

УДК 541(64 +135) : 648.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА СКН-18

*А. И. Крашенинников, В. А. Морозов, В. П. Шаболдин,  
Л. Я. Галишникова*

Получение полимеров практически неизбежно сопряжено с их загрязнением различного рода примесями, в том числе и электролитами. Для выяснения отрицательного действия этих примесей необходимо изучить их влияние на структуру и свойства полимера.

В работе исследовано влияние добавок водных растворов электролитов на структурно-механические свойства широко распространенного в промышленности бутадиеннитрильного каучука СКН-18.

В бутадиеннитрильных каучуках, содержащих полярные нитрильные группы, образуется структурная сетка за счет относительно прочных межмолекулярных водородных связей [1, 2]. Обнаружено [3, 4], что хлористый цинк катализирует вулканизацию бутадиеннитрильных каучуков благодаря образованию комплексов при его добавлении в систему. Было установлено, что применение кристаллогидрата  $ZnCl_2$  вместо безводного сокращает время достижения оптимума вулканизации и существенно увеличивает ее скорость. Известно, также [1], что полиакрилонитрил трудно растворим в высокополярных органических растворителях и достаточно хорошо растворяется в водных растворах некоторых электролитов [2]. Все это дает основание предполагать, что сopolимеры, содержащие акрилонитрил, должны быть чувствительны к добавкам растворов электролитов различной природы.

**Экспериментальная часть**

Исследования проводили в ненаполненных смесях каучука СКН-18 [5], имеющего следующий состав: зола — 0,02, сера — 0,08, хлор — 0,32, железо — 0,02%. Электролиты в каучук вводили в виде насыщенных при  $70^\circ$  водных растворов. Перемешивание каучука с растворами электролитов осуществляли также при  $70^\circ$  в лабораторном смесителе типа Вернер — Пфлейдерера.

Приготовленную смесь затем загружали в прибор для оценки реологических свойств. Во всех случаях после помещения образца в прибор его терmostатировали перед испытанием в течение 7 час. при  $70^\circ$  (7 час. выбрано потому, что для всех испытанных образцов к этому сроку резко замедляется быстро протекающий в начале процесс структурообразования). В результате становилось возможным достоверно оценить величину наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$ .

Исследования реологических свойств смесей проводили на приборе типа Шведова [6] в зазоре между коаксиальными цилиндрами при действии на них постоянного по величине напряжения сдвига (метод  $\tau = \text{const}$ ).

При исследовании реологических свойств различных систем было показано, что на кривых течения (зависимость  $\eta(t)$ ) в большинстве случаев достаточно четко проявляется область независимости вязкости от напряжения сдвига — область наибольшей  $\eta_0$ . В редких случаях, когда этого не достигали, экспериментальное значение  $\eta_0$  определяли по Бартеневу [7].

**Результаты и их обсуждение**

Зависимость вязкости каучука от количества добавляемой соли представлена на рис. 1, из которого виден различный характер воздействия электролитов на структуру СКН-18. При добавлении в каучук растворов

$\text{CdSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{KI}$  вязкость каучука изменяется весьма незначительно по сравнению с введением  $\text{FeCl}_3$  и, тем более,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; введение последних в каучук в количестве 3—5% вызывает эффективное его структурирование и, соответственно, повышение  $\eta_0$  на несколько порядков.

При добавлении  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в каучук структурирование в нем протекает чрезвычайно быстро даже при комнатной температуре. При более же высокой температуре происходит бурная реакция с выделением большого количества газообразных веществ. Возможно, что нагревание способствует более быстрому протеканию реакции образования комплекса и вместе с тем выделению окислов азота при восстановлении ионов  $\text{NO}_3^-$ .

Катионы использованных нами солей характеризуются различной способностью к комплексообразованию. Катионы ртути, железа образуют намного более устойчивые металлицианидные комплексы, чем, например, марганец [8]. Данные, приведенные на рис. 1, и результаты сопоставления  $\eta_0$  с показателями констант нестабильности цианидных комплексов рР свидетельствуют о корреляции между величиной  $\eta_0$  и способностью катионов металлов к созданию в последнем структуры, характеризующейся наибольшим значением  $\eta_0$ .

На основании полученных данных (рис. 1) можно предположить, что структурирующее действие водных растворов электролитов при их введении в бутадиеннитрильный каучук заключается, главным образом, в способности соответствующих катионов образовывать металлицианидные комплексы.

Для подтверждения предполагаемого механизма структурирования исследовали влияние количества нитрильных групп каучука на значение  $\eta_0$  вулканизата, полученного после введения одинаковых количеств одного и того же комплексообразователя. Ниже для сравнения представлены значения  $\eta_0$  для каучуков СКН-10, СКН-18, СКН-26 до и после введения 2 вес. % насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  при  $70^\circ$  (термостатирование — 7 час.).

Тип каучука		СКН-10	СКН-18	СКН-26
$\lg \eta_0$ : до введения $\text{FeCl}_3$		3,0	3,20	2,92
после введения $\text{FeCl}_3$		3,08	3,41	3,79

Отсюда видно, что наибольший прирост вязкости после введения одного и того же количества  $\text{FeCl}_3$ , наблюдается у каучука СКН-26, содержащего большее число нитрильных групп, способных с катионами металлов образовывать большее число координационных связей  $M - CN$ , чем, например, каучук СКН-10.

Была предпринята попытка структурировать каучук растворами солей  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ .

Против ожидания, оказалось, что ни одна из приведенных солей практически не оказывает влияния на реологические свойства СКН-18.

Константы нестабильности цианидных комплексов, образованных катионами солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CdCl}_2$ , невелики, в отличие от величин констант нестабильности комплексов, образованных катионами солей  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  (таблица).

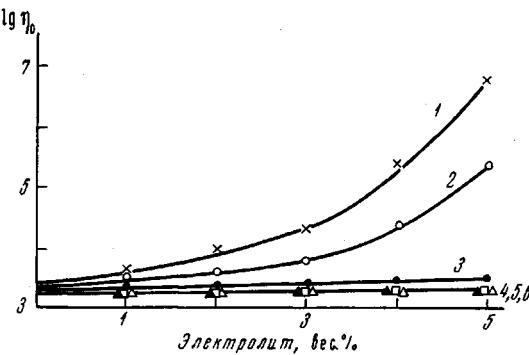


Рис. 1. Зависимость  $\eta_0$  СКН-18 от содержания электролитов при  $70^\circ$ . 1 —  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 —  $\text{FeCl}_3$ ; 3 —  $\text{ZnCl}_2$ ; 4 —  $\text{CdSO}_4$ ; 5 —  $\text{MnCl}_2$  и 6 —  $\text{KI}$

**Сравнительная характеристика растворимости и электропроводности различных солей в воде в сравнении со способностью их катионов образовывать цианидные комплексы [8]**

Соль	Константа нестойкости цианидного комплекса	рК	Растворимость, г/100 г H <sub>2</sub> O		Электропроводность растворов электролитов при 18°	
			20°	100°	c, вес. %	λ, ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,02·10 <sup>-42</sup>	41,52	x. р	x. р, разл	—	—
HgI <sub>2</sub>			т. р	т. р	—	—
HgCl <sub>2</sub>			6,59	58,3	5,08	1,07
ZnCl <sub>2</sub>	1,0·10 <sup>-16</sup>	16,0	37,5	61,5	5(15°)	62,8
ZnSO <sub>4</sub>			53,8	60,6	5,0	29,3
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,0·10 <sup>-31</sup>	31,0	разл	x. р	5,176	52,9
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,0·10 <sup>-24</sup>	24,0	26,5	50,9	7,1	30,8
CdSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	6,61·10 <sup>-6</sup>	5,18	—	37,8	5,0	29,0
CdCl <sub>2</sub>			—	—	5,0	29,2

Приложение. x. р — хорошо растворяется; т. р — трудно растворяется; разл — разлагается.

Каждущееся противоречие этих результатов можно объяснить следующим образом, пользуясь данными, приведенными в таблице. Соли ZnCl<sub>2</sub> и ZnSO<sub>4</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и HgCl<sub>2</sub> отличаются растворимостью в воде и электропроводностью их растворов (таблица). Следовательно, добавляя одинаковые количества насыщенных водных растворов этих солей в каучук СКН-18, мы, на самом деле, вводим в систему совершенно разное количество катионов. Так же можно объяснить различие в действии на каучук СКН-18 солей FeCl<sub>3</sub> и FeSO<sub>4</sub>. Таким образом, введение в каучук различных по природе солей равной концентрации еще не означает, что введено одинаковое количество «сшивящих» систему агентов. Данные таблицы свидетельствуют о том, что содержание ионов в каучуке при введении FeCl<sub>3</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> будет намного больше, чем в случае добавления в систему FeSO<sub>4</sub> или HgCl<sub>2</sub>.

Были исследованы водные вытяжки образцов каучука, вулканизированных солями CdSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> и Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Процесс извлечения проводили в течение 24 час. кипящей водой. Анализ водной вытяжки показал, что количество извлеченных ионов вводимых солей уменьшается от CdSO<sub>4</sub> к ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> и Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. По-видимому, это также связано со способностью катионов солей образовывать более или менее прочные цианидные комплексы в нитрильном каучуке.

Таким образом, оценивая в общем роль добавок электролитов на структуру и свойства нитрильных каучуков, следует учитывать не только устойчивость, прочность и число образующихся в системе связей, но и количество в системе активных к взаимодействию ионов металлов. Эффективное структурообразование бутадиеннитрильных каучуков достигается наличием в системе достаточного для этого количества катионов металла, образующих структурную сетку за счет комплексообразования с нитрильными группами каучука СКН-18.

Для подтверждения предполагаемого механизма структурирования нитрильного каучука в указанных условиях были также сняты ИК-спектры образцов с добавками солей электролитов и без них. Исследовалась область валентных колебаний групп C≡C и C≡N, которые могут служить центрами образования координационных связей.

В спектре нитрильного каучука валентным колебаниям указанных функциональных групп соответствуют полосы поглощения 2240  $\text{cm}^{-1}$  для C≡N и 1640  $\text{cm}^{-1}$  для C≡C. При введении в каучук солей FeCl<sub>3</sub> и ZnCl<sub>2</sub> в области валентных колебаний группы C≡N появляется дополнительная полоса поглощения, смещенная в сторону более высоких частот относительно полосы 2240  $\text{cm}^{-1}$ . Изменений в области валентных колебаний

группы  $C=C$  при введении указанных солей не наблюдалось.

Введение в нитрильный каучук соли  $CdSO_4$  не вызывает никаких изменений в положении полос поглощения групп  $C\equiv N$  и  $C=C$ , что свидетельствует об отсутствии каких-либо взаимодействий.

Появление новой полосы в области валентных колебаний группы  $C\equiv N$  в присутствии солей  $FeCl_3$  и  $ZnCl_2$  позволяет предположить возникновение координационных связей между катионом металла и отрицательно заряженным атомом азота в группе  $C\equiv N$ .

Увеличение частоты валентных колебаний группы  $C\equiv N$  при образовании подобных связей с металлами в различных системах отмечается рядом исследователей [9, 10]. Сохранение полосы поглощения  $2240 \text{ cm}^{-1}$  при одновременном появлении новой свидетельствует о том, что не все группы  $C\equiv N$  участвуют в образовании комплексов. При увеличении содержания соли интенсивность полосы  $2240 \text{ cm}^{-1}$  уменьшается, а полосы  $2273 \text{ cm}^{-1}$  (для  $FeCl_3$ ) растет (рис. 2).

#### Выходы

1. Показано, что насыщенные растворы электролитов могут быть эффективными структурообразователями бутадиеннитрильного каучука СКН-18. Структурирующее действие растворов электролитов обусловливается образованием в каучуке СКН-18 металлизионидных комплексов.

2. Установлено, что эффективность комплексообразования в СКН-18 зависит от величины константы нестабильности соответствующего металлизионного комплекса, содержания CN-групп в каучуке и концентрации ионов комплексообразователя.

Всесоюзный заочный машиностроительный  
институт

Поступила в редакцию  
14 V 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, Б. В. Штрах, Легкая пром-сть, 3, 18, 1958.
2. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомолек. соед., 6, 1193, 1964.
3. Н. Д. Захаров, Г. В. Порошин, Авт. свид., 117202, 1958.
4. Н. Д. Захаров, В. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., A10, 331, 1968.
5. В. Н. Алексеев, Количественный анализ, Госхимиздат, 1960.
6. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Колloidн. ж., 18, 540, 1956.
7. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 133, 88, 1960.
8. Справочник химика, изд-во «Химия», 1965.
9. И. М. Перелыгин, Оптика и спектроскопия, 13, 360, 1962.
10. Ю. Я. Харитонов, Х. У. Икрамов, Докл. АН СССР, 158, 1412, 1964.

#### STUDY OF THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON THE STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE- ACRYLONITRILE RUBBER SKN-18

*A. I. Krasheninnikov, V. A. Morozov, V. P. Shaboldin,  
L. Ya. Galishnikova*

#### Summary

The influence of electrolyte impurities on cross-linking of rubber SKN-18 has been demonstrated. It has been found that the action of electrolytes as cross linking agents is very strong and is due to formation of metal-cyanide complexes in SKN rubber. The complexing efficiency is closely related to the value of the instability constant of the metal-cyanide complex of the given metal cation, the CN-groups content in rubber and to the complexing agent ions concentration in the system.

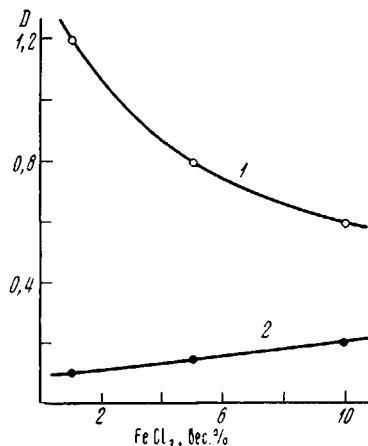


Рис. 2. Зависимость оптических плотностей полос поглощения  $2240$  (1) и  $2273 \text{ cm}^{-1}$  (2) от содержания  $FeCl_3$  в СКН-18