

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н. ЕРМОЛЕНКО, М. И. МАЗЕЛЬ и действительный член АН БССР  
Н. Ф. ЕРМОЛЕНКО

**О ЗНАЧЕНИИ ПОЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА СМЕШАННЫХ СРЕД  
ПРИ НАБУХАНИИ ВУЛКАНИЗАТОВ**

Вопрос о зависимости набухания вулканизатов от природы сред имеет существенное значение для выяснения природы вулканизации и для установления характера связи между отдельными макромолекулами каучука в вулканизате. Зависимость набухания вулканизатов от молекулярной поляризации смешанных сред неоднократно изучалась<sup>(1)</sup>, однако остается не совсем ясным механизм взаимодействия полярного компонента смешанной среды с молекулами каучука в процессе набухания. По современным представлениям<sup>(2)</sup>, набухание полимеров, в частности каучука, термодинамически аналогично смешению низкомолекулярных жидкостей. Набухание обусловлено уменьшением свободной энергии системы  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , обязанной для неполярных полимеров, главным образом, возрастанию энтропии  $T\Delta S$  вследствие раздвигания молекулярных цепей и возрастания их гибкости. Для полярных полимеров значительную величину составляет  $\Delta H$ .

В данной работе каучук рассматривается нами как полимер, молекулярные цепи которого связаны различными энергетически не равноценными типами связи, что проявляется и в процессе набухания, а не как совокупность молекулярных цепей, окруженных равномерным силовым полем<sup>(3)</sup>. Что последнее представление не вполне справедливо, ясно из работ<sup>(4)</sup> и др. На основе изучения защитного действия антиокислителей в процессе окисления каучука кислородом, одним из нас<sup>(5)</sup> механизм такого действия рассматривается как результат сольватации полярными молекулами антиокислителя полярных участков в молекуле каучука.

В данном случае нами сделана попытка подойти к выяснению механизма взаимодействия полярных компонентов среды с молекулами каучука по данным набухания. В работе было изучено набухание вулканизатов в различных смешанных средах. Состав резин и условия вулканизации приведены в табл. 1.

Компоненты сред — химически чистые вещества — подвергались тщательной очистке обычными методами. Степень набухания определялась весовым методом. Воспроизводимость опытов по набуханию около 1,5%. Изучалось набухание неэкстрагированных резин, чтобы не изменять их свойств. Для опытов по изучению распределения, проводимых с помощью интерферометра, резины тщательно отмывались в бензоле, этиловом спирте и спирто-бензольных смесях до прекращения растворения (интерферометрический контроль). Измерения набухания производились через 48, 72, 120 и 168 час. В каждом случае строились кинетические кривые и на их основании определялась степень набухания.

Исследованные бинарные смеси можно разбить на 2 группы.

1. Первую группу сред составляли бинарные системы, состоящие из неполярных и слабо полярных веществ: бензол — *n*-дихлорбензол (рис. 1,

## Характеристика резин

	I	II	III		I	II	III
	в относит. вес. един.						
Каучук натур. . . . .	100	100	100	Время вулкан. в мин.	30	20	20
Сера . . . . .	4,0	2,75	2,75	Температ. вулкан. в °	143°	143°	143°
в том числе:				Модуль 50% раст.			
свободная . . . . .	0,96	0,65	0,64	кГ/см <sup>2</sup> . . . . .	—	68	115
связанная . . . . .	3,04	2,10	2,11	Сопрот. разр., кГ/см <sup>2</sup> .	—	163	147
Окись цинка . . . . .	25,0	5,0	5,0	Относит. удлин. в % . . .	—	645	580
Стеарин. кисл. . . . .	1,0	1,0	1,0	Остат. удлин. в % . . . .	—	18,7	29
Каптакс . . . . .	1,25	0,85	0,85				
Сажа . . . . .	35,0	—	40,0				
Рубракс . . . . .	—	—	5,0				
Альдоль . . . . .	1,0	—	—				
Мел отмученный . . . .	50,0	58,8	—				
Вазелин. масло . . . . .	—	2,0	—				
Сосновая смола . . . . .	2,0	—	—				

1), бензол — *n*-динитробензол (аналогичный ход кривой), бензол — хлорбензол (рис. 1, 2), бензол — толуол (рис. 2, 3), хлороформ — этиловый эфир (рис. 2, 2). Во всех этих системах увеличение концентрации вещества, вызывающего набухание в большей степени, монотонно увеличивает степень набухания резины.

2. Вторую группу составляют системы из неполярного и сильно полярного вещества или вещества с функциональной группой, способной к взаимодействию (типа водородной связи): бензол — анилин (рис. 1, 3), бензол — *m*-динитробензол (аналогичный ход кривой), бензол — нитробензол (рис. 1, 4 и рис. 2, 1), бензол — *n*-нитрохлорбензол (аналогичный ход кривой). Для всех этих систем на кривых степень набухания — концентрация наблюдается максимум в области малых концентраций полярного компонента и возрастание крутизны падения кривой при больших концентрациях полярного компонента. Для резины одного и того же состава (рис. 1, 3 и 4) положение максимума по оси концентраций мало зависит от природы избранного полярного компонента смешанной среды.

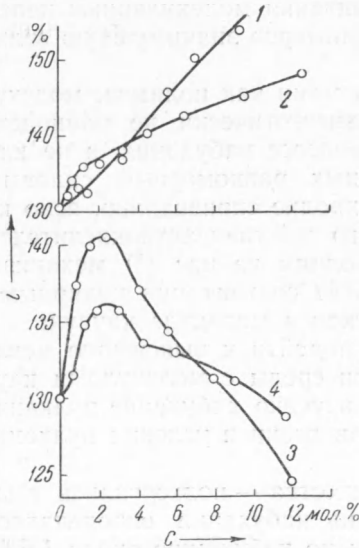


Рис. 1. Набухание резины I в системах бензол — *n*-дихлорбензол (1), бензол — хлорбензол (2), бензол — анилин (3) и бензол — нитробензол (4)

Полученные данные могут быть интерпретированы таким образом. Цепи каучука содержат, кроме неполярных и слабо полярных (двойные связи) участков, относительно сильно полярные группы (главным образом, окисленные кислородсодержащие), которые частью взаимодействуют друг с другом с помощью связей типа водородной, а частью остаются «свободными», причем,

вследствие движения молекулярных цепей, существует статистическое равновесие между замкнутыми на подобные себе и свободными полярными группами. Связи между цепями высокополимера каучука обуславливаются, таким образом, помимо ван-дер-ваальсовских сил, также и водородными связями.

В вулканизатах, наряду с серными мостиками, полярные связи способствуют образованию структуры системы (6, 7). При набухании, вследствие раздвигания молекулярных цепей, равновесие между «замкнутыми» и «свободными» полярными группами сдвигается в сторону увеличения «свободных» групп. Малые количества полярного компонента в бинарной смешанной среде облегчают этот процесс путем экранирования полярных групп каучука. Большие количества полярного компонента значительно подавляют гибкость молекулярных цепей, следовательно, и степень набухания.

Свободные полярные группы способны к активному взаимодействию с молекулами полярного компонента бинарной смеси, причем при концентрации полярного компонента меньшей, чем относительное количество полярных групп в резине, происходит преимущественное привлечение полярного компонента в фазу резины по сравнению с неполярным. Это приводит к тому, что активность полярного компонента в фазе каучука становится больше его активности в фазе раствора и, как следствие, к дополнительному привлечению неполярного компонента в фазу каучука. При более высоких концентрациях полярного компонента в бинарной смеси наблюдаются обратные отношения: активность полярного компонента в фазе раствора больше, чем в фазе каучука, что вызывает отвлечение неполярного компонента и, значит, снижение степени набухания. Следует считать, что положение максимума определяется оптимальным взаимодействием каучука и среды. Для подтверждения изложенных положений мы определили с помощью интерферометра равновесные отношения количества полярного компонента к количеству неполярного в фазе резины и фазе раствора при набухании в системе этиловый спирт — бензол и установили преимущественное привлечение спирта в фазу резины при малых концентрациях спирта в растворе и преимущественное привлечение бензола при больших концентрациях спирта в бинарной смеси.

Известно (8), что молекулярный вес каучуков, определенный в полярных средах, меньше, чем в неполярных. Нами наблюдалось возрастание растворимости каучука в неполярном растворителе в присутствии небольших количеств полярного компонента. Максимумы растворимости каучука наблюдались (9) для гексана при добавлении спиртов и кетонов. С. И. Соколов и Р. И. Фельдман (10) наблюдали резкое изменение ряда механических свойств полимеров при небольших равномольных добавках различных пластификаторов. Эти явления обязаны тому, что полярные молекулы среды облегчают разрыв цепей полимера по месту связей, образованных полярными группами.

Изучение набухания резин различного состава в системе бензол —

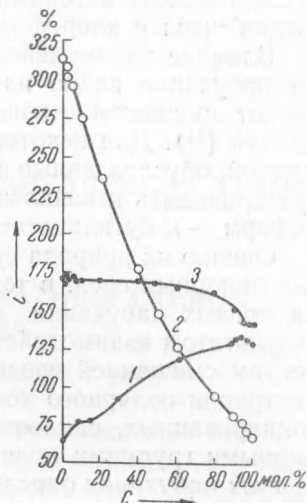


Рис. 2. Набухание резины I в системах бензол — нитробензол (1), этиловый эфир — хлороформ (2), бензол — толуол (3)

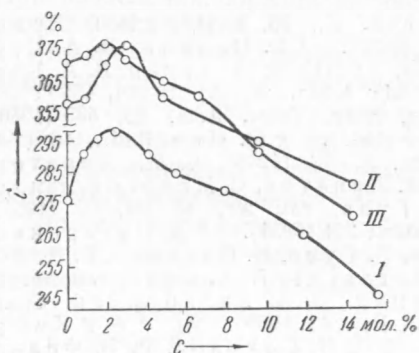


Рис. 3. Набухание резины I, II и III в системе бензол — анилин. Степень набухания рассчитана в процентах поглощенной жидкости на весовое содержание каучука в каждой резине

Исследование набухания резин различного состава в системе бензол —

анилин показало, что положение максимума зависит от свойств полимера (см. рис. 3). Что касается высоты максимума, то мы связываем ее с величиной энергии взаимодействия полярных групп в каучуке и полярных компонентов бинарных смесей.

Нами изучен ход кривых степень набухания — концентрация в хорошо исследованных методами физико-химического анализа системах бензол — нитробензол и хлороформ — эфир (рис. 2).

Влияние взаимодействия компонентов бинарной среды между собой на набухание видно из сопоставления приведенных кривых с кривыми теплот смешения — концентрация или молярная теплоемкость — концентрация (11). Для некоторых систем подобные отклонения от аддитивной прямой, обусловленные взаимодействием компонентов бинарных сред, могут приводить к появлению максимумов и минимумов (3) (системы хлороформ — *n*-бутилацетат и гексан — этилацетат).

Однако их природа существенно зависит от взаимодействия компонентов бинарных сред, в то время как природа изученных нами максимумов на кривых набухания, как было показано выше, в основном является результатом взаимодействия полярных групп каучука с полярным компонентом смешанной среды. Для набухания важна не аналитическая концентрация полярного компонента в бинарной среде, а концентрация неассоциированных, одиночных молекул, которые только и поглощаются полярными группами полимера, как было показано в ряде работ (12). Ход кривых набухания определяется комплексным взаимодействием компонентов сред как между собой, так и с полимером. С этой точки зрения такая система является тройной, и полимер может оказывать влияние на остальные компоненты смеси (например, размыкание части ассоциатов).

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступило  
23 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина. Колл. Z., 75, 59 (1936); Н. Ф. Ермоленко, Р. Цирлина, Колл. журн., 3, 356 (1937). <sup>2</sup> С. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, ЖФХ, 10, 607 (1937); 13, 206 (1939); А. Тагер, В. А. Каргин, Acta Physicochim. URSS, 14, 6, 703 (1941); Колл. журн., 10 (6), 455 (1948); К. Н. Meyer, E. Wolff, Ch. G. Boissons, Helv. Chim. Acta, 23, 430 (1940); G. Gee, Treloar, Trans. Farad. Soc., 38, 147 (1942). <sup>3</sup> G. Gee, *ibid.*, 40 (10), 468 (1944). <sup>4</sup> С. М. Липатов, Колл. журн., 8, 73 (1946); С. М. Липатов, М. Шулман, там же, 8 (6), 452 (1946); С. М. Липатов, С. Меерсон, там же, 8 (3), 143 (1946); 12 (2), 122 (1950); В. Е. Гуль, там же, 13 (2), 99 (1951). <sup>5</sup> Н. Ф. Ермоленко, Уч. зап. БГУ, юбил. вып., 251 (1951). <sup>6</sup> А. Писаренко, П. А. Ребиндер, ДАН, 73, 129 (1950). <sup>7</sup> В. Е. Гуль, Н. Сиднева, Б. А. Догадкин, Колл. журн., 13, 422 (1951); Б. А. Догадкин, В. Е. Гуль, там же, 12 (3), 184 (1950). <sup>8</sup> И. И. Жуков, С. М. Талмуд, В. А. Зильберман, Синт. кауч., 6, 46 (1935); Kurt H. Meyer, H. Magck, Ber., 61, 1939 (1928). <sup>9</sup> A. R. Kemp, H. Peters, Ind. Eng. Chem., 33, 1391 (1941). <sup>10</sup> С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Исслед. в обл. высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 329. <sup>11</sup> В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Осн. начала физико-химич. анализа Изд. АН СССР, 1947, стр. 147. <sup>12</sup> А. А. Тагер, В. А. Каргин, ЖФХ, 15, 1036 (1941); С. Н. Журков, ДАН, 47, 493 (1945); А. Г. Пасынский, ЖФХ, 20, 981 (1946).