

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ  
ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ КАУЧУКОВ  
АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ**

*Л. М. Кураченкова, А. Г. Шварц*

Одним из наиболее перспективных и успешно применяемых в последние годы способов вулканизации непредельных каучуков является структурирование их алкилфенолформальдегидными смолами. Большинство теплостойких резин из бутилкаучука изготавливается с применением обычных или галоидированных алкилфенолформальдегидных смол [1]. Структурирование стереорегулярных и эмульсионных каучуков указанными смолами позволяет повысить износостойкость, усталостную выносливость и модули упругости резины [2, 3].

Известно, что одной из основных характеристик резин является степень вулканизации, определяемая из данных равновесного набухания по уравнению Флори — Ренера [4]. Одной из констант уравнения является константа Хаггинса  $\chi$ , характеризующая взаимодействие полимера с растворителем. До сих пор при расчете концентрации поперечных связей в смоляных вулканизатах использовали константу  $\chi$ , определенную для взаимодействия серных вулканизаторов с каким-либо растворителем. Однако изменение содержания алкилфенолформальдегидных смол в резине вызывает изменение полярности, и, следовательно, степень набухания изменяется не только вследствие сшивания.

Поэтому нами была проведена работа по определению константы  $\chi$  для вулканизаторов на основе *цис*-1,4-дивинилового каучука (фирма Шелл, каучук Вг-11). Вулканизаты содержали от 3 до 12 вес. ч. алкилфенолформальдегидных смол на основе *n*-трет.бутилфенола: смолы ФФ, содержащей преимущественно диметиленэфирные мостики, и смолы 101, содержащей преимущественно метиленовые мостики (табл. 1).

Таблица 1  
Характеристика алкилфенолформальдегидных смол

Смола	Мол. вес (определен в диоксане)	Т. пл., °C	Элементарный анализ, %			Содержание групп, %		
			С	Н	О	—CH <sub>2</sub> OH—	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> —	—OH—
ФФ	1040	101	74,9	8,7	16,4	5,4	18,0	8,0
101	720	79	75,6	9,2	15,0	8,9	8,3	8,1

Условия вулканизации и свойства полученных вулканизаторов приведены в табл. 2.

Образцы вулканизаторов в виде полосок шириной 15 мм и толщиной 1 мм предварительно подвергали набуханию в течение двух суток в вазелиновом масле и затем снимали кривые равновесной деформации. Ряд типичных кривых растяжения приведен на рис. 1.

Из полученных данных была определена константа  $C_1$ , характеризующая степень структурирования по уравнению Муни — Ривлина [5]:

$$f_t = 2A_0 \cdot v_r^{1/3} (\lambda - \lambda^{-2}) \cdot (C_1 + \lambda^{-1} \cdot C_2), \quad (1)$$

где  $f_t$  — нагрузка, вызывающая относительную деформацию образца  $\lambda$  при площади поперечного сечения ненабухшего образца  $A_0$ ;  $v_r$  — объемная доля структурированного полимера в набухшем образце;  $C_1$  — константа, характеризующая число активных цепей в единице объема вулканизата,  $C_2$  — константа, характеризующая число физических узлов (захлестов) в вулканизате.

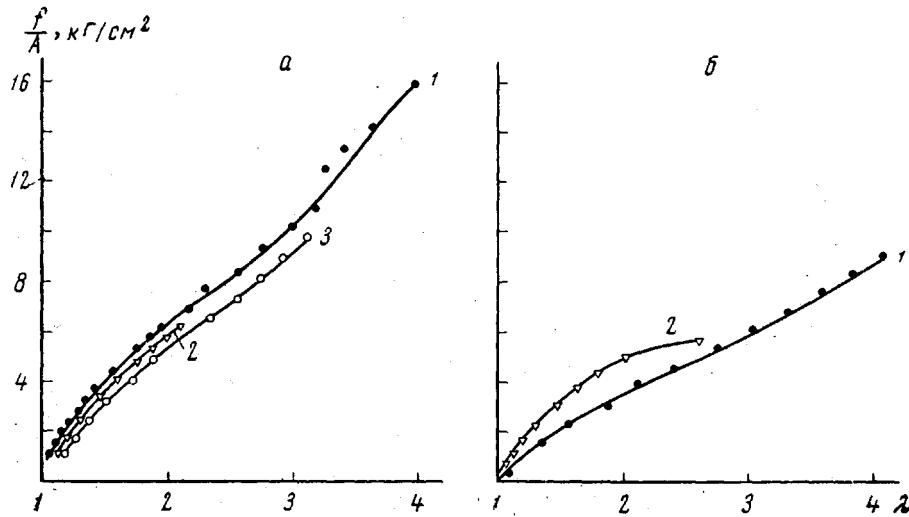


Рис. 1. Зависимость степени растяжения от нагрузки для образцов каучука, вулканизованных:

1 — смолой ФФ, 2 — серой и 3 — смолой 101;  $\alpha$  —  $C_1 = 1,1-1,2$ ,  $\beta$  —  $C_1 = 0,6-0,8$

Если обозначить  $\Phi = \frac{1}{2} f_t \cdot A_0^{-1} v_r^{-1/2} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}$ , где  $\Phi = C_1 + \lambda^{-1} \cdot C_2$ , то график уравнения (1) в координатах  $\Phi - \lambda^{-1}$  будет представлять собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $C_1$  и с углом наклона  $C_2$ , причем прямая наблюдается при  $\lambda \leq 3$ . При  $\lambda \geq 3$  линейность нарушается в связи с кристаллизацией каучука при больших удлинениях.

Таблица 2

Характеристики полученных вулканизатов

Составные компоненты и условия вулканизации	Вулканизующее вещество	Количество вулканизующего вещества, вес. ч.	Характеристики полученных вулканизатов					
			Напряжение при удлинении 300 %, $\text{kg/cm}^2$	Сопротивление разрыву, $\text{kg/cm}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Зольность, %	Фракция, %, растворимая
							в ацетоне	в хлороформе
Br-11 Стеарин Окись цинка $165^\circ, 60$ мин.	Смола ФФ	3 8 12	11 11 15 19	60 94 90 91	840 863 780 772	19 10 6 5	2,3 2,9 2,8 2,6	3,1 3,6 2,7 3,1
Br-11 Стеарин Окись цинка $165^\circ, 60$ мин.	Смола-101	3 5 8 12	10 15 14 14	48 85 93 96	700 840 880 830	28 16 12 8	3,2 2,9 2,5 2,6	14,6 6,4 4,0 3,9
Сантокюр Стеарин Окись цинка $143^\circ, 60$ мин.	Сера	2,7 3,0 4,0	7 9 14	46 20 23	930 563 533	25 7 3	— — —	— — —

Опытные данные, представленные в координатах  $\Phi - \lambda^{-1}$ , хорошо ложатся на прямую линию (рис. 2). Константы  $C_1$  и  $C_2$  определяли при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

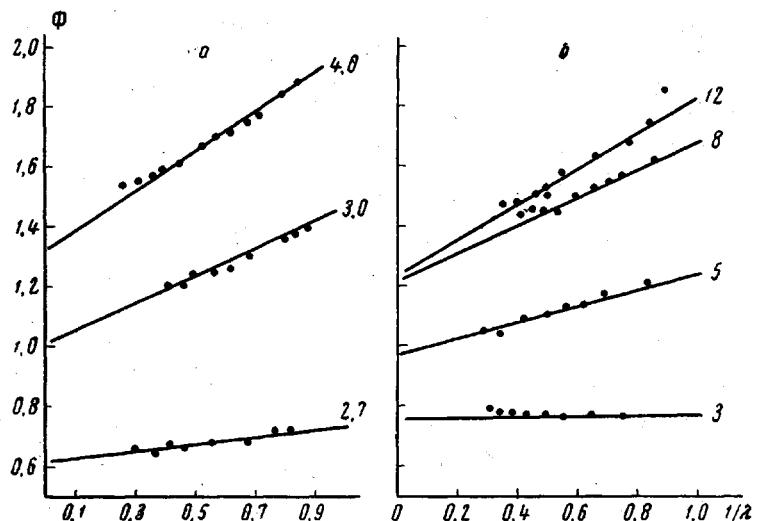


Рис. 2. Зависимость  $\Phi$  от  $1/\lambda$  для серных (а) и смоляных (б) вулканизатов при различном содержании вулканизующего вещества (в.в.)

Цифры у прямых соответствуют содержанию в. в. в вес. ч.

Таблица 3

Зависимость констант  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $m_c v_r \chi$   
от содержания вулканизующего вещества

Показатели	Содержание вулканизующего вещества, вес. ч.			
	3	5	8	12
Смола ФФ				
$C_1$	0,78	0,98	1,22	1,23
$C_2$	0	0,26	0,44	0,60
$m_c$	129,5	103,0	82,5	82,1
$v_r$	0,141	0,157	0,176	0,185
$\chi$	0,33	0,35	0,36	0,39
Смола 101				
$C_1$	0,37	0,48	1,09	1,07
$C_2$	0	0,16	0,20	0,10
$m_c$	273	210	92,3	94,2
$v_r$	0,0970	0,121	0,158	0,160
$\chi$	0,43	0,41	0,38	0,39
Сера *				
$C_1$	0,56	1,0	1,31	
$C_2$	0,18	0,50	0,64	
$m_c$	180	117	77,5	
$v_r$	0,128	0,151	0,191	
$\chi$	0,338	0,348	0,420	

\* 2,7; 3,0; 4,0 вес. ч., соответственно.

Затем были определены значения равновесной степени набухания ( $v_r$ ) тех же вулканизатов в *m*-ксилоле. Подставив найденные ранее значения  $C_1$  и  $v_r$  в уравнение Флори — Ренера, рассчитали значения константы Хаг-

ганса  $\chi$ :

$$\chi = \frac{\left( v_r^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} v_r \right)}{m_c} + v_r + 2,3 \lg (1 - v_r) - v_r^{-2}, \quad (2)$$

где  $m_c = \frac{2C_1 \cdot v_p}{RT}$ , а  $v_p$  — молярный объем растворителя (*m*-ксилола).

Данные определения  $\chi$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  и других показателей приведены в табл. 3.

### Обсуждение результатов

Смоляные вулканизаты, близкие к серным по значению  $C_1$ , разрушаются при большей степени растяжения и при большем напряжении, чем серные. Это можно объяснить созданием более благоприятных условий для ориентации и кристаллизации молекул каучука в процессе растяжения (подъем кривой на рис. 1).

Для серных вулканизатов  $\chi$  повышается с увеличением  $C_1$ , а для смоляных вулканизатов наблюдается обратная картина. Среднее значение  $\chi$  для смоляных вулканизатов при  $C_1 \leq 1$  выше, чем для серных (рис. 3).

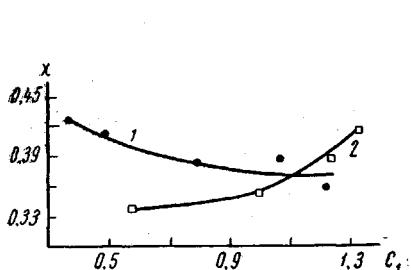


Рис. 3. Зависимость константы Хаггинса от степени вулканизации для смоляных (1) и серных (2) вулканизатов

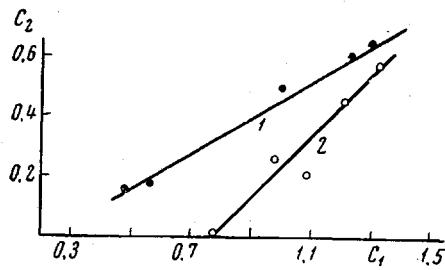


Рис. 4. Зависимость константы  $C_2$  от константы  $C_1$  для серных (1) и смоляных (2) вулканизатов

Введение смолы до 8 вес. ч. приводит почти к линейному увеличению числа поперечных связей. При дальнейшем увеличении содержания смолы число поперечных связей не растет, что, по всей вероятности, может явиться результатом присоединения смолы к каучуку без спшивания.

Смоляные вулканизаты имеют меньшее значение  $C_2$ , что должно обеспечить более хорошие релаксационные свойства вулканизатов. Однако при дальнейшем увеличении количества вулканизующего вещества рост  $C_2$  для смоляных вулканизатов идет интенсивнее, чем для серных, что хорошо согласуется с выше рассмотренными данными (рис. 4). Смола с диметиленэфирными связями более активна, чем смола с метиленовыми мостиками, особенно при малом содержании смолы.

### Выводы

1. Определены значения константы Хаггинса  $\chi$  для вулканизатов на основе *чис*-1,4-дивинилового каучука, полученных с применением алкил фенолформальдегидных смол для случая набухания в *m*-ксилоле.

2. Показано, что при изучении смоляных вулканизатов нельзя пользоваться значениями  $\chi$ , определенными для серных вулканизатов.

3. Поскольку  $\chi$  зависит от содержания смолы, степень поперечного спшивания следует рассчитывать, используя значение  $\chi$ , соответствующее данной концентрации смолы в резиновой смеси.

## ЛИТЕРАТУРА

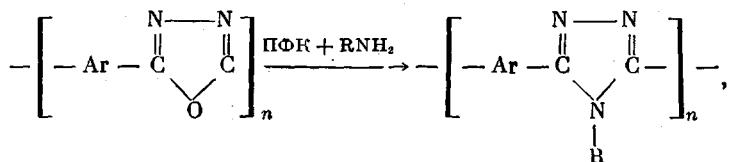
1. А. Г. Шварц, Б. З. Каменский, Каучук и резина, 1960, № 8, 5.
  2. Л. В. Гиизбург, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 1, 13.
  3. Д. Б. Богуславский, В. А. Сапронов и др., Применение синтетических смол в шинной промышленности, ИТИ, Киев, 1966.
  4. Р. Ногу, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
  5. М. Мунеу, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
  6. R. S. Rivlin, D. W. Sanders, Phil. Trans. Roy. Soc., A243, 251, 1951.
- 

УДК 541.64.678.6

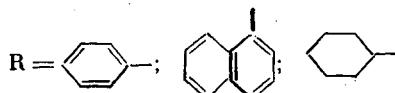
## СИНТЕЗ ПОЛИ-(4-N-ЗАМЕЩЕННЫХ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

*E. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко*

Продолжая наши исследования реакции замещения кислорода в гетероцикле поли-1,3,4-оксадиазола в полифосфорной кислоте (ПФК) аминами, мы синтезировали ряд 4-N-замещенных поли-1,2,4-триазолов по реакции:



где



Предварительно реакция была осуществлена на модельном соединении — 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазоле, который обработкой анилином в ПФК при 240° был превращен в 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазол.

В качестве исходного полимера был выбран поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол.

Известно, что амины образуют с ПФК устойчивые комплексы, прочность которых зависит от силы амина [1]. Реакция замещения протекает только в том случае, если в реакционной смеси присутствует свободный амин, образующийся в результате диссоциации комплекса амин — ПФК при температуре реакции.

В табл. 1 показана зависимость состава и приведенной вязкости образующихся полимеров от продолжительности реакции.

Из данных табл. 1 видно, что с анилином реакция замещения протекает быстрее и в более мягких условиях, что указывает на легкость диссоциации комплекса анилин — ПФК. *α*-Нафтиламин — более слабый амин и его комплекс с ПФК диссоциирует довольно легко, но его активность при замещении меньше, что требует более высокой температуры реакции.

Циклогексиламин близок по силе к алифатическим аминам; очевидно, его комплекс с ПФК прочнее и диссоциирует с большим трудом. В условиях реакции замещение протекает лишь частично (примерно на 60%, считая по приросту содержания углерода), а повышение температуры и увеличение продолжительности реакции приводит к возгонке фосфорно-кислых солей циклогексиламина и деструкции образовавшегося полимера (см. табл. 1).