

## К ИЗУЧЕНИЮ РОЛИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ХЛОРИДА ОЛОВА В ВУЛКАНИЗАЦИИ НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

*А. Д. Цыганов, Н. М. Лялина*

Эффект Мессбауэра или резонансное поглощение гамма-квантов атомными ядрами без изменения энергии на их отдачу [1] получил в последнее время широкое применение в различных областях науки как один из самых тонких экспериментальных методов исследования. Этот эффект наблюдается на ядрах некоторых элементов и, в частности, на ядрах изотопа олова  $\text{Sn}^{119}$ . Применяя эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс — ЯГР), можно изучать характер колебаний «мессбаузеровских» ато-

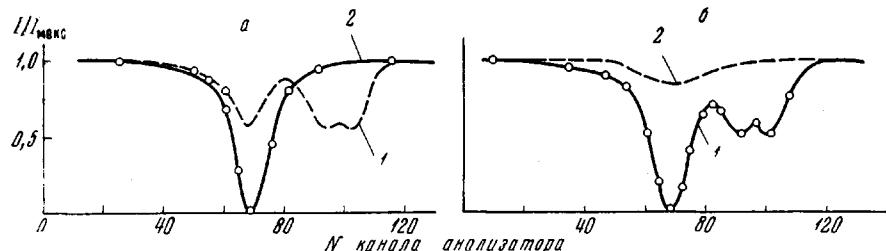


Рис. 1. Спектры поглощения:

*а* — смеси на основе бутадиеннитрильного каучука СКН-18, содержащей 5 вес.%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1) и 33 вес.% сажи «Вулкан-б» (кривая 2), 96° К; *б* — вулканизата на основе СКН-18, содержащего 5 вес. %  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 96° К (кривая 1) и 300° К (кривая 2)

мов, т. е. динамику исследуемой системы, а также их электронное строение и природу химической связи. Источником информации в результате эксперимента по наблюдению эффекта Мессбауэра является мессбаузеровский спектр — линия поглощения, вернее ее форма, интенсивность, ширина и положение ее центра тяжести.

Нами был поставлен эксперимент по наблюдению эффекта Мессбауэра в системах, содержащих бутадиеннитрильный каучук и кристаллогидрат хлорида олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или, вместо последнего, окись олова ( $\text{SnO}$ ).

Известно, что ряд хлоридов металлов, в том числе  $\text{SnCl}_2$ , вызывают эффект вулканизации (спшивания) азотсодержащих каучуков [2, 3]. Попытка вулканизации при помощи хлоридов металлов каучуков, не содержащих азота, не увенчалась успехом, что, по-видимому, обусловлено вулканизацией нитрильных групп за счет взаимодействия хлоридов металлов с группами — CN [2—5]. Однако во всех предшествующих исследованиях природа образующихся связей с нитрильными группами (—CN) в присутствии хлоридов металлов не была обнаружена прямыми или косвенными экспериментальными методами [2, 5]. Целью данной работы являлось исследование методом ЯГР природы связей, образующихся при вулканизации нитрильных каучуков кристаллогидратом хлорида олова.

Объектами исследования были смеси, содержащие бутадиеннитрильный каучук СКН-18 и кристаллогидрат хлорида олова в количестве от 0,5 до 5 вес.%, и их вулканизаты. Вулканизацию смесей проводили при 143° в течение 40 мин. Кроме того, исследовали образцы, содержащие вместо  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  окись олова  $\text{SnO}$  в количестве 5 вес.%. Эффект Мессбауэра на всех образцах изучали при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1—3.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при введении в каучук СКН-18 как в присутствии наполнителя (печной активной сажи типа АЙСАФ марки «Вулкан-3»), так и без него, хлорид олова стремится окислиться до соединения  $\text{SnO}_2$ , химическая форма которого существенно отличается от обычного поликристаллического состояния очень большой температурной зависимостью вероятности эффекта. Это свидетельствует о том, что координационное число при связывании  $\text{Sn}^{IV}$  в этом соединении не равно шести, как в поликристаллической двуокиси олова [6]. Этот вывод подтверждается результатами исследований образцов, содержащих окись олова. Эксперимент показывает, что еще при вальцевании под действием механо-химических

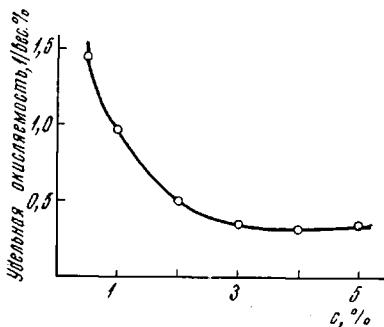


Рис. 2. Зависимость удельной окисляемости от содержания хлорида олова в вулканизате на основе СКН-18

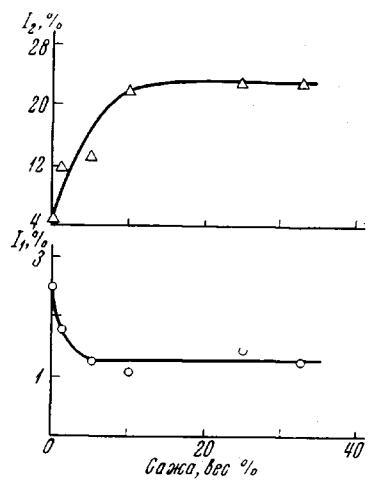


Рис. 3. Зависимость интенсивности мессбауэровского спектра  $I_2$  хлорида олова и  $I_1$  двуокиси олова от содержания сажи «Вулкан-3» в вулканизате СКН-18 при  $90^\circ\text{K}$

процессов, вся окись олова в смеси переходит в двуокись с химической формой, типичной для поликристаллической двуокиси олова (малая температурная зависимость эффекта). Примечательно, что вулканизация смесей не вызывает заметных изменений в характере мессбауэровских спектров.

Исходя из изложенного, можно сделать следующий вывод: при введении в смесь кристаллогидрата хлорида олова либо образуется  $\text{SnO}_2$  в высокодисперсном состоянии с размерами частиц меньше  $30\text{\AA}$ , либо ион олова связан макромолекулами каучука и выступает как структурирующий элемент. Первый вывод маловероятен, так как введение  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осуществляли крупными кристаллами, тогда как  $\text{SnO}$  вводили в виде мельчайшего порошка. Наиболее вероятен последний вывод, так как подтверждает возможность вулканизации нитрильных каучуков при  $143^\circ$  хлоридами металлов и объясняет механизм вулканизации.

Таким образом, кристаллогидрат хлорида олова при введении его в нитрильный каучук структурирует систему еще при смешении на вальцах и без добавления других ингредиентов (до вулканизации). Характерно, что мессбауэровский спектр поглощения указанного вулканизата практически не изменяется по сравнению со спектром смеси.

Анализ мессбауэровских спектров поглощения смесей и вулканизатов на основе СКН-18, содержащих различное количество  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (от 0,5 до 5 вес. %) показывает, что лишь часть  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в  $\text{SnO}_2$ , тогда как другая часть сохраняется в непрореагировавшем состоянии как до, так и после вулканизации. Полученная зависимость удельной окисля-

емости\* от содержания  $\text{SnCl}_2$  указывает, что при содержании  $\text{SnCl}_2$  в системе от 2-х и более процентов наблюдается явление «насыщения» процесса окисления.

На основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод: кристаллогидрат хлорида олова, введенный в систему СКН-18, выступает в роли структурирующего компонента, а не как катализатор процесса спшивания, причем спшивание полимерных молекул происходит в строго определенных ее частях, на что и указывает явление насыщения окисления.

При введении в исследуемые системы сажи «Вулкан-6» уже при комнатной температуре весь кристаллогидрат хлорида олова переходит в соединение  $\text{SnO}_2$ , а система становится настолько жесткой, что эффект Мессбауэра начинает появляться уже при комнатной температуре ( $I \approx 0,3\%$ ). Существенного изменения в спектрах наполненных образцов после термовулканизации не происходит.

Представляло интерес исследовать влияние содержания печной активной сажи типа ХАФ марки «Вулкан-3» на характер мессбауэровских спектров вулканизатов СКН-18, содержащих 5 вес.%, хлорида олова. На рис. 3 дана зависимость интенсивности спектра  $I_1$  хлорида олова и  $I_2$  двуокиси олова от содержания сажи «Вулкан-3» в вулканизате СКН-18. Из этих данных следует, что эффект насыщения в присутствии сажи наступает при содержании сажи более 5%; при большем содержании сажи хлорид олова находится в исследуемой системе в непрореагировавшем состоянии.

Таким образом, роль сажи практически сводится к катализитическому воздействию процесса спшивания, т. е. к увеличению структурирующих центров, в результате чего ион олова через кислород имеет возможность спивать макромолекулы между собой. Это можно объяснить уменьшением энергии связи отдельных частей макромолекулы вследствие их поляризации активными центрами, находящимися на частицах сажи, до энергии, достаточной для вступления в реакцию  $\text{SnCl}_2$ , вызывающего структурирование.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. М. Бартеневу за постоянный интерес и обсуждение данной работы.

### Выводы

Методом ядерного гамма-резонанса исследована природа связей, образующихся при вулканизации бутадиеннитрильного каучука СКН-18 кристаллогидратом хлорида олова. Анализ мессбауэровских спектров поглощения указанных систем обнаруживает образование двуокиси олова, химически связанной с каучуком и выступающей в роли структурирующего элемента. Показано также катализитическое действие печной активной сажи на вулканизацию нитрильного каучука хлоридом олова.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
21 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд-во АН СССР, 1963.
2. Н. Д. Захаров, Г. В. Прошин, Каучук и резина, 1959, № 12, 14.
3. Е. П. Копылов, В. Г. Эпштейн, Э. Г. Лазаринц, В. Л. Цайлингольд, Каучук и резина, 1962, № 10, 19.
4. Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., А10, 166, 1968.
5. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., А10, 331, 1968.
6. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. Х. Стукан, Т. Н. Сумарова, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, 156, 400, 1964.

\* Удельную окисляемость рассчитывали по отношению интенсивностей спектров  $I_{\text{SnO}_2}$  к  $I_{\text{SnCl}_2}$  на единицу веса вводимого  $\text{SnCl}_2$ .