

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krause, J. Macromol. Sci., C7, 251, 1972.
2. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 10.
3. Х. Г. Миндяров, Ю. В. Зеленев, В сб. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, под ред. В. С. Постникова, «Наука», 1972.
4. V. R. Landi, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Simp., 25, 223, 1974.
5. J. W. Horwath, W. A. Wilson, M. S. Lundstrom, J. R. Purdon, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Simp., 7, 95, 1968.
6. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб. Успехи химии и физики полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Химия», 1973, стр. 31.
7. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976.
8. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., B18, 322, 1976.
9. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids, London. «Wiley», 1967.
10. A. L. Kovarskii, J. Plaček, F. Szöcs, Polymer, 19, 1137, 1978.
11. А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, Л. Л. Ясина, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., A19, 2083, 1977.
12. Л. И. Анциферова, А. М. Вассерман, А. Н. Иванова, В. Л. Лившиц, Н. С. Неземец, Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, «Наука», 1977.

УДК 541.64:539.2:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРИРОВАНИЯ УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Крупеникова Е. К., Динзбург Б. Н.

Галогенметилированные алкилфенолформальдегидные смолы широко используются для вулканизации непредельных каучуков. Возникновение пространственной сетки в этом случае происходит за счет взаимодействия смолы по двойным связям или с α -метиленовым водородом молекул каучука [1].

Нами показана возможность использования галогенметилированных *n*-алкилзамещенных фенолформальдегидных олигомеров для вулканизации насыщенных уретановых каучуков [2]. Вулканизация указанными соединениями позволяет получить вулканизаты, обладающие высокими техническими свойствами [3], термостойкостью [4], малой скоростью и глубиной кристаллизации [5].

Вследствие предельной насыщенности молекул механизм сшивания уретанового каучука отличается от механизма вулканизации обычных углеводородных каучуков.

Целью настоящей работы являлось исследование механизма вулканизации уретановых каучуков насыщенной структуры галогенметилированной *n*-алкилзамещенной фенольформальдегидной смолой (АФФС).

Для исследования выбраны уретановый каучук СКУ-8А, синтезированный на основе полиэтиленгликольадипината, 1,4-бутандиола и 2,4-толуилендиизоцианата, и его модельное соединение метил-N-фенилуретан. Вулканизацию осуществляли бромметилированной *n*-трет.бутилфенолформальдегидной смолой (фенофор ББ), с содержанием брома 1% и метиольных групп 10,4%.

Для проведения исследований каучук очищали растворением в ДМФ с последующим осаждением этанолом с водой в соотношении 3 : 7. Смолу перекристаллизовывали из смеси хлороформа и петролейного эфира в соотношении 1 : 1. Вулканизаты в виде тонких пленок получали прогреванием в электропрессе при $160 \pm 5^\circ$.

ИК-спектры исходных продуктов, смесей и вулканизатов снимали на спектрофотометре UR-10 в тонких пленках и в таблетках с КВг. Интенсивность исследуемых полос сравнивали методом базовой линии с использованием внутреннего эталона (полоса при 1610 см^{-1} характеризует колебания бензольного кольца).

Таблица 1

**Относительная интенсивность полос различных структурных групп
в спектрах отдельных компонентов и вулканизата**

| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Интенсивность полосы по отношению к $I_{1610} \text{ см}^{-1}$ | | | $\nu, \text{см}^{-1}$ | Интенсивность полосы по отношению к $I_{1610} \text{ см}^{-1}$ | | |
|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| | в спектре каучука | в спектре фенофора ББ | в спектре вулканизата | | в спектре каучука | в спектре фенофора ББ | в спектре вулканизата |
| 3450 | 0,38 | — | 0,58 | 1490 | — | 2,18 | 0,80 |
| 3350 | 0,81 | — | 0,92 | 1210 | — | 2,06 | — |
| 1720–1760 | 1,10 | — | — | 1100–1300 | 1,10 | — | — |
| 1730 | — | — | 3,28 | 1140 | — | — | 2,68 |
| 1540 | 1,10 | — | 1,58 | 1180 | — | — | 2,72 |
| 3400 | — | 2,12 | — | | | | |

Таблица 2

**Относительная интенсивность полос различных структурных групп
в спектрах отдельных компонентов и соединения**

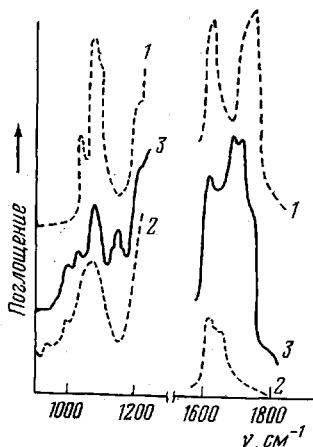
| $\nu, \text{см}^{-1}$ | Интенсивность полосы по отношению к $I_{1610} \text{ см}^{-1}$ | | | $\nu, \text{см}^{-1}$ | Интенсивность полосы по отношению к $I_{1610} \text{ см}^{-1}$ | | |
|-----------------------|---|-----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|--|
| | в спектре N-фенил-уретана | в спектре фенофора ББ | в спектре N-фенил-уретана с фенофором ББ | | в спектре N-фенил-уретана | в спектре фенофора ББ | в спектре N-фенил-уретана с фенофором ББ |
| 3450 | 0,92 | — | 1,22 | 1490 | — | 2,18 | 1,10 |
| 1730–1750 | 1,06 | — | — | 1210 | — | 2,06 | 1,00 |
| 1540 | 1,00 | — | 0,78 | 1140 | — | — | 0,74 |
| 1230 | 1,06 | — | 1,10 | 1675 | — | — | 1,16 |
| 3400 | — | 2,12 | — | 1700 | — | — | 1,16 |

При нагревании смолы с каучуком образуется вулканизат, спектр которого отличается от спектров отдельных компонентов. В спектре отсутствует полоса поглощения при 720 см^{-1} , которая связана с колебанием группировки $-(\text{CH}_2)_4-$ и характеризует способность полиуретана к кристаллизации [6]. Отсутствие данной полосы в спектре указывает на разрушение кристаллической структуры при вулканизации, что подтверждено нами в работе [5]. Увеличиваются интенсивности полос при 3450, 3350, 1540 см^{-1} и особенно в области 1720–1760 см^{-1} (табл. 1), что указывает на разрушение водородных связей в вулканизате, которые были образованы в каучуке между NH-группами уретанового звена и карбонила сложноэфирной группы [7]. Значительное увеличение интенсивности полосы 1730 см^{-1} в вулканизате обусловлено, по-видимому, наложением колебаний группы C(O)Br [8].

Кроме того, в спектре вулканизата появляются новые полосы поглощения при 1140 и 1180 см^{-1} , соответствующие колебаниям простой эфирной связи [9]. Эти полосы в 2 раза интенсивнее полосы в области 1100–1300 см^{-1} , наблюдавшейся в спектре каучука и характеризующей веерные, крутильные и маятниковые колебания $-\text{CH}_2$ -группы, и перекрывают ее в вулканизате. Отсутствуют полосы при 3400 см^{-1} (валентные колебания гидроксильных групп) и при 1210 см^{-1} (валентные колебания фенольного гидроксила), присутствующие в спектре смолы. Интенсивность полосы при 1490 см^{-1} (колебания бензольного кольца) значительно уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить протекание глубоких химических изменений в структуре каучука с добавкой смолы, которые приводят к структурированию уретанового полимера.

Отсутствие в продукте реакции гидроксильных групп и уменьшение концентрации бензольных колец свидетельствует о качественных изменениях в структуре смолы, а появление новых полос (колебания простой



ИК-спектры: 1 — метил-N-фенилуретан, 2 — фенофор ББ, 3 — метил-N-фенилуретан, прогретый с фенофором ББ

Полоса 1140 см^{-1} соответствует колебаниям простой эфирной связи. Полосы при 1675 и 1700 см^{-1} связаны с наличием карбонильной группы хиноидного типа [10, 11].

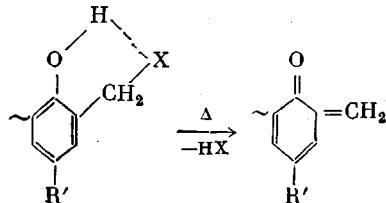
Уменьшение полосы фенольного гидроксила (в ~ 2 раза) и появление полос, соответствующих хинонметидам, указывает на присутствие смолы в активированном состоянии в виде *o*-метиленхиона.

При исследовании вулканизации полиуретана 3,5-диизопропилфенолформальдегидной смолой высказано предположение [12], что смола счищает полимер в результате взаимодействия гидроксила смолы с NH-группой молекулы каучука.

Проведенные нами исследования механизма взаимодействия уретанового каучука с бромметилированной *n*-трет.бутилфенолформальдегидной смолой с помощью ИК-спектроскопии показали, что полосы, характеризующие NH-группы в полиуретане при частоте 1540 и 3350 см^{-1} , присутствуют и в вулканизатах, и их интенсивность даже несколько увеличивается. Полоса 1720 — 1760 см^{-1} становится более узкой с максимумом при 1730 см^{-1} , что указывает на уменьшение концентрации сложноэфирных групп в полимере [13]. Эти данные ставят под сомнение механизм вулканизации, выдвинутый в работе [12].

На основании полученных результатов можно считать, что процесс вулканизации насыщенного уретанового каучука АФФС, сводится к следующему. При вулканизации бромметилированная фенолформальдегидная смола отщепляет бромистый водород, который является донором протонов, и переходит из фенольной структуры в циклогексадиеновую. Последняя взаимодействует с карбонилом сложноэфирной группы молекулы уретанового каучука с образованием поперечных связей типа $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

Указанный механизм выражается следующей схемой:



$\text{X}=\text{OH}, \text{Br}$

эфирной связи), очевидно, связано с взаимодействием каучука со смолой.

Учитывая большое наложение полос, характеризующих наличие различных групп в полимере, нами для более детального определения положения отдельных полос был исследован механизм взаимодействия смолы с метил-N-фенилуретаном, который является соединением, моделирующим уретановый каучук.

Основные полосы поглощения, отнесенные к колебаниям уретановой группы, в полученном нами спектре этого соединения совпадают с литературными данными.

Анализ спектра метил-N-фенилуретана, прогретого со смолой (табл. 2), показал, что в спектре продукта их взаимодействия отсутствуют полосы поглощения при 3400 см^{-1} и в области 1730 — 1750 см^{-1} , полосы 3450 см^{-1} и 1540 см^{-1} изменяются по интенсивности незначительно; полоса 1210 см^{-1} уменьшается наполовину; появляются новые пики с максимумами при 1140 , 1675 и 1700 см^{-1} (рисунок).

Полоса 1140 см^{-1} соответствует колебаниям простой эфирной связи. Полосы при 1675 и 1700 см^{-1} связаны с наличием карбонильной группы хиноидного типа [10, 11].

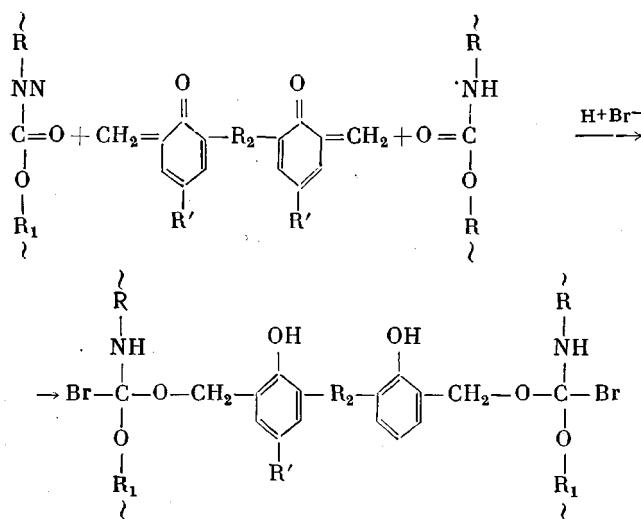
Уменьшение полосы фенольного гидроксила (в ~ 2 раза) и появление полос, соответствующих хинонметидам, указывает на присутствие смолы в активированном состоянии в виде *o*-метиленхиона.

При исследовании вулканизации полиуретана 3,5-диизопропилфенолформальдегидной смолой высказано предположение [12], что смола счищает полимер в результате взаимодействия гидроксила смолы с NH-группой молекулы каучука.

Проведенные нами исследования механизма взаимодействия уретанового каучука с бромметилированной *n*-трет.бутилфенолформальдегидной смолой с помощью ИК-спектроскопии показали, что полосы, характеризующие NH-группы в полиуретане при частоте 1540 и 3350 см^{-1} , присутствуют и в вулканизатах, и их интенсивность даже несколько увеличивается. Полоса 1720 — 1760 см^{-1} становится более узкой с максимумом при 1730 см^{-1} , что указывает на уменьшение концентрации сложноэфирных групп в полимере [13]. Эти данные ставят под сомнение механизм вулканизации, выдвинутый в работе [12].

На основании полученных результатов можно считать, что процесс вулканизации насыщенного уретанового каучука АФФС, сводится к следующему. При вулканизации бромметилированная фенолформальдегидная смола отщепляет бромистый водород, который является донором протонов, и переходит из фенольной структуры в циклогексадиеновую. Последняя взаимодействует с карбонилом сложноэфирной группы молекулы уретанового каучука с образованием поперечных связей типа $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

Указанный механизм выражается следующей схемой:



Однако, как было показано нами [14], а также в работах [15, 16], вклад образующихся при вулканизации поперечных связей в величину эффективной плотности поперечного сшивания вулканизатов невелик. Главная роль в строении сетки трехмерных полиуретанов, а следовательно, в определении их физико-механических свойств принадлежит не химическим, а физическим связям. С этой точки зрения оставшиеся свободными NH-группы уретанового звена способствуют увеличению межмолекулярного взаимодействия и вносят существенный вклад в образование пространственной структуры насыщенных уретановых каучуков, вулканизованных АФФС.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи

Поступила в редакцию
27 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972, стр. 153.
2. Б. Н. Динзбург, Е. К. Крупеникова, А. Г. Шварц, Ю. Л. Гинзбург, Л. Д. Синцова, Л. С. Кобринский, Авт. свид. 453415, 1970; Бюлл. изобретений, 1974, № 46.
3. Е. К. Крупеникова, Б. Н. Динзбург, Кожевенно-обувная промышленность, 1972, № 12, 31.
4. Е. К. Крупеникова, Б. Н. Динзбург, Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 3, 13.
5. Е. К. Крупеникова, Б. Н. Динзбург, Г. И. Кострыкина, Каучук и резина, 1975, № 5, 11.
6. Л. А. Грибов, И. В. Жиглова, О. И. Кондратов, Оптика и спектроскопия, 39, 911, 1974.
7. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Раппопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
9. Л. И. Гудим, П. Л. Клименко, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 918, 1972.
10. В. П. Бугров, Кандидатская диссертация, Ярославский технол. ин-т, 1970.
11. Л. П. Семенова, Н. А. Клаузен, М. С. Фельдштейн, В. А. Жукова, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 759, 1967.
12. O. C. Elmer, A. E. Schmitker, Rubber Age, 94, 438, 1963.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Е. К. Крупеникова, Б. Н. Динзбург, Каучук и резина, 1978, № 10, стр. 16.
15. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 157.
16. К. Г. Мисюк, М. Г. Фальковский, А. Ф. Кривошепов, М. А. Лагутин, В. Г. Плещаков, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», 1973, стр. 72.