

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

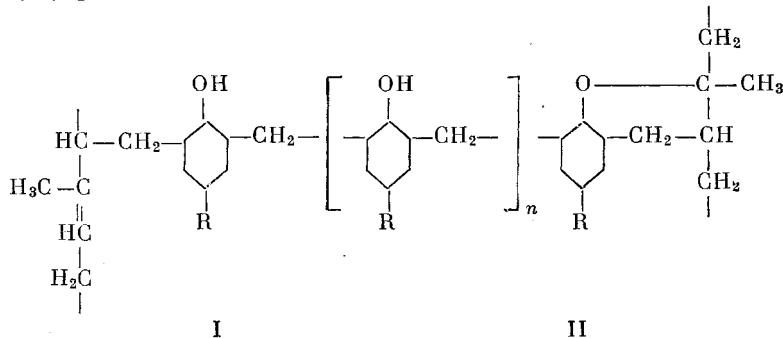
1967

УДК 678.01 : 53 : 678(41 + 632)

ИЗУЧЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ

Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, М. А. Поляк

Алкилфенолформальдегидные смолы приобретают все большее значение как вулканизующие агенты ненасыщенных эластомеров. Согласно имеющимся литературным данным, спивание смолами полиолефиновых цепей может идти как по α -углеродному атому эластомера с выделением водорода (I), так и по двойным связям с образованием хромановых группировок (II) [1, 2]:



Предполагалось, что возникающие при этом очень прочные поперечные связи затрудняют кристаллизацию молекулярных цепей натурального каучука (НК) и других кристаллизующихся каучуков при растяжении [3], вследствие чего снижается сопротивление разрыву ненаполненных вулканизатов [3—5]. Однако нами недавно показана возможность получения из ненаполненных смесей НК в присутствии дигидрата хлорида олова или окиси цинка высокопрочных смоляных вулканизатов [6]. Этот факт свидетельствует о том, что имеющиеся в литературе сведения о характере смоляных структур, образующихся в условиях технической вулканизации каучуков, недостаточны.

«Хромановый» вариант взаимодействия смолы с каучуком подтверждался ранее при сравнении ультрафиолетовых (УФ) спектров поглощения продуктов реакции с известными в литературе спектрами хроманов [1], а также уменьшением интенсивности полос поглощения, характеризующих гидроксильные группы фенолов в их инфракрасных спектрах [2]. При наличии такого процесса должна снижаться и непредельность каучука, однако прямые данные, подтверждающие это, в литературе отсутствуют.

Из-за невозможности установить изменение непредельности в ИК-спектрах смесей, содержащих небольшое количество вулканизующего агента [7], были испытаны ненаполненные смеси натурального каучука с 30 вес. ч. третичнобутилфенолформальдегидной смолы 101К. Смесь 1 не содержала активаторов, смесь 2 содержала 2 вес. ч. дигидрата хлорида олова, и смесь 3—5 вес. ч. окиси цинка.

Примененная для исследований смола имела температуру плавления 86°, молекулярный вес 720 и содержала 14% метилольных и эфирных групп. Каучук удовлетворял требованиям к первому сорту смокед-шикса.

Смеси готовили на микровальцах при загрузке каучука 50 г. Смолу вводили в каучук на шестой минуте от начала цикла; общая продолжительность смешения составляла 10 мин., температуру валков поддерживали в пределах 70—80°. Для предотвращения подвулканизации перед введением смолы в смеси с хлористым оловом валки охлаждали до 20—30°.

Для спектроскопических исследований образцы прессовали из кусочков исходной смеси между двумя слоями целлофана и стальной фольги в вулканизационном прессе, нагретом до 70°, и выдерживали под давлением в течение 1 мин. Термообработку полученных пленок проводили в этом же прессе при 150 и 180° в течение 60 мин. После этого целлофан отмачивали водой, пленку переносили на рамку из латунной фольги с размерами окна 10 × 30 мм и сушили в экскаторе в вакууме до постоянного веса. Полученные таким образом пленки имели толщину 40 ± 5 мкм. Спектры регистрировали на двухлучевом приборе ИКС-14 в области от 700 до 1900 см^{-1} с призмой из хлористого натрия и в области от 2200 до 4000 см^{-1} с призмой из фтористого лития. Полученные спектры приведены на рис. 1.

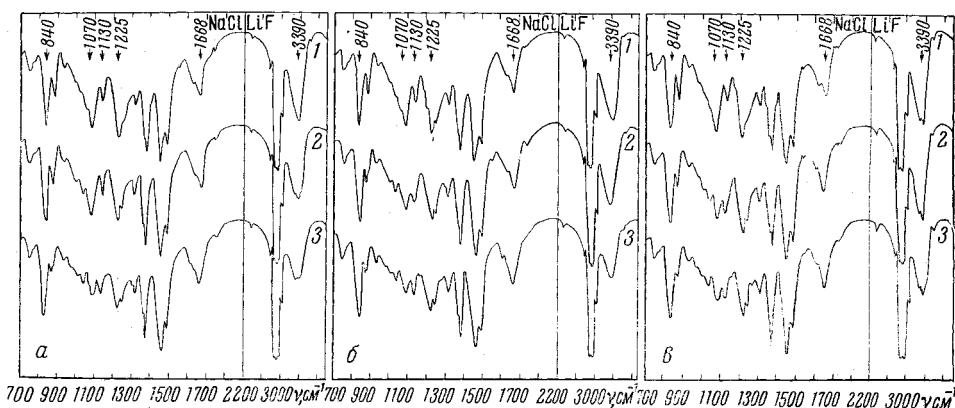


Рис. 1. ИК-спектры поглощения смесей НК с третичнобутилфенолформальдегидной смолой 101К, прогретых в течение 60 мин. при различных температурах:
1 — непрогретая смесь; 2 — 150°; 3 — 180°; а — смесь 1; б — смесь 2; в — смесь 3

Рядом исследований установлено [2, 8—10], что в спектре фенолформальдегидной смолы полоса 1000 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи C—O метилольной группы, полоса 1225 см^{-1} — к деформационным колебаниям связей OH и валентным колебаниям связей CO, широкая полоса 3000—3600 см^{-1} — к валентным колебаниям связанного гидроксила. Характеристическими полосами поглощения двойной связи натурального каучука являются полосы 840 см^{-1} (чис-конфигурация изопреновой группы) и 1668 см^{-1} (валентные колебания связей C=C [7, 11]).

Как видно из рис. 1, все исходные смеси имеют примерно одинаковое интенсивное поглощение в области 1050—1080 см^{-1} (уменьшающееся при прогреве), которое может быть отнесено к валентному колебанию простой эфирной связи ($\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$) [9]. Поглощение в области 1000 см^{-1} при прогреве пленок практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что уже в процессе приготовления смесей и исходных (непрогретых) пленок происходит «самоконденсация» основной части смолы по метилольным группам с образованием термически нестабильных полиоксибензиловых эфиров. Такой вывод подтверждается проведенными ранее исследованиями процесса отверждения резольной фенолформальдегидной смолы, согласно которым превращение метилольных групп в группы, содержащие эфирные связи, происходит уже при 70—130° [10].

Термообработка пленок при 150° в смеси без активатора изменяет количество эфирных связей: в смеси с окисью цинка их несколько меньше, а с хлористым оловом — значительно меньше. При 180° поглощение в области эфирных связей сильно снижается во всех смесях.

При отсутствии метилольных групп одновременное уменьшение интенсивности полос 1225 и 3390 см^{-1} можно считать вызванным снижением количества фенольного гидроксила смолы [2]. В смесях без активатора и с хлористым оловом уже при 150° обнаруживается уменьшение полос фенольного гидроксила. С повышением температуры прогрева до 180° расход фенольного гидроксила в этих смесях значительно увеличивается.

Отличительной особенностью смеси с окисью цинка является высокая устойчивость фенольного гидроксила к термообработке. При 150° полосы поглощения, характеризующие фенольный гидроксил, совершенно не изменяются и лишь незначительно уменьшаются при 180° .

Небольшое снижение концентрации эфирных связей в смеси без активатора при 150° является следствием малой скорости их разрушения. Как показывает рис. 2, с увеличением времени прогрева до 180 мин. поглощение в области эфирных связей уменьшается до уровня, характерного для смесей с хлористым оловом. Интересно отметить, что при 150° в смеси без активатора аналогичное снижение концентрации эфирных связей сопровождается значительно более сильным уменьшением содержания фенольного гидроксила, чем в смеси с хлористым оловом.

Уменьшение интенсивности полос в области 840 и 1668 см^{-1} , характеризующих двойные связи каучука, в спектрах любой из смесей не обнаруживается. Однако наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы 1130 см^{-1} , относящейся к веерным метиленовым колебаниям *цис*-полиизопрена. Известно, что интенсивность этой полосы при снижении непредельности [12] уменьшается и сильно зависит от степени кристалличности полиизопрена. В аморфном полиизопрене она значительно больше, чем в кристаллическом. В процессе отверждения резольных фенолформальдегидных смол не наблюдается увеличения поглощения этой области [10]. По-видимому, рост интенсивности поглощения полосы 1130 см^{-1} объясняется некоторым снижением регулярности строения полимерных цепей каучука в процессе его взаимодействия со смолой. Действительно, при прогреве смесей с активаторами увеличение интенсивности полосы 1130 см^{-1} более заметно по сравнению со смесью без активатора.

Незначительное уменьшение интенсивности полосы 840 см^{-1} обнаружено нами лишь в процессе прогрева при 180° смеси, содержащей 5 вес. ч. хлористого олова. Между тем с увеличением количества введенного активатора степень уменьшения интенсивности полос, характеризующих эфирные связи и фенольный гидроксил, не изменяется.

На основании полученных результатов можно говорить об отсутствии какой-либо зависимости между расходом фенольного гидроксила смолы и изменениями в структуре каучука. По-видимому, фенольный гидроксил расходуется в результате участия его в реакциях рекомбинации свободных радикалов, образующихся при термическом распаде эфирных связей, а не на взаимодействие смолы с каучуком по двойным связям. Подтверждением этого является наблюдавшее ранее вступление фенольного гидроксила в реакцию в процессе отверждения резольной фенолформальдегидной смолы [10]. Можно предположить, что при вступлении в реакцию фенольного гидроксила частично образуются очень громоздкие и жесткие

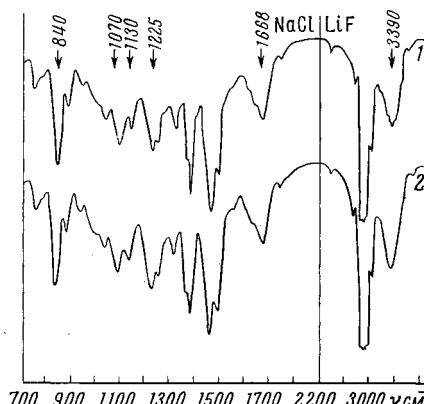


Рис. 2. ИК-спектры поглощения смесей НК со смолой 101К, прогретых при 150° :

1 — смесь 1 (180 мин.); 2 — смесь 2 (60 мин.)

трехмерные смоляные структуры, которые входят в общую сетку вулканизата. В смесях без активатора часть их может быть присоединена к каучуку внутримолекулярно, т. е. без образования поперечных спивок. Наличием структур такого рода, а не только наличием поперечных связей с хромановыми группировками, следует объяснить, очевидно, очень низкие прочности ненаполненных смоляных вулканизатов НК, полученных без активатора или с хлорсодержащим полимером [4].

Активаторы ускоряют распад полиоксибензиловых эфиров и активно воздействуют на характер последующих реакций. В присутствии хлористого олова резко повышается участие цепей каучука во вторичных реакциях, вызываемых распадом эфирных мостиков смолы, что приводит к росту «мостиично» присоединенной смолы и к снижению количества внутримолекулярных связей [1]. По этой же причине при температурах до 150° уменьшается участие в реакциях фенольного гидроксила смолы.

Высокую устойчивость фенольного гидроксила в смесях с окисью цинка можно объяснить следующим образом. Фенольные смолы обладают кислотными свойствами [13, 14], что проявляется в способности некоторых смол, построенных через ортодиметиленэфирные мостики или имеющих метилольные группы в конечном положении, реагировать с основаниями и окислами некоторых металлов. Получен, в частности, очень высокоплавкий продукт химического взаимодействия смолы с окисью магния [14]. Окись цинка также реагирует со смолами указанного строения. Следствием этого является, очевидно, уменьшение доли нежелательных реакций с участием фенольного гидроксила смолы в присутствии окислов металлов.

Таким образом, на характер структур, образующихся при вулканизации каучука алкилфенолформальдегидной смолой, оказывают большое влияние активаторы и температура вулканизации. Получением очень прочных резин из ненаполненных смесей НК [6] показана возможность создания при определенных условиях таких смоляных вулканизационных структур, которые не затрудняют кристаллизационных эффектов при растяжении.

Выводы

1. Исследованы ИК-спектры продуктов взаимодействия натурального каучука с третичнобутилфенолформальдегидной смолой 101К в отсутствие активаторов, а также в присутствии дигидрата двуххлористого олова и окиси цинка.

2. Не обнаружено снижения непредельного каучука в процессе его взаимодействия со смолой. Вероятно, взаимодействие смолы с каучуком происходит по α -углеродному атому, а не по двойным связям. Уменьшение количества фенольных гидроксилов смолы в основном определяется их участием в реакциях рекомбинации радикалов, образующихся при разрушении эфирных мостиков смолы.

3. При 150° активаторы ускоряют распад эфирных мостиков смолы, но повышают устойчивость фенольного гидроксила. В случае окиси цинка фенольный гидроксил достаточно устойчив даже при 180°.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
25 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 335, 1963.
2. Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнев, В. А. Пшеницина, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 55, 1965.
3. В. А. Шершнев, Л. В. Гинзбург, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 25, 626, 1963.
4. C. Thelamor, Kautschuk und Gummi, 14, 11, WT-347, 1961.

5. В. А. Шершнев, Л. В. Гинзбург, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1963, № 5, 20.
6. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эпштейн, Т. Н. Рыжова, М. А. Поляк, А. К. Юрьева, Т. В. Минаева, Ю. С. Кузьмин, Д. П. Емельянов. Применение синтетических смол в резиновых смесях, Материалы совещания, Киев, 1966, стр. 63.
7. G. Salomon, C. A. van der Schee, J. Polymer Sci., 14, 181, 1954.
8. R. I. Grisentwaiite, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 6, 324, 1956.
9. D. Hümmel, Kunststoff-Lack und Gummi-Analyse, München, 1958.
10. Л. А. Игонин, М. М. Мирахмедов, К. И. Турчанинова, А. Н. Шабадаш, Докл. АН СССР, 141, 1366, 1964.
11. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд. «Химия», 1965.
12. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд. «Химия», т. 1, 1965, стр. 535.
13. Spengeling, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1190 1954.
14. K. Hultzsch, W. Hesse, Kunststoffe, 53, 166, 1963.

**STUDYING OF IR-SPECTRA OF INTERACTION PRODUCTS
OF NATURAL RUBBER WITH ALKYLPHENOLFORMALDEHYDE RESINS**

Yu. N. Nikitin, V. G. Epshtein, M. A. Polyak

Summary

IR-spectra of mixtures of natural rubber with tertbutylphenolformaldehyde resin 101K before and after heating under the conditions of technical vulcanization have been studied. Decrease of rubber unsaturation during its reaction with the resin has not been discovered. Resin phenol hydroxyl expenditure is mainly connected with its participation in reaction of recombination of free radicals formed at cleavage of ester bridges but not-with the reaction with the rubber. Activators especially zink oxide increase stability of phenol hydroxile group.