ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVI 1974 № 11

УДК 541.64 : 542.954

О СИНТЕЗЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Д. Б. Богуславский, Г. М. Левит, К. В. Богуславская, Х. Н. Бородушкина, С. А. Уварова

Полиарилаты и полиуретаны синтезированы в среде диеновых эластомеров. По данным электронной микроскопии, полиуретаны, образующиеся в среде эластомера, имеют глобулярную структуру. В зависимости от природы применяемых для синтеза реагентов могут быть получены полимеры с различной вязкостью и температурой размягчения. Эффективность модификации карбоцепных эластомеров полиарилатами и полиуретанами проявляется в существенном повышении напряжения при заданном удлинении, сопротивления разрыву, твердости, энергии прокола вулканизатов при сохранении высокой прочности, а также усталостной выносливости вулканизатов при многократном изгибе. Композиции на основе каучуков и жесткоцепных полиарилатов характеризуются повышенной теплостойкостью и термоокислительной устойчивостью.

Полиарилаты и полиуретаны в последние годы привлекают внимание исследователей как модифицирующие добавки к резинам с целью создания изделий, сочетающих специфические особенности эластомеров и пластиков.

Широкому применению композиций этого типа препятствуют высокие температуры размягчения, а также несовместимость гетероцепных и диеновых полимеров ввиду существенных различий в химической природе молекулярных цепей.

Ранее [1, 2] была установлена возможность получения совмещенных систем эластомеров с полиамидами, синтезированными из мономеров непосредственно в высоковязкой среде каучука, отличающихся повышенной твердостью, тепло- и износостойкостью, а также высокой усталостной выносливостью при многократных деформациях.

В настоящей работе рассмотрены особенности изготовления композиций каучуков с полиарилатами и полиуретанами.

Экспериментальная часть

Полиарилаты получали поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами

$$n\mathrm{ClOC-R-COCl}+n\mathrm{HO-Ar-OH}\rightarrow(-\mathrm{OArOOC-R-CO})_n+2n\mathrm{HCl}$$

при механической обработке бутадиен-стирольного каучука (СКМС-30АРК) с реагентами на смесительном оборудовании при повышенной (175°) и относительно низкой (50°) температурах в присутствии триэтиламина в качестве катализатора в течение 10–15 мин. Концентрация мономеров составляла 0,020 *моль*/100 *г* каучука, мольное соотношение 1 : 1. Катализатор вводили из расчета 2 моля на 1 моль хлорангидрида дикарбоновой кислоты [3]. В качестве реагирующих компонентов для синтеза полиуретанов использовали димер 2,4-толуилендиизоцианата в комбинации с глицерином, сложным полиэфиром адипиновой кислоты и этиленгликоля с концевыми гидроксильными группами или молекулярным комплексом резорцина с гексаметилентетрамином (резотропином). Полиэтиленгликольадипинат имел т. пл. 50°, M=1870, кислотное число 0,3, содержание воды 0,1%.

Сшивку линейного полиуретана на основе олигомерного полиэфира и диизоцианата осуществляли с помощью глицерина и молекулярного комплекса резорцина с гексаметилентетрамином.

Поскольку температура диссоциации димеризованного 2,4-толуилендиизоцианата лежит в области 150–160°, обработку бутадиен-стирольного эластомера с реагентами проводили при 165° в смесителе при скорости вращения роторов 60 *об/мин* в течение 10 мин. Сшивающий агент вводили в конце цикла смешения. Исследования проводили при следующих концентрациях и мольных соотношениях компонентов: глицерин (или резотропин) : димер=1 : 1, концентрация 0,030 *моль*/100 *г* каучука; олигомерный полиэфир : димер=1 : 1, концентрация 0,005 *моль*/100 *г* каучука; олигомерный полиэфир : димер : сшивающий агент=1 : 2 : 1, концентрация 0,005 молей полиэфира на 100 *г* каучука.

Для извлечения полиарилатов проводили экстракцию эластомера, обработанного мономерами, бензолом при комнатной температуре до растворения каучуковой фазы. Выпавший в осадок полиарилат отделяли, промывали от непрореагировавших мономеров, солянокислого триэтиламина ацетоном, затем попеременно спиртом и дистиллированной водой, сушили в вакууме при 50°.

Полиуретаны экстрагировали из композиции 60%-ной серной кислотой в течение 3 суток при периодическом перемешивании. Из фильтрата полимер осаждали водой, промывали до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Вязкость гетероцепных полимеров определяли в вискозиметре Оствальда при 30° в смеси тетрахлорэтана с фенолом (40 : 60) в случае полиарилатов и 60%-ной серной кислоте в случае полиуретанов.

ИК-спектры снимали на спектрометре Crubb Parsons с призмой из NaCl. Образцы в виде тонких пленок готовили выпариванием растворов композиций в бензоле.

Электронно-микроскопические исследования проводили на образцах тонких пленок, приготовленных из 0,01%-ного раствора в бензоле, и с поверхности сколов методом одноступенчатых угольных реплик, оттененных предварительно палладием. С поверхности разрушения реплики отделяли при помощи желатины, которую затем отмывали водой. Объекты исследовали в электронном микроскопе ЕМ-100 Philips. Рентгенограммы получали на установке УРС-60 в CuK_α-излучении с Ni-фильтром.

Для определения механических свойств в композицию каучука с гетероцепными полимерами вводили (вес. ч.): стеариновой кислоты – 2, окиси цинка – 3, сажи ПМ-75 – 50, серы – 1,7 и ускорителя вулканизации – 0,8–1,2. Смеси вулканизовали в паровом прессе при 143° в течение 50 мин.

Обсуждение результатов

Образование характерных для полиарилатов и полиуретанов группировок при введении в эластомер соответствующих соединений установлено ИК-спектроскопией. В спектре композиции на основе эластомера, фенолфталеина, хлорангидрида терефталевой кислоты и катализатора (рис. 1) уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп ОН бисфенола (3200 $см^{-1}$) и связи С – Cl хлорангидрида (665 $см^{-1}$), появляется полоса 1735 $см^{-1}$ (С=О) и возрастает интенсивность полос в области 1275 и 1100 $см^{-1}$ (С–О).

Совокупность этих данных свидетельствует о взаимодействии фенолфталеина с хлорангидридом терефталевой кислоты с образованием полиарилата.

Аналогичные изменения обнаружены в спектре композиции на основе каучука с гидрохиноном и хлорангидридом терефталевой или янтарной кислот, обработанной при 175° в отсутствие катализатора.

В спектре эластомера с полиолом и димером 2,4-толуилендиизоцианата (рис. 2) после прогревания при 165° наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения групп ОН полиолов (3450 или 1170 $см^{-1}$ для групп ОН резотропина) и групп N=C=O димера (2270 $см^{-1}$), а также появление полос валентных и деформационных колебаний связи N—H (3360 и 1550 или 3210 и 1530 $см^{-1}$ для системы с резотропином) и полос поглощения сложноэфирной связи в области 1220–1240 (С–О) и 1720 (С=О) $см^{-1}$, указывающих на образование уретановой группировки. В присутствии одного димера интенсивность полосы группы NCO после прогревания пленки значительно возрастает вследствие диссоциации димера с высвобождением дополнительных изоцианатных групп в результате распада уретдионовых циклов.

Образующиеся в среде эластомера полиарилаты и полиуретаны имеют глобулярную структуру (рис. 3). Размер глобул колеблется в пределах 0,04—0,3 *мкм* для полиарилатов и 0,1—0,33 *мкм* для полиуретанов. В структуре полиуретанов наблюдаются и более крупные образования размером до 0,65 *мкм* (см. вклейку к стр. 2513).

Следует отметить, что полиарилаты, полученные в условиях эксперимента, являются кристаллическими продуктами, о чем свидетельствуют рентгенограммы (рис. 4), причем степень кристалличности полиарилата на основе гидрохинона выше в сравнении с полиарилатом, синтезированным из фенолфталеина.

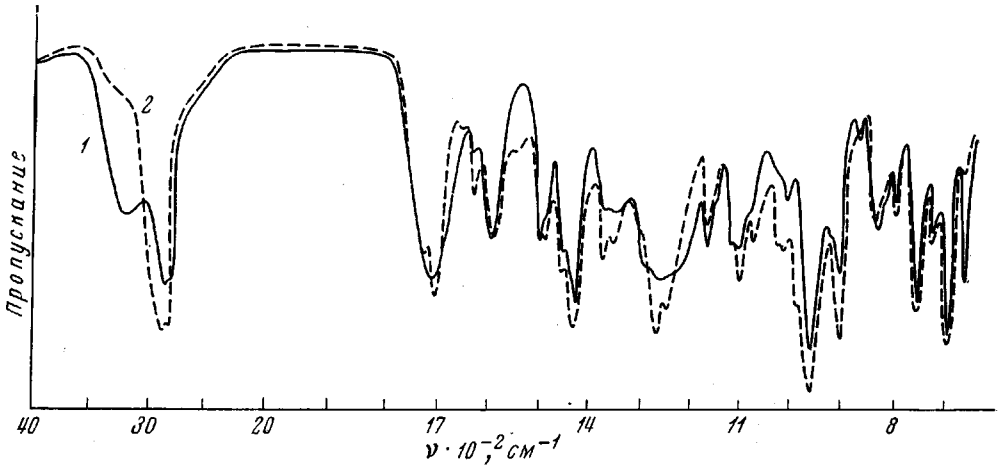

Рис. 1. ИК-спектры композиции на основе бутадиен-стирольного эластомера, хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина: *1* – без катализатора, *2* – в присутствии катализатора

Результаты анализа полиарилатов и полиуретанов, извлеченных из композиции с эластомером (табл. 1), подтверждают известные представления о влиянии структурных группировок в молекулярной цепи на свойства полимеров.

Высокая температура размягчения полиарилата из хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина сочетаются с хорошей растворимостью за счет наличия у последнего больших боковых групп, уменьшающих плотность упаковки полимерных цепей.

Таблица 1

Характеристика гетероцепных полимеров, синтезированных в среде каучука

Полимер на основе	Условия синтеза полимера	η_{ln}, *дл/г*	Т. размягч., °С	Выход, %
Хлорангидрид янтарной кислоты + гидрохинон	175°	0,26	220	80
Хлорангидрид терефталевой кислоты + гидрохинон	175°	Нерастворим	350	46
Хлорангидрид терефталевой кислоты + фенолфталеин	50°, катализатор	0,46	262	54
Этиленгликоль + димер	165°	0,11	97	87
Глицерин + димер	165°	0,12	110	90
Полиэфир + димер	165°	0,22	100	77
То же	165°, сшивающий агент — глицерин	0,28	130	69
»	165°, сшивающий агент — резотропин	Нерастворим	210	78
Резотропин + димер	165°	Нерастворим	310	83

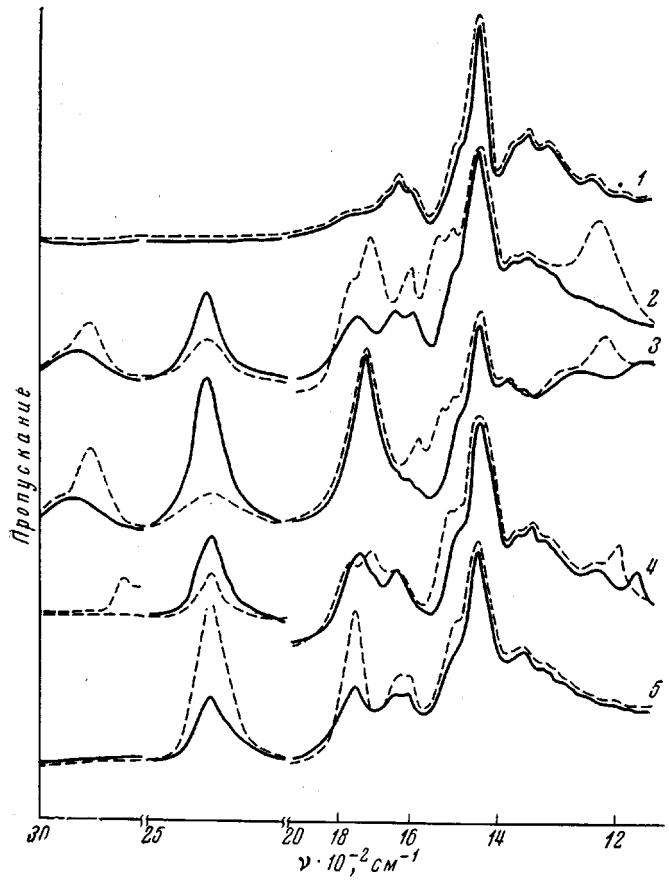

Рис. 2. ИК-спектры композиций на основе бутадиен-стирольного эластомера с соединениями, реагирующими с образованием полиуретанов:

1 — каучук, *2* — каучук + глицерин + димер 2,4-толуилендиизоцианата, *3* — каучук + полиэтиленгликольадипинат + димер 2,4-толуилендиизоцианата, *4* — каучук + резотропин + димер 2,4-толуилендиизоцианата, *5* — каучук + димер 2,4-толуилендиизоцианата. Сплошная линия — до прогревания, пунктир — после прогревания при 165° в течение 30 мин.

Полиуретаны на основе алифатических полиолов — низкомолекулярного гликоля или олигомерного полиэфира — характеризуются температурами размягчения порядка 100—130°. Применение для синтеза полиуретанов гидроксилсодержащего соединения с ароматическими звеньями позволяет повысить температуру размягчения полимера до 310°.

Эффективность модификации карбоцепных эластомеров полиарилатами и полиуретанами проявляется в существенном повышении напряжения при заданном удлинении, твердости, энергии прокола вулканизатов при сохранении высокой прочности, а также в увеличении усталостной выносливости при многократном изгибе (табл. 2). Последнее, по-видимому, обусловлено релаксационными процессами на границе эластомера и пластика, связанными с различными значениями модуля полимеров [4].

Вулканизаты, модифицированные жесткоцепными полиарилатами, характеризуются повышенной теплостойкостью и термоокислительной устойчивостью (рис. 5). При этом наибольшие преимущества по сопротивлению действию повышенных температур имеют системы с полиарилатом на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона благодаря его исключительной термостойкости.

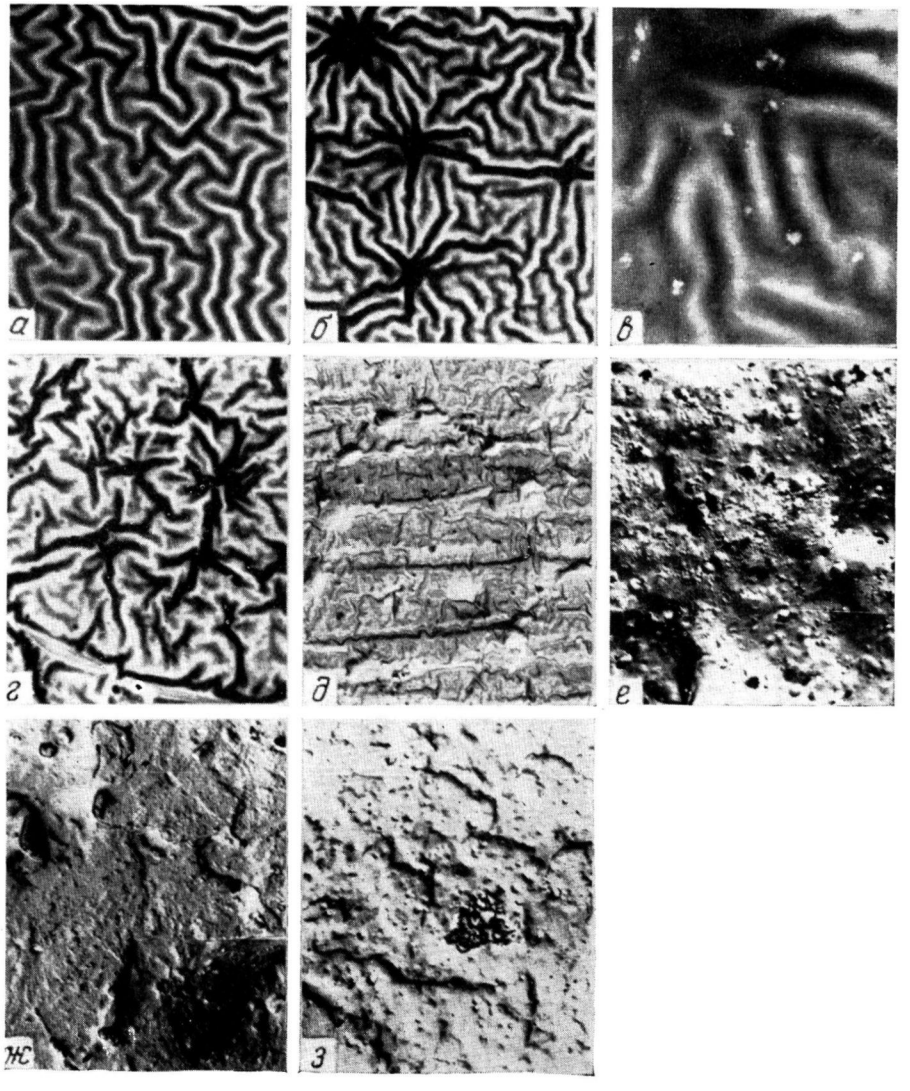

Рис. 3. Микрофотографии пленок (*а*—*г*) и реплик с поверхности скола (*д*—*з*) бутадиен-стирольного каучука, обработанного в присутствии соединений, реагирующих с образованием гетероцепных полимеров:

а — каучук (× 2200), *б* — каучук + хлорангидрид терефталевой кислоты + гидрохинон (× 2200), *в* — то же (× 6000), *г* — каучук + + хлорангидрид терефталевой кислоты + фенолфталеин + триэтиламин (× 2200), *д* — ненаполненный вулканизат без модифицирующих добавок, *е* — то же в присутствии этиленгликоля и димера 2,4-толуилендиизоцианата, *ж* — то же в присутствии резотропина и димера; *з* — то же в присутствии полиэтиленгликольадипината, димера и глицерина

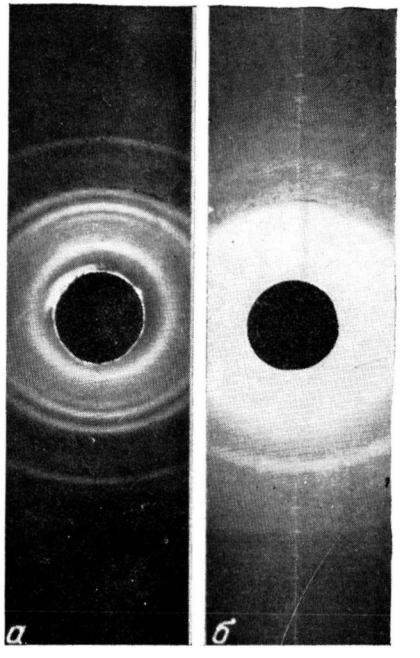

Рис. 4. Рентгенограммы полиарилатов, синтезированных в среде каучука из хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона (*а*), хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в присутствии триэтиламина (*б*)

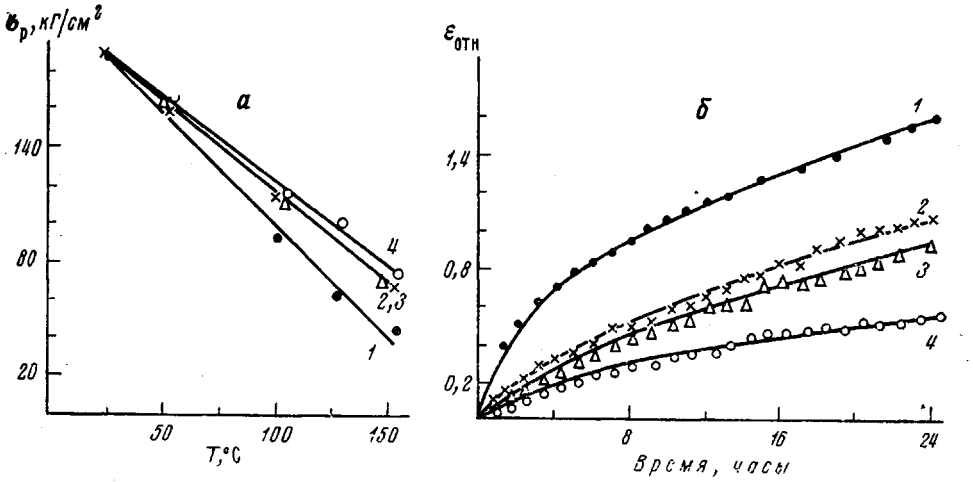

Рис. 5. Влияние полиарилатов на температурную зависимость сопротивления разрыву $\sigma_р$ (*а*) и величину относительной деформации ползучести $\varepsilon_{отн}$ при 130° (*б*) вулканизатов бутадиен-стирольного каучука:

1 — без добавок, *2* — в присутствии хлорангидрида янтарной кислоты и гидрохинона, *3* — в присутствии хлорангидрида терефталевой кислоты, фенолфталеина и триэтиламина, *4* — в присутствии хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона

Таким образом, осуществление синтеза полиарилатов и полиуретанов непосредственно в среде карбоцепных эластомеров позволяет направленно изменять технические свойства материалов с учетом специфических особенностей различных типов полимеров.

Таблица 2

Механические свойства наполненных композиций бутадиен-стирольного каучука с гетероцепными полимерами

Система реагентов для синтеза гетероцепных полимеров	Напряжение при 300%-ном удлинении, *кГ/см²*	Сопротивление разрыву, *кГ/см²*	Твердость по Шору	Условное напряжение при проколе, *кГ/см²*	Усталостная выносливость при многократном изгибе *, *тыс. циклов*
—	96	201	68	808	85
Хлорангидрид терефталевой кислоты, фенолфталеин, триэтиламин	156	210	83	905	310
Глицерин, димер 2,4-толуилендиизоцианата	184	228	76	—	156
Полиэтиленгликольадипинат, димер, глицерин	149	217	72	—	186
Резотропин, димер	216	222	78	—	167

* Усталостная выносливость определена при равноценной степени структурирования контрольного и модифицированных вулканизатов.

Днепропетровский филиал Научно-исследовательского института шинной промышленности
Днепропетровский шинный завод

Поступила в редакцию
18 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. Б. Богуславский, К. В. Богуславская, Х. Н. Бородушкина, Л. М. Волченок, Т. Р. Гендлер, Г. М. Левит, В. А. Сапронов,* Авт. свид. 241659, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 14.
2. *Г. М. Левит, Д. Б. Богуславский, Х. Н. Бородушкина, К. В. Богуславская,* Высокомолек. соед., *А13,* 1881, 1971.
3. *С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *Б9,* 522, 1967.
4. *В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин,* Коллоидн. ж., *30,* 707, 1968.