

УДК 541.64:547.466

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ
ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЛКИЛИРОВАННЫМ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМ ОЛИГОМЕРОМ И
 ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Ат. Й. Василев, Е. Хр. Джагарова, Р. Г. Добреева

Исследованы структурные изменения в эластомерных композициях на основе бутадиен-стирольного и полизопренового каучуков при их модифицировании с ϵ -капролактамом и алкилированным фенолформальдегидным олигомером. Предполагается, что взаимодействие между эластомером и олигомером в присутствии ϵ -капролактама протекает по радикальному механизму. Методом ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения показано существование хромановых структур поликапролактамида, процессов *цис-транс*-изомеризации и циклизации. Наличие всех этих продуктов в исследуемых системах указывает на то, что в матрице эластомера протекает комплекс гетерогенных процессов, в результате которого получается амидная вулканизационная система с хорошими физико-механическими свойствами.

Ранее был выяснен эффект взаимодействия ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) с эластомерами НК, СКС-30, СКН-26 [1–3] с участием серы в вулканизационной системе. Были выяснены также возможности получения бессерниных вулканизационных систем при взаимодействии эластомеров СКС-30 и СКИ-3 с полифункциональными алкилированными фенолформальдегидными олигомерами в присутствии радикалообразующих активаторов [4–6]. В обоих случаях системы являются гетерогенными с зональным расположением компонентов, входящих в их состав.

Продолжением указанных исследований является изучение структурных изменений, механизма взаимодействия и свойств вулканизационных систем, полученных из эластомера, ϵ -КЛ и полифункционального олигомера. Были исследованы изменения, происходящие в эластомере при одновременном влиянии двух модифицирующих агентов — ϵ -КЛ и алкилированного фенолформальдегидного олигомера.

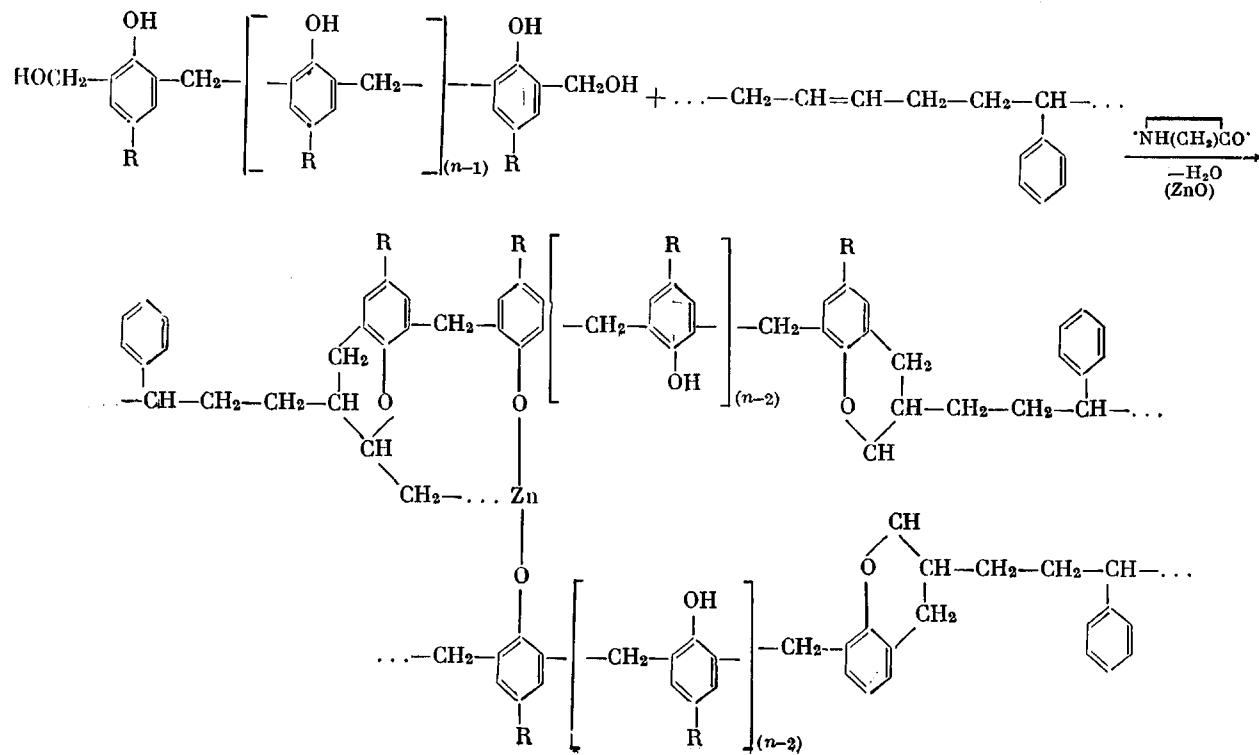
В качестве объектов исследования использованы бутадиен-стирольный эластомер типа СКС-30-Булекс и 1,4-цис-полизопрен СКИ-3.

n-Трет.бутилфенолформальдегидный олигомер имел ММ 730–760; т. пл. 74–76° и содержал метилольных групп 8,0–8,5%; ϵ -КЛ болгарского производства использовали с т. пл. 69–70°.

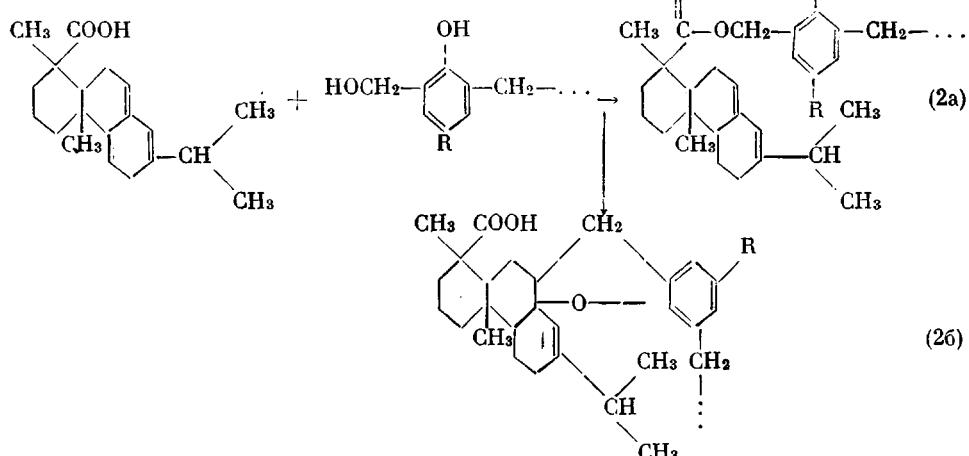
Количества *n*-трет.бутилфенолформальдегидного олигомера и ϵ -КЛ в композициях были оптимальными. Вулканизацию исследованных составов проводили при 160°. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 для пленок. ЯМР-спектры снимали для растворов в CCl_4 при комнатной температуре (внутренний эталон — гексаметилдисилоксан) на спектрометре высокого разрешения «Тесла BS487C», работающем на основной частоте 80 MHz .

Взаимодействие между бутадиен-стирольным эластомером и олигомером в присутствии КЛ, видимо, протекает по радикальному механизму. По всей вероятности, макрорадикалы взаимодействуют с наиболее реакционноспособной частью олигомерной молекулы, содержащей в *ортого*-положении метилольную и фенольную OH-группы. В результате этих взаимодействий получаются полибутадиеновые звенья, включенные в кольца хроманового типа (схема 1).

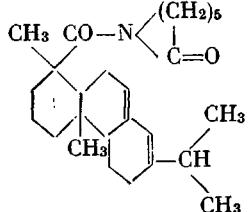
Предполагается также, что в процессе принимает участие и абietиновая кислота, которая входит в состав эмульгатора, используемого при со-



полимеризации бутадиена и стирола. В этом случае возможно протекание двух процессов — взаимодействие между двойными связями абиетиновой кислоты и метилольными OH-группами олигомера с образованием хромановых производных, с одной стороны, и получение сложных эфиров абиетиновой кислоты и олигомера — с другой (схема 2)



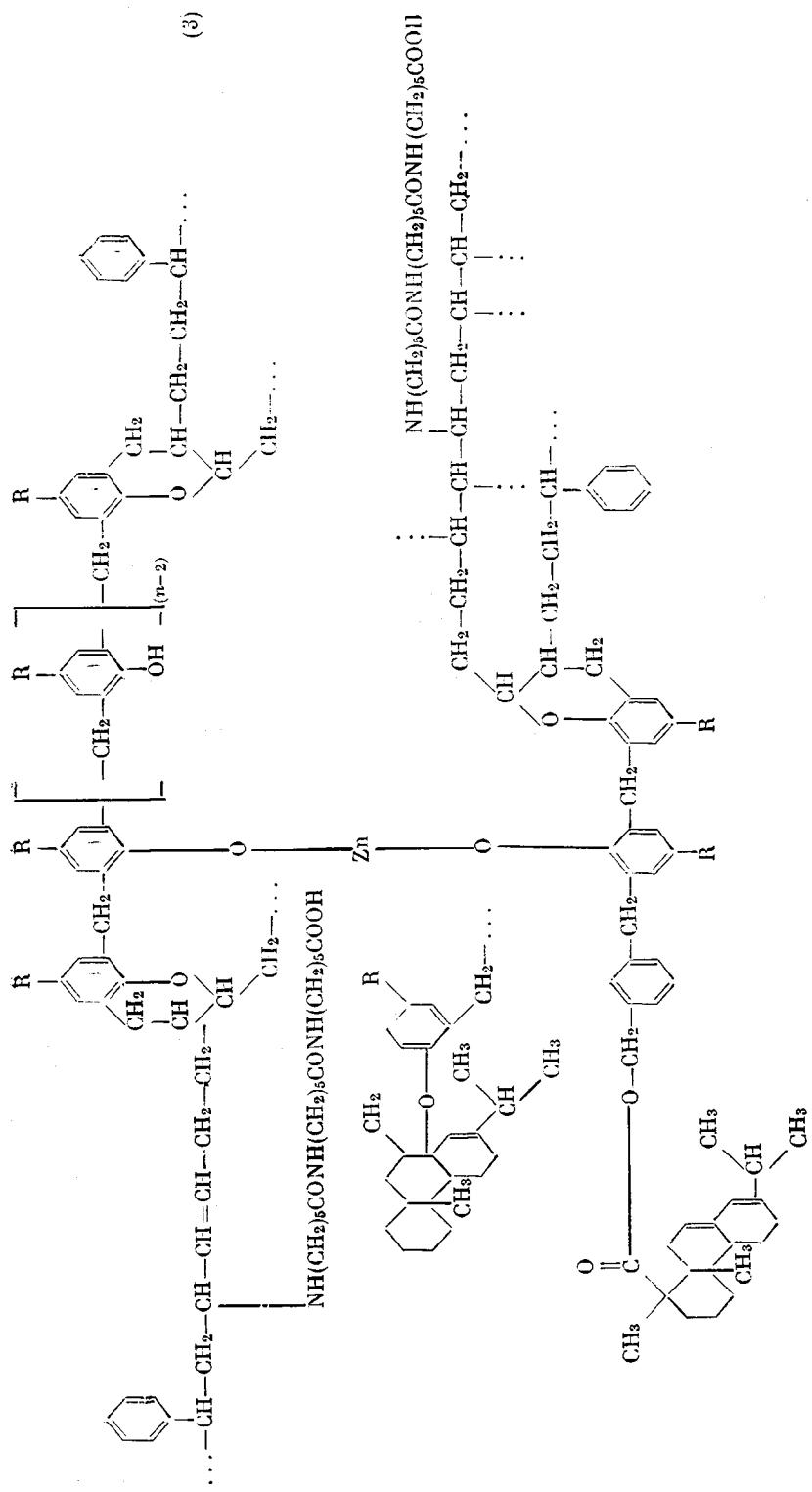
В ходе этих взаимодействий выделяется небольшое количество воды. Известно, что вода является агентом гидролитической полимеризации КЛ и в результате этого процесса получается поликапролактам [7–10]. В промышленных условиях полимеризацию проводят в присутствии 0,5–4% воды и при высоких температурах (240–270°) [9, 10]. Взаимодействие эластомера с олигомером в присутствии КЛ осуществляется при более низких температурах, при которых полимеризация КЛ согласно литературным данным является возможной. Можно допустить, что при взаимодействии КЛ с абиетиновой кислотой образуются N-ацильные производные



Известно [8–10], что N-ацильные производные КЛ являются сокатализаторами полимеризации КЛ. Полимеризация происходит без индукционного периода в температурном интервале 140–200° и при нормальном давлении. Создаются условия для получения гомополимера КЛ с небольшой молекулярной массой. Полученные олигомеры КЛ включаются в сетку спицового эластомера в привитом или в свободном состоянии и, вероятно, оказывают влияние на свойства эластомера в качестве армирующего компонента. Предполагаемая структура этой многокомпонентной системы представлена ниже (схема 3).

Механизм взаимодействия и характер структурных изменений эластомера подтверждают результаты, полученные при помощи ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения.

В ИК-спектрах вулканизата (рис. 1) появляется полоса поглощения в области 1220–1225 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связей С—О—С в арилалифатных эфирах [11]. Эта полоса поглощения подтверждает образование хромановых производных при взаимодействии эластомера с олигомером. Наличие сложных эфиров свободных кислот (содержащихся в эластомере) и олигомера можно показать изменением соотношения интенсивности полос поглощения в области 1750–1700 cm^{-1} .



Как видно из рис. 1, в спектре композиции до вулканизации можно наблюдать более интенсивную полосу при 1710 см^{-1} (C=O в карбоновых кислотах) и очень слабую полосу при 1735 см^{-1} (C=O в сложных эфирах). В ИК-спектре вулканизата соотношение интенсивностей этих двух полос меняется — более интенсивной становится полоса поглощения при 1735 см^{-1} , а максимум 1710 см^{-1} уменьшает свою интенсивность. Кроме того в спектре вулканизата появляется (хотя и очень слабая) полоса поглощения при 1190 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи C—O в сложных эфирах. Очень интересной является также область спектра $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$. Еще в спектре многокомпонентной системы до вулканизации можно наблюдать слабую полосу 1552 см^{-1} . Эта полоса не проявляется ни в спектре эластомера, ни в спектре других двух компонентов. Ее можно отнести к N-замещенным амидам. Слабая интенсивность данной полосы обусловлена небольшой концентрацией содержащих эту связь веществ. Появление полосы 1552 см^{-1} обусловлено N-ацильными производными КЛ.

Через модельные смеси доказано, что $\sim 25\%$ исходного КЛ в смеси образуют N-ацильные производные с кислотами канифоли.

В ИК-спектре вулканизата (рис. 1) полоса 1552 см^{-1} становится резкой, ясно выраженной, почти средней интенсивности. Эта полоса поглощения, относимая также к колебаниям амид II отсутствует в спектрах лактамов [11]. Ее появление в вулканизатах предполагает образование гомополимерных цепей КЛ. Пока неясно, являются ли поликапропиамидные цепи в вулканизате свободными или они привиты к эластомерным макромолекулам, так как связь $-\text{CH}_2-\text{N}$ существует в самом КЛ. Ранее были получены спектральные результаты [12], показывающие прививку КЛ в

пара-положение бензольных колец бутадиен-стирольного каучука. Можно допустить, что гомополимер КЛ находится в связанном состоянии; экстракционным методом было установлено, что 50,8% КЛ находится в связанном состоянии.

Взаимодействие синтетического 1,4-циклоизопропе-

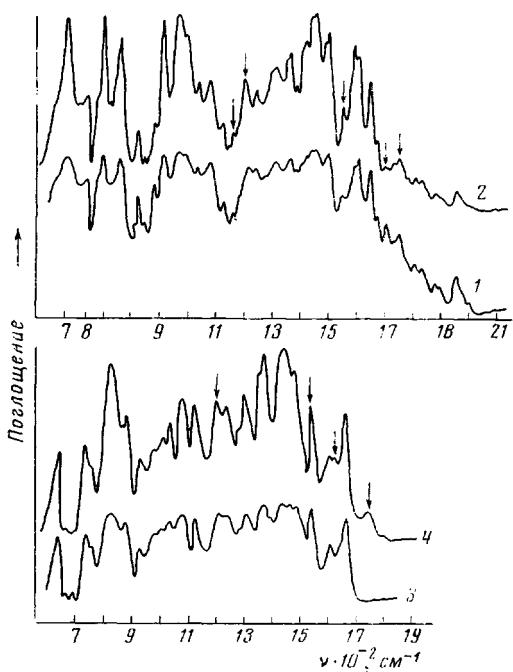


Рис. 1

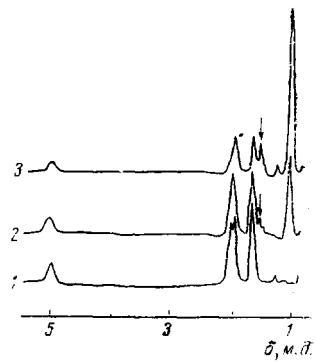


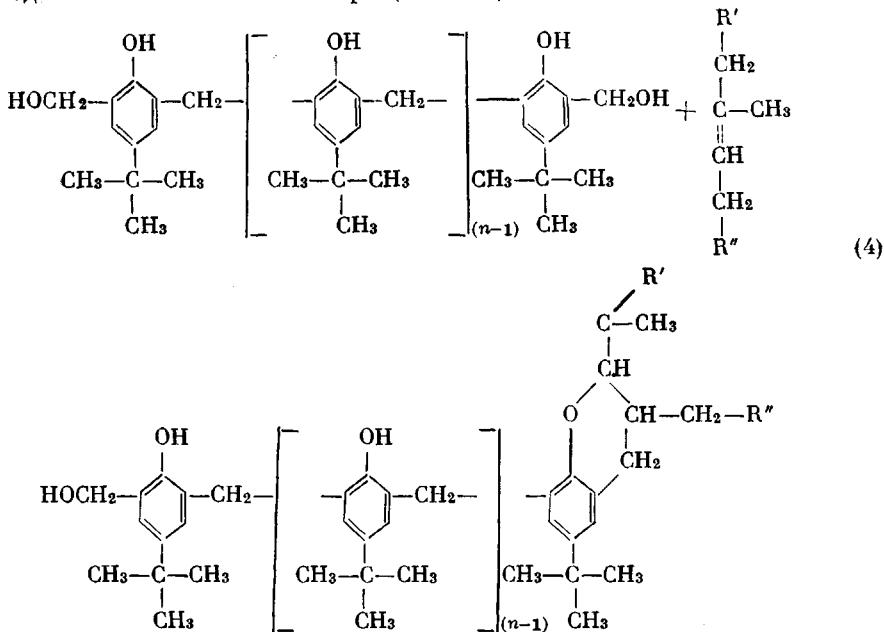
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:
1, 2 — вулканизационной системы из бутадиен-стирольного каучука, *n*-трет.бутилфенолформальдегидного олигомера и ε-КЛ до (1) и после вулканизации (2); 3, 4 — вулканизационной системы из СКИ-3, *n*-трет.бутилфенолформальдегидного олигомера и ε-КЛ до (3) и после вулканизации (4).

Рис. 2. ЯМР-спектры системы из СКИ-3 и *n*-трет.бутилфенолформальдегидного олигомера после термообработки при 140° в течение 20 (1), 40 (2) и 60 мин. (3)

нового каучука с олигомером в присутствии КЛ, вероятно, также протекает по радикальному механизму.

В ИК-спектрах этой системы не появляется столь значительного числа новых полос поглощения как для бутадиен-стирольного эластомера, поэтому нельзя составить ясного представления о протекающих процессах и об их механизме. В ИК-спектре вулканизата (рис. 1) надо отметить полосу 1220–1225 cm^{-1} , которая является следствием образования хромановых производных из СКИ-3 и олигомера (схема 4).



Интенсивность полосы 1550 cm^{-1} является значительной. Интересно также то, что эта полоса проявляется и в спектре смеси до вулканизации, а в спектре вулканизата ее интенсивность значительно большая. Наличие данной полосы (амид II) показывает, что еще до вулканизации в смеси в результате протекания механохимических процессов образуются известные количества гомополимера КЛ, а в процессе вулканизации этот процесс протекает более полно. Кроме того в спектре вулканизата (рис. 1) появляется новая полоса поглощения в области 1755 cm^{-1} (валентные колебания связи C=O). В данном случае карбонильные группы образуются в результате окисления эластомера в процессе вулканизации.

С целью получения дополнительной информации о протекающих в этой системе процессах исследованы изменения в двухкомпонентной системе, состоящей из эластомера СКИ-3 и отдельно каждого из компонентов.

В дальнейшем системы усложняли введением остальных компонентов. Таким образом получили следующие системы: эластомер – олигомер, эластомер – ε -КЛ, эластомер – олигомер – ZnO, эластомер – олигомер – ZnO – ε -КЛ. Двух- и многокомпонентные системы подвергали термической обработке при 80, 100, 120, 130, 140 и 160° в атмосфере воздуха с продолжительностью 20, 40, 60, 120 и 180 мин. соответственно.

В двухкомпонентной системе эластомер – олигомер после обработки при 140° как и при более высоких температурах, наблюдается образование *транс*-изомера, который в ЯМР-спектре дает сигнал с химическим сдвигом $\delta=1,54$ м.д. Это указывает на то, что в присутствии олигомера при отмеченных выше условиях происходит *цис-транс*-изомеризация эластомера (рис. 2). Интенсивность сигнала протонов при $\delta=1,17$ м.д. нарастает с повышением времени термообработки, что и является свидетельством воз-

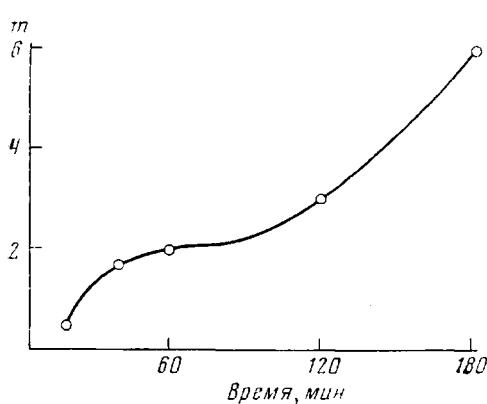


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа циклизованных CH_2 -групп в эластомере m от времени термообработки при 120° для многокомпонентной системы из СКИ-3, олигомера, КЛ и окиси цинка. m – число циклизованных CH_2 -групп, приходящихся на каждые 4 линейные CH_2 -группы

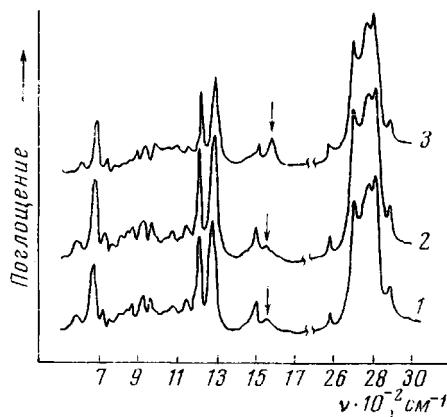


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры многокомпонентной системы из СКИ-3, олигомера, КЛ и окиси цинка после термообработки при 140° в течение 40 (1), 60 (2) и 120 мин. (3)

стающей доли процесса циклизации. Уменьшение сигнала при $\delta=5,00$ м.д. показывает на убывание числа двойных связей в процессе термообработки.

Число *транс*-групп CH_2 в растворимой части системы через 40 мин. составляет 10% и через 60 мин. – 33%.

В многокомпонентной системе эластомер – олигомер – ZnO – $\epsilon\text{-КЛ}$ с большей скоростью протекает циклизация той части эластомера, в которой не произошло еще полного сшивания. При этом закономерно возрастает количество циклизованных CH_2 -групп по отношению к линейным при увеличении продолжительности термообработки (рис. 3). Количество циклизованных CH_2 -групп возрастает и с повышением температуры. В ИК-спектрах этой системы (рис. 4) хорошо видна полоса поглощения в области $1230–1225 \text{ см}^{-1}$, характеризующая образование хромановых производных. При 1550 см^{-1} появляется слабая полоса амид II, отсутствующая в спектрах лактамов. Это свидетельствует о разрыве капролактамного кольца и образовании гомополимера.

Зависимость количества растворимой части эластомера в многокомпонентной системе от температуры показывает, что в присутствии окиси цинка и КЛ происходит активирование процесса по сравнению с двухкомпонентной системой, состоящей из эластомера и олигомера (рис. 5).

Поэтому можно отметить, что в исследуемых вулканизационных системах на основе СКИ-3 кроме хромановых производных образуются еще 1,4-*транс*-полиизопрен, циклизованный полиизопрен, окисленный эластомер, гомополимер КЛ. Наличие всех этих продуктов в исследуемых системах указывает на то, что в матрице эластомера протекает комплекс гетерогенных процессов, в результате которого получается амидная вулканизационная система.

Ниже приведены физико-механические свойства вулканизатов, полученных в результате взаимодействия бутадиен-стирольного эластомера и 1,4-*цик*-полиизопрена с модифицирующей системой с оптимальным содержанием *n*-трет.бутилфенолформальдегидного олигомера и $\epsilon\text{-КЛ}$ в сопоставлении с обычными вулканизирующими системами.

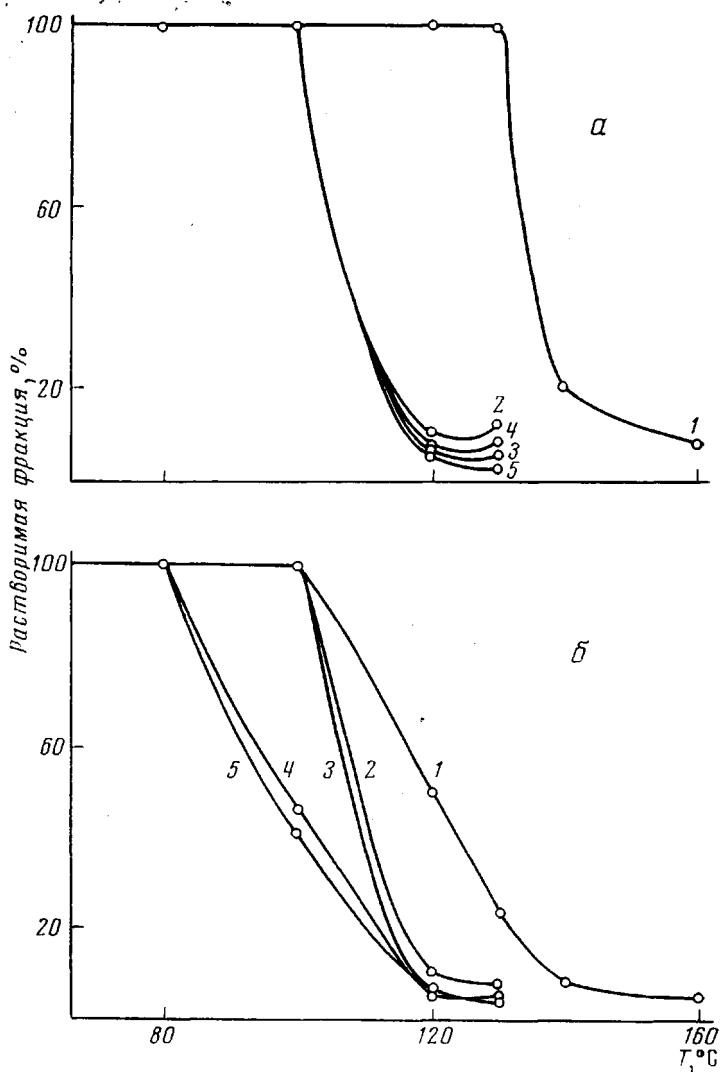


Рис. 5. Зависимость количества растворимой части эластомера от температуры термообработки для системы из СКИ-3 и олигомера (а) и для многокомпонентной системы из СКИ-3, олигомера, КЛ и оксида цинка (б)

Время термообработки при каждой температуре, мин.: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 120, 5 — 180

Эти результаты показывают, что получаются вулканизационные системы с равноценными свойствами по сравнению с модельными серосодержащими системами. В известной степени модифицированные системы показывают ряд преимуществ. Так, например, заметно возрастает сопротивление разрыву, что соответствует вулканизационной структуре с повышенным содержанием C—C-связей. Адгезия вулканизаторов к искусственным и синтетическим волокнам также увеличивается. Это соответствует повышенной полярности вулканизаторов из-за присутствия в них функциональных групп полярного характера, как, например, O , —NH—C= , OH -фенольного типа, —C=O , >C=O и др. Эти группы создают усло-

Композиция, № *	1	2	3	4
Сопротивление разрыву, кг/см ²	210	280	210	220
Относительное удлинение, %	590	630	480	440
Остаточное удлинение, %	23	20	17	10
Истираемость, мм ³	135	141	168	185
Число оборотов до разрушения	3200	2700	7700	6400
Адгезия (Н-метод), кг:				
к полиамиду	7,4	10,3	7,0	11,0
к вискозе	9,6	13,4	7,7	12,8

вия для образования большего числа водородных связей в системе вулканизат — адгезив — волокно. Адгезия повышается и из-за наличия в структуре элементов повышенной подвижности, например концевых сегментов молекул фенолформальдегидного олигомера, привитых или свободных олигомерных молекул поликаапролактама, продуктов взаимодействия кислот канифоли и т. д. В процессе продолжительного старения при повышенной температуре (70°) модельные вулканизаты полностью ломаются, а модифицированные сохраняют высокие значения физико-механических показателей. Определяющими в этом случае являются преимущественное содержание С—С-связей и сравнительно высокая концентрация функциональных групп. По всей вероятности благоприятно влияют на свойства вулканизатов и свободные или привитые блоки гомополимера КЛ в качестве армирующего компонента в многокомпонентной системе.

При взаимодействии эластомеров с модификаторами — *n*-трет.бутил-фенолформальдегидным олигомером и ε-КЛ образуется вулканизационная структура, которая, вероятно, в большей степени суммирует положительные стороны их влияния на основные свойства вулканизатов.

Институт резиновой
промышленности
София

Поступила в редакцию
22 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wassilew, E. Djagarowa, R. Dobrewa, Plaste und Kautschuk, 20, 524, 1973.
2. A. Василев, Сборник докладов симпозиума «Полимеры», т. 1, Варна, 1973, стр. 239.
3. A. Василев, Р. Добрева, Е. Джагарова, Сборник докладов симпозиума «Полимеры», т. 1, Варна, 1973, стр. 276.
4. A. Wassilew, E. Djagarowa, R. Dobrewa, A. Zekowa, Adhäsion, 17, 362, 1973.
5. A. Василев, Е. Джагарова, Р. Добрева, А. Цекова, Сборник докладов I конференции по производству и переработке искусственных и синтетических волокон, Варна, 1973, стр. 59.
6. A. Wassilev, E. Djagarova, A. Tsecova, Rev. gén. caoutchouc. plast., 51, 235, 1974.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 444.
8. О. Вихтерле, Я. Шебенда, И. Краличек, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.
9. Г. Хонфф, А. Мюлер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958.
10. В. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. III, «Мир», 1966.
11. R. Silverstein, G. Bassler, Identification spectrométrique des composés organiques, Masson et Gio Gauthier — Villars, Paris, 1968.
12. A. Василев, Е. Джагарова, Т. Аначкова, Р. Добрева, Сборник докладов симпозиума «Полимеры», т. III, Варна, 1971, стр. 160.

* Композиции содержат на 100 вес. ч. эластомера: 1 — СКС-30-Булекс + 1,2 вес. ч. вулканизита CZ + 3 вес. ч. серы; 2 — СКС-30-Булекс + 10 вес. ч. фенолформальдегидного олигомера + 1 вес. ч. ε-КЛ; 3 — СКИ-3 + 1,2 вес. ч. вулканизита CZ + 3 вес. ч. серы; 4 — СКИ-3 + 10 вес. ч. олигомера + 2 вес. ч. ε-КЛ.