

2. Обнаружены значительные частично обратимые деформации исследованных полимеров при повышенных температурах.

3. Большие растяжения полифенил-, полифенилбутил-, и полифениламилсилесквиоксанов сопровождаются ориентацией лестничных макромолекул.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Дорошенко, Успехи химии, 36, 1346, 1967.
2. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
3. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
4. В. И. Павлов, Диссертация, 1966.
5. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov, I. N. Shtennikova, S. E. Yakuskina, V. I. Parhomenko, J. Polymer Sci., C33, 385, 1968.

УДК 678(43+674)

## К ВОПРОСУ КРЕПЛЕНИЯ РЕЗИН К ЛАВСАНУ

*Н. В. Беляева, Н. Л. Гаретовская, П. И. Зубов,  
Л. Г. Дегтярева, А. И. Малышев, Г. П. Муромцева*

Известны различные методы крепления текстильных материалов из полизэфирного волокна к резинам [1—6]. Однако механизм взаимодействия полизэфирного волокна с адгезионными составами, в том числе и с изоцианатными, до настоящего времени не выяснен.

Высказано предположение, что взаимодействие трифенилметан-4,4',4"-тризоцианата в растворе органического растворителя с полизэфирным волокном идет по концевым группам ОН полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Присутствие растворителя способствует набуханию волокна и облегчает контакт адгезива с этими группами [7].

Данное сообщение касается исследования механизма крепления полизэфирного волокна (лавсана) к резинам на натуральном каучуке, наирите и комбинации каучуков полизопренового и полибутиданового с применением составов на основе блокированных изоцианатов.

Блокированные изоцианаты представляют собой продукт реакции полизоцианатов общей формулы  $R(NCO)_n$  с соединениями, имеющими в своем составе активный атом водорода [3, 4], например с фенолом. Блокирование изоцианатов производили нагреванием изоцианата и фенола, взятых в определенных соотношениях, при 140—145° в течение 1,5—2 час. [11].

Толуилендиизоцианат (ТДИ), блокированный фенолом, имел температуру плавления 137—141°, температуру обменного разложения 190°, содержание свободного фенола не более 3,0%.

Для крепления резин к лавсану использовали водные дисперсии блокированных изоцианатов с величиной частиц 2—3 мк.

Взаимодействие блокированного изоцианата с ПЭТФ возможно представить путем взаимодействия изоцианатных групп NCO с гидроксильными группами ПЭТФ (в этом случае происходит предварительное деблокирова-

ние изоцианатных аддуктов при температурах выше 150°) и посредством реакции переэтерификации.

Не исключено протекание побочных реакций изоцианата с образованием различных продуктов (карбодиимидов, аллофонатов, биуретов, мочевины и т. д.), чему способствует наличие в системе иона натрия (в эмульгаторе дисперсии блокированного изоцианата) и влаги.

Изучение реакции блокированных изоцианатов с гидроксильными группами ПЭТФ осуществляли методом ИК-спектроскопии на лавсановой пленке (толщина пленки 3 мк).

Для получения полосы поглощения OH-групп был снят спектр шести лавсановых пленок, наложенных одна на другую. Пленки обрабатывали 5%-ным раствором блокированного ТДИ в ацетоне, высушивали при комнатной температуре и подвергали термообработке при 190° [3, 4]. После термообработки пленки отмывали ацетоном от избытка изоцианата и снимали спектр на ИК-спектрометре UR-10 в области частот 2000—4000 см<sup>-1</sup>. Для сравнения были сняты спектры шести пленок без пропитки ТДИ, также подвергнутых термообработке.

Как видно из рисунка, а, термообработка лавсановой пленки без пропитки блокированным ТДИ ведет к увеличению интенсивности всех полос поглощения спектра. Это объясняется тем, что в процессе термообработки происходит «усадка» лавсановой пленки и увеличение концентрации функциональных групп волокна.

Спектры пленок, пропитанных ТДИ, блокированным фенолом, подвергнутых термообработке и отмытых в ацетоне, также представлены на рисунке, а.

Можно видеть, что интенсивность всех полос поглощения гидроксильных групп 3535 см<sup>-1</sup> [8] в спектре резко уменьшается по отношению к остальным полосам поглощения. Уменьшение интенсивности полосы поглощения свидетельствует о частичном исчезновении этих групп в результате взаимодействия с изоцианатом.

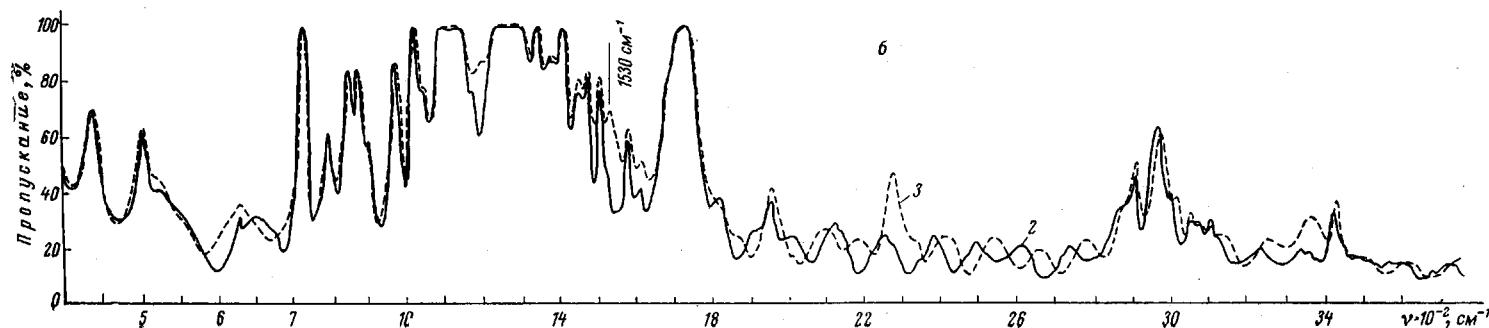
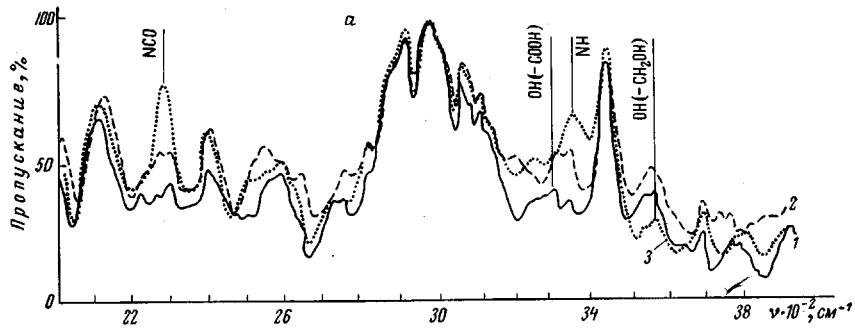
Появление новой полосы 3545 см<sup>-1</sup> (валентные колебания NH-группы) можно отнести за счет взаимодействия изоцианата с гидроксильными спиртовыми группами лавсана. Полоса 1530 см<sup>-1</sup> в спектре обработанной лавсановой пленки может быть отнесена к колебаниям амида фрагмента уретановой группы [9] (рисунок, б).

Взаимодействие гидроксила карбоксильной группы спектрально подтвердить не удалось, ввиду того что полоса поглощения гидроксила карбоксильных групп 3280 см<sup>-1</sup> перекрывается появляющейся полосой поглощения иминной группы.

Новая полоса поглощения 2270 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям свободной NCO-группы. Наличие свободной изоцианатной группы в лавсановой пленке, пропитанной ТДИ, подвергнутой термообработке и отмытой ацетоном, свидетельствует о взаимодействии лавсана с одной из реактивных групп ТДИ, вторая изоцианатная группа, вероятно, остается свободной. Очевидно, эта свободная изоцианатная группа у образовавшегося «предполимера» ответственна за адгезию лавсана к резинам. [10].

Появление свободной изоцианатной группы наблюдали и на спектрах лавсанового волокна, снятых в таблетках из КВг. Волокно пропитывали ТДИ и трифенилметан-4,4',4''-триизоцианатом, блокированными фенолом, подвергали термообработке при 190 и 210° (соответственно) [4] и отмывали ацетоном или дихлорэтаном.

Кроме того, снимали спектр лавсанового волокна, намотанного на специальный держатель под микроскопом. Волокно пропитывали 5%-ным ацетоновым раствором ТДИ, блокированного фенолом, и помещали в колбу, обогреваемую спиралью до температуры 190°; через колбу проходил сухой ток азота. В качестве иммерсионной жидкости использовали вазелиновое масло. Спектр также содержал полосу поглощения свободной изоцианатной группы 2270 см<sup>-1</sup>.



Наличие азота в волокне, обработанном блокированным ТДИ при 190° и отмытом растворителем, подтверждает химическое взаимодействие лавсана с блокированным изоцианатом. Отмывку контролировали методом ИК-спектроскопии, азот определяли методом Дюма — Прегля. Количество азота в обработанном волокне колеблется в пределах 0,2—0,7 %. Одновременно азот был определен в продуктах, полученных при нагревании лавсанового волокна или лавсановой крошки с блокированным ТДИ. Смесь доводили до гомогенного состояния, нагревая при 210, 225, 235° и различных соотношениях лавсана и ТДИ.

Продукт получали в виде порошка, который отмывали избытком ацетона, высушивали и в нем определяли азот. Параллельно в тех же условиях вели прогрев одного блокированного ТДИ (для проверки полноты отмычки). Растворение блокированного ТДИ после прогрева в ацетоне происходит полностью.

Количество азота в ПЭТФ, обработанном блокированным толуилендиизоцианатом, представлено в таблице,

Из таблицы видно, что концентрация азота в продукте колеблется от 0,6 до 4 % и меняется с изменением температуры и количества блокированного ТДИ. С увеличением температуры и количества блокированного ТДИ концентрация азота увеличивается. Во всех случаях наблюдали, что концентрация азота больше теоретической, которую можно рассчитать, исходя из присоединения только по концевым группам (по расчету концентрация азота должна быть  $\sim 0,2 - 0,4 \%$ ).

Очевидно, происходит поликонденсация и полимеризация изоцианата с образованием в обоих случаях предполимера с реакционными изоцианатными группами.

Образование предполимера с реакционными изоцианатными и другими функциональными группами (аминными, амидными, уретановыми), очевидно, способствует увеличению адгезии лавсана к резинам. Так, прочность связи лавсановой ткани с резиной, пропитанной блокированным ТДИ и не подвергнутой термообработке, составляла 7,4 кГ / 2,5 см. После термообработки при 190° в течение 5 мин., в процессе которой происходит деблокирование изоцианатного аддукта и химическое взаимодействие блокированного изоцианата с лавсаном, прочность связи этой ткани с резиной возрастает до 20,0 кГ / 2,5 см.

### Выводы

1. Установлено химическое взаимодействие блокированного изоцианата с концевыми тиокарбильными группами (спиртовыми) лавсанового волокна и образование предполимера с реакционноспособными изоцианатными группами.

2. Показано, что количество азота, присоединившегося в процессе взаимодействия блокированного изоцианата и ПЭТФ, больше, чем, если бы присоединение происходило только по концевым ОН-группам ПЭТФ.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
8 IX 1969

Содержание азота в ПЭТФ, обработанном блокированным ТДИ

Соотношение ПЭТФ и блокированного ТДИ	Температура прогрева, °C	Количество азота, %
1 : 2	210	0,65
1 : 2	225	1,73
1 : 2	235	2,05
1 : 3	210	1,05
1 : 3	235	3,12
1 : 5	210	1,23
1 : 5	235	4,04

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Wilson, Adhesives Age, 4, 32, 1961.
2. M. Feldon, Chem. Abstrs, 55, 21639, 1961.
3. F. Lepetit, Revue Generale du Caoutchouc, 41, 2, 1964.
4. Н. Л. Гаретовская, Н. В. Беляева, Каучук и резина, 1966, № 6, 29.
5. T. G. Meyrick, G. T. Watte, Transaction and Proceeding, 13, 52, 1966.
6. R. G. Aitken, R. L. Griffith, I. S. Little, R. W. McLellan, Rubber World, 151, 58, 1965.
7. H. Mewes. Chemiefasern Zeitschrift fus moderne textilverarbeitung, № 1, 1965.
8. D. Pattersen, I. M. Ward, Trans. Faraday Soc., 53, 291, 1957.
9. В. В. Жарков, Л. И. Конусов, А. Д. Савельева, Р. С. Алеев, Синтез и физико-химия полимеров. Полиуретаны, Сб. № 5, Киев, 1968, стр. 205.
10. А. М. Медведева, С. К. Жеребков, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 22, 217, 1960.
11. Я. А. Шмидт, Н. И. Семенова, Б. М. Бабкин, Химич. пром-сть, 1966, № 11, 811.

УДК 678(41+028) : 53

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ НА СТРУКТУРУ И СТАТИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ РЕЗИН

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

Пространственная сетка вулканизатов, полученных с применением в качестве структурирующих агентов алкилфенолформальдегидных смол, может содержать различные по природе поперечные связи. При вулканизации в присутствии двуххлористого олова в основном образуются углерод-углеродные связи, а в присутствии окиси цинка — их комбинация с небольшим количеством (10—15%) менее прочных эфирных связей. Совместное применение двуххлористого олова и окиси цинка дает возможность создавать в смоляных вулканизатах повышенное количество эфирных связей [1, 2].

Имеющиеся данные не учитывают влияния условий вулканизации на структуру и прочностные свойства резин. В связи с этим нами изучены не наполненные вулканизаты из НК с третичнобутилфенолформальдегидной смолой 101к, полученные при температурах 150, 180 и 200° в присутствии названных выше активаторов.

По ранее описанной методике [2] в вулканизатах количественно определяли углерод-углеродные и эфирные поперечные связи. Для оценки степени однородности структуры вулканизатов применяли методы вариационной статистики [3].

Некоторые изменения при вулканизации в структуре углеводорода каучука определяли с помощью ИК-спектров, которые регистрировались на двухлучевом приборе ИКС-14 с призмой из хлористого натрия. Приготовление пленок для спектроскопии проводили по методике [4].

Способность вулканизатов к ориентационной кристаллизации при деформации оценивали двумя методами. По первому методу снимали рентгенограммы с растянутых на 500% образцов вулканизатов [2]. По второму методу на динамометре типа ZMGIT-250 снимали кривые деформация — напряжение. Для вулканизатов с одинаковым содержанием смолы и с близкой концентрацией поперечных связей форма указанных кривых зависит от способности их к кристаллизации.

Установлено, что на свойства смоляных резин с двуххлористым оловом значительное влияние оказывает температура формы, в которую загружают смесь для вулканизации. При загрузке смоляных смесей в горячую вулканизационную форму получали неоднородные образцы резин с низкой прочностью и малой способностью к кристаллизации.