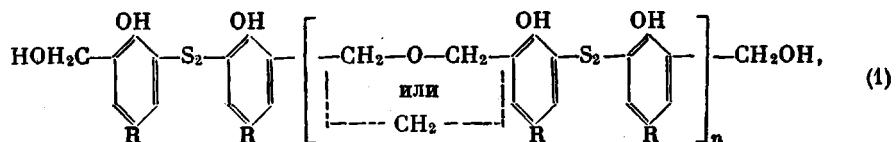


**ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ  
*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА АЛКИЛФЕНОЛДИСУЛЬФИД-  
ФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

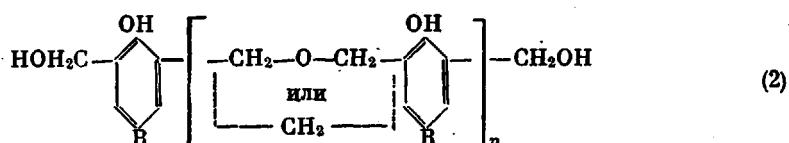
***И. Л. Айзинсон, С. В. Петрова, А. Г. Шварц,  
И. И. Эйтингон***

Ранее нами было установлено, что *n*-алкилфенолдисульфидформальдегидные (АФС) олигомеры являются эффективными структурирующими веществами для ненасыщенных эластомеров [1, 2]. При их использовании могут быть получены вулканизаты, которые по комплексу механических свойств, в частности, по прочностным характеристикам, сопротивлению утомлению и термоокислительному строению имеют существенные преимущества перед резинами, вулканизованными серой с органическими ускорителями и алкилфенолформальдегидными олигомерами (АФ) обычного типа [3, 4].

Смелообразные АФС олигомеры могут быть получены при реакции *o*, *o'*-дисульфидов *n*-алкилфенолов с формальдегидом в щелочной среде с последующей нейтрализацией и термоотверждением продуктов реакции. Ниже показано строение АФС олигомеров (1) в сравнении с обычными АФ олигомерами (2):



где  $n = 0-2$



где  $n = 0-6$ , R — углеводородный заместитель.

Представляло интерес изучить особенности вулканизационных структур, образующихся при спшивании каучуков АФС олигомерами, и их влияние как фенольных производных на протекание деструкционных процессов в каучуках.

В настоящей работе использован АФС олигомер на основе дисульфида *n*-трет.-бутилфенола (фенофор БС-2) и АФ олигомер на основе *n*-трет.бутилфенола (фенофор Б), характеристики которых даны в табл. 1.

Изучали структурирование полибутадиена с содержанием *цис*-структуры около 97%.

Таблица 1

Характеристика использованных соединений

Олигомер	Молекулярный вес	Метилольные группы, %	Температура (начало) плавления, °C	Элементарный состав, %		
				C	H	S
Фенофор БС-2	560	11,2	57	64,0	7,4	15,3
Фенофор Б	620	14,8	65	76,6	8,8	—

В качестве активатора при вулканизации использовали  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вулканизацию образцов проводили в прессе при 143 и 163°.

Плотность пространственной сетки вулканизатов характеризовали числом активных цепей ( $1/M_c$ ) в молях на  $\text{см}^3$ , рассчитанным по уравнению Флори—Ренера [5] из данных равновесного набухания в бензоле.

Обменоспособность серусодержащих вулканизатов оценивали по активности образцов после обмена с радиоактивной элементарной серой при 120° в течение 6 час.

Релаксацию напряжения в вулканизатах определяли при растяжении на 60% образцов толщиной 0,3—0,4 мм в вакууме ( $6 \cdot 10^{-4}$  мм) и на воздухе при 130°. Образцы, предназначенные для проведения изотопного обмена и релаксации напряжения, предварительно экстрагировали при затемнении горячим ацетоном 30 час. в аппарате Сокслета.

Данные по кинетике структурирования показывают (рис. 1), что при использовании фенофор БС-2 скорость и степень сшивания выше, чем в случае фенофор Б, причем разница наиболее существена при введении активатора.

Особенности вулканизации каучука в присутствии фенофор БС-2 связаны с самостоятельным структурирующим действием исходного дисульфида *n*-трет.бутилфенола (ДСФ), эффективность которого также возрастает в присутствии  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [6] было показано, что при использовании АФ олигомеров совместно со  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вследствие полного распада диметиленэфирных групп на поперечную связь вулканизата расходуется приблизительно одно фенольное кольцо. Поскольку фенофор БС-2 обеспечивает при равных дозировках с фенофором Б (т. е. при близком содержании фенольных колец) равную или большую степень сшивания, можно предположить, что реакция протекает с разрушением дисульфидной связи олигомера.

Способность дисульфидной связи к термическому распаду подтверждается результатами изотопного обмена. Обменоспособность для ДСФ

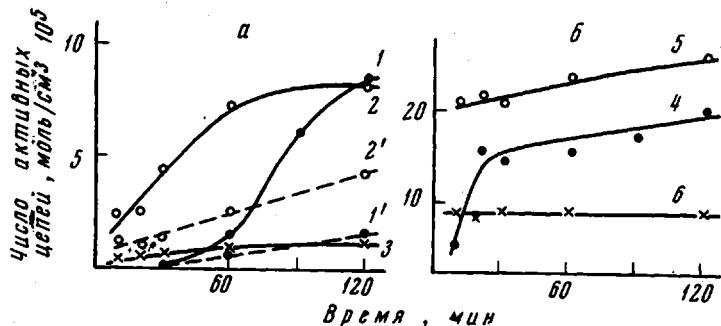


Рис. 1. Кинетика структурирования цис-полибутадиена при 163° без активатора (а) и в присутствии 1 вес. ч.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б)

1, 1' — фенофор Б: 10 и 5 соответственно; 2, 2' — фенофор БС-2: 10 и 5 соответственно; 3 — дисульфид *n*-трет. бутилфенола — 8,5; 4 — фенофор Б — 5; 5 — фенофор БС — 5; 6 — дисульфид *n*-трет. бутилфенола — 8,5 и  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Дозировка указана на 100 вес. ч. каучука)

и фенофор БС-2 составила при 130° в о-ксилоле за 2 часа, соответственно, 24 и 15%.

Для вулканизационных структур, возникающих при сшивании каучука олигомером фенофором БС-2 и ДСФ, также установлена способность к обмену с радиоактивной серой (табл. 2). В присутствии  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сшивание сопровождается падением обменоспособности вулканизатов. При этом, вероятно, в результате распада —S—S—связи на ионы, протекающего в кислой среде [7], происходит более эффективное сшивание каучука.

Поскольку вулканизаты с ДСФ способны к изотопному обмену, можно предположить, что в этом случае присоединение протекает в результате

Таблица 2

## Результаты изотопного обмена в вулканизатах

Вулканизующая система, вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука)	Условия вулканизации, град/мин	Концентрация по- перечных связей, моль/см <sup>3</sup> . ·10 <sup>6</sup>	Сера свя- занная, %	Сера об- меноспо- собная, %	Обмен от равновес- нного, %
Сера — 1,6; N-циклогексилбенз- тиазолсульфениамид — 1	143/60	3,4	1,06	0,200	18,4
ДСФ — 8,5	163/120	0,22	0,56	0,055	9,78
Фенофор BC-2 — 10	163/120	2,3	0,58	0,040	6,90
ДСФ — 8,5					
SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O — 1	143/60	3,7	0,96	0,046	4,85
Фенофор BC-2 — 10	143/60	8,0	0,95	0,012	1,33
SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O — 1					

несимметричного распада дисульфидной связи или с участием фенольной гидроксильной группы.

Термическая устойчивость поперечных связей, возникающих при спивании каучука исследуемыми олигомерами, иллюстрируется данными релаксации напряжения в вакууме (рис. 2, а).

Участок релаксации до 120 мин. (кривая 2) вулканизата с фенофором Б без активатора может быть интерпретирован как результат распада диметиленэфирных связей, входящих в структуру вулканизационной сетки. Образование таких связей при использовании АФ олигомеров впервые показано с помощью ИК-спектров в работе [6] и подтверждено другими авторами [8]. Падение напряжения в вулканизате, содержащем фенофор

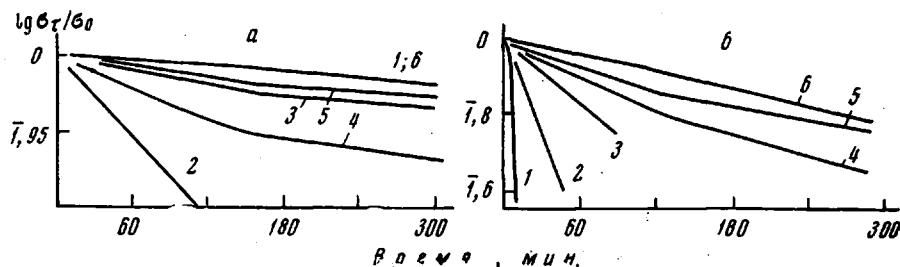


Рис. 2. Термическая (а) и термоокислительная (б) релаксация напряжения в вулканизатах цис-полибутадиена при 130°:

Вулканизаты выбраны с близкой степенью поперечного спивания.

1 — Перекись дикумила — 0,4; 2 — сера — 1,4, сантокор — 0,6, ZnO — 3; 3 — фенофор Б — 11; 4 — фенофор BC-2 — 11; 5 — фенофор Б — 5-1; 6 — фенофор BC-2-3, SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O — 1 (вес. ч. на 100 вес. ч. каучука).

BC-2, на участке до 120 мин. (кривая 3) является, очевидно, результатом двух процессов: разрушения диметиленэфирных и серусодержащих связей.

Введение SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O приводит в случае фенофора Б к образованию термостойких структур; релаксация напряжения в вулканизате протекает аналогично перекисному, что соответствует имеющимся в литературе данным [9]. При использовании олигомера фенофора BC-2 с активатором вулканизационные структуры сохраняют способность к термическому распаду, который в данном случае может быть отнесен только к разрушению серусодержащих связей.

Таким образом, при структурировании каучука АФС олигомерами наряду с термостойкими образуются лабильные поперечные связи. Образование такого набора поперечных структур, согласно существующим

представлениям [10], приводит к повышению прочностных и усталостных свойств резин.

При термоокислительном воздействии (рис. 2, б) для всех образцов, вулканизованных АФ и АФС олигомерами, релаксация напряжения протекает с меньшей скоростью, чем для серных и перекисных вулканизаторов. Последние в этих условиях подвергаются автокатализическому окислению. Термоокислительная устойчивость вулканизаторов, полученных с указанными олигомерами, связана с ингибирующим действием на деструктивные процессы в каучуках *n*-замещенных фенолов и их сульфидов, входящих в структуру поперечной связи вулканизата. С указанным фактом, очевидно, связано высокое сопротивление термоокислительному старению резин, вулканизованных АФ и АФС олигомерами.

### Выводы

1. Установлено, что при вулканизации *цис*-полибутадиена алкилфенолдисульфидформальдегидными олигомерами возникают поперечные связи, различающиеся по химическому строению и энергии. При этом, наряду с термостойкими образуются термолабильные сульфидные связи.

2. Замещенные фенолы и их сульфиды, входящие в структуру вулканизата, ингибируют термоокислительную деструкцию каучука.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
24 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, У. К. Садыхова, Авт. свид. 166484; Бюлл. изобретений, 1964, № 22.
2. А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, И. Л. Айзинсон, И. И. Жукова, Каучук и резина, 1968, № 10, 14.
3. И. Л. Айзинсон, А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, И. И. Жукова, Всесоюзное научно-техническое совещание по модификации полимеров, Тезисы докладов, Москва, 1968, стр. 185.
4. И. Л. Айзинсон, А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, И. И. Жукова, В. М. Мещанин, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, программа, Изд-во АН СССР, 1969, стр. 146.
5. R. J. Flory, J. Rehnig, J. Chem. Phys., 11, 52, 1943.
6. Л. В. Гинзбург, Диссертация, 1964.
7. J. Schafsm, Chem. Weekbl., 54, 61, 1958.
8. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эштейн, М. А. Поляк, Каучук и резина, 1968, № 4, 8.
9. J. R. Dunning, J. Scanlan, The Chemistry and Physics of rubber-like substances, by L. Bateman, London, 1963; Химия и технология полимеров, 1964, № 11, 77.
10. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. И. Гольберг, К. Г. Кувыашев, Коллоидн. ж., 24, 141, 1962.

УДК 541.64:620.183

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ С ДЛИННЫМИ БОКОВЫМИ ОТВЕТВЛЕНИЯМИ

Ю. А. Зубов, Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев

Проведенные нами ранее структурные исследования ряда полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов и сложных поливиниловых эфиров с длинными боковыми ответвлениями, содержащими 10—16 атомов углерода в боковой *n*-алифатической цепи, выявили возможность их кристаллизации за счет упаковки боковых ответвлений в гексагональной ячейке