

ОКИСЛЕНИЕ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Э. Я. Девириц, А. С. Новиков

Окислительные процессы играют существенную роль при переработке и хранении натурального и синтетического каучуков, а также в условиях эксплуатации изделий. Имеющиеся в этой области многочисленные данные в отечественной и иностранной литературе [1, 2, 3] посвящены изучению окисления главным образом трех типов каучуков: натурального, натрийбутадиенового и бутадиенистирольного.

За последние годы в промышленности начали использоваться новые типы полимеров. Особенно широкое применение находит бутадиенинитрильный каучук, являющийся основным типом малобензостойкого каучука. По окислению бутадиенинитрильных каучуков имеется только одна работа [4], в которой были установлены основные закономерности окисления этих типов полимеров в периоде автокатализа.

Настоящее исследование посвящено выяснению особенностей окисления бутадиенинитрильных каучуков в присутствии ингибиторов (в периоде индукции). Как известно, поведение каучуков на этой стадии окисления представляет значительный интерес, так как основные процессы при переработке полимеров и эксплуатации изделий протекают на стадии индукционного периода.

Экспериментальная часть

В качестве основных объектов исследования были взяты каучуки СКН трех марок: СКН-18, СКН-26, СКН-40, не содержащие противостарителя. Неозон D^1 вводили в латекс в виде дисперсии (дозировка 2 вес. части на каучук). Коагуляцию латекса проводили раствором поваренной соли. Полученную крошку промывали водой и высушивали при комнатной температуре.

Окисление каучуков в виде пленок проводили на «микроокислительной» установке, на которой можно определять количество поглощенного кислорода до 0,01 мл [5]. Ошибка измерений при этом не превышает $\pm 1,0 \cdot 10^{-3}$ мл. Толщина пленок колебалась в пределах 0,8 — 1,0 м.м. Оценку структурных превращений каучуков при окислении производили по изменению растворимости их в бензоле, а также характеристической вязкости и гидродинамическому параметру k' растворов.

На рис. 1, а, б, в представлены кинетические кривые окисления каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40, содержащих неозон D . Температура окисления каучуков СКН-18 и СКН-26 — 120, 130, 140°, каучука СКН-40 — 130, 140, 150°.

Как видно из приведенных данных, почти все кривые поглощения кислорода при ингибионном окислении каучуков состоят из двух участков:

1. Короткого периода, в течение которого процесс протекает с непостоянной скоростью.
2. Продолжительного периода постоянной скорости — стационарного периода.

Наличие начального непрямолинейного участка Шелтон и Винн [3], которые впервые изучали окисление каучуков в присутствии противостарителей, объяснили присутствием перекисей, содержащихся обычно в каучуках.

¹ Очистку неозона D осуществляли по методике, описанной в работе [5].

Полученные результаты по окислению различных марок бутадиеннитрильных каучуков дают возможность заключить, что скорость ингибиированного окисления этих полимеров определяется главным образом содержанием в них нитрильных групп. С увеличением количества нитрила акриловой кислоты в полимере наблюдается понижение скорости ингибиированного окисления. Так, при одинаковой температуре опыта (130°) скорость окисления для каучука равна:

$$\begin{aligned} \text{СКН-18} & . . . 8,58 \cdot 10^{-5} \text{ мл/г·сек} \\ \text{СКН-26} & . . . 4,85 \cdot 10^{-5} \text{ мл/г·сек} \\ \text{СКН-40} & . . . 3,68 \cdot 10^{-5} \text{ мл/г·сек} \end{aligned}$$

Скорость ингибиированного окисления бутадиенстирольного каучука СКС-30 при той же температуре 130° равна $21,0 \cdot 10^{-5}$ мл / г · сек [7].

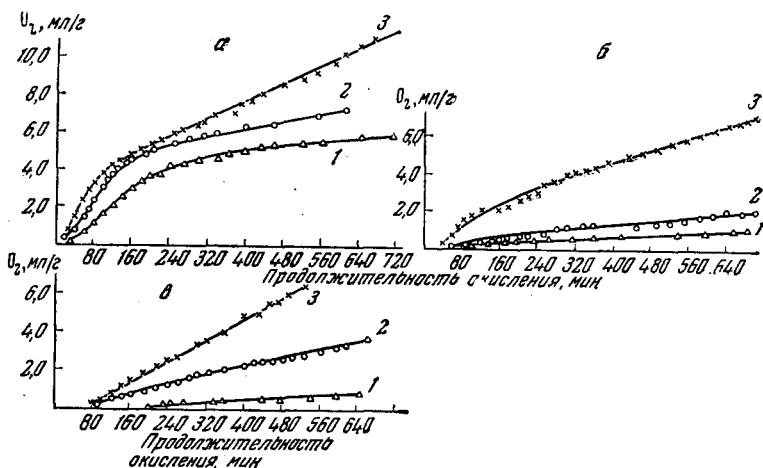


Рис. 1. Кинетические кривые окисления каучука СКН-18 (а), СКН-26 (б), СКН-40 (в), содержащего неозон Д.

а и б: температура окисления: 1 — 120° ; 2 — 130° ; 3 — 140° ; в: температура окисления: 1 — 130° ; 2 — 140° ; 3 — 150°

Следовательно, бутадиеннитрильный каучук даже с наименьшим содержанием нитрильных групп (каучук СКН-18) окисляется в 3 раза медленнее сравнительно с бутадиенстирольным каучуком. Это, по-видимому, объясняется образованием при окислении каучуков СКН промежуточных продуктов, обладающих большим ингибирующим действием, чем неозон Д [4].

По температурной зависимости скоростей ингибиированного окисления по формуле Аррениуса были подсчитаны энергии активации ингибиированного окисления каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 (таблица).

Из данных таблицы следует, что средняя энергия активации ингибиированного окисления всех трех марок каучуков СКН равна 29—31 ккал/моль. Полученные значения энергии активации окисления каучуков СКН были сопоставлены со значениями энергий активаций для других типов полимеров. Энергия активации ингибиированного окисления натрийбутадиенового каучука (СКБ) — 20,8 ккал/моль и бутадиенстирольного каучука (СКС-30) — 25 ккал/моль [7]. При сравнении значений энергии активации каучука СКН с каучуками СКБ и СКС-30 видно, что бутадиеннитрильные сополимеры характеризуются более высокими значениями энергии активации, чем СКС-30 — на 5 ккал/моль и каучук СКБ — на 10 ккал/моль.

Структурные превращения каучуков СКН при ингибиированном окислении. На рис. 2 представлено изменение растворимости в бензоле каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40 при нагревании их в ампулах, наполненных кислородом, при 140° .

Как видно из рис. 2, структурные превращения бутадиеннитрильных каучуков при окислении определяются прежде всего содержанием в них нитрильных групп. С увеличением количества нитрила акриловой кислоты в полимере повышается их склонность к процессам структурирования.

Для каучуков СКН-26 и СКН-40 преобладающим процессом на всех стадиях окисления является процесс структурирования, на что указывает уменьшение растворимости с самого начала процесса. Причем для каучука СКН-40 растворимость уменьшается почти в 2 раза больше, чем в случае каучука СКН-26. (Растворимость после нагревания в течение 60 мин. для каучука СКН-26 — 60% и каучука СКН-40 — 30%).

В отличие от каучуков СКН-26 и СКН-40 для каучуков СКН-18 на первых стадиях окисления преобладает процесс деструкции. В течение 6 час. окисления растворимость не изменяется (рис. 2), а характеристическая вязкость растворов уменьшается (рис. 3).

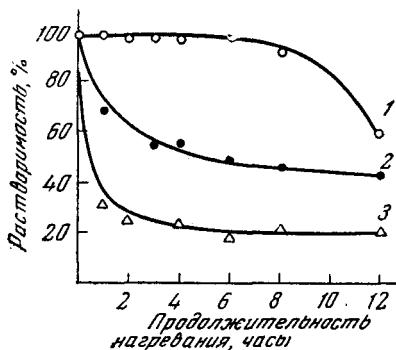


Рис. 2. Изменение растворимости при нагревании каучуков СКН, температура 140°:
1 — каучук СКН-18; 2 — СКН-26 3 — СКН-40

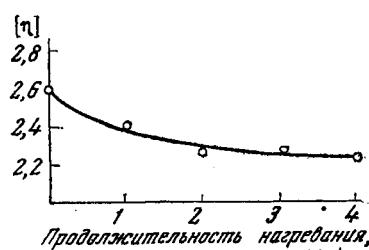


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости растворов каучуков СКН-18 в зависимости от продолжительности нагревания (часы) при 140°

Вместе с тем процессы структурирования идут с самого начала и для каучука СКН-18, на что указывает увеличение гидродинамического коэффициента k' с 0,27 до 0,97 при нагревании уже в течение 1 часа.

Энергия активации ингибионного окисления каучуков СКН, содержащих неозон Д

Каучук	Температура окисления, °C	Скорость окисления $\cdot 10^{-6}$ мл/г·сек	Энергия активации, ккал/моль	Средняя энергия активации, $E_{ср}$ ккал/моль
СКН-18	140	20,50	29,0	28,8
	130	8,58		
	120	3,48	28,6	
СКН-26	140	11,98	30,2	30,3
	130	4,85		
	120	1,85	30,5	
СКН-40	150	23,00	31,2	31,2
	140	9,40		
	130	3,68	31,2	

На более далеких стадиях окисления каучука СКН-18 (свыше 6 час.) процесс структурирования начинает превалировать над процессом деструкции, в результате чего растворимость уменьшается.

Полученные в работе закономерности по окислению каучуков СКН коррелируются с их поведением при термоокислительной пластикации.

На рис. 4 и 5 показано изменение твердости по Дефо и растворимости бутадиеннитрильных каучуков при термоокислительной пластикации. (Термоокислительную пластикацию проводили в лабораторном котле при 140° , давлении воздуха — 3 ат и загрузке — 1 кг.)

Бутадиеннитрильные каучуки всех трех типов характеризуются значительно пониженной скоростью деструкции и увеличенной склонностью к структурированию в сравнении с бутадиенстирольным каучуком. Причем с увеличением содержания нитрила акриловой кислоты скорость

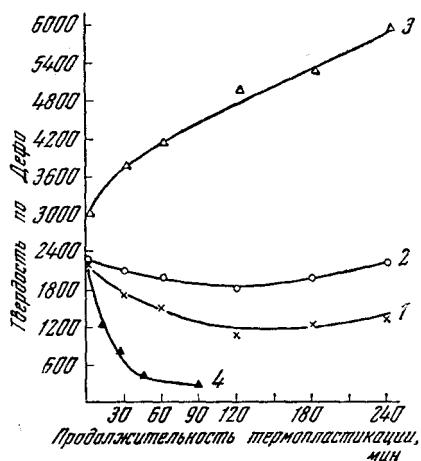


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость между твердостью по Дефо каучуков СКН и продолжительностью термопластикации при 140° :

1 — каучук; СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40; 4 — СКС-30

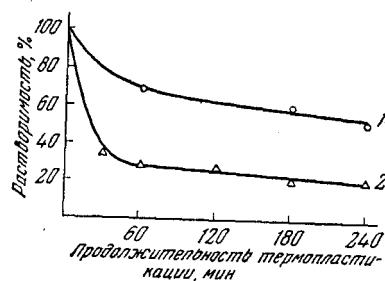


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость между растворимостью каучуков СКН и продолжительностью термопластикации при 140° :

1 — каучук СКН-26; 2 — СКН-40

структурирования повышается. Каучук СКН-18 обладает наименьшей склонностью к структурированию, а каучук СКН-40 — наибольшей.

Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными при окислении бутадиеннитрильных каучуков (рис. 1, а, б, в и рис. 2).

Выводы

1. Изучено ингибиционное окисление бутадиеннитрильных каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 на микроокислительной установке при разных температурах.

2. Установлено, что скорость ингибиционного окисления бутадиеннитрильных каучуков определяется содержанием в них нитрильных групп. С увеличением содержания нитрила акриловой кислоты в полимере скорость окисления уменьшается.

3. Рассчитана по уравнению Аррениуса энергия активации ингибиционного окисления бутадиеннитрильных каучуков (29—31 ккал/моль). Энергия активации ингибиционного окисления каучуков СКН на 5 ккал/моль больше, чем энергия активации ингибиционного окисления каучука СКС-30 и на 10 ккал/моль — каучука СКБ.

4. Структурные изменения каучуков СКН при ингибиционном окислении определяются содержанием в них нитрильных групп. Для каучуков СКН-26 и СКН-40 преобладающим процессом на всех стадиях окисления является процесс структурирования. В случае каучука СКН-18 в начале превалирует процесс деструкции, а на более поздних стадиях — процесс структурирования.

5. Показана корреляция между поведением каучуков СКН при окислении и термоокислительной пластикации.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
30 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ж. физ. химии, 24, 539, 1950.
2. А. С. Кузьминский, Диссертация, МИТХТ, Москва, 1950.
3. I. R. Shelton, H. Winn, Rubber Chem. and Technol., 19, 696—711, 1946.
4. А. С. Кузьминский, Е. Б. Попова, Докл. АН СССР, 85, 1317, 1952.
5. Л. Г. Ангерт, Диссертация, МИТХТ, Москва, 1960.
6. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 11, 151, 1949.
7. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 423.

OXIDATION OF BUTADIENE-NITRILE RUBBERS

E. Ya. Devirts, A. S. Novikov

S u m m a r y

The inhibited oxidation of the butadiene — nitrile rubbers SKN-18, SKN-26, SKN-40 has been investigated at the stage of the induction period. It has been found that the oxidation rate is determined chiefly by the nitrile group content, decreasing with increase in acrylonitrile. The activation energy of the inhibited oxidation reaction was calculated from the Arrhenius equation to be 29—31 kcal/mole for the SKN rubbers, which is 5 kcal/mol higher than for SKS-30 and 10 kcal/mole higher than for SKB rubbers. The structural transformations of the SKN rubbers as the result of inhibited oxidation is determined also by the nitrile group content. The predominant process at all stages of oxidation in the case of SKN-26 and SKN-40 rubbers is structuration. In the case of SKN-18 degradation at first prevails, but at later stages structuration assumes the leading role. It has been shown that a correlation exists between the behavior of SKN rubbers towards oxidation and towards thermoxidative mastication.