

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ  
ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ СМОЛАМИ \*. I

*Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Н. К. Барамбайм*

Существующие методы совмещения конденсационных смол с каучуками можно разделить на две основные группы: 1) введение смол в стадии латекса, 2) введение смол в «сухой» каучук. При введении конденсационных смол в стадии латекса используют в основном два способа: введение частично конденсированных смол в термосенсибилизированный латекс [1] и приготовление конденсационных смол в среде латекса [2].

Большое распространение нашли способы модификации, позволяющие использовать обычное оборудование резинового производства. Имеющиеся в литературе данные о совмещении фенольных смол этим способом относятся в основном к бутадиеннитрильным каучукам, для которых феноло-формальдегидные смолы являются одновременно усилителями, мягчителями, вулканизирующими агентами и антистарителями [3, 4]. Механо-химические методы модификации каучуков конденсационными смолами дали также положительные результаты лишь с бутадиеннитрильными каучуками [5, 6].

Использование обычных фенольных смол для неполярных каучуков позволяет увеличить жесткость и твердость вулканизатов [7, 8]. Следует указать на возможность усиления резин на основе натурального каучука в результате отверждения фенольных смол при механическом совмещении их с каучуком [9]. Известно, что переход смолы в трехмерное состояние предшествует целый ряд сложных химических и физико-химических процессов, среди которых важнейшими являются взаимодействие метилольных групп с подвижными водородными атомами бензольного ядра [10], сшивание через образование промежуточных метиленхинонов [11] и т. д. Работами последних лет доказано, что существенную роль в отверждении термореактивных смол играют взаимодействия физической природы (водородные связи) [12], а также свободно-радикальные процессы [13].

При исследовании усиления различных марок отечественных бутадиенстирольных каучуков феноло-формальдегидными смолами нами [14, 15] было показано, что только при сочетании механического совмещения с одновременным отверждением термореактивной смолы в массе каучука получают наиболее значительный эффект, отсутствующий при раздельном проведении этих процессов в любой последовательности. Исследование особенностей этого своеобразного совмещенного процесса и излагается в данном сообщении.

Изготовление резиновой смеси производили в две стадии: а) получение каучуко-смоляной «маточной» смеси при  $155 \pm 5^\circ$ ; б) изготовление резиновой смеси обычным способом.

В данном сообщении излагаются результаты исследования таких смесей на примере феноло-анилино-формальдегидной смолы, изготовленной при соотношении фенола к анилину 2 : 1. Однако аналогичные резуль-

\* Работа доложена на Научно-технической конференции по химии и физике каучука и резины, г. Ярославль, 1960 г.

таты были получены нами при использовании и других различных феноло-формальдегидных смол.

Необходимость сочетания механического совмещения с одновременным отверждением термореактивной смолы для получения эффекта усиления подтверждается данными табл. 1.

Таблица 1

## Зависимость прочностных показателей вулканизатов от способа введения смолы

Показатели	Способ введения смолы		
	раздельно отверженная смола, измельченная на вибромельнице (перед введением)	введена при изготовлении смеси (30–40°), отвержденна в момент вулканизации	отвержденна при совмещении с каучуком (155°); введена в виде каучуко-смоляной «маточной» смеси
Предел прочности при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	21,0	28,0	94,6
Относительное удлинение, %	289	246	499
Остаточное удлинение, %	27	24	8

Приимечание: Определения физико-механических показателей проведены по ВЕМУ [16].

Прочностные показатели вулканизатов зависят от продолжительности предварительного совмещения каучука со смолой (рис. 1). Интересно отме-

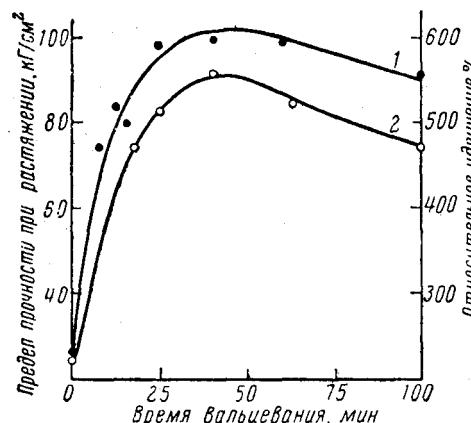


Рис. 1

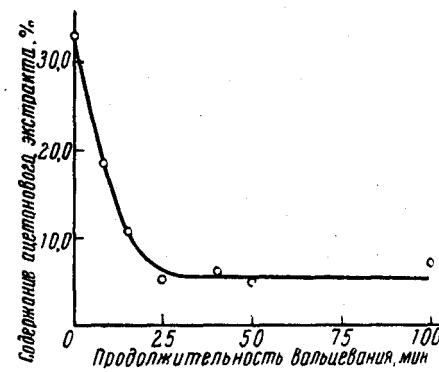


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности предварительного вальцевания каучука со смолой при 155° на физико-механические показатели вулканизатов:

1 — предел прочности при растяжении; 2 — относительное удлинение

Рис. 2. Содержание ацетонового экстракта каучуко-смоляных «маточных смесей», вальцованных различное время

тить, что характер кривых прочности и относительного удлинения совпадает. При исследовании зависимости количества ацетонового экстракта от времени вальцевания каучуко-смоляной маточной смеси (рис. 2) установлено, что через 25—40 мин. вальцевания смола не извлекается ацетоном (содержание ацетонового экстракта в СКС-30 составляет 5,83%). Это время соответствует оптимальным прочностным показателям вулканизатов, что позволяет предположить или образование трехмерной сетки резита, или связывание смолы с макромолекулами каучука.

Фенольные смолы по характеру своей реакционной способности многофункциональны, и можно предположить наличие нескольких типов образующихся каучуко-смоляных структур. Различие характера каучуко-

смоляных структур подтверждается сравнением кривых деформации (рис. 3). При содержании 1—5 вес. частей смолы увеличивается область высокоэластической деформации пленок. Дальнейшее повышение содержания смолы приводит к увеличению упругих свойств пленок; одновременно при этом на кривых деформации образуется значительный участок пластического течения. Различие в действии малых и больших количеств смолы видно также на рис. 4, где дана зависимость условного модуля при 1000% удлинения от содержания смолы.

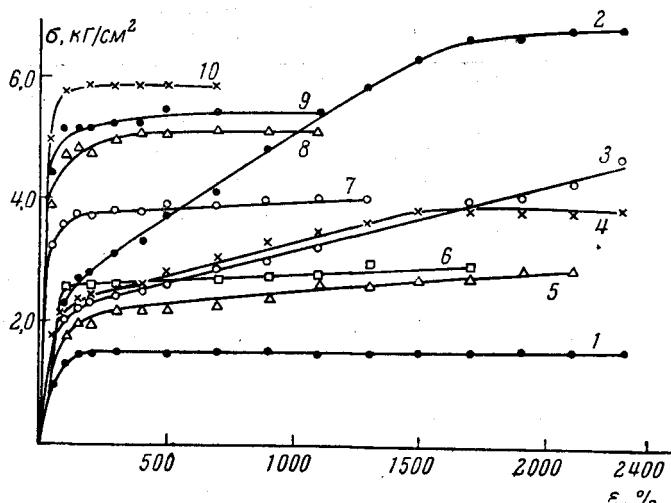


Рис. 3. Кривые деформации каучуко-смоляных пленок с различным содержанием смолы:

— без смолы; 2 — 1 вес. ч. смолы; 3 — 3 вес. ч. смолы; 4 — 5 вес. ч. смолы; 5 — 10 вес. ч. смолы; 6 — 20 вес. ч. смолы; 7 — 40 вес. ч. смолы; 8 — 60 вес. ч. смолы; 9 — 80 вес. ч. смолы; 10 — 100 вес. ч. смолы

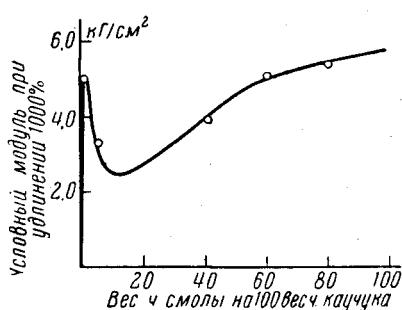


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость модуля каучуко-смоляных пленок при 1000% удлинении от содержания смолы

Рис. 5. Кривые деформации пленок СКС-30 при введении 1 вес. ч. различных наполнителей:

1 — СКС-30 без добавок; 2 — с феноло-анилино-формальдегидной смолой; 3 — с полистиролом; 4 — с газовой сажей

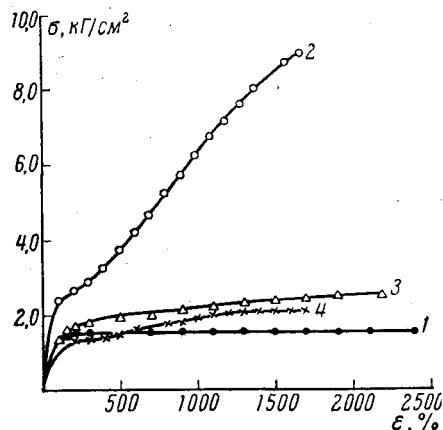


Рис. 5

Важно отметить, что способность небольших добавок смолы резко увеличивать высокоэластические свойства невулканизированного каучука СКС-30 не характерна для других усилителей, например для высокоактив-

ной газовой сажи (рис. 5). В данном случае может, по-видимому, образовываться редкая сетка поперечных связей за счет химических и межмолекулярных сил [17] вследствие взаимодействия смолы с каучуком. Такое различие в деформационных свойствах дает основание предположить специфический механизм усиления вулканизатов феноло-формальдегидными смолами, отличающийся от механизма усиления обычными активными наполнителями.

Таблица 2  
Содержание бензинового экстракта в каучуко-смоляных «маточных смесях» с различным содержанием смолы

Характеристика исследуемых объектов	Состав экстракта		Состав остатка	
	количество экстракта, % к исходной смеси	количество смолы, % к экстракту	содержание, % к исходной смеси	количество смолы, % к остатку
СКС-30	69,8	—	30,2	—
«Маточная смесь» с 1 вес. ч. смолы	17,07	—	82,93	—
То же, с 40 вес. ч. смолы	40,1	42,38	59,9	19,76

Горячее экстрагирование бензином «маточных смесей», содержащих 1 вес. часть и 40 вес. частей смолы на 100 вес. частей каучука, и определение содержания смолы по азоту в экстракте и остатке показало, что введение 1 вес. части смолы снижает в 4 раза содержание экстрагируемого

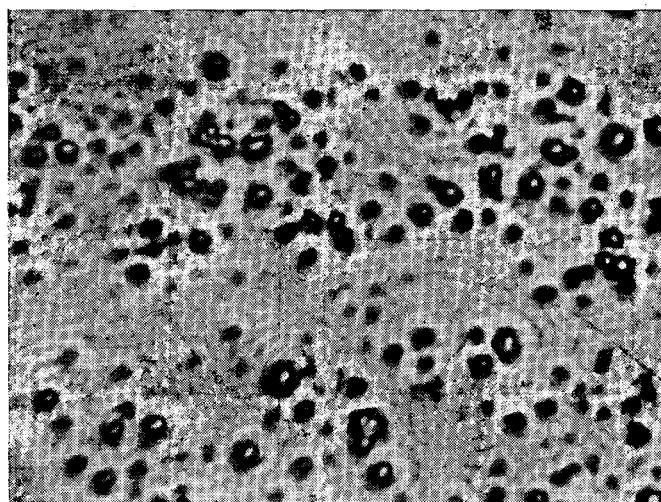


Рис. 6. Микрофотография бензинового экстракта каучуко-смоляной «маточной смеси» ( $\times 1800$ )

каучука (табл. 2). Такое уменьшение растворимости может быть подтверждением образования химических связей между смолой и каучуком при изготовлении «маточных смесей». Дальнейшее повышение содержания смолы увеличивает количество бензинового экстракта, однако качественно этот экстракт отличается от предыдущего наличием значительного количества смолы, которая не растворяется в бензине.

Микроскопическое исследование бензинового экстракта «маточной смеси» с 40 вес. частями смолы показало (рис. 6) наличие частиц сфериче-

ской формы размерами от 0,1 до 3 м. Попытки отделения частиц смолы от каучука экстракцией различными растворителями, а также фильтрованием не дали положительных результатов. Таким образом, можно считать, что в результате совмещения каучука со смолой на горячих вальцах образуются частицы смоляного наполнителя, прочно связанные с макромолекулами каучука.

Таблица 3

Данные о фракционировании образцов каучука СКС-30 и смесей его с феноло-анилино-формальдегидной смолой

Смеси, №	Объекты фракционирования	I Фракция		II фракция		III фракция	
		гель, отделенный центрифугированием		каучук, высаженный спиртом		вещество, растворимое в спирто-бензольной смеси	
		содержание, вес. %					
Фракции	смолы во фракции	Фракции	смолы во фракции	Фракции	смолы во фракции	Фракции	смолы во фракции
1 Каучук невальцованный	2,3	—	92,3	—	5,4	—	—
2 Каучук, вальцованный 25 мин. при 155°	5,1	—	69,8	—	25,1	—	—
3 Смесь каучука со смолой при 30—40°	6,59	69,8	68,22	Отсутствие	25,18	89,8	—
4 Смесь № 3, дополнительно нагретая 25 мин. при 155°	16,66	49,6	62,16	То же	21,17	82,2	—
5 «Маточная смесь» на вальцах 25 мин. при 155°	36,4	50,0	51,6	7,62	11,9	53,8	—

Все вышеизложенное позволяет предполагать, что при малом количестве смолы часть ее при переходе из стадии резола в резит в среде каучука соединяется с последним, образуя привитый полимер, где длина боковой цепи значительно меньше длины основной макромолекулы (тип А). По типу А поперечные связи могут образовываться между макромолекулами каучука в результате взаимодействия отрезков цепочек смолы с образованием сетчатой структуры. Этим может быть объяснено уменьшение содержания экстрагируемого каучука при введении 1 вес. части смолы (см. табл. 2), а также способность малых добавок смолы придавать пластичному бутадиенстирольному каучуку упругие и высокомеханические свойства (см. рис. 5).

При дальнейшем увеличении содержания смолы в «маточной смеси» происходит процесс одновременного образования структур типа А и изолированных частичек резита в массе каучука. Наряду с этим возможно связывание структур типа А с частичками резита с образованием новых каучуко-смоляных структур (тип Б). Присоединение частиц резита в случае Б создает пространственные препятствия спшиванию макромолекул короткими цепочками смолы, и, как было показано в табл. 2, содержание экстрагируемого вещества в этом случае повышается, а в экстракте появляются частицы смолы, увлекаемые молекулами каучука.

Упомянутые типы каучуко-смоляных фрагментов являются лишь элементами более сложных каучуко-смоляных структур, которые в сумме могут дать представление о механизме усиления каучука феноло-формальдегидными смолами.

Проведенное фракционирование серии каучуко-смоляных «маточных смесей» (содержание смолы 40 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) и определение механических свойств и состава полученных фракций показало (табл. 3), что после отделения геля смола обнаружена в высаженном спиртом каучуковом веществе только при изготовлении «маточной смеси» на горячих

вальцах. Это также подтверждает связывание каучука со смолой только при механическом совмещении.

На рис. 7 видно, что гель-фракция I представляет собой достаточно прочный полимер, обладающий значительной жесткостью. Форма кривой фракции II свидетельствует о наличии высокоэластической деформации и проявлении упругих свойств. Обычный каучук СКС-30, не модифицированный смолой, не имеет подобных, столь развитых в данных условиях, высокоэластических свойств.

На основании выдвинутых ранее предположений о структуре фракцию I можно представить себе как структурированный каучук, не растворяющийся, а только набухающий, макромолекулы которого связаны с частицами смолы, перешедшими в резит. Фракция II является, очевидно, структурой, обозначенной нами как тип Б. Фракция III представляет собой, вероятно, частицы фенольной смолы, на поверхности которой привиты макромолекулы каучука, так как она не образует пленки и нерастворима в спирте и бензole, а в смеси их дает прозрачный раствор. Фракция III, очевидно, будет являться активным наполнителем как твердая

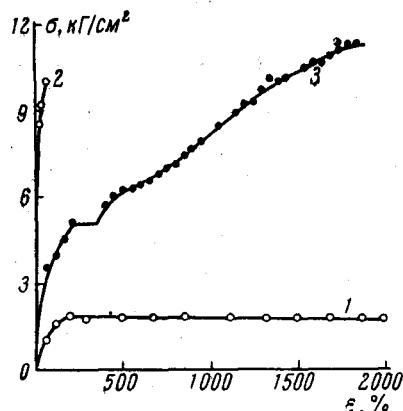


Рис. 7. Кривые деформации различных фракций каучуко-смоляной «маточной смеси»:

1 — каучук СКС-30 без смолы; 2 — гель, отделенный центрифугированием; 3 — каучук, высаженный спиртом

частица с высоким сродством поверхности к каучуковой фазе.

Проведенное сравнительное ИК-спектроскопическое исследование \* двукратно переосажденной фракции II, каучука СКС-30 и феноло-анилино-формальдегидной смолы в стадии резит (рис. 8) показывает, что в многократно переосажденной фракции II имеется смола, которая характеризуется рядом полос, свойственных спектру этой смолы, например, при  $1493 \text{ см}^{-1}$  и  $1604 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса при  $1604 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, может быть отнесена к деформационным колебаниям в аминогруппе [18].

Анализ полученного спектра каучуко-смоляного вещества показывает, что он не является аддитивным наложением спектра СКС-30 и феноло-анилино-формальдегидной смолы. Так, например, в спектре фракции отсутствует полоса поглощения при  $3350 \text{ см}^{-1}$ , характерная для смолы, которая обусловлена водородными связями между NH- и OH-группами [18]. В спектре также не наблюдается раздвоенная полоса поглощения смолы при  $1258$  и  $1211 \text{ см}^{-1}$ , которая согласно литературным данным [19] может быть отнесена к группе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Кроме того, не обнаружена полоса поглощения  $1648 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями для  $-\text{CH} = \text{CH}_2$ -группы каучука [20]. Наблюдаемые изменения в спектрах позволяют предполагать наличие химического взаимодействия между этими двумя компонентами каучуко-смоляной системы; тем не менее они, естественно, не дают возможности однозначного суждения о механизме этого взаимодействия.

Проведенные исследования не охватывают всего возможного многообразия физико-химических превращений, которые приводят к усилению каучука и вулканизаторов на его основе. Вероятно, что наряду с образованием химических пространственных связей при повышенном содержании смолы в каучуке имеет место усиление, механизм которого аналогичен действию обычных высокоактивных наполнителей.

\* ИК-спектроскопическое исследование проведено нами совместно с Б. В. Штарх на спектрометре ИК-6 с призмой из NaCl в области от 2,5 до 13  $\mu$ .

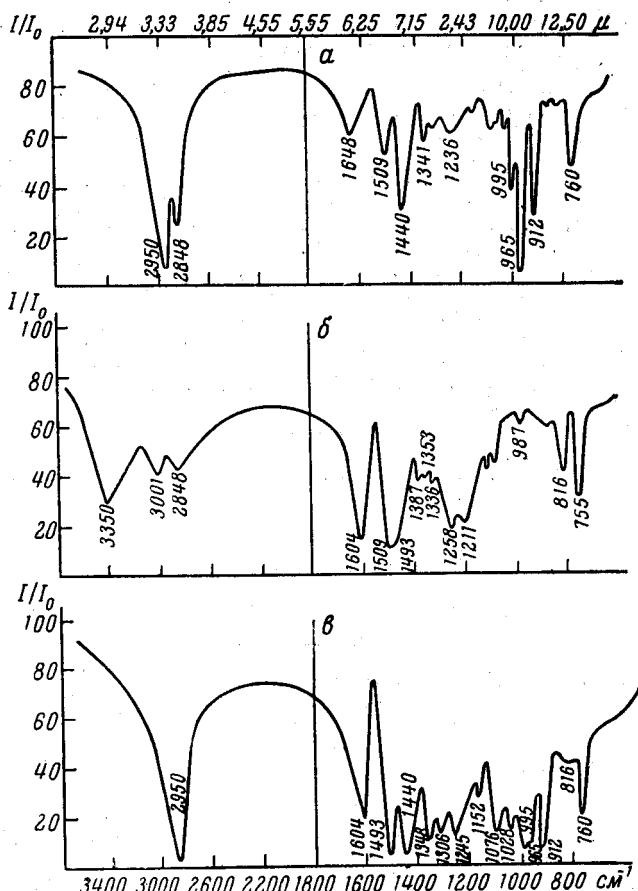


Рис. 8. ИК-спектры:

а — каучук СРС-30; б — феноло-анилино-формальдегидная смола (в стадии резин); в — переосажденная фракция II каучуко-смоляной «маточной смеси»

### Выводы

1. Проведено исследование процесса механического совмещения термоактивных феноло-формальдегидных смол с бутадиенстирольным каучуком с одновременным отверждением смолы.

2. Установлено, что наивысший эффект усиления получается только при совмещении процесса смешения смолы и каучука с одновременным термоотверждением смолы.

3. Эффект усиления неполярных каучуков феноло-формальдегидными смолами способом «термоактивных каучуко-смоляных маточных смесей» может быть объяснен в значительной степени химическим связыванием макромолекул каучука с частицами фенольной смолы.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
18 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Le Bras, J. Piccin i, Industr. and Engng Chem., 43, 381, 1951.
2. J. Van Alphen, Kautschuk und Gummi, 1955, 96.
3. H. A. Winkelmann, India Rubber World, 113, 799, 1946.
4. R. C. Bascom, India Rubber World, 129, 630, 1954.

5. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутина, Г. С. Слонимский, Докл. АН СССР, 112, 485, 1957.
6. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрина, Коллоидн. ж., 20, 332, 1958.
7. J. S. Seagel, Rubber Age, 62, 191, 1947.
8. G. Bargnett, K. D. Drakely, Англ. пат. 723318, 1955.
9. D. W. Simmonds, Англ. пат. 686757, 1953.
10. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова, Ж. прикл. химии, 30, 1850, 1957.
11. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова, Хим. пром-сть, 1954, 387.
12. Л. И. Голубенкова, Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 31, 27, 1957.
13. Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев, О. А. Дюргеров, Н. А. Красулина, Высокомолек. соед., 2, 1167, 1960.
14. Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Научно-исследовательские труды ВНИИПИК, 1959, № 10, 24.
15. Б. Н. Динзбург, Б. А. Сафрай, Легкая пром-сть, 1958, № 9, 26.
16. Всесоюзный единый метод исследования (ВЕМ), ч. 1, 1954.
17. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953 г.
18. Л. П. Крещков, Ю. Я. Михайленко, Э. А. Кирichenko, Ж. физ. химии, 31, 2690, 1957.
19. R. B. Barnes, U. Liddell, V. Z. Williams, Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 15, 659, 1943.
20. H. L. Dinsmore, D. C. Smith, Analyt. Chem., 20, 11, 1948.

### **MODIFICATION OF BUTADIENESTYRENE RUBBERS WITH THERMOEACTIVE RESINS**

*B. N. Dinzburg, B. A. Safrai, N. K. Baramboim*

#### **S u m m a r y**

Combination of butadienestyrene rubbers with phenol-formaldehyde resins has been investigated in the process of mechanical mixing together with hardening of the resin. Fractionation of the mixture and investigation of the properties of the resultant fractions have shown that chemical reaction evidently takes place between the macromolecules of the rubber and the particles of the resin with the formation of various rubber-resin structures, which exert a powerful reinforcing effect.