

УДК 541(64+48):539.2

© 1991 г. В. П. Шаболдин, А. К. Стальнов

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ
ЖИДКИХ КАУЧУКОВ**

Изучено комплексообразование в жидким бутадиеновых каучуках с концевыми функциональными группами CN, COOH, OH, Cl под действием катионов переходных металлов. Выведено уравнение, связывающее относительную вязкость структурированных каучуков и величину, характеризующую комплексообразующую способность ионов. Методами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и светорассеяния определены составы образовавшихся металл-полимерных соединений в каучуках, а аналитически — их константы неустойчивости. Идентичность составов комплексов в каучуках и аналогичных низкомолекулярных комплексных ионах, а также одинаковая тенденция к их образованию позволяет, используя справочные данные, заранее прогнозировать действие катионов переходных металлов на структурирование олигобутадиенов, содержащих функциональные группы разной природы.

В настоящее время в литературе встречается мало сведений относительно влияния катионов переходных металлов на структурообразование в жидким каучуках. Несмотря на очевидную актуальность этого вопроса, связанного с неизбежным наличием соединений железа, меди, цинка и других в качестве минеральных примесей в каучуках промышленного производства, зачастую оказывающих нежелательное воздействие на качество получаемой продукции, публикуемые данные разнообразны по полученным результатам, объектам исследования и не имеют единой направленности. В связи с этим цель настоящей работы — изучение закономерностей образования металл-полимерных комплексов в жидким каучуках и возможности прогнозирования их получения.

Объектами исследования служили жидкие каучуки — олигобутадиены, содержащие различные по своей природе концевые функциональные группы: CN, COOH, OH, Cl. Олигомеры подбирали с таким расчетом, чтобы их ММ и концентрация указанных групп были по возможности близки [1]. Олигомеры получали методами радикальной полимеризации или теломеризации в растворе или масце [2] и они имели характеристики, приведенные в табл. 1.

Вязкостные характеристики жидким каучуков, представляющих собой ньютоныкие жидкости в изучаемом интервале скоростей сдвига, исследовали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» [3]. Светорассеяние растворов каучуков изучали с помощью фотогениодиффузометра «Софика» по методу Зимма [4], а ИК-спектры образцов до и после воздействия на каучуки катионов металлов — на спектрофотометре «Спеккорд» в кюветах с окошками из КBr [1]. Введение в каучуки солей переходных металлов осуществляли в виде концентрированных водных растворов по ранее разработанной методике [5, 6].

*Таблица 1***Характеристики жидким олигобутадиенов**

Функциональная группа	Концентрация функциональной группы, мол. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\eta (50^\circ)$, Па·с
CN	2,0	2,6	10,5
COOH	2,90	3,1	12,0
OH	1,35	2,51	8,5
Cl	2,50	2,84	11,2

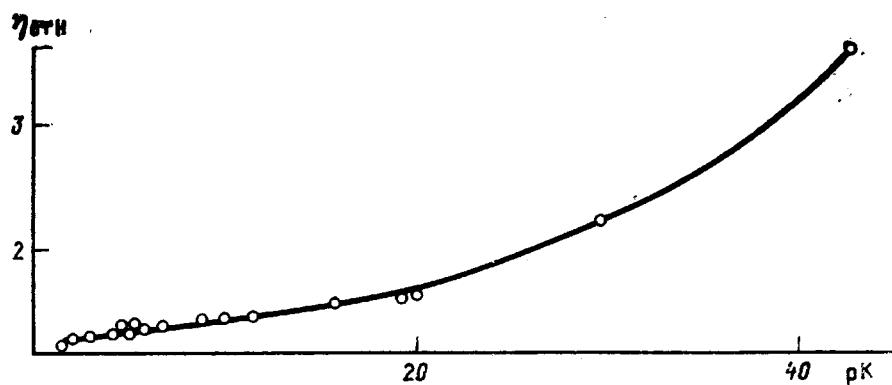


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости $\eta_{отн}$ каучуковых систем от рК нестойкости комплексных ионов

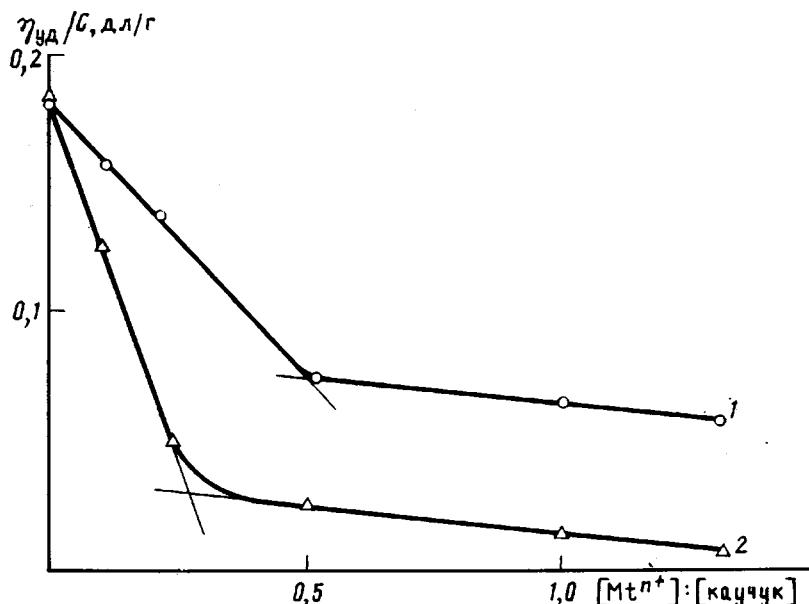


Рис. 2. Зависимость $\eta_{уд}/c$ растворов нитрилсодержащего каучука от мольного соотношения $[Mtn^+]:[\text{каучук}]$ с добавками $ZnCl_2$ (1) или $FeCl_3$ (2)

Сопоставление полученных значений вязкости каучуков, обработанных солями, с параметрами, характеризующими устойчивость комплексных соединений (рК нестойкости комплексных ионов), показало корреляцию между величиной рК и способностью ионов к созданию в каучуках координационных связей и структуры, оценивающейся наибольшим значением вязкости [1]. Можно предположить, что существует определенная зависимость $\eta_{отн}=f(pK)$. Для выбора вида двухпараметрической эмпирической формулы, связывающей относительную вязкость с величиной рК, использовали численные методы анализа [7]. Определяли соответствие экспериментальных данных рациональным алгебраическим, показательной и логарифмическим функциям. Расчеты осуществляли на микро-ЭВМ «Мера-100/25» с использованием программ [8]. На рис. 1 приведена зависимость относительной вязкости каучуковых систем, полученной экспериментально, от значений рК нестойкости комплексных ионов.

В результате проведенных расчетов установлено, что наиболее точно описывает функцию $\eta_{отн}=f(pK)$ показательная зависимость, т. е. уравнение вида $\eta_{отн}=0,999e^{0,0284 pK}$.

Взаимодействие макромолекулярных лигандов с катионами металлов обычно рассматривается с позиции химии низкомолекулярных соединений. Такая аналогия дает полезную информацию о строении и устойчи-

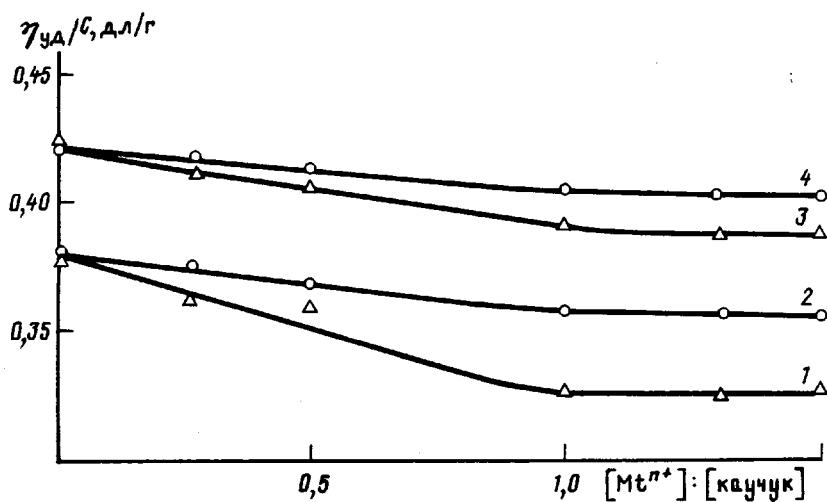


Рис. 3. Зависимость η_{sp}/c растворов карбоксилсодержащего (1, 2) и гидроксилсодержащего (3, 4) каучука с добавками $ZnCl_2$ (1, 3) или $FeCl_3$ (2, 4) от мольного соотношения $[Mt^{n+}]:$ каучук

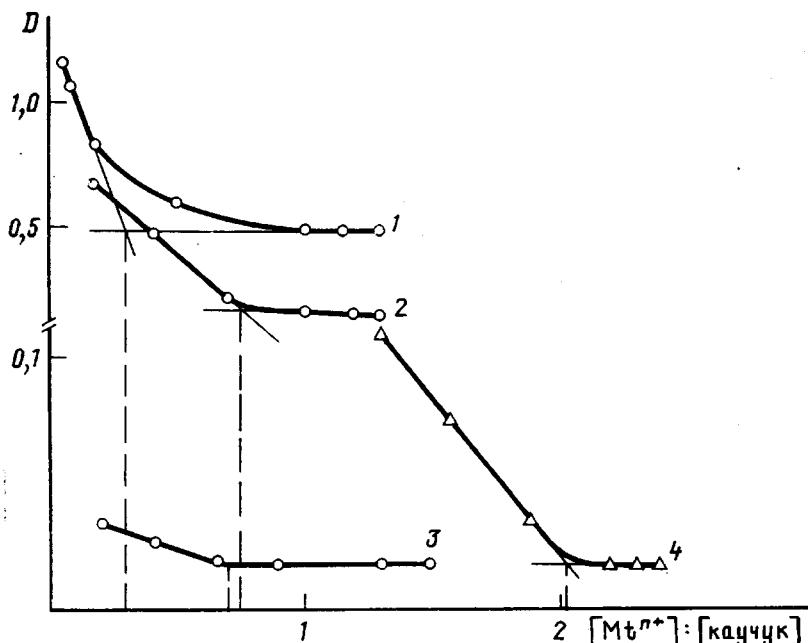


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D полос поглощения функциональных групп бутадиеновых каучуков от мольного соотношения $[Fe^{3+}]:$ каучук при наличии функциональных групп CN (1), COOH (2), OH (3) и Cl (4)

вости комплексов и окружении координированного металла. Наиболее важными параметрами, характеризующими эти свойства, являются состав образующегося комплекса, координационное число и константа комплексообразования (или обратная ей величина — константа нестабильности). Методами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и светорассеяния были изучены составы образующихся комплексов в жидкых бутадиеновых каучуках, содержащих концевые группы.

На рис. 2 и 3 представлена зависимость $\eta_{sp}/c = f[Mt^{n+}]:$ каучук, из которой по виду кривой функции можно графически определить мольное соотношение Mt^{n+} : каучук в комплексе, при котором дальнейшего изменения η_{sp}/c практически не происходит [9, 10]. Это соответствует количеству макромолекул олигомера, связанных в комплекс с одним ионом металла.

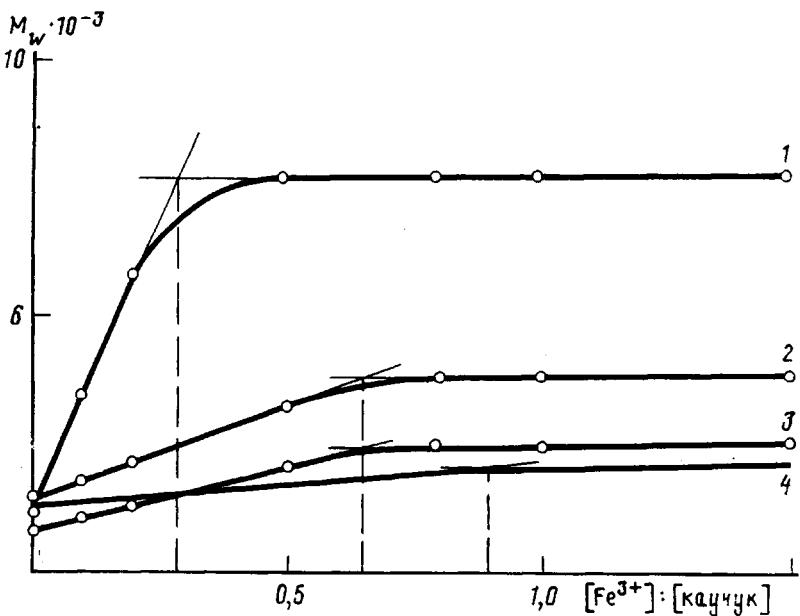


Рис. 5. Зависимость M_w металл-полимерных комплексов, определенных светорассеянием, от мольного соотношения $[Fe^{3+}]$: [каучук] для нитриль- (1), карбоксил- (2), гидроксил- (3) и хлорсодержащего каучука (4)

На рис. 4 показано изменение оптических плотностей D полос поглощения, характерных для валентных колебаний групп CN, COOH, OH, Cl изучаемых каучуков, содержащих соль $FeCl_3$, в зависимости от мольного соотношения $[Fe^{3+}]$: [каучук]. Используя метод, описанный в работе [11], путем аппроксимирования левых и правых ветвей функций прямыми находили их точки пересечения, которые соответствуют составам комплексов, когда отсутствует дальнейшее изменение оптической плотности D . Аналогично исследовали и каучуки с добавками соли $ZnCl_2$. Полученные при этом данные показали, что в таком случае аппроксимирование прямыми более затруднительно и точки их пересечения смешены в сторону больших значений $[M^{n+}]$: [каучук].

Эти результаты подтверждены изучением светорассеяния растворов структурированных каучуков (рис. 5). Увеличение ММ олигомеров под действием $FeCl_3$, обнаруженное последним методом, может быть объяснено ассоциацией макромолекул вследствие образования мостиков из ионов Fe^{3+} между несколькими макромолекулярными цепями, т. е. имеет место межмолекулярное химическое взаимодействие. Каучуки, содержащие соль $ZnCl_2$, имели те же различия в свойствах, что и наблюдавшиеся при изучении оптической плотности. Итоговые данные представлены в табл. 2. Видно, что координационные числа комплексообразователей, рассчитанные на основании полученных данных о составах комплексов, с помощью вискозиметрии, ИК-спектроскопии и светорассеяния достаточно хорошо согласуются с соответствующими низкомолекулярными комплексными ионами, имеющими в своем составе в качестве комплексообразователей ионы Fe^{3+} и Zn^{2+} , и лиганды CN^- , COO^- , OH^- , Cl^- [12]. Как показали полученные данные, отсутствие возможности аппроксимации прямыми зависимости η_{sp}/c от $[M^{n+}]$: [каучук] свидетельствует о том, что комплекс между ионами Zn^{2+} и Cl^- в каучуке не образуется. Это находится в соответствии с табличными величинами рК нестойкости низкомолекулярных комплексных ионов, имеющих ту же природу донора и акцептора: $pK_{[ZnCl_2]} = -0,19$; $pK_{[ZnCl_2]} = 1,4$. Из этих данных видно, что такой комплекс образоваться не может.

Используя полученные результаты о составе комплексов, данные количественного анализа водных вытяжек из вулканизованных каучуков и гель-золь-анализа, рассчитали (по аналогии с работой [13]) константы

Таблица 2

Состав металл-полимерных комплексов, определенный различными методами

Вулкани- зующий агент	M ⁿ⁺ : каучук			Координационное число комплексо-образователя	
	вискози- метрия	ИК-спектро- скопия	светорас- сечение	среднее значение числа в полимерном комплексе, получен- ное тремя методами	табличное значение в низкомолекуляр- ном комплексном ионе [12]
				CN	COOH
FeCl ₃	1 : 3,0	1 : 3,0	1 : 3,0	6,0	6,0
ZnCl ₂	1 : 2,0	1 : 1,8	1 : 1,9	3,8	4,0
FeCl ₃	1 : 0,90	1 : 1,6	1 : 1,5	2,7	3,0
ZnCl ₂	1 : 1,0	1 : 1,0	1 : 1,1	2,1	2,0
FeCl ₃	1 : 4,0	1 : 4,6	1 : 1,5	2,7	3,0
ZnCl ₂	1 : 0,9	1 : 1,1	1 : 1,2	2,1	2,0
FeCl ₃	—	1 : 0,8	1 : 1,1	1,9	2,0

Таблица 3

Значения рK нестойкости соединений

Функциональная группа	Значения рK *	
	металл-полимерный комплекс	низкомолекулярный комплексный ион
CN	23,10/15,38	31,0/16,0
COOH	7,30/2,10	9,40/5,0
OH	7,54/4,90	11,87/4,40
Cl	1,90/—	1,45/—

* В числителе даны значения для Fe³⁺, в знаменателе — для Zn²⁺.

неустойчивости полученных соединений для изучаемых каучуков

$$K = \frac{[\Phi]^y [M^{n+}]}{[\text{комплекс}]},$$

где [комплекс] — концентрация металл-полимерного комплекса; [Φ] — концентрация функциональных групп в свободной форме; *y* — координационное число комплексообразователя в полимерном комплексе.

В табл. 3 представлены значения рK низкомолекулярных комплексных ионов и металл-полимерных комплексов в каучуках. Как видно, найденные значения рK для полимерных комплексов и низкомолекулярных комплексных ионов, имеющих аналогичную природу доноров и акцепторов [12], различаются между собой. Причем у последних они, как правило, выше, что свидетельствует об их большей стойкости. В соответствии с работой [13] это можно объяснить меньшей подвижностью и химической активностью макромолекулярных лигандов, влияющих не только на кинетику комплексообразования, но и на характер донорно-акцепторного взаимодействия в комплексе, выражаящийся в понижении прочности координационной связи. Тем не менее относительно низкая степень полимеризации изучаемых каучуков способствует более активному образованию комплексов по сравнению с высокомолекулярными соединениями. Количество лигандов в высокомолекулярных комплексах практически не отличается от низкомолекулярных (табл. 3) той же донорно-акцеп-

торной природы. Это указывает на то, что один и тот же комплексообразователь практически одинаково влияет на тенденцию образования низкомолекулярных комплексных ионов и металл-полимерных комплексов в данных каучуках. Поэтому табличные величины для комплексных соединений с низкой ММ можно использовать для прогноза поведения жидких олигобутадиенов с аналогичными функциональными группами при их взаимодействии с катионами металлов. Активность катиона к комплексообразованию тем выше, чем больше рК нестойкости соответствующего комплексного иона [1, 5, 6]. Эффективность комплексообразования зависит также от диссоциации и растворимости соли. Это позволяет предсказывать действие солей на структурирование исследованных каучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаболдин В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 410.
2. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. С. 406.
3. Шаболдин В. П., Крашенинников А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 4. С. 288.
4. Шаболдин В. П., Сухомудренко А. К., Крашенинников А. И., Морозов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1462.
5. Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 274.
6. Шаболдин В. П., Крашенинников А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 17.
7. Демидович Б. П., Марон И. А., Шувалова Э. З. Численные методы анализа. М., 1963. С. 400.
8. Дьяконов В. П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М., 1987. С. 54.
9. Smid J. // Chem. 1975. V. 48. № 3. P. 343.
10. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1453.
11. Viston A., Kirehner D. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 597.
12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 307.
13. Hatana M., Nazawa T., Xamatoto T. // Makromolek. Chem. 1968. B. 115. S. 1.

Московский институт
приборостроения

Поступила в редакцию
18.03.91

V. P. Shaboldin, A. K. Stal'nov

REGULARITIES OF THE EFFECT OF TRANSITIONAL METALS CATIONS ON STRUCTURIZATION OF LIQUID RUBBERS

Summary

Complex formation in liquid butadiene rubbers with end functional CN, COOH, OH, Cl groups under the action of transitional metals cations has been studied. An equation relating relative viscosity of structurized rubbers with the parameter characterizing the complex-forming capacity of ions has been derived. Compositions of formed polymer-metal compounds in rubbers have been determined by viscometry, IR-spectroscopy and light scattering methods, their instability constants – by analytical studies. Identity of complexes compositions in rubbers and analogous low-molecular compounds and the same tendency to their formation permit to predict the action of transitional metals cations on structurization of oligobutadienes containing functional groups of various nature.