

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ЖИДКОГО ТИОКОЛА

*Шаболдин В. П., Демишиев В. Н., Ионов Ю. А.,
Акматова С. Н.*

Изучено влияние минеральных солей на структурообразование в низкомолекулярном полисульфидном каучуке. Показано, например, что введение в тиокол до 0,3 вес.% FeCl_3 вызывает структурирование каучука. Повышение содержания вводимой соли до 1 вес.% способствует частичной деструкции макромолекул и понижению вязкости полимера. Методом ИК-спектроскопии подтверждены предполагаемый механизм воздействия солей на структуру каучука, который связан с образованием в нем металлосульфидных соединений. Эффективность структурирования тиокола солями $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , NiSO_4 , CoCl_2 , CdSO_4 определяется величиной, характеризующей прочность металлосульфидных соединений, например, произведением растворимости, содержанием активной серы в полимере и концентрацией металла в водном растворе вводимой соли.

При промышленном производстве жидких тиоколов в них появляются минеральные примеси как от исходных веществ, так и из-за коррозии аппаратуры, в которой проводится синтез. Все это сказывается на качестве получаемого продукта, его физико-химических свойствах и характеристиках композиций, приготовленных на его основе. При наличии влаги и при повышенной температуре взаимодействие таких ионов, как, например, Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ и др. с полимерами, имеющими реакционноспособные группы, может происходить более интенсивно, что способствует образованию сложных по строению металлоорганических комплексов [1], которые в свою очередь оказывают влияние на процессы течения полимеров, как это наблюдалось в дивинилнитрильных каучуках [2]. В связи с этим в данной работе изучено влияние солей различных металлов на свойства и структуру тиокола. Наиболее подробно исследовано влияние добавок FeCl_3 как модели наиболее распространенной примеси (ее содержание в промышленных каучуках достигает 0,03%) на структурно-механические свойства жидкого полисульфидного каучука, широко применяющегося для изготовления герметиков [3]. Наличие в каучуке активных $-\text{SH}$ -групп должно способствовать химическому взаимодействию этого полимера с солями, оксидами металлов и др. [3].

Объектом исследования служил низкомолекулярный тиокол с $M=4500$, получаемый в промышленности по известной схеме [4]. Каучук содержал в качестве примесей 0,001% Fe, 39,2% S, 2,49% групп $-\text{S}-\text{H}$ и 0,2% влаги. FeCl_3 добавлялся в каучук в виде насыщенных водных растворов при 25° , причем количество воды, вводимой с солью, было всегда одинаковым и не превышало содержащееся в исходном полимере. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , NiSO_4 , CoCl_2 , AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавляли в каучук в количестве 5 вес.% аналогичным образом. Перемешивание каучука с добавками осуществлялось при 70° в лабораторном смесителе типа Вернер – Пфлейдерера в течение 1 ч. Этого времени, как показал опыт, было достаточно для завершения взаимодействия соли с каучуком.

Для реологических измерений использовали прибор типа Шведова [5] с коаксиальными цилиндрами при действии на них постоянного по величине напряжения сдвига. Исследования показали, что практически во всех случаях эффективная вязкость не зависела от напряжения сдвига и, следовательно, эти системы являются выютоновскими жидкостями. Определение наибольшей вязкости η_0 не представляло в связи с этим никаких-либо трудностей.

Объемное сопротивление ρ_v измеряли при постоянном токе с помощью мегометра Е6-4А в стандартных ячейках с плоскопараллельными электродами.

На рис. 1 представлены зависимости вязкости (*a*) и объемного сопротивления (*b*) каучука от количества добавляемого FeCl_3 , которые указывают на сложный характер влияния вводимой соли. Так, введение до 0,02% соли способствует резкому повышению вязкости (рис. 1, *a*), которая при дальнейшем увеличении содержания FeCl_3 снижается, становясь при концентрации более 0,8% даже ниже, чем у исходного образца. Параллельные измерения удельного объемного сопротивления показывают (рис. 1, *b*), что до $\sim 0,3\%$ FeCl_3 , величина ρ_v изменяется незначительно. Добавление соли свыше 0,3% вызывает понижение ρ_v практически по линейному закону. Полученные результаты указывают на то, что малые количества FeCl_3 способствуют структурированию каучука, не изменения

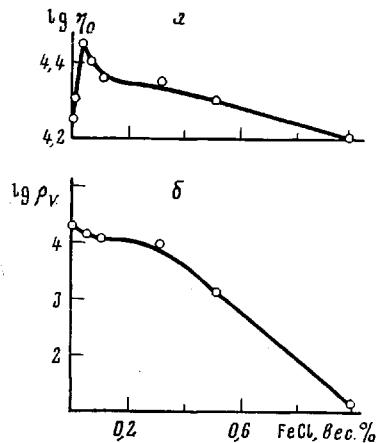


Рис. 1

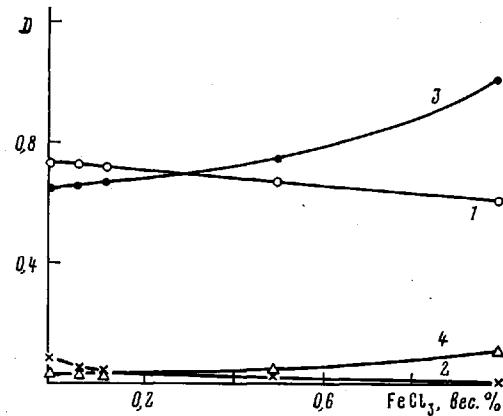


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмическая зависимость вязкости η_0 в $\text{мН} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ (*a*) и объемного удельного сопротивления ρ_v в $\text{Ом} \cdot \text{см}$ (*b*) тиокола при 25° от содержания FeCl_3 .

Рис. 2. Оптическая плотность полос поглощения групп: $-\text{S}-\text{S}-$ (550 см^{-1}) (1), $-\text{S}-\text{H}$ (2570 см^{-1}) (2), $=\text{C}=\text{S}$ (1360 см^{-1}) (3) и полосы поглощения комплексов (470 см^{-1}) (4) от содержания FeCl_3 в тиоколе

существенно его удельного объемного сопротивления. Видимо, ионы Fe^{3+} , являясь активными комплексообразователями и имея склонность к образованию сульфидов, реагируют со связанный в каучуке серой, образуют металлоксульфидные и металлоорганические комплексы сложной структуры [4, 6, 7]. Ионы Fe^{3+} в относительно небольших количествах (до 0,3%), по всей видимости, полностью реагируют с активной серой в каучуке и связываются с ней, мало изменения при этом электропроводность каучука. Образование в полимере частичной пространственной структуры вызывает некоторое повышение вязкости. Введение же от 0,05 до 1,0% FeCl_3 , видимо, достаточно для протекания процессов химического взаимодействия не только с концевыми группами $-\text{S}-\text{H}$, но и малоактивными группами $-\text{S}-\text{S}-$, находящимися внутри макромолекулярных цепей. При этом, возможно, происходит частичная деструкция макромолекул, в результате чего вязкость каучука понижается. Непрореагировавшие ионы Fe^{3+} , находясь в несвязанном состоянии, уменьшают ρ_v .

Для подтверждения предполагаемого механизма взаимодействия были сняты ИК-спектры тиокола с добавками FeCl_3 , и без них. Исследованы области валентных колебаний групп $-\text{SH}$, $-\text{S}-\text{S}-$ и $=\text{C}=\text{S}$, которые могут являться центрами образования координационных связей. В спектре тиоколового каучука им отвечают полосы поглощения в областях $550 - 450$, $1300 - 1400$ и $2550 - 2600 \text{ см}^{-1}$ соответственно для групп $-\text{S}-\text{S}-$, $=\text{C}=\text{S}$ и $-\text{S}-\text{H}$ [8, 9]. При введении небольших количеств FeCl_3 происходит уменьшение оптической плотности только полосы поглощения групп $-\text{SH}$. При содержании FeCl_3 , $\sim 1\%$ полностью исчезает эта полоса, оптическая плотность на частоте колебаний групп $-\text{S}-\text{S}-$ также уменьшается, а полоса поглощения, характерная для группы $=\text{C}=\text{S}$, на-

против, проявляется более интенсивно. В области валентных колебаний группы $-S-S-$ при увеличении концентрации $FeCl_3$, появляется и усиливает свою интенсивность дополнительная полоса поглощения при 470 см^{-1} (рис. 2).

Появление новой полосы в области валентных колебаний группы $-S-S-$ в присутствии $FeCl_3$, позволяет предположить возникновение координационных связей между металлом и серой в макромолекуле тиокола. Увеличение частоты валентных колебаний активных группировок в различных системах при образовании подобных связей наблюдалось рядом исследователей [10, 11].

Влияние минеральных солей на свойства тиокола

Соль *	$\eta_0 \cdot 10^{-4}$, мН·с/м ²	L , моль ² /л ²	$S(20^\circ)$, г/100 г H_2O	Электропроводность при 18°	
				с, вес. %	λ , $\Omega^{-1} \cdot \text{дкв}^{-1} \cdot \text{см}^2$
$Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$	**	$4 \cdot 10^{-53}$	***	—	—
$HgCl_2$	4,20	$4 \cdot 10^{-53}$	6,59	5,08	1,07
$AgNO_3$	**	$5,7 \cdot 10^{-51}$	69,5	—	—
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	21,84	$1,6 \cdot 10^{-72}$	****	5,0	83,4
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	6,71	10^{-88}	47,9	5,18	52,9
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	3,90	$5 \cdot 10^{-18}$	21,0	7,1	30,08
$CdSO_4 \cdot 7H_2O$	4,95	$7,1 \cdot 10^{-28}$	43,4	5,0	29,0
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	4,00	$1,4 \cdot 10^{-24}$	27,4	7,2	25,4
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	3,92	$4 \cdot 10^{-21}$	34,6	2,0	54,3

* 5 вес. %; ** твердый вулканизат; *** весьма растворима; **** растворяется с реакцией.

Уменьшение оптической плотности в области колебаний групп $-S-H$ и $-S-S-$ указывает на их химическое взаимодействие с солями. Блокирование групп $S-H$ вводимом $FeCl_3$, по-видимому, подтверждается и тем фактом, что данные образцы плохо отверждаются под действием MnO_2 , который реагирует с каучуком именно по концевым меркаптанным группам. При содержании $FeCl_3$ в количестве 1 вес. % каучук совсем не отверждается.

Увеличение интенсивности колебаний групп $=C=S$ в образцах, содержащих железо, становится понятным, если учесть, что макромолекулы подвергаются частичной деструкции по связям $-S-S-$ (молекулярный вес каучука при этом понижается до 3500). Введение железа в еще больших количествах (до 5 вес. %), вопреки ожиданию, повышает вязкость каучука, структурируя систему. По-видимому, такого количества ионов Fe^{3+} достаточно не только для деструкции макромолекул, но и для образования сплошной пространственной структуры при взаимодействии с серой.

Была предпринята попытка воздействия на структуру тиокола солями других металлов, способных образовывать сульфиды и комплексные соединения (таблица). Катионы использованных солей характеризуются различной способностью к образованию сульфидов и сульфидных комплексов: Hg^{2+} , Ag^+ и Fe^{3+} образуют намного более устойчивые сульфидные соединения, чем, например, Co^{2+} [11]. В таблице величины наибольшей ньютоновской вязкости η_0 образцов модифицированного тиокола сопоставлены с параметрами, характеризующими прочность сульфидных соединений (произведение растворимости сульфидов L) и растворы вводимых солей (растворимость S и эквивалентная электропроводность λ); эти величины взяты из справочника [12]. Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о корреляции между вязкостью структурированного каучука и способностью ионов металлов к созданию прочной структуры за счет образования сульфидных соединений в тиоколе.

Результаты позволяют предположить также, что эффект растворов солей при их введении в полисульфидный каучук заключается в способности образовывать сульфидные соединения при взаимодействии свобод-

ных катионов металлов с активной серой в каучуке. Так, введение FeSO_4 , HgCl_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не вызывало изменений вязкости тиокола, несмотря на высокую способность Fe^{3+} и Hg^{2+} к образованию сульфидов. Пользуясь данными таблицы, можно объяснить это несоответствие: FeCl_3 и FeSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и HgCl_2 существенно отличаются растворимостью в воде и электропроводностью при одних и тех же условиях. Однаковое количество насыщенных растворов солей, отличающихся способностью к диссоциации, образует тем не менее различное количество активных катионов, способных вступать в реакцию. При введении в каучук FeCl_3 и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ концентрация катионов выше, чем при добавлении FeSO_4 и HgCl_2 и т. д. Это вызывает и более эффективное структурирование. В водных вытяжках из образцов каучука, структурированных солями¹, содержание катионов уменьшается в ряду $\text{CoCl}_2 > \text{NiSO}_4 > \text{CdSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 > \text{AgNO}_3 > \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Вердимо, это также связано со способностью катионов этих солей образовывать более или менее прочные металлосульфидные соединения в тиоколе.

Таким образом, при оценке влияния добавок электролитов на свойства тиокола следует учитывать не только прочность образующихся соединений, но и количество способных к взаимодействию катионов. Эффективность структурирования определяется наличием в системе достаточного количества ионов, образующих структурную сетку при взаимодействии с активными группами каучука, содержащими серу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский Л. И., Ванников А. В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968, с. 6.
2. Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 274.
3. Кирличников П. А., Аверко-Антонович Л. Я., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1975, с. 437.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 45.
5. Иванова-Чумакова Л. В., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, № 5, с. 540.
6. Макашов Ю. А., Замятина В. М. Соединения в квадратных скобках. Л.: Химия, 1976, с. 84.
7. Sibert H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, B, 275, S. 225.
8. Туторский И. А., Дюмаева Т. Н. Методическое руководство к практикуму по физико-химическим методам анализа полимеров. Ч. II. ИК-спектроскопия. М.: Изд-во МИХТ им. М. В. Ломоносова, 1975, с. 37.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963, с. 250.
10. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Кендалла Д. М.: Мир, 1970, с. 7.
11. Харитонов Ю. Я., Икрамов Х. У., Бабаева А. В. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1412.
12. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию:
25.II.1981

INFLUENCE OF MINERAL SALTS ON THE STRUCTURE OF LIQUID THIOKOL

Shaboldin V. P., Demishev V. N., Ionov Yu. A., Akatova S. P.

Summary

The influence of mineral salts on the structurization in low-molecular polysulfide rubber has been studied. The structurization of rubber as a result of introducing of FeCl_3 (up to 0.3 weight %) was shown. An increase of content of the salt up to 1 weight % resulted in partial degradation of thiokol macromolecules and decrease of viscosity of the polymer. The assumed mechanism of the action of salts on the structure of rubber related with the formation of metal-sulfide compounds was confirmed by IR-spectroscopy data. The efficiency of the structurization of thiokol by salts: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , NiSO_4 , CoCl_2 , CdSO_4 is determined by the value characterizing the strength of metal-sulfide compounds (solubility product, for example) by content of active sulfur in polymer and by the concentration of metal cations in aqueous solution of introduced salt.

¹ Извлечение проводилось в течение 8 ч кипящей водой.