

УДК 541.64:542.952

**О СИНТЕЗЕ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ В СРЕДЕ
ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

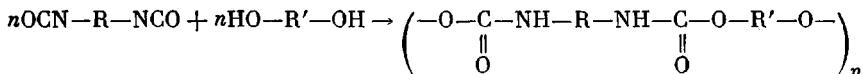
Богуславский Д. Б., Бородушкина Х. Н., Суворова З. Ф.*

Результаты ИК-спектроскопии и химико-аппаратные исследования показали возможность синтеза в среде диеновых эластомеров полидиенуретанов из олигодиендиизоцианатов и спивающих агентов. Механические свойства синтезированных полидиенуретанов и совмещенных систем на основе карбоцепных эластомеров и полимеров с уретановыми блоками зависят от природы спивающего агента. Эффективность модификации эластомеров полидиенуретанами проявляется в существенном повышении предела прочности при разрыве, сопротивления раздиранию и проколу, а также усталостной выносливости вулканизатов при многократном изгибе. Композиции на основе эластомеров и полидиенуретанов характеризуются повышенной теплостойкостью и термоокислительной устойчивостью.

Ранее [1–5] была установлена возможность получения высокомолекулярных полиамидов, полиефирацрилатов, полиарилатов и жесткоцепных полиуретанов из мономеров в среде диеновых полимеров и показано, что совмещенные системы этого типа характеризуются повышенной твердостью, тепло- и износостойкостью, а также высокой усталостной выносливостью при многократных деформациях.

Особый интерес представляет применение олигодиенов с концевыми или статистически расположеннымми реакционноспособными группами для осуществления синтеза гетероцепных полимеров в среде диеновых эластомеров. На стадии приготовления и переработки эластомерных композиций олигодиены выполняют роль временных пластификаторов, а при выборе определенных соагентов и условий способны превращаться в высокомолекулярные гетероцепные полимеры и участвовать в образовании единой структуры вулканизатов. В настоящей работе рассмотрены особенности получения совмещенных композиций эластомеров с полидиенуретанами.

Полидиенуретаны получали реакцией миграционной сополимеризации соединений с изоцианатными и гидроксильными группами



* Концентрация олигомеров составляла 0,0025 моль/100 г каучука; мольное соотношение компонентов 1:1.

В качестве реагирующих компонентов для синтеза полидиенуретанов использовали блок-сополимеры изопрена и дивинила, содержащие 2,3–2,7% концевых изоцианатных групп, с молекулярной массой 4000 и различные гидроксилсодержащие соединения: би- и полифункциональные алифатические спирты; двух- и трехатомные фенолы; молекулярный комплекс резорцина с гексаметилентетрамином; *n*-октилфенолформальдегидную смолу.

* В экспериментальной части работы принимали участие Л. Е. Данович, Е. П. Чуянина.

Изготовление полимерных композиций проводили в смесителе емкостью 2 л в две стадии. В первой стадии эластомер смешивали с олигодиеном в смесителе при скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 4 мин. Композицию выгружали при 140°. На второй стадии полимерную композицию смешивали со спивающим агентом в смесителе при скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 2 мин. Температура в конце цикла составляла 110°. Содержание геля в полимерной композиции определяли в соответствии с методикой [6] путем экстракции в *m*-ксилоле.

ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-22. Образцы в виде тонких пленок готовили нанесением 2%-ного раствора полимерной композиции в бензole на подложке из NaCl с последующим испарением растворителя при комнатной температуре.

Определение температурно-временных параметров взаимодействия олигодиенов с соагентами производили методом ДТА. Для определения механических свойств в композицию полимера с олигомерами и спивающими агентами вводили (вес. ч. на 100 вес. ч. полимера): стеариновой кислоты — 2, оксициника — 5, технического углерода ПМ-100—50, N-нитрозодифениламина — 0,7, неозона Д — 1,0, серы — 2,2, сульфенамида М — 1,2. Смеси вулканизовали в паровом прессе при 143° в течение 50 мин.

Образование характерных для полидиенуретанов группировок при введении в эластомер олигодиендиизоцианата и спивающего агента установлено ИК-спектроскопией. В спектре композиции на основе эластомера,

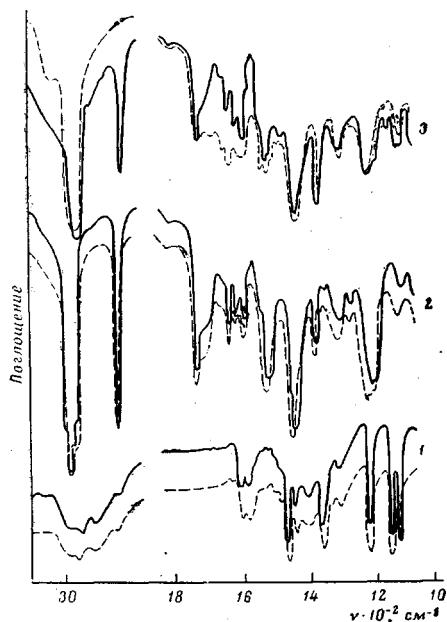


Рис. 1

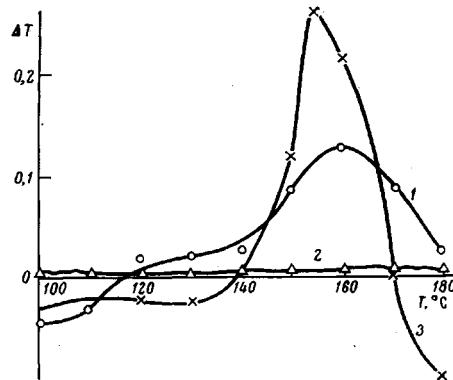


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры композиций на основе изопренового эластомера с олигодиендиизоцианатом и резотропином:

1 — каучук+резотропин; 2 — каучук+олигодиендиизоцианат; 3 — каучук+олигодиендиизоцианат+резотропин. Сплошные линии — до прогревания, пунктир — после 50 мин. прогревания при 143°

Рис. 2. Термограммы композиций на основе изопренового эластомера:

1 — каучук+олигодиендиизоцианат; 2 — каучук+резотропин; 3 — каучук+олигодиендиизоцианат+резотропин

олигодиендиизоцианата и молекулярного комплекса резорцина и гексаметилентетрамина (рис. 1) после прогревания пленки 50 мин. при 143° наблюдается практически полное исчезновение полос поглощения 2270 и 1173 cm^{-1} , характерных для валентных колебаний NCO-групп олигодиендиизоцианата и деформационных колебаний OH-групп резотропина. Одновременно отмечено появление новых полос поглощения в области 3250 и 1550 cm^{-1} , обусловленных валентными и деформационными колебаниями NH- и CN-связей, а также существенное увеличение интенсивности полосы 1730 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний карбонильной группы уретанового фрагмента.

Аналогичные изменения обнаружены в спектре композиции на основе эластомера с олигодиендиизоцианатом и *n*-октилфенолформальдегидной смолой.

Возможность протекания реакции образования полидиенуретана в среде эластомера из олигодиендиизоцианата и соагентов, выполняющих роль удлинителя, подтверждается также характером термограмм в интервале 100–180°. Из рис. 2 видно, что характер термограмм эластомерной композиции, содержащей модифицирующую систему из олигодиендиизоцианата и резотропина, существенно отличается от термограммы композиций, содержащих только один из соагентов системы, и имеет более ярко выраженный экстремальный характер. Наблюдаемое явление свидетельствует о протекании экзотермической реакции синтеза полидиенуретана из олигодиендиизоцианата и резотропина.

Синтезированы и изучены свойства высокомолекулярных полидиенуретанов, полученных при использовании для удлинения цепи алифатических ди- и полиолов и двух и трехатомных фенолов (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика полидиенуретанов, синтезированных из олигодиендиизоцианата и гидроксилсодержащих соединений, и гелей, выделенных из эластомерных композиций

Сшивящий агент	Модельные системы: олигодиен+сшивящий агент		Эластомерные композиции: СКИ-3 *+олигодиен+сшивящий агент	
	<i>T</i> _{размягч} , °C	выход связанныго продукта, %	содержание геля, %	<i>T</i> _{размягч геля} , °C
Этиленгликоль	80	47	отс	—
Глицерин	180	68	20,0	200
Резорцин	120	52	отс	—
Пирагаллол	240	61	18,0	260
Резотропин	300	90	60	320
<i>n</i> -Октилфенолформальдегидная смола	320	92	62,5	340

* Температура размягчения СКИ-3 270°.

Полидиенуретаны, синтезированные из олигодиендиизоцианата и этиленгликоля или глицерина, имеют относительно невысокую температуру размягчения (80–180°). Применение ароматических спиртов, создающих предпосылки для получения уретановых блоков с ароматическими фрагментами в сочетании с олигодиендиизоцианатом, позволяет осуществить синтез полимеров с более высокой температурой размягчения (320–340°).

Полученные данные подтверждают известные представления о влиянии различной природы исходных реагентов на свойства синтезируемых полиуретанов.

Была сделана попытка выделить синтезированный в среде эластомера полидиенуретан путем экстракции в *m*-ксилоле при 130° в течение 18 час. (табл. 1).

Анализ полученных данных показал, что после высокотемпературной экстракции композиции на основе полизопрена, содержащей олигодиендиизоцианат и резотропин (или *n*-октилфенолформальдегидную смолу), обнаружено ~60% геля. Выделенный гель по весу значительно превышает как количество полидиенуретана, теоретически рассчитанное при условии 100%-ного выхода, так и количество геля, полученного при введении одного сшивющего агента. Указанное обстоятельство может служить косвенным подтверждением образования высокомолекулярного полидиенуретана в среде диенового полимера и свидетельствует о том, что резотроп-

пин и *n*-октилфенолформальдегидная смола участвуют также в реакциях образования спивок между углеводородными цепями эластомера и олигомера.

Данные по набуханию полученных из различных систем гелей свидетельствуют о том, что плотность спивок геля, выделенного из полимерной композиции с олигодиендиизоцианатом и резотропином, значительно выше, чем гель из других систем. Так, для систем на основе полиизопрена с олигодиендиизоцианатом и резотропином и полиизопрена, содержащего только резотропин, степень равновесного набухания была равна 340 и 860% соответственно, что подтверждает представления о трехмерной структуре выделенных гелей.

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований свидетельствуют о возможности получения в высоковязкой среде эластомеров спицовых уретановых высокоплавких полимеров из олигодиендиизоцианатов в сочетании с соединениями, содержащими активный атом водорода.

Эффективность модификации карбоцепных эластомеров полидиенуретанами проявляется в существенном повышении сопротивления раздиру,

Таблица 2

Механические свойства наполненных композиций изопренового эластомера с олигодиендиизоцианатом и спивающими агентами различной природы

Показатели	Спивающий агент						
	нет	этилен-гликоль	глицерин	резорцин	пирапаллол	резотропин	<i>n</i> -октилфенолформальдегидная смола
Условное напряжение при удлинении 300%, кГ/см ²	160	155	158	156	158	161	166
Предел прочности при разрыве, кГ/см ²	248	238	238	240	242	248	253
Относительное удлинение, %	442	465	460	450	460	445	465
Сопротивление раздиру, кГ/см	95	100	105	110	112	117	125
Твердость по ГОСТ 263-53, усл. ед (при 22°)	68	68	68	69	69	72	74
Сопротивление разрастанию трещин до 25 мм, тысяч циклов	45	90	120	145	150	180	250
Условное напряжение при статическом проколе, кГ/см ²	620	620	620	650	650	740	780

проколу и твердости при сохранении высокой прочности, а также в увеличении усталостной выносливости при многократных деформациях (табл. 2).

Вулканизаты полимерных композиций, модифицированные полидиенуретанами, характеризуются повышенной теплостойкостью и термоокисильной устойчивостью (рис. 3). При этом наибольшие преимущества по сопротивлению действию повышенных температур имеют системы на основе олигодиендиизоцианата и резотропина или *n*-октилфенолформальдегидной смолы, обеспечивающие получение высокоплавких полидиенуретанов.

Механические свойства совмещенных полимерных композиций существенно зависят от природы соагента, применяемого в сочетании с олигодиендиизоцианатом для получения высокомолекулярных гетероцепных полимеров.

Полимерные композиции, в которых для получения полидиенуретанов использованы различные фенолы, имеют преимущество по сопротивлению раздирю и усталостной выносливости в сравнении с композициями анало-

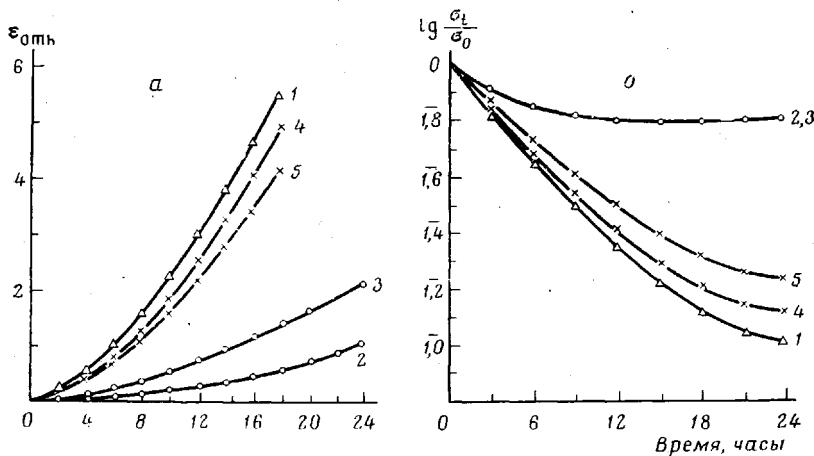


Рис. 3. Влияние полидиенуретанов на величину относительной деформации ползучести $\varepsilon_{0\text{рн}}$ (а) и кинетику химической релаксации напряжения $\lg(\sigma_t/\sigma_0)$ (б) вулканизатов изопренового каучука при 130°

Добавки: 1 — нет, 2 — олигодиендиизоцианат и резотропин, 3 — олигодиендиизоцианат и *n*-октилфенолформальдегидная смола, 4 — олигодиендиизоцианат и этиленгликоль, 5 — олигодиендиизоцианат и пирогаллол

гичного состава, в которых удлинение цепи олигодиенов осуществляли алифатическими спиртами.

Важно отметить, что наибольшее улучшение механических характеристик вулканизатов достигается в том случае, если в качестве удлинителя цепи применяются соединения, обладающие одновременно структурирующим действием и по отношению к активным центрам углеводородных цепей эластомера, составляющего основу совмещенных композиций.

В этом случае реализуется возможность образования прочных химических связей между макромолекулярными цепями совмещенных полимеров.

Таким образом, результаты исследований показали, что для осуществления синтеза полидиенуретана в среде карбоцепных диеновых эластомеров и эффективной модификации свойств их полимерных композиций необходимо, чтобы бифункциональные олигодиены и соагент могли участвовать в двух процессах: в образовании при определенных условиях гетероцепных полимеров за счет взаимодействия концевых реакционноспособных групп олигодиена с соответствующими заместителями соагента и в создании единой вулканизационной структуры, для чего применяемый соагент должен обладать структурирующим действием по отношению к углеводородным цепям олигомера и эластомера, составляющего основу полимерной композиции.

Днепропетровский филиал
научно-исследовательского института
шинной промышленности

Поступила в редакцию
6 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Б. Богуславский, Г. М. Левит, К. В. Богуславская, Х. Н. Бородушкина, Высокомолек. соед., А16, 2560, 1974.
- А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, С. Н. Аркина, Высокомолек. соед., А18, 390, 1976.
- С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 239.
- С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 241.
- Я. А. Шмидт, О. Б. Кельцева, Н. И. Симонов, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1968.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.

**ON THE SYNTHESIS OF POLY(DIENE-URETHANES)
IN DIENE ELASTOMERS MEDIUM**

Boguslavskii D. B., Borodushkina Kh. N., Suvorova Z. F.

Summary

It has been shown that it is possible to synthesize poly (diene-urethanes) from oligodiene diisocyanates and cross-linking agents in the diene elastomers medium. The mechanical properties of synthesized poly (diene-urethanes) and compositions on the basis of carbochain elastomers and polymers with urethane blocks depend on the nature of the cross-linking agent. The efficiency of modification of elastomers by poly (diene-urethanes) is made evident by significant increase of tensile strength, tear and puncture resistance and fatigue life of vulcanizates under repeated flexing. The compositions on the basis of elastomers and poly (diene-urethanes) are characterized by enhanced heat resistance and thermal-oxidative stability.