

УДК 541.64:532.135

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ ИЗ ОЛИГОДИЕНДИГИДРАЗИДОВ И ИМИДОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Дзюра Е. А., Волченок Л. М., Лейкин А. Д.,
Агибалов А. Д., Науменко А. П.

Реохимическими методами изучен процесс синтеза эластомеров из олигоизопреноидигидразида и бисимидов малеиновой кислоты. Исследовано влияние строения бисимида, температурно-временных параметров процесса и соотношения исходных веществ на реохимику синтеза и деформационно-прочностные свойства отверженных композиций. Предложен механизм процесса, включающий реакцию между концевыми гидразидными и малеимидными функциональными группами и гомополимеризацию малеимида. Показана возможность усиления образующегося эластомера активными наполнителями.

Интерес исследователей к созданию композиций на основе жидких каучуков, способных к росту молекулярных цепей и пространственному сшиванию, обусловлен перспективами применения литьевой технологии получения изделий из эластомеров в различных отраслях промышленности. Наиболее исследованы синтез и свойства ПУ и полиуретанмочевинных эластомеров, получаемых при взаимодействии олигоэфир- и олигодиендиолов с дизоцианатами, с использованием в качестве удлинителей цепи и структурирующих агентов би- либо полифункциональных спиртов и аминов [1]. Однако двустадийность процесса синтеза таких композиций, необходимость предохранения их от влаги воздуха, а также малое время жизни влекут за собой известные технологические трудности при изготовлении изделий и диктуют поиск других, менее чувствительных систем. Определенные возможности здесь открывают карбоцепные олигомеры с концевыми гидразидными группами [2, 3], которые могут отверждаться би- и полифункциональными соединениями: изоцианатами, карбоновыми кислотами, их ангидридами и хлорангидридами, альдегидами и кетонами, имидами ненасыщенных карбоновых кислот, эпоксидами [3, 4].

В настоящей работе изучен процесс синтеза эластомеров из олигоизопреноидигидразида (ОИДГ) и имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот, а также влияния условий синтеза на физико-механические свойства получаемых материалов.

Особенность данного процесса заключается в том, что имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот нерастворимы в углеводородах [5] и поэтому синтез эластомера в массе, представляющий практическую ценность для технологии изготовления изделий, проводили, смешивая порошкообразный бисимид (БИ) с жидким олигодиеном.

Совмещение компонентов происходит по мере протекания химических реакций. Отверженная композиция представляет собой светопрозрачный материал со свойствами эластомера (условная прочность при растяжении 5–6 МПа, относительное удлинение при разрыве 400–450%, максимум набухания в бензole 300–350%).

Для исследования использованы реологические методы, позволяющие непосредственно проследить за формированием физико-механических свойств отверждающегося эластомера [6].

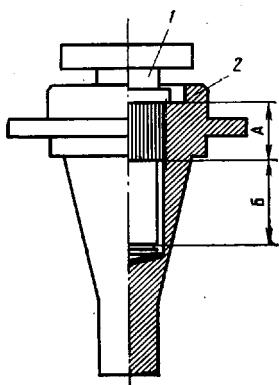


Рис. 1

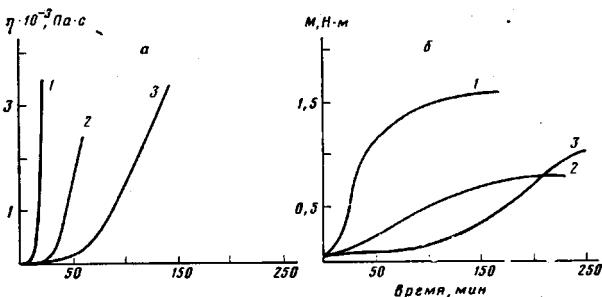


Рис. 2

Рис. 1. Сменный измерительный узел к прибору «Кон реометр»: 1 – ротор, 2 – статор. Участки измерительного узла: А – с рифлениями, Б – гладкий цилиндр
 Рис. 2. Изменение вязкости (а) и крутящего момента (б) во времени при 120° для композиций с различными БИ: 1 – МФБМ, 2 – ЭБМ, 3 – ДФМБМ

Начальные стадии реакции до точки гелеобразования исследовали с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2 (измерительный узел «конус – плоскость», частота вращения 5,56 с^{-1}), осуществляя непрерывную запись нарастания напряжения сдвига.

Полный процесс отверждения проводили на приборе «Кон реометр» фирмы «Монсанто», обеспечивающем измерение и запись во времени крутящего момента и температуры при сдвиговой деформации образца, заключенного между двумя поверхностями вращения. Деформация вызывалась колебаниями ротора с частотой 1,7 Гц и амплитудой 1° при точности поддержания заданной температуры ± 1 К. В этом приборе применяли разработанный нами сменный измерительный узел, имеющий гладкий цилиндрический участок (рис. 1). Это позволило, останавливая процесс синтеза в заданной точке кинетической кривой, получать образец для оценки деформационно-прочностных свойств материала.

Все испытания проводили в изотермических условиях. Изменений температуры в процессе реакции не происходило. Продолжительность стабилизации температуры в измерительном узле после загрузки образца массой 10 г составляла 1–2 мин.

Диаграммы напряжение – деформация получали на машине ZT-40 при скорости растяжения $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Равновесный модуль при растяжении рассчитывали по результатам испытаний на ползучесть (прибор ДПР-2027) при постоянном напряжении 2,5 МПа.

ИК-спектры модельных соединений и продуктов их реакций в виде твердых пленок, полученных испарением растворов в CHCl_3 на подложках из КВг, регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 в области 4000–400 см^{-1} .

В качестве ОИДГ использовали каучук низкомолекулярный СКИ-ГД-III (содержание гидразидных групп 4%, вязкость при 25° 53 Па·с).

В качестве БИ применяли *m*-фениленбисмалеимид (МФБМ), т. пл. 201°, этиленбисмалеимид (ЭБМ), т. пл. 190°, дифенилметанбисмалеимид (ДФМБМ), т. пл. 161°.

Модельными соединениями служили *N*-фенилмалеимид (ФМИ), т. пл. 90° (из гексана) и бензидазид (БГ), т. пл. 112° (из воды).

Перед проведением реохимического эксперимента смесь каучука и БИ перемешивали в течение 5 мин при 60°.

Зависимости динамической вязкости η и крутящего момента M от времени отверждения эквимольных композиций на основе ОИДГ и различных БИ приведены на рис. 2. Необходимо отметить, что зависимости η от t не спрятываются в двойных логарифмических координатах. Это связано со сложностью процесса, в котором на кинетику химических реакций накладываются растворение БИ и диффузионные факторы. Крутящий момент, который пропорционален модулю упругости отверждающего материала, стремится к постоянному предельному значению, что типично для полимерных систем с формирующейся сеткой поперечных связей [7]. Существенные различия в реохимическом поведении рассматриваемых композиций можно объяснить, с одной стороны, известным для разветвленных полимеров эффектом более быстрого роста вязкости систем с «жесткими» сегментами (МФБМ) по сравнению с «мягкими» (ЭБМ) [8],

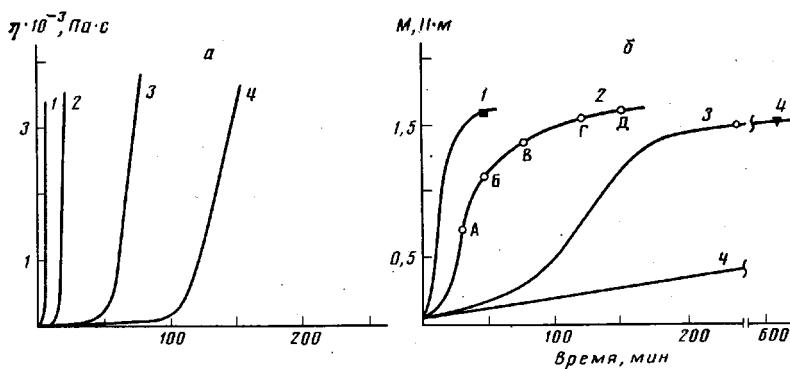


Рис. 3. Изменения вязкости (а), крутящего момента и деформационно-прочностных свойств (б) в процессе отверждения композиций с МФБМ при 140 (1), 120 (2), 100 (3) и 80° (4). 1: $\sigma_p = 6,9$ МПа; $\varepsilon_p = 420\%$; 2: А – $\sigma_p = 5,2$ МПа; $\varepsilon_p = 585\%$; Б – $\sigma_p = 5,7$ МПа; $\varepsilon_p = 460\%$; В – $\sigma_p = 5,7$ МПа, $\varepsilon_p = 465\%$; Г – $\sigma_p = 6,0$ МПа; $\varepsilon_p = 420\%$; Д – $\sigma_p = 6,1$ МПа; $\varepsilon_p = 400\%$; 3: $\sigma_p = 6,0$ МПа, $\varepsilon_p = 430\%$; 4 – $\sigma_p = 5,3$ МПа; $\varepsilon_p = 560\%$

а с другой, – по-видимому, пространственными затруднениями диффузии в массу ОИДГ молекул ДФМБМ по сравнению с МФБМ и ЭБМ.

На рис. 3 приведены реохимические зависимости для композиции, отверженных наиболее активным из рассмотренных бисимидов – МФБМ при различных температурах. Видно, что время достижения точки гелеобразования t^* , определяемое по моменту отрыва реакционной массы от рабочих поверхностей вискозиметра [6], изменяется от 155 мин при 80° до 6 мин при 140°. При комнатной температуре композиция сохраняет жизнеспособность в течение 3–4 сут.

Ранее на основании изучения модельной реакции между ФМИ и БГ было показано, что взаимодействие протекает путем нуклеофильного присоединения аминогруппы гидразида к двойной связи $\text{CH}=\text{CH}$ малеимида с образованием 1-фенил-3-(2-бензоилгидразино)сукцинимида [9]. Методами ДТА и ИК-спектроскопии было показано, что в интервале 20–200° продукт реакции далее не взаимодействует с исходными веществами. Таким образом, реакция малеимидных и гидразидных групп бифункциональных исходных веществ должна приводить к получению линейного полимера.

Однако при отверждении композиции при 80–140° во всех случаях образуются спиртовые эластомеры с близкими свойствами (рис. 3). Значения равновесного модуля E_∞ , рассчитанные из результатов испытаний на ползучесть при растяжении, также практически одинаковы: во всех случаях $E_\infty \approx 1,0$ МПа. Это позволяет оценить ММ отрезков цепи между узлами спивки эластомера $M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty} \approx 7100$ (плотность эластомера $\rho = 0,97 \cdot 10^3$ кг/м³ определяли гидростатическим взвешиванием).

Представляет интерес вопрос о природе образующихся спивок. Присутствие в исходных веществах полярных функциональных групп предполагает интенсивные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные возникновением сетки водородных связей, однако золь-гель анализ полученных эластомеров (растворитель – бензол), показавший содержание гель-фракции во всех образцах ~90%, подтверждает также и наличие сетки химических связей.

Известно, что взаимодействие малеимидов с α -метиленовой группой полидиенов в отсутствие доноров радикалов протекает при температурах >150° [10]. Описано также образование сетчатых полимеров на основе бисмалеимидов и диаминов по реакциям миграционной сополимеризации малеимидных и аминогрупп и радикальной гомополимеризации малеимидов, имеющей место при температурах порядка 200° [11, 12].

При реохимическом исследовании смесей МФБМ с жидкими олигodiенами, функциональные группы которых (гидроксильные или карбо-

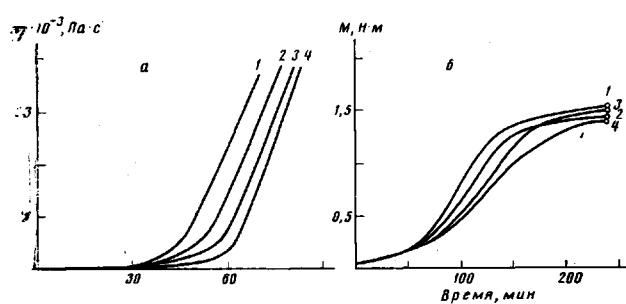


Рис. 4

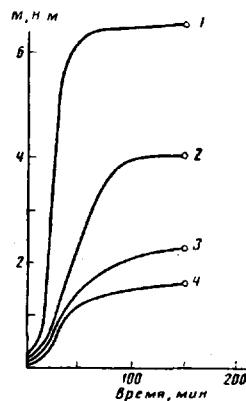


Рис. 5

Рис. 4. Изменения вязкости (а) и крутящего момента (б) композиций, отверженных МФБМ при 100° с мольным соотношением функциональных групп $-\text{CONHNH}_2$:

$-\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}=1:2$ (1); 1:1,5 (2); 1:1 (3) и 1:0,9 (4). 1: $\sigma_p=5,5$ МПа, $\varepsilon_p=380\%$, $c=10,2\%$; 2: $\sigma_p=5,4$ МПа; $\varepsilon_p=420\%$; $c=6,4\%$; 3: $\sigma_p=6,0$ МПа; $\varepsilon_p=430\%$, $c=3,3\%$; 4: $\sigma_p=5,2$ МПа; $\varepsilon_p=430\%$, $c=3,0\%$. c — содержание ацетонового экстракта

Рис. 5. Реактивные кривые отверждения при 120° композиций на основе ОИДГ и МФБМ, содержащих 60 (1), 40 (2), 25 (3) и 0 (4) вес. ч. техуглерода П234 на 100 вес. ч. ОИДГ. 1: $\sigma_p=14,5$ МПа; $\varepsilon_p=120\%$; 2: $\sigma_p=12,5$ МПа; $\varepsilon_p=300\%$; 3: $\sigma_p=7,5$ МПа; $\varepsilon_p=350\%$; 4: $\sigma_p=6,0$ МПа, $\varepsilon_p=420\%$

жильные) не реагируют с малеимидным циклом, было установлено, что в температурном интервале 80–140° свойства композиций не изменяются в течение 8 ч. Кроме того, прямые опыты показали, что добавки гидрохинона (ингибитора радикальных реакций) не влияют на реактивную отверждение ОИДГ бисимидами в том же температурном интервале. Приведенные факты позволяют, очевидно, исключить возможность радикальной полимеризации МФБМ и свидетельствуют об отсутствии взаимодействия малеимидов с α -метиленовыми группами ОИДГ в указанных условиях.

В рассматриваемом случае наиболее вероятно протекание анионной полимеризации МФБМ, инициируемой при умеренных температурах азотистыми основаниями [13, 14]. Таким основанием может быть и гидразидная группа, что подтверждается фактом полимеризации ФМИ под действием катализитических количеств БГ, установленным методом ИК-спектроскопии. По мере протекания реакции на спектрах уменьшается интенсивность полос 830 cm^{-1} (δ СН-группы при двойной связи, сопряженной с карбонильными группами) и 1145 cm^{-1} (ν_{CNC} малеимидного цикла), появляется сильная полоса при 1190 cm^{-1} (ν_{CNC} сукцинимидного цикла) [15].

Итак, образование спирального полимера, очевидно, является следствием анионной гомополимеризации МФБМ, поскольку уже при малых степенях полимеризации создаются условия для ветвления цепей. С другой стороны, расход малеимидных групп на гомополимеризацию приводит к образованию значительного количества свободных концов макромолекул и повышенному содержанию золь-фракции.

В связи с изложенным выше представляет интерес синтез эластомеров при избытке МФБМ. Реактивные кривые отверждения композиций с различным соотношением гидразидных и малеимидных функциональных групп приведены на рис. 4. Видно, что при изменении мольного соотношения от 0,9:1 до 2:1 повышается начальная скорость процесса, тогда как свойства конечного полимера изменяются мало. Это свидетельствует о диффузионном характере рассматриваемого процесса. Начальная скорость возрастает из-за увеличения поверхности массообмена. В то же время рост вязкости по мере отверждения композиции затрудняет диффузию МФБМ в массу олигомера, что препятствует как вступлению из-

бытка бисимида в реакцию с гидразидными группами, так и его гомополимеризации. Следствием этого является непрозрачность образцов эластомера, синтезированных при избытке МФБМ, а также рост содержания ацетонового экстракта (рис. 4), в котором растворим МФБМ [5] и нерастворим ОИДГ.

Также интересно исследовать, способен ли получаемый эластомер к усилению активными наполнителями. Как видно из рис. 5, скорость отверждения возрастает с увеличением степени наполнения техническим углеродом П234. Это, очевидно, связано с ускорением образования физической сетки с участием насыщенной полярными функциональными группами поверхности активного наполнителя. Появление дополнительных сшивок приводит к усилению отверженных композиций, о чем свидетельствует рост их прочности в 2–2,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М., 1983. С. 79.
2. Грищенко Ф. Р., Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. А. с. 412207 СССР // Б. И. 1974, № 3. С. 99.
3. Грищенко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочеткова Г. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214, № 3. С. 569.
4. Белов И. Б., Барабан О. П., Грищенко В. К., Грищенко Ф. Р. Синтез новых модификаторов для эластомеров. М., 1983. С. 76.
5. Волченок Л. М., Дзюра Е. А., Лейкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25, № 9. С. 709.
6. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалева Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 10. С. 2149.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Народицкая Е. Я., Поздняков В. Я., Юницкий И. Н., Киреев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 10. С. 2040.
8. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1983. с. 138.
9. Лейкин А. Д., Агibalov A. D., Волченок Л. М., Пикалов В. Л. // Тез. докл. V Респ. конф. по высокомолек. соед. Киев, 1984. С. 150.
10. Kovacic P., Hein R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 5. P. 1190.
11. Выгодский Я. С., Адигезалов В. А., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Багиров Ш. Т., Коршак В. В., Виноградова С. В., Нагиев З. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 12. С. 2672.
12. Яновский Ю. Г., Демидов Ю. М., Брицицкий В. И. // Новое в реологии полимеров. Вып. 1. М., 1982. С. 243.
13. Гречановский В. А., Клер Н. И., Мигунова И. И., Жданова Н. С., Иванов В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19, № 5. С. 332.
14. Иванов А. А., Примельес Э. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 6. С. 1300.
15. Di Giulio C., Gautier M., Jasse B. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 5. С. 1771.

Научно-исследовательский институт
крупногабаритных шин

Поступила в редакцию
24.XII.1985

RHEOKINETIC STUDIES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ELASTOMERS ON THE BASIS OF OLIGODIENE DIHYDRAZIDES AND UNSATURATED DICARBOXYLIC IMIDES

Dzyura Ye. A., Volchenok L. M., Leikin A. D., Agibalov A. D.,
Naumenko A. P.

Summary

Synthesis of elastomers from oligoisoprene dihydrazide and *bis*-imides of maleic acid has been studied by rheokinetic method. The effect of the *bis*-imide structure, temperature-time parameters and ratio of initial compounds on rheokinetics of synthesis and strain-strength properties of cured compositions has been studied. The mechanism of crosslinking is proposed including the reaction between the end hydrazide and malimide functional groups and homopolymerization of malimide. The possibility of reinforcing of formed elastomer by active fillers is shown.