

что ГФК тетрахлороргanoциклотетра- и гексасилоксанов с дифенилси-ландиолом протекает более полно, чем с 1,3-дигидрокситетрафенилдиси-локсаном, образующиеся олигомеры обладают меньшей дефектностью структуры, что и обуславливает их более высокую термоустойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu T. C., Hirt C. A. Organosilicon chemistry. I. Octaarylspiro(5,5)pentasiloxanes.— J. Organ. Metall. Chem., 1968, v. 11, № 1, p. 17.
2. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б. Реакция замещения в органоцикlosилоксанаах, содержащих функциональные группы у атомов кремния.— ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 1, с. 107.
3. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б., Данилов С. А. Гетерофункциональная конденсация хлорсиланов с тетра- и гексафенилсилоксанами.— Химия гетероциклич. соед., 1972, № 7, с. 893.
4. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б. Органспироклосилоксаны и их полимеризация.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1435.
5. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Кондратьев Х. И., Рогов В. М. Исследование в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Синтез диалкил-, алкиларил- и диарилсиландиолов и некоторые их свойства.— Ж. общей химии, 1956, т. 26, № 12, с. 3344.
6. Петрашко А. И. О термической поликонденсации дифенилдигидроксисилана.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 5, с. 347.
7. Андрианов К. А. О полимерах со спироциклическими цепями молекул.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 2, с. 347.
8. Андрианов К. А., Емельянов В. Н., Музаров А. М., Тот А. Органохлорсилоксаны.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 603.
9. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Хынку Е. С. Тетрафункциональные органоцикlosилоксаны и реакции их получения.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 354.

Тбилисский государственный
университет

Поступила в редакцию
15.V.1980

УДК 541.64:546.711

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Недедьев Е. С., Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А.,
Кирпичников П. А., Ефимов В. Н.

Одним из наиболее распространенных вулканизующих агентов полисульфидных олигомеров (ПСО) является двуокись марганца, используемая в виде промышленной вулканизующей пасты. При этом, несмотря на широкое ее использование для вулканизации ПСО, остаются невыясненными особенности процесса окисления ПСО данным вулканизующим агентом. В литературе [1—4] отсутствуют сведения о механизме окисления ПСО двуокисью марганца, кроме некоторых гипотетических воззрений и ряда эмпирических фактов. В данной работе методами радиоспектроскопии изучены некоторые особенности процесса окисления ПСО с использованием MnO_2 , что позволяет высказать суждения о механизме превращения окислителя в системе.

В работе использован очищенный полисульфидный олигомер марки НВБ-2 со следующими характеристиками: $M_n=2200$; содержание SH-групп 3,03 вес.%; содержание серы (по Шенигеру) 39,6 вес.%; вязкость при 20° 6,7 Па·с; n_D^{20} 1,5762.

Вулканизующим агентом служила MnO_2 в виде вулканизующей пасты № 9 (с содержанием основного вещества 40%), в состав которой кроме двуокиси марганца входили дибутилфталат, стеариновая кислота и аэросил-175.

Необходимое количество вулканизующего агента рассчитывали по методике работы [3], концентрацию вулканизующего агента изменяли путем варьирования ко-

аффициента избытка последнего n от 1 до 3 против стехиометрии. Вулканизацию проводили по общепринятой методике [5] с использованием рецептур, приведенных в работах [3, 6]. Спектры ЭПР вулканизующих агентов и вулканизатов записывали на радиоспектрометре марки «TOMHSOH-R.P.E.» с $\lambda \sim 3,2$ см, в широком температурном интервале (290–77 К).

На рис. 1 приведены спектры ЭПР вулканизующей пасты № 9, приготовленной с использованием MnO_2 , а также вулканизатов ПСО с различной концентрацией этого вулканизующего агента. Параметры спектров ЭПР свидетельствуют о том, что MnO_2 и паста № 9 на ее основе дают сигнал ЭПР, обусловленный ионами Mn^{4+} . При этом значения g -факторов, ширина и формы линии идентичны наблюдаемым для MnO_2 или же Mn^{4+} в стеклах [7].

Появление широкой линии ЭПР обусловлено «сильным» характером ковалентной связи иона Mn^{4+} с атомами кислорода. Ион Mn^{4+} характеризуется, как известно [7], электронным состоянием $3d^3$ аналогично ионам V^{2+} , Cr^{3+} . Одним из доказательств наличия таких ионов является снижение значения g -фактора с увеличением температуры [8], что и наблюдается экспериментально при использовании MnO_2 и вулканизующей пасты № 9.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР, полученные при вулканизации ПСО двуокисью марганца в резонаторе радиоспектрометра. Сигнал ЭПР при проведении реакции вулканизации появляется через 50 мин после начала реакции, интенсивность сигнала ЭПР в течение всего процесса значительно возрастает и по истечении 4 ч достигает постоянного значения. По рассчитанным параметрам спектров ЭПР ($g=2,0111 \pm 0,0013$, ширина и форма линии) наблюдаемый сигнал относится к ионам марганца со степенью окисления Mn^{2+} [7, 8].

Спектры ЭПР для вулканизатов ПСО, полученных с различным содержанием окислителя при изменении температуры, приведены на рис. 3, их параметры в таблице. При комнатной температуре в вулканизатах наблюдается сложная форма линии ЭПР, причем усложнение исчезает с увеличением концентрации MnO_2 , вводимой в вулканизат, а также при понижении температуры до 77 К. Наблюдаемые значения параметров спектров ЭПР и формы линии в вулканизатах ПСО свидетельствуют о переходе $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$.

Значения параметров спектров ЭПР MnO_2 и вулканизатов ПСО, полученных с использованием MnO_2

Образец	g -фактор $\pm 0,001$, 290К	g -фактор $\pm 0,001$, 77К	δH , эрстед, 290К	δH , эрстед, 77К
MnO_2 (в виде порошка)	1,956	1,992	2454,9	357,4
MnO_2 (в виде пасты № 9 с содержанием основного вещества 40%)	1,958	1,992	2460,0	358,4
Вулканизаты ПСО, полученные при использовании MnO_2				
$n=1,0^*$	2,062	2,005	328,8	435,6
$n=2,0^*$	1,961	1,988	332,75	397,6
$n=3,0^*$	1,951	2,004	339,7	369,6

* n — избыток MnO_2 по сравнению со стехиометрическим количеством.

Таким образом, мы впервые получили экспериментальное подтверждение переходов ионов марганца при окислении ПСО MnO_2 . Полученные данные позволяют, кроме того, глубже разобраться в механизме окисления и высказать суждения об ускоряющем воздействии H_2O и других полярных добавок на процесс окисления ПСО.

Из литературных данных известно, что сверхтонкая структура ионов Mn^{2+} в твердых системах и порошках может наблюдаться только для образцов с $N_p \sim 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [9]. Такая концентрация может быть, если ионы Mn^{2+} распределены неравномерно по объему образца. Сравнение интенсивности сигналов ЭПР в случае исследованных вулканизатов с эталонным образцом показывает, что концентрация парамагнитных центров N_p в вулканизатах составляет $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Вследствие этого в вулканизатах нет «размазанной» тонкой структуры, а наблюдается лишь небольшое усложнение формы линии. На форму линии ЭПР в вулканизатах

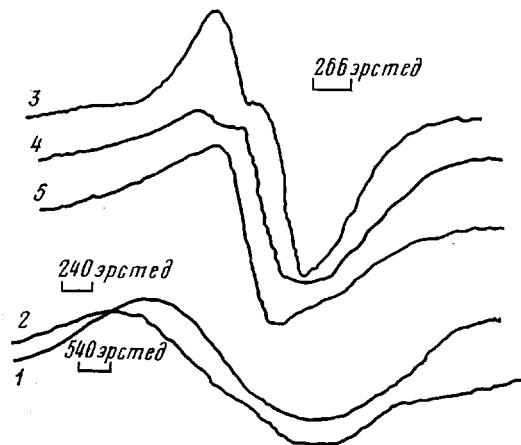


Рис. 1

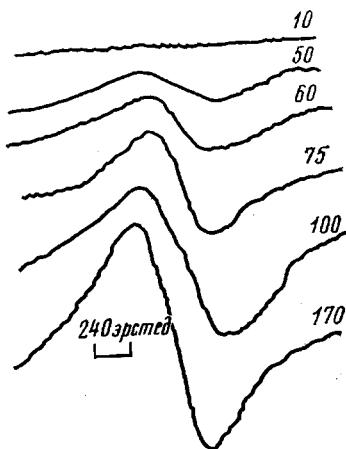


Рис. 2

Рис. 1. Вид спектров ЭПР исходной MnO_2 (1), вулканизующей пасты № 9 (2) и вулканизатов ПСО с концентрацией вулканизующего агента с $n=1$ (3), 2 (4) и 3 (5) при 290 К

Рис. 2. Кинетика вулканизации ПСО двуокисью марганца ($n=1.5$). Цифры на кризисах соответствуют времени от начала реакции вулканизации в минутах

Рис. 3. Вид спектров ЭПР исходной MnO_2 (1) и вулканизатов ПСО с концентрацией вулканизующего агента с $n=1$ (2), 2 (3) и 4 (4) при 77 К

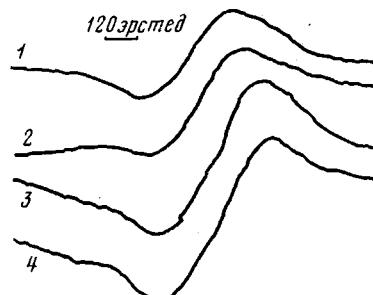


Рис. 3

оказывают также влияние характер распределения ионов Mn^{2+} по объему полимера и место их локализации.

Есть все основания полагать, что в вулканизатах ПСО ионы Mn^{2+} объединены в ионно-обменные пары и составляют так называемые «клusterные» области, подобно их распределению в порошках, стеклах, силикагелях, смолах [9–12]. О таком распределении свидетельствуют уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при понижении температуры [13], а также изменение ширины линии с температурой, аналогичное наблюдаемому в работе [12]. Тот факт, что ширина линии ЭПР мало зависит от концентрации двуокиси марганца (таблица) также может быть объяснен тем, что на поверхности макромолекул олигомера (ПСО) возникают микрофазы адсорбированного окислителя, как и в случае Mn^{2+} в силикагелях [8]. При этом ширина линии ЭПР обусловлена магнитными взаимодействиями между ионами в основном только внутри этих микрофаз, довольно слабо взаимодействующих между собой. Если это так, то различия в дисперсности MnO_2 должны приводить к изменению ширины линии ЭПР

в вулканизатах ПСО. Действительно, экспериментально наблюдаемые значения δH для вулканизатов, окисленных MnO_2 с различным фракционным составом, лежат в пределах 300–450 эрстед.

Спектры ЭПР вулканизатов и их золь-фракций аналогичны, но последние имеют более низкую интенсивность, хотя и в них спектры ЭПР также не разрешаются для ионов Mn^{2+} в силу достаточно высокой вязкости системы и повышенной концентрации парамагнитных центров (больше критической). Но сам факт обнаружения ионов Mn^{2+} в золь-фракции также подтверждает возможность локализации ионных групп Mn^{2+} на полимерных цепях. Таким образом, ионы Mn^{2+} распределяются на поверхности полимера неравномерно, образуя микрофазы адсорбированных ионов.

Из литературы известно [9, 13], что адсорбированные микрофазы ионов Mn^{2+} могут все же взаимодействовать друг с другом в двух соседних плоскостях через противоионы или молекулы воды. Особенно сильно для ряда систем это взаимодействие проявляется через ионы Cl^- или OH^- [9].

Для вулканизатов тиоколов об обменном характере взаимодействия между микрофазами адсорбированных ионов марганца, находящихся на достаточно больших расстояниях и в разных плоскостях, свидетельствует наблюдаемая лоренцева форма линии ЭПР [9, 10]. При этом, вероятно, обменные процессы в вулканизатах ПСО протекают через молекулы воды, во взаимодействии может участвовать влага, присутствующая в полимере (0,2%), и вода, образующаяся в ходе реакции окисления сульфидильных групп ПСО при вулканизации. Следовательно, можно полагать, что по мере накопления в полимере ионов Mn^{2+} молекулы воды будут способствовать окислению SH-групп за счет возникающего взаимодействия, т. е. будут активировать процесс вулканизации ПСО.

Значения g -факторов для вулканизатов, близкие к 2,0, могут также относиться, как и в стеклах [10, 13], к ионам марганца, содержащегося в сетке $\sim S-Mn-S\sim$, или к меркаптидным связям. Если ионы марганца входят в сетку, то они должны повышать термостойкость вулканизатов, что действительно наблюдалось нами ранее [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fettes E. M., Jorcak J. S. Investigation of vulkanization sulfur rubber.— Ind. Engng Chem., 1951, v. 43, p. 324.
2. Таврин А. Е. Физико-химические исследования вулканизации и свойств вулканизатов жидких тиоколов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технологич. ин-т им. С. М. Кирова, 1969, 7 с.
3. Мухутдинова Т. З., Аверко-Антонович Л. А. Влияние типа вулканизующего агента на эффективность спшивания жидких тиоколов.— Каучук и резина, 1971, № 12, с. 10.
4. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Небедьев Е. С., Рубанов В. Е., Ягфаров М. Ш., Кирпичников П. А. Об эффективности структурирования полисульфидных олигомеров двуокисью марганца.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 407.
5. Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б., Анухтина Н. П. Синтез, свойства и применение жидких тиоколов.— Каучук и резина, 1971, № 2, с. 36.
6. Минкин В. С., Истребов В. Н., Мухутдинова Т. З., Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А. Изучение некоторых вопросов кинетики вулканизации жидких тиоколов методом ядерного магнитного резонанса.— Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 24.
7. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972, с. 118.
8. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970, с. 82.
9. Николаева И. В., Тихомирова Н. Н. Исследование ионов марганца, адсорбированных на силикагелях, методом ЭПР.— Ж. структ. химии, 1966, т. 7, № 3, с. 351.
10. Богомолова Л. Д., Лазуркин В. Н., Чепелева И. В., Балльская А. А. ЭПР ионов марганца в стеклообразной системе As—Se—Ge.— Докл. АН СССР 1965, т. 165, № 6, с. 1336.
11. Rogger J. F., Rogers M. T. ERP-spectrus of absorbed Mn(II), Cu(II), V(IV).— J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1849.

12. Панфилов В. В., Верещагин А. Ф. Парамагнитный резонанс сернистого марганца в широком интервале температур.— Докт. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 819.
13. Gastner J., Newell J. S., Holton W. C., Slichter C. P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass.— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 3, p. 668.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.V.1980

УДК 541.64:532.77:539.199

ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДА ОТ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Коростелева Е. А.,
Кочеткова И. С., Новичкова Л. М., Панов Ю. Н.,
Ростовский Е. Н., Френкель С. Я.

Водорастворимые полимеры приобретают все большее промышленно-технологическое значение. Так, в предельно разбавленных растворах присутствие небольших количеств полиоксиэтилена или поликарбамиды (ПАА) приводит к снижению гидродинамического сопротивления потока благодаря способности этих макромолекул гасить турбулентные вихри [1]. Более концентрированные растворы ПАА применяются для увеличения нефтеотдачи горных пластов путем вытеснения нефти из них [2]. Водные растворы поли-N-метилолакриламида (ПМАА) могут найти применение в качестве гидроизоляционного материала в горнорудном деле при водозащите подземных сооружений [3], так как после нагнетания в горную породу они могут образовывать водонерастворимые гидрогели.

Для объяснения особенностей поведения таких полимеров необходимо знание реологических характеристик их растворов.

Цель настоящей работы — исследование градиентных зависимостей вязкостей растворов ПАА и ПМАА при различных молекулярных массах образцов в температурном интервале 20—50°.

ПАА получали методом радикальной полимеризации в водном растворе с применением окислительно-восстановительной системы персульфат калия — сульфит натрия при 25°. Полимер очищали осаждением в ацетон [4]. Молекулярную массу рассчитывали в соответствии с формулой работы [5]

$$[\eta] = 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.75}$$

ПМАА синтезировали [6] путем обработки ПАА различных молекулярных масс в водном растворе формалином в щелочной среде. Полученный полимер осаждали в этиловый спирт. Содержание метилольных групп определяли иодометрически [6]; оно составляло 85—90 мол. %.

Измерение вязкости проводили на вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом цилиндр — цилиндр в интервале градиентов скорости 3—1312 с⁻¹ и ВМВ (вискозиметр малых вязкостей), изготовленном в СКБ Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, в диапазоне градиентов скорости 0,1—4·10³ с⁻¹. Рабочий узел прибора цилиндр — цилиндр. Диапазон измеряемых вязкостей 0,001—30 Па·с.

Исследование градиентных зависимостей вязкости проводили в растворах при концентрации полимера 0,01 вес. % и выше. Вплоть до концентрации 10 % для низкомолекулярного образца ПМАА ($M=3 \cdot 10^5$) никаких аномалий в поведении раствора не наблюдали. В области градиентов скорости 1—4·10³ с⁻¹ растворы проявляют ньютоновский характер течения. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных образований типа флукуационных сеток, разрушающихся при воздействии