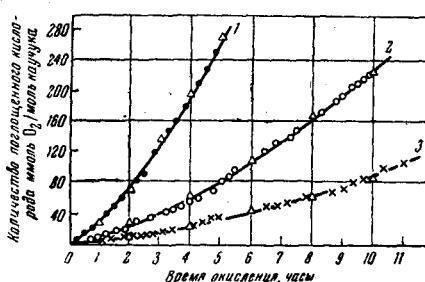


Рис. 9. Кинетика окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в этилбензоле при различных температурах и накопление перекисей в ходе этого процесса:

1—110°; 2—100°; 3—90°; Δ—перекиси, моль O<sub>2</sub>/моль каучука

ме стабильных перекисей. Из полученных кинетических кривых поглощения кислорода и накопления перекисей в ходе окисления растворов каучука были вычислены температурные коэффициенты скоростей реакций, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины энергий активации процесса окисления растворов натрий-бутадиенового каучука

Темпера- тура опыта, °С	Раствор каучука в растворителе	Скорость, моль O <sub>2</sub> / моль кау- чука, час.	Интервал температу- р, °С	Значения температурных коэффици- ентов	Среднее значение энергии активации, ккал/моль	Примечание
100	Бензоле	0,46	90—100	2,6	28,3	Из кинетических кривых накопле- ния перекисей
90		0,177	90—80	2,6		
80		0,0675	80—100	7,1		
110	Толуоле	4,7	100—110	2,41	25,1	То же
100		1,95	90—100	2,43		
90		0,8	90—110	5,87		
110	Ксиоле	11	100—110	2,2	23,8	» »
100		5	90—100	2,27		
90		2,2	90—110	5,0		
110	Этилбензоле	68	100—110	2,06	20,5	Из кинетических кривых поглоще- ния кислорода
100		33	90—100	2,06		
90		16	90—110	4,2		
110	Изопропилбен- золе	156	100—110	1,85	17,87	То же
100		84	90—100	1,9		
90		44	90—110	3,54		
90	Тетралине	544	90—80	2,0	17,0	» »
80		272	80—70	2,0		
70		136	90—70	4,0		

Величина температурного коэффициента при окислении растворов каучука, как показывают данные табл. 1, возрастает в следующем ряду растворителей: бензол < толуол < ксиол < этилбензол < изопропилбензол < тетралин.

\* Опыты по накоплению перекисей проводили преимущественно в запаянных ампулах при непрерывном взбалтывании растворов.

### Влияние перекиси бензоила на окисление растворов натрий-бутадиевого каучука

Влияние перекиси бензоила на окисление растворов каучука в бензole, толуоле и этилбензоле изучалось при  $70^{\circ}$ . Концентрация перекиси в растворах каучука составляла 0,0185 моль/л. Как видно из рис. 10, скорость окисления растворов каучука возрастает в ряду растворителей: бензол < толуол < этилбензол. Следует указать, что скорость окисления

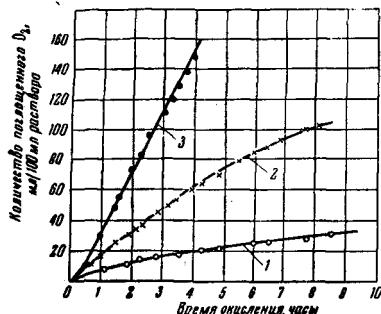


Рис. 10

Рис. 10. Влияние перекиси бензоила на окисление растворов натрий-бутадиенового каучука

1 — в бензole; 2 — в толуоле; 3 — в этилбензоле

Рис. 11. Накопление перекисей и фенола в процессе окисления 4%-ного раствора натрий-бутадиенового каучука \* в бензole при  $110^{\circ}$

1 — перекись; 2 — фенол

растворов каучука в бензole и толуоле в присутствии перекиси бензоила не остается постоянной в течение опыта, а уменьшается после трех часов окисления, что, несомненно, вызвано уменьшением скорости распада перекиси бензоила.

### Накопление фенола при окислении растворов натрий-бутадиенового каучука в бензole

При окислении растворов каучука в бензole был обнаружен фенол, определение которого производили колориметрическим способом (сочетание фенола с диазотированным *n*-нитроанилином в щелочной среде дает краситель ярко-оранжевого цвета). Опыты по накоплению фенола производили с 4%-ными растворами каучука в бензole при  $110^{\circ}$ . Результаты этих опытов представлены на рис. 11. На основании полученных данных можно сказать, что при всех временах окисления в продолжение опыта образуется фенола примерно в 20 раз меньше, чем стабильных перекисей каучука.

### Изменение молекулярного веса натрий-бутадиенового каучука при окислении его раствора в толуоле

Анализируя изменение молекулярного веса каучука в процессе его окисления в толуоле, можно заметить, что скорость падения молекуляр-

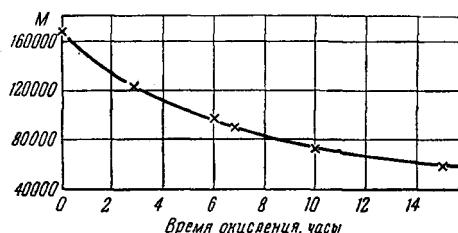


Рис. 12. Изменение молекулярного веса натрий-бутадиенового каучука в ходе окисления его раствора в толуоле при  $90^{\circ}$

ного веса не остается постоянной (рис. 12). Наибольшая скорость наблюдается в течение первых 2—3 час., что, несомненно, связано с окислитель-

\* Эта серия опытов была проведена на другой партии каучука.

ной деструкцией наиболее высокомолекулярных цепей каучука. Дальнейшее развитие окислительного процесса сопровождается деструкцией уже менее длинных цепей, отчего скорость уменьшения молекулярного веса становится ниже. Для определения молекулярного веса натрий-бутадиенового каучука в толуоле было использовано уравнение [9]  $[\eta] = 11 \cdot M^{0.62} \cdot 10^{-4}$ .

### III. Обсуждение результатов

Исходя из данных работы [10], можно было полагать, что различная скорость окисления растворов каучука обусловлена неодинаковой растворимостью кислорода в исходных растворителях. Как видно из табл. 2 растворимость кислорода в тетралине меньше, чем в ксилоле, и еще меньше, чем в бензоле, тогда как скорость окисления растворов каучука в тетралине в несколько сот раз больше, чем в бензоле. Следовательно, растворимость кислорода в различных растворителях не определяет скорости окисления растворов каучука и наблюдаемое различие в скоростях можно связать только с различным влиянием химической природы растворителей на развитие радикально-цепной реакции окисления каучука.

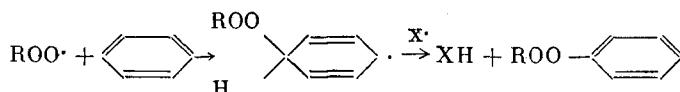
Таблица 2

**Растворимость кислорода в различных растворителях  
и наблюдаемая скорость окисления растворов каучука в них**

Наименование растворителя	Коэффициент Бунзена	Ссылка на литературу	Максимальная скорость окисления растворов каучука при 90° м.моль О <sub>2</sub> /моль каучука
Бензон	198	[11]	0,177
Ксилол	177	[12]	2,2
Тетралин	168	[13]	544

Исходя из общих представлений о радикально-цепных реакциях, следует ожидать главным образом влияния растворителей на развитие первичной и вторичной окислительной цепи. Действительно, если свободные радикалы, возникающие при окислении каучука в растворах, в состоянии отрывать атомы водорода от молекул растворителя, то при этом должны возникать новые радикалы, с которыми может реагировать кислород, и цепь тем самым будет передаваться макромолекулами каучука молекулам растворителя. В литературе имеется указание на протекание реакции передачи цепи при окислении двух различных низкомолекулярных углеводородов [14]. Эти реакции должны протекать тем легче, чем меньше энергия разрыва слабейшей С — Н-связи в молекуле растворителя. При окислении растворов каучука в бензоле маловероятно протекание реакций передачи окислительной цепи каучука молекулам бензола, так как энергия отрыва атома Н от молекулы бензола довольно велика и равна 107 ккал. Возникает вопрос, каким путем образуются перекиси и фенол в ходе окисления растворов каучука в бензоле?

Известно [15—21], что ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) проявляют склонность к присоединению радикалов. Согласно этим данным, реакции присоединения радикалов, образующихся при окислении каучука в растворах, к фенильным кольцам молекул ароматических углеводородов можно представить так:



где X<sup>·</sup> может быть ROO<sup>·</sup>, RO<sup>·</sup>, OH и ряд других радикалов. Аналогичным образом могут присоединяться радикалы RO<sup>·</sup> и ·OH, инициирующие вторичную окислительную цепь. В результате присоединения гидроксиль-

ного радикала к молекуле бензола образуется фенол, который мы и обнаруживаем. Образование фенола можно представить себе за счет распада перекисей  $\text{ROO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ , хотя при температурах порядка 90—110° перекиси такого типа должны быть термически более устойчивы, чем перекиси каучука. Известно [7], что фенильное кольцо стабилизирует гидроперекись; однако под действием имеющихся в системе радикалов не исключена возможность распада перекисей. Реакция захвата радикалов молекулами растворителя должна вести к обрыву окислительной цепи. Тот факт, что окисление растворов каучука в бензоле развивается, хотя и с малой скоростью, говорит о том, что не все радикалы присоединяются к молекулам растворителя. С повышением температуры возрастает скорость окисления растворов каучука в бензоле, а также скорость падения относительной вязкости растворов. Эти данные свидетельствуют о том, что эффект присоединения радикалов молекулами бензола уменьшается с ростом температуры.

Несколько большая скорость накопления перекисей при окислении растворов каучука в толуоле, по сравнению со скоростью накопления их в ходе окисления растворов каучука в бензоле, указывает на возможность передачи окислительной цепи макромолекулами каучука молекулам толуола (путем отрыва водорода от метильных групп толуола). Увеличение подвижности атома водорода в боковой цепи молекул этилбензола и изопропилбензола еще более благоприятствует протеканию реакций передачи окислительной цепи макромолекулами каучука молекулам растворителя. Последнее обстоятельство ведет к увеличению длины окислительной цепи и, следовательно, к возрастанию скорости окисления растворов каучука в этих растворителях. Возрастание скорости окисления растворов каучука в ряду: бензол, толуол, этилбензол в присутствии перекиси бензоила при 70° происходит именно благодаря протеканию реакций передачи окислительной цепи с участием боковых групп молекул ароматических углеводородов. С наибольшей легкостью реакции передачи окислительной цепи протекают при окислении растворов каучука в тетралине. Вследствие легкой окисляемости тетралина его окислительная цепь довольно легко передается молекулам каучука, в результате чего сравнительно быстро в растворе накапливаются промежуточные продукты — перекиси молекул растворителя и каучука. Под действием имеющихся в системе свободных радикалов эти продукты распадаются, способствуя развитию автокаталитического процесса окисления растворов каучука в тетралине.

Изучение температурной зависимости скорости окисления растворов натрий-бутадиенового каучука в различных растворителях позволило определить величины энергий активации. Так, для развития процесса окисления растворов каучука в бензоле требуется энергия активации порядка 28 ккал/моль (табл. 1). Возможность передачи окислительной цепи с участием молекул толуола приводит к снижению энергии активации до 25 ккал/моль. Чем легче передается окислительная цепь макромолекулами каучука молекулам ксиола, этилбензола и изопропилбензола, тем меньше величина энергии активации.

В экспериментальной части указывалось, что при окислении растворов каучука в ксиоле и этилбензоле при 90—100° весь поглощенный раствором кислород обнаруживается в форме перекисей. Между тем, данные по изменению относительной вязкости окисленных растворов каучука в бензоле, ксиоле и этилбензоле свидетельствуют о том, что в процессе окисления растворов происходит распад молекулярных цепей каучука. Подсчитав число разрывов \*, мы нашли, что за 10 час. окисления 1%-ного

\* Для определения числа разрывов было использовано соотношение, которое приводится в работе [2]. Мы полагаем, что разрыв молекулярной цепи происходит путем изомеризации перекисного радикала.

раствора каучука в толуоле на разрыв молекулярных цепей расходуется примерно 0,17 мл кислорода, приведенного к нормальным условиям. В продолжение опыта температурные колебания комнаты и термостатирующей жидкости могут сказаться на объеме замеряемого газа в пределах  $\pm 0,2$  мл и, следовательно, то количество кислорода, которое идет на разрывы молекулярных цепей каучука при окислении растворов, не обнаруживается потому, что оно находится в пределах ошибки замеряемого объема газа на окислительной установке.

### Выводы

1. В результате изучения влияния химической природы растворителей на окисление каучука в растворах установлено, что растворители могут оказывать различное влияние на скорость процесса.

2. Установлено, что возрастание скорости окисления растворов каучука в ряду: бензол, толуол, ксиол, этилбензол, изопропилбензол связано с протеканием реакций передачи окислительной цепи макромолекулами каучука молекулам растворителя. При этом существенную роль играет подвижность водорода в боковой цепи молекул ароматических углеводородов.

3. Показано, что бензол обладает склонностью к присоединению радикалов, образующихся при окислении каучука в растворах.

4. Замечено, что величина кажущейся энергии активации процесса окисления растворов каучука тем больше, чем меньше скорость окисления раствора. По возрастанию величины энергии активации растворители располагаются в следующий ряд: тетралин < изопропилбензол < этилбензол < ксиол < толуол < бензол.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
16 VI 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Farmer, Rub. Chem. Technol. 16, 17, 1943.
2. J. Lacaiz, M. Magat, Disc. Far. Soc., 1947, 388.
3. J. Lacaiz, Rev. Gen. Caoutchouc, 30, 819, 1953.
4. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Г. Н. Сибирякова, Синт. каучук, 1935, № 3, стр. 4.
5. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тиникова, В. Рейх, Труды конференции по вулканизации резин, Госхимиздат, 1954.
6. А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Коллоидн. ж., 9, 374, 1947.
7. К. Ивапов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
8. С. С. Медведев, А. Г. Подольская, ЖФХ, 13, 179, 1939.
9. R. L. Scott, W. S. Caster, M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 71, 220, 1949.
10. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, ЖХ, 22, 935, 1952.
11. Г. Гильдебранд, Растворимость незелектролитов, ГОНТИ, НКТП, М., 1938, стр. 109.
12. М. М. Резниковский, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, ЖХ, 20, 63, 1950.
13. B. L. Bateman, J. L. Bolland, G. Ge, Trans. Far. Soc., 47, 275, 1951.
14. C. E. Frank, Chem. Revs., 46, 155, 1950.
15. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948.
16. M. T. Jaqviss, M. Szwarc, Nature, 170, 312, 1952.
17. W. H. Stockmayer, L. H. Peebles, J. Am. Chem. Soc., 75, 2278, 1953.
18. M. T. Jaqviss, M. Szwarc, Disc. Far. Soc., 1953, 246.
19. M. Levv, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 22, 1621, 1954.
20. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 16, 367, 1955.
21. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики катализа и реакционной способности, АН СССР, М., 1954.

**THE EFFECT OF THE CHEMICAL NATURE OF SOLVENTS ON THE OXIDATION  
OF RUBBER IN SOLUTIONS****T. G. Degteva, A. S. Kuzminskii****S u m m a r y**

The effect of the chemical nature of solvents on the oxidation of rubber solutions has been investigated. It has been shown that the oxidation rate increases in the order: benzene < toluene < xylene < ethylbenzene < isopropylbenzene < tetralene. The solvents have been found to take part in the development of a radical chain mechanism of rubber oxidation. The more labile the hydrogen atom in the solvent molecule, the easier the chain propagation reaction and the greater the oxidation rate. Benzene has been shown to add OH radicals formed during the rubber oxidation process, with the production of phenol. The kinetics of phenol accumulation have been followed in the oxidation of a 4% rubber solution in benzene at 110°.