

10. Петрик В. Н., Кузнецова Л. Л., Лившиц Р. М. О химически инициированной привитой полимеризации на минеральных субстратах.— *Высокомолекуляр. соединения*, А, 1974, 16, № 2, с. 110—113.
11. Особенности полимеризации стирола, инициированной привитыми на поверхность наполнителя — аэросила перекисными инициаторами / С. С. Иванчев, Н. С. Ениколопан, Б. В. Полозов и др.— Там же, 1981, 23, № 9, с. 2064—2069.

Калуш. ПО «Хлорвинил», Ин-т физ. химии  
АН УССР, Киев

Поступила 25.04.84

УДК 541.182

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В НАПОЛНЕННОМ БУТИЛКАУЧУКЕ

Н. Н. Круглицкий, А. Д. Кузнецов

Твердые поверхности всех дисперсных веществ можно условно разделить на активные и неактивные по отношению к вулканизации каучуков [1—4]. Однако это не означает, что неактивные поверхности не влияют на процесс структурирования. Они оказывают значительное действие на надмолекулярное состояние полимерных цепей и химическую структуру макромолекул. Твердые поверхности изменяют скорость реакции и обладают центрами структурирования, природа которых определяется многими факторами. Основными из них являются тип связей между атомами твердого вещества, природа атомов и химия поверхности твердых фаз.

Интересно было изучить влияние наполнителей (мела, цемента, каолина и сажи) на кинетику структурирования вулканизирующихся систем на основе бутилкаучука с использованием коллоидно-химических методов, ИК-спектроскопии, ДТА, ЭПР и физико-механических испытаний. Объектами исследований были композиции на основе бутилкаучука (молекулярная масса 30 000), вулканизирующей системы парабензохинондиоксима (*n*-ХД) — диоксид марганца  $MnO_2$  в соотношении 3 : 4 (мас. ч.) и наполнителей — мела, цемента, каолина и ацетиленовой сажи (60 мас. ч.). Составы готовили смешением двух частей — наполнителя и вулканизирующей системы с бутилкаучуком на вальцах; в одной из них был вулканизирующий агент, в другой — ускоритель вулканизации. Затем эти части растворяли в бензине БР-1. Составы перед исследованием смешивали. Эксперименты проводили на приборе Толстого и Вейлера — Ребиндера при напряжениях сдвига, не превышающих статического предела текучести  $P_{\text{н}}$ , что дает возможность осуществлять длительные испытания на одном образце без разрушения пространственной сетки.

Химия поверхности исследуемых наполнителей была исследована ранее [5—7]. По активности усиливающего действия используемые нами наполнители можно расположить в следующий ряд: сажа > цемент > каолин > мел в растворе и сажа > каолин > мел > цемент без растворителя.

Исследования, проведенные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), осуществляли следующим образом. Смеси растворов бутилкаучука с вулканизирующей системой, наполненной сажой, цементом, каолином и мелом, помещали в резонатор радиоспектрометра РЭ-1301. Через 1 ч сигналы ЭПР в виде триплета (1 : 1 : 1) достигали своего максимума (рис. 1). Эти спектры принадлежат иминоксильным радикалам, участвующим в процессе вулканизации. Наполнители усиливают сигнал радикалов, которые в процессе реакции реагируют в исходном растворе. Начиная с 2 ч (20 мм) наблюдается постепенное

ослабление сигнала, который через 22 ч исчезает: в вулканизате, наполненном сажей, — с 2,5 ч (42,5 мм) до 20 ч (20 мм), цементом — с 2,5 ч (36,5 мм) до 10 ч (11,8 мм), каолином — с 3,5 ч (33 мм) до 20 ч (10,3 мм) и мелом — с 3,5 ч (31,6 мм) до 20 ч (8,5 мм).

Радикальные взаимодействия в наполненных бутилкаучуках подтверждаются методом ИК-спектроскопии, в частности, при изучении процесса вулканизации системы с *n*-ХД и  $\text{MnO}_2$ . Спектры снимали сразу после нанесения на пластинки дисперсий и через 1, 3, 4, 6, 10, 14 и 18 ч (рис. 2) в интервале  $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре

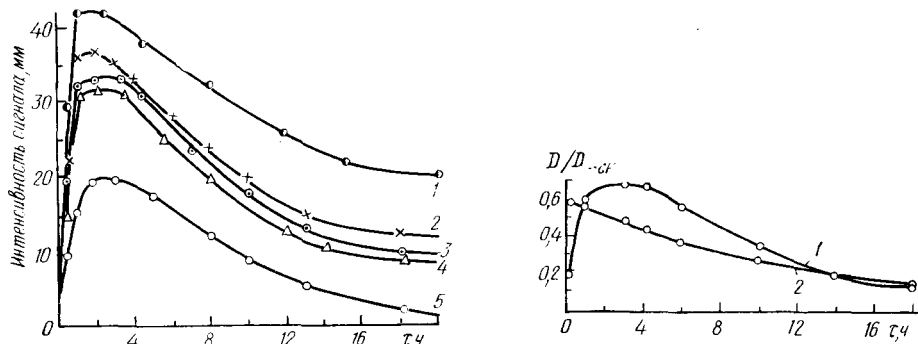


Рис. 1. Зависимость сигнала ЭПР от времени в наполненных бутилкаучуковых системах: 1—4 — сажа, цемент, каолин, мел соответственно; 5 — исходная ненаполненная дисперсия.

Рис. 2. Кинетика и интенсивность полос поглощения в растворах бутилкаучука: 1 —  $\text{—N=O}$ ; 2 —  $\text{=C=NOH}$ .

на спектрофотометре UR-20 (пластины КВг). Были изучены относительные изменения интенсивности полос поглощения  $1010\text{ см}^{-1}$ , характерных для колебаний связей  $\text{=C=NOH}$  и  $1265\text{ см}^{-1}$  — для  $\text{—N=O}$ . Основной реакцией *n*-ХД является его окисление с образованием динитробензола, который реагирует с каучуком. Об этом свидетельствует уменьшение полосы поглощения  $1010\text{ см}^{-1}$  и появление полосы  $1265\text{ см}^{-1}$ , характерной для нитрозогруппы. Вулканизация осуществляется по двойным связям  $\alpha$ -метиленовых групп согласно [8]. Свободная нитрозогруппа может совместно с другой молекулой динитробензола в качестве окисляющего агента вызывать сшивание бутилкаучука с образованием дикаучукдинитрона. Возникающий при этом *n*-нитрозофенилгидроксиламин переходит в результате таутомерной перегруппировки в *n*-бензофенондиоксим, который затем в присутствии окисляющего агента снова образует *n*-динитробензол, приобретающий способность вызывать структурирование систем.

Исследования, проведенные путем дифференциально-термического анализа, подтверждают изменение в структуре вулканизатов при введении в них вулканизирующей системы и наполнителей (рис. 3). Так, кристалличность вулканизата без наполнителя прослеживается при температуре  $308\text{--}313\text{ К}$ , а в наполненных вулканизатах она отсутствует. Экзотермические эффекты при  $448\text{--}453\text{ К}$  соответствуют процессу, который наблюдается в системе при дополнительной вулканизации. Эндотермические эффекты при  $528\text{--}543\text{ К}$  с потерей массы вулканизата ( $5,8\text{--}11,6\%$ ) объясняются разрывом связей, а последующее повышение температуры сопровождается полным разрушением структуры ( $753\text{--}773\text{ К}$ ). Это еще раз указывает на то, что наполнитель вступает в химическое взаимодействие за счет его специфических активных центров и изменяет надмолекулярные образования вулканизата [9—12].

Результаты, полученные методом абсорбционной спектроскопии, подтверждают представление о том, что упаковка структуры, наполненной указанными ингредиентами (сажей, каолином, мелом) выше по сравнению со структурой, наполненной цементом, хотя последний в большей степени усиливает процесс вулканизации, чем мел и каолин,

что связано с различной поверхностной активностью и дисперсностью твердой фазы.

Для установления взаимосвязи между описанными физико-химическими явлениями и процессами структурообразования в наполненном бутилкаучуке были сняты кривые деформация  $\epsilon$  — время  $\tau$  в растворах 40 %-ной концентрации, а также в пастообразных массах после постепенного удаления растворителя. По ним были рассчитаны модули быстрой  $E_1$  и медленной  $E_2$  эластических деформаций, условный стати-

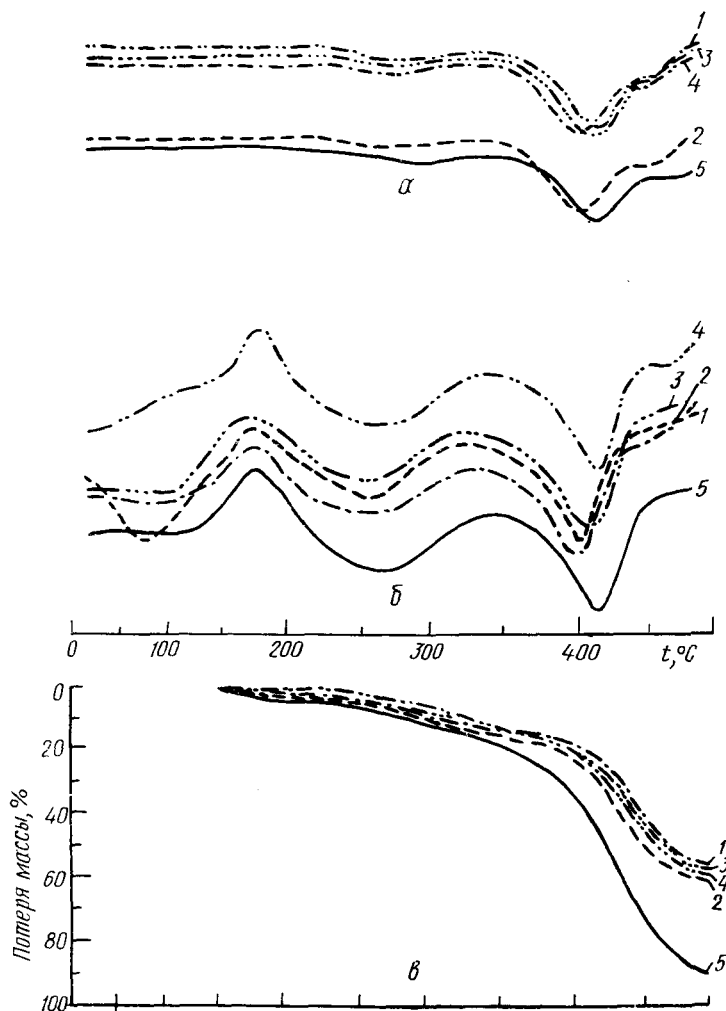


Рис. 3. ДТГА (а), ДТА (б) и ТГА (в) наполненных вулканизатов: 1 — сажа; 2 — цемент; 3 — каолин; 4 — мел; 5 — исходный вулканизат.

ческий предел текучести  $P_{k1}$ , медленная эластичность  $\lambda$ , статическая пластичность  $P_{k1}/\eta_1 = P_c$ , период истинной релаксации  $\theta_1$ , текучесть  $1/\eta_1$ , условный модуль деформации  $E_e$  (таблица).

Таким образом, формирование пространственной структуры (независимо от вида наполнителя) с момента перемешивания до завершения вулканизации отличается стадийностью изучаемого процесса. Продолжительность и глубина его прохождения изменяются во времени в зависимости от вулканизирующей добавки, дисперсности и формы частиц, а также от природы поверхности наполнителя. Можно предположить [6, 12, 13], что на первой стадии в дисперсии развито коагуляционное структурообразование в результате ориентации и взаимодействия молекул полимера и наполнителя. Это характеризуется увеличением  $E_1$ , интенсивности сигналов свободных радикалов в спектрах ЭПР и линий,

**Влияние наполнителя на структурно-механические характеристики наполненного бутилкаучука**

Время вулканизации, ч	Наполнитель	Прочность на разрыв, $10^{-5}$ Н/м <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Н/м <sup>2</sup>		$\eta \cdot 10^{-8}$ , Па·с	$P_k \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\lambda$	$P_k/\eta \cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	$\theta_1 \cdot 10^{-3}$ , с	$1/\eta \cdot 10^6$ , Па·с <sup>-1</sup>	$E_c \cdot 10^{-5}$ , Дж/м <sup>2</sup>
				$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-5}$							
Вулканизация в 40 %-ном растворе												
20	Без наполнителя	—	—	2,9	6,6	9,1	5,1	0,3	0,56	45,0	0,11	2,0
	Мел	—	—	4,3	3,7	15,0	11,0	0,1	0,73	38,0	0,06	4,0
	Каолин	—	—	4,9	4,5	17,5	15,6	0,1	0,89	39,5	0,06	5,5
	Цемент	—	—	5,3	4,8	19,4	16,6	0,1	0,85	40,3	0,05	6,1
	Сажа	—	—	6,2	5,8	22,0	18,5	0,096	0,84	39,3	0,04	7,0
Вулканизация без растворителя												
220	Без наполнителя	4,8	620	44,5	9,20	42,6	64,0	0,30	1,50	14,2	242,0	2,8
	Цемент	6,4	320	54,5	17,6	62,0	115,0	0,23	1,86	14,9	161,0	4,0
	Мел	8,8	280	66,2	20,8	68,3	135,0	0,24	1,97	13,7	146,0	4,9
	Каолин	13,7	920	78,0	21,8	69,1	139,0	0,26	2,0	17,1	145,0	5,3
	Сажа	68,4	1160	135,5	28,4	74,4	184,0	0,34	2,47	7,7	134,0	9,4

Примечание. Вулканизацию проводили при комнатной температуре; все системы относятся к нулевому структурно-механическому типу.

характерных для  $—N=O^*$ , в ИК-спектрах, а также снижением интенсивности полос, свойственных группе  $>C=OH$ . Аналогичным образом изменяются величины  $E_2$ ,  $\eta_1$ ,  $P_{k1}$ , только в других количественных соотношениях, в пределах пятого структурно-механического типа, обладающего низким периодом релаксации и высокими значениями пластических деформаций  $\epsilon_1'\tau$  (неустойчивые системы).

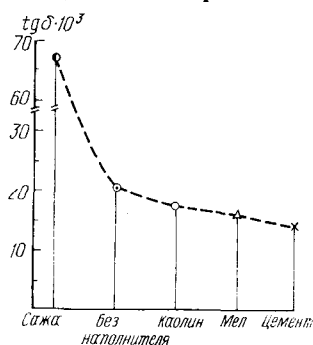
На второй стадии процесс структурообразования систем усиливается с повышением их поверхностной активности и степени химического взаимодействия вулканизирующейся системы с твердой фазой. Об этом свидетельствует возрастание величин  $E_1$ ,  $\theta_1$  и незначительное уменьшение интенсивности сигнала свободных радикалов и ИК-спектров. На данном этапе формирования дисперсных систем прослойки дисперсионной среды между асимметричными частицами молекул уменьшаются и возникают термодинамически более выгодные в рассматриваемых условиях коагуляционные контакты, приводящие к образованию трехмерной сетки. Об этом говорит постепенный переход изученных дисперсий из пластично-вязко-упругого состояния в упруго-вязко-пластичное.

На третьей стадии построения структуры происходит энергичное химическое взаимодействие бутилкаучука с вулканизирующейся системой и наполнителем. В последующее время с увеличением величин  $E_1$ ,  $\theta_1$ ,  $P_{k1}$ ,  $\eta_1$  и ослаблением интенсивности сигналов ЭПР- и ИК-спектров в дисперсии завершается процесс структурообразования в упруго-вязко-пластичном состоянии (нулевой структурно-механический тип). Величина нарастания прочности на этой стадии определяется активностью и структурными особенностями вводимых наполнителей.

На четвертой стадии возрастает прочность пространственного каркаса, о чем свидетельствуют значения  $E_1$ ,  $\theta_1$ ,  $\eta_1$ ,  $P_{k1}$ , ослабление интенсивности сигналов ЭПР в наполненных вулканизатах, которая исчезает в таковых без наполнителя, и уменьшение интенсивности ИК-спектров.

Анализ экспериментальных данных показывает, что наблюдается стадийность формирования в 70 %-ных пастообразных бутилкаучуко-

вых дисперсиях пространственных сеток, обладающих различной прочностью. Это подтверждается спектроскопическими измерениями, исследованием прочности материала на разрыв и относительного удлинения, а также данными ДТА и микроскопии [6] (см. таблицу). Установлено, что с повышением активности наполнителя понижается величина набухания образующейся структуры (рис. 4).



Таким образом, введение в бутылкаучук структурирующей добавки, наполнителей с различной природой поверхности, дисперс-

Рис. 4. Номограмма изменения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для бутылкаучука с различными наполнителями.

ностью и формой частиц приводит к изменению прочностных и деформационных характеристик изучаемых систем. Это позволит управлять их структурными, технологическими и эксплуатационными свойствами, что важно для получения клеевых, герметизирующих и гидроизоляционных материалов.

1. Краус Дж. Усиление эластомеров / Пер. с англ. под ред. К. А. Печковского.— М.: Химия, 1968.— 484 с.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с.
3. Печковский К. А. Сажа как усилитель каучука.— М.: Химия, 1968.— 216 с.
4. Брык М. Т. Химия поверхности дисперсных твердых веществ и ее влияние на процессы синтеза наполненных полимеров.— В кн.: Физико-хим. механика и лиофильность дисперс. систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 64—73.
5. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы.— Киев: Вища шк., 1975.— 444 с.
6. Физико-химическая механика тампонажных растворов / Н. Н. Круглицкий, И. Г. Гранковский, Т. Р. Вагнер и др.— Киев: Наук. думка, 1974.— 288 с.
7. Белов Н. В. О двух совершенных жидкостях.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1981, с. 5—8.
8. Круглицкий Н. Н., Кузнецов А. Д. Структурообразовательные процессы в наполненном бутылкаучуке.— Физико-хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1982, вып. 14, с. 75—80.
9. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.— Киев: Наук. думка, 1974.— 196 с.
10. Толстая С. Н., Бородин В. Н. Структурообразование наполненных полимерных систем.— В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 45—48.
11. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры.— Киев: Наук. думка, 1980.— 264 с.
12. Бартенев Г. И. Структура и релаксационные свойства эластомеров.— М.: Химия, 1979.— 288 с.
13. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах.— М.: Наука, 1979.— 150 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР, Киев

Поступила 18.05.84

УДК 541.64:547:539.55

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН-БИС-(*N,N*-ДИМЕТИЛАММОНИО-2-АЦИЛАМИДО)АЛКАН ДИХЛОРИДОВ

Ю. В. Светкин, В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, Н. В. Дашко

Полимерные четвертичные аммониевые соли (ПЭ) известны как высокоэффективные коагулянты [1], антистатики [2], как антагонисты гепарина и биологически активные вещества [3]. В связи с этим пред-