

УДК 541.64.542.954

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ТЕПЛОСТОЙКИХ РЕЗИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИЛ- И АМИНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОАРИЛЕНОВ****Б.А.Мамедов, Р.З.Шахназарли, Р.А.Рзаев, Н.Я.Ищенко,  
Х.Г.Назаралиев, М.М.Мамедов, А.М.Гулиев***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана  
AZ 5004 г. Сумгайыт, ул.С.Вургуна, 124; e-mail: [abasgulu@yandex.ru](mailto:abasgulu@yandex.ru)*

*Путем окислительной поликонденсации 1-нафтола и 1,3-дигидроксibenзола и их сополиконденсацией с анилином и п-фенилендиамином синтезированы гидроксил- и аминсодержащие полифункциональные полисопряженные олигомеры. Эти олигомеры, проявляющие способность к растворению и плавлению, термостойкие, парамагнитные и полупроводниковые свойства, а также высокую реакционную способность, были использованы в качестве активной добавки при получении резин из бутильного и бутадиен-нитрильного каучуков. Показано, что при частичной и полной замене сажи такими олигомерами в составе вулканизата полученные резины характеризуются высокими теплофизическими, физико-механическими и электрическими свойствами.*

**Ключевые слова:** полифункциональные олигомеры, полисопряженные олигомеры, эластомеры, электропроводящие резины

Известно, что различные типы электропроводящих или антистатических резин широко применяются в различных областях техники и промышленности, где необходимо снять электростатические заряды, возникающие при трении и деформации [1]. Получение таких резин возможно при использовании электропроводящих наполнителей, поскольку каучуки и термоэластичные полимеры имеют объемное удельное сопротивление  $\rho_v = \sim 10^{10} - 10^{16}$  Ом·см. В качестве таких наполнителей обычно используют металлические порошки, различные марки сажи и порошкообразный графит [2, 3]. При определенных условиях частицы таких наполнителей образуют непрерывные электропроводящие структуры – в большинстве случаев трехмерные сетки. Однако резины, полученные с использованием металлических порошков, не обладают необходимыми эластическими свойствами и хорошей совместимостью каучука с частицами металла, что, по-видимому, приводит к быстрому разрушению токопроводящих структур при деформации изделий.

В то же время, использование элек-

тропроводящих наполнителей органической природы (например, различных типов структурирующихся саж) придает резинам, помимо электропроводности, еще и ценные физико-механические свойства из-за хорошей совместимости компонентов [4].

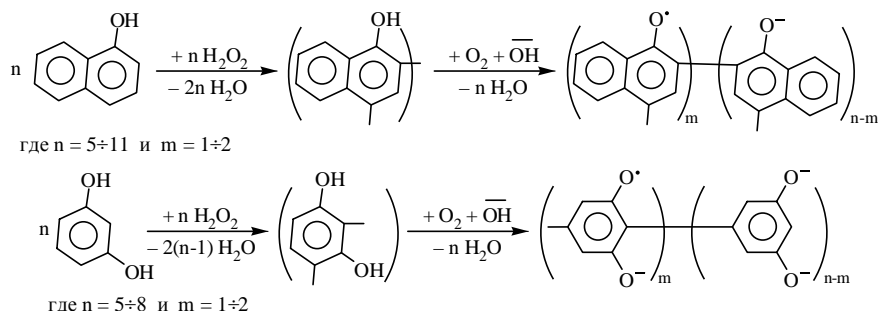
Также известно, что полифункциональные ароматические полисопряженные олигомеры обладают комплексом специфических свойств (термо- и радиационная стойкость, парамагнетизм, полупроводимость, каталитическая, стабилизирующая и антистатическая активность), а также растворимостью, плавкостью и высокой реакционной способностью в различных химических превращениях [5-8].

Учитывая это обстоятельство, нами синтезированы полисопряженные олиго- и соолигомеры, включающие в элементарные звенья реакционноспособные ароматические гидроксильные и аминные группы, использованные в дальнейшем в качестве активной добавки для получения термостойких электропроводящих резин специального назначения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез олигогидроксинафтиленов (ОГН) и олигодигидроксифениленов (ОДФ) осуществляли реакцией окислительной поликонденсации 1-нафтола и 1,3-дигидроксибензола в присутствии пероксида во-

дорода, а макроароксильные радикалы с различной концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) - путем окисления кислородом в спиртово-щелочной среде:



Синтезированные образцы ОГН и ОДФ – порошки темно-коричневого или черного цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях и плавящиеся под нагрузкой при 383-408 К в зависимости от условий синтеза. Их состав и

структура установлены методами элементного, химического и ИК-спектрального анализов, а молекулярно-массовые показатели – методом гель-проникающей хроматографии (табл. 1).

Табл.1. Условия синтеза и некоторые показатели олигогидроксинафтиленов ( $\tau = 4$  часа)

1-НФ, моль/л	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , моль/л	Т, К	Выход олиго- меров, %	Элемент- ный состав, %		Содержа- ние ОН групп, %	Молекулярно-массовые показатели		
				С	Н		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1.0	1.0	343	28.5	83,60	4.22	10.3	820	710	1.15
1.0	1.0	353	33.1	84.00	4.51	10.5	860	740	1.16
1.0	1.0	363	45.0	83.91	4.10	11.8	930	780	1.19
1.0	1.0	368	52.4	83.75	4.08	11.0	1150	840	1.34
1.5	1.5	368	53.1	84.10	4.47	11.3	1210	930	1.30
1.0	2.0	368	72.4	83.88	4.05	10.8	1370	1030	1.33
1.0	3.0	368	88.6	84.32	4.28	11.6	1540	1150	1.34

Результаты элементного анализа и определения содержания гидроксильных групп свидетельствуют, что они практически идентичны для синтезированных олигомеров и соответствующих мономеров. Это указывает на то, что при олигомеризации нафтола и дигидроксибензола не происходит реакция дегидратации и не образуются простые эфирные связи. Действительно, в ИК спектрах олигомеров не обнаруживается полоса поглощения С–О–С группы при 1230 см<sup>-1</sup>. В то же время в спектрах при 3400-3580 см<sup>-1</sup> фиксируется

широкая интенсивная полоса поглощения, характерная для ассоциированных гидроксильных групп. Кроме того, в ИК-спектрах проявляются полосы поглощения нафталинового кольца (1455, 1520 и 1600 см<sup>-1</sup>) и внеплоскостных деформационных колебаний ароматических –СН групп при 770 см<sup>-1</sup> (для четырех соседних СН-групп) и 875-880 см<sup>-1</sup> (для изолированных –СН групп).

В УФ-спектрах синтезированных образцов ОГН зафиксированы широкий интенсивный пик с максимумом при 220 нм, а также менее интенсивные полосы погло-

щения с максимумами при 285 и 330 нм. Первый из них является E-полосой ( $\pi \rightarrow \pi^*$  возбуждение), а второй характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  переходы неподеленных электронов кислородного атома. Последний пик указывает на наличие системы полисопряженных связей.

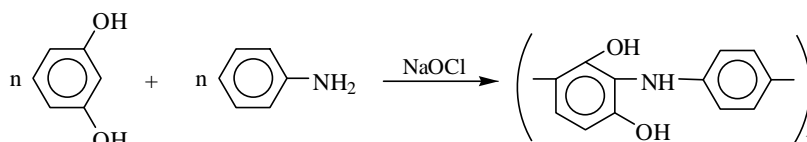
При окислительной поликонденсации 1,3-дигидроксибензола (ДГБ) в присутствии  $H_2O_2$  образуются олигомеры (ОДФ) с молекулярной массой  $\overline{M}_w = 890 \div 1290$  и  $\overline{M}_n = 560 \div 750$ . Кривые ММР полученных продуктов носят бимодальный характер. Содержание гидроксильных групп в составе олигомеров составляет 29.0÷30.5% в зависимости от условий окислительной поликонденсации. Полученные олигомеры обладают электронообменными свойствами, т.е. они окисляются кислородом в щелочной среде. Кроме того, ОДФ в присутствии третичных аминов при 353÷363 К взаимодействуют с оксирановым кольцом эпихлоргидрина и эпоксидиановых смол.

В ИК-спектрах ОДФ зафиксированы полосы поглощения ассоциированных гидроксильных групп ( $3260$  и  $1200 \text{ см}^{-1}$ ) и аро-

матических ядер ( $1470, 1500, 1600$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения C–H связей в бензольном кольце при  $690, 730$  и  $840 \div 850 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют, что 1,3-дигидроксифениленовые звенья в макромолекулах связаны друг с другом преимущественно в 2 и 4 положениях, т.е. полисочетание звеньев происходит через C–C связи бензольных колец. Полоса поглощения при  $730 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, относится к колебаниям трех соседних C–H групп ароматических ядер концевых дигидроксифениленовых звеньев.

На электронных спектрах ОДФ имеется широкий и интенсивный пик при  $208 \div 232 \text{ нм}$  с максимумом при  $215 \text{ нм}$ . Кроме того, проявляются еще 2 максимума при  $280$  и  $335 \text{ нм}$ . Первый из них является E-полосой, соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$  возбуждению, а полоса поглощения при  $280 \text{ нм}$ , по-видимому, характеризует  $n \rightarrow \pi$  переходы, в которых участвуют несвязанные электронные пары кислорода гидроксильных групп. Последний пик указывает на наличие системы полисопряженных связей.

Реакцией окислительной поликонденсации анилина и ДГБ синтезированы соолигодигидроксифениленфениламины:



Анилин и ДГБ в равномолярном соотношении вступают в окислительную сополиконденсацию при  $303\text{-}348 \text{ К}$ , при этом образуются олигомерные продукты с выходом  $36.3\text{-}77.8\%$ . Рост молярного соотношения (анилин+ДГБ): $NaOCl$  от  $1.0:1.0$  до  $1.0:4.0$  приводит к увеличению выхода олигомеров с  $43.5$  до  $75.4\%$  (при  $308 \text{ К}$ ). При этом они состоят из гомополимера ДГБ и

соолигомера, включающего остатки анилина и ДГБ. Соотношения звеньев этих олигомеров зависят от соотношения исходных сомономеров и количества окислителя (табл. 2). Увеличение количества окислителя в реакционной среде сопровождается повышением доли соолигомера в составе олигомерных продуктов от  $70$  до  $97\%$ .

**Табл.2.** Выход и состав продуктов окислительной сополиконденсации анилина и ДГБ (время синтеза 2 ч,  $T = 333 \text{ К}$ )

Молярное соотношение анилин : ДГБ : $NaOCl$	Выход, %		Элементный состав сополимера, %		
	ОДФ	соолигомер	C	H	N
1	2	3	4	5	6
1 : 1.02 : 2.02	30	70	68.87	4.72	2.61
1 : 1.02 : 4.04	26	74	69.41	4.61	3.28
1	2	3	4	5	6

1 : 1.02 : 6.06	10	90	72.10	4.47	6.67
1 : 1.02 : 8.00	3	97	72.00	4.55	7.00
0.5 : 1.52 : 6.06	52	48	68.62	4.85	2.57
1.5 : 0.50 : 6.06	–	100	71.91	4.43	6.93
1.28 : 0.66 : 6.06	2.5	97.5	72.17	4.38	6.87
0.07 : 1.29 : 6.06	37	63	70.52	4.33	6.61

Кривые ММР сополимеров имеют бимодальный характер (рис. 1), также как и кривые ММР олигоанилина и ОДФ, полученные при идентичных условиях. Молекулярно-массовые показатели гомополимера дигидроксibenзола, образующегося при окислительной сополиконденсации анили-

на и ДГБ, в зависимости от условий реакции меняются в достаточно широком интервале:  $\bar{M}_w = 2800 - 4800$  и  $\bar{M}_n = 540 - 910$ . После отделения ОДФ сополимеры анилина и резорцина имеют  $\bar{M}_w = 1040 - 6680$  и  $\bar{M}_n = 620 - 5540$ .

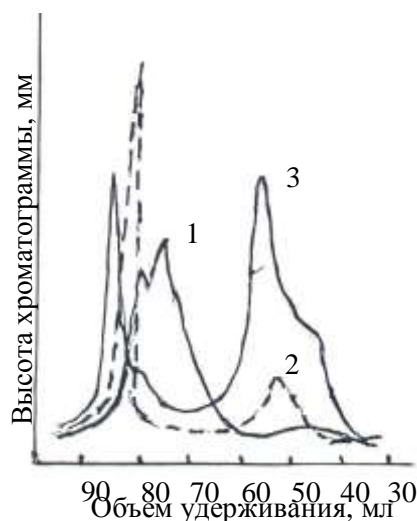


Рис. 1. Кривые ГПХ ОДФ (1), олигоанилина (2) и сополимера анилина с ДГБ (3).

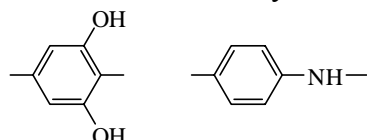
Из табл. 3 видно, что как ДГБ, так и анилин при окислительной поликонденсации в присутствии NaOCl образуют олигомеры с относительно низкой ММ, что особенно характерно для ДГБ. При этом основную часть этих олигомеров составляют

низкомолекулярные фракции (60.3% для олигоанилина и 95.3% для ОДФ). В результате совместной окислительной поликонденсации этих соединений образуются сополимеры (СДА) с более высокой молекулярной массой.

Табл. 3. Параметры ММ и ММР олигоанилина, ОДФ, сополимера анилина и ДГБ (Олигомеры получены в водно-спиртовом растворе при молярном соотношении (анилин + ДГБ):NaOCl = 2.02 : 6.06, продолжительность процесса – 2 ч)

Молярное соотношение анилин : резорцин в мономерной смеси	Выход сополигомера, %	Параметры ММР						Содержание высокомолекулярной фракции, %
		всего сополигомера			высокомолекулярной фракции			
		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	
1 : 0	22 (ОА)	2080	460	4.51	6600	5500	1.2	39.8
1 : 1	59	4830	910	5.27	5570	3170	1.75	58.6
2 : 1	48	4140	890	4.63	6530	3180	2.05	65.1
1 : 2	80	28.80	540	5.37	6480	5540	1.17	47.8
0 : 1	63 (ОДФ)	1040	620	1.68	7610	6910	1.10	4.7

В ИК-спектрах соолигомера обнаружена широкая полоса поглощения валентных колебаний в области 3200-3600 см<sup>-1</sup>. Действительно, в этой области спектра проявляются полосы поглощения групп О-Н (при 3480 см<sup>-1</sup>) и связей N-Н в первичной и вторичных аминных группах (при 3500 и 3410 см<sup>-1</sup>). Полосы поглощения деформационных колебаний связей О-Н и N-Н проявляются при 1145, 1645 и 1260 см<sup>-1</sup>, а



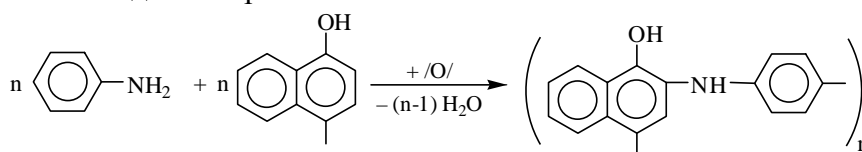
полосы поглощения в области 1410-1520 см<sup>-1</sup> соответствуют бензольному кольцу; внеплоскостные деформационные колебания ароматических связей С-Н характеризуются полосами поглощения при 860, 820, 770 и 700 см<sup>-1</sup>, что указывает на наличие изолированных и двух соседних групп С-Н. Таким образом, полученный соолигомер включает в состав, в основном звенья следующих типов:

В УФ-спектрах соолигомера наблюдаются максимумы при 210-215 и 285-2985 нм. Первый из них характеризует π→π\* возбуждение ароматических ядер, а второй – наличие полисопряженных связей в макромолекулах.

Установлено, что анилин и 1-нафтол (НФ) вступают также в реакцию окислительной сополиконденсации при 313-353 К и образуют олигомерные продукты с выходом 30.0-63.4% в зависимости от условий синтеза. Изменение мольного соотношения (Ан+НФ):NaOCl от 1:1 до 1:4 приводит к увеличению выхода олигомерных продуктов с 32.5 до 55.8% при 343 К и эквимольном соотношении сомономеров (0.02 моль). Причем заметный рост выхода олигомерных продуктов наблюдается при изменении

мольного соотношения (Ан+НФ):NaOCl в интервале 1.0:(1.0:3.5), рост выхода олигомерных продуктов от 30.2 до 56.1% при (Ан+НФ):NaOCl = 1.0:3.5 (моль) происходит при увеличении температуры реакции с 313 до 353 К. Изменение соотношения НФ:Ан также влияет на выход олигомерных продуктов: рост содержания НФ приводит к увеличению, а рост содержания Ан – к снижению выхода олигомерных продуктов.

Исследование продуктов окислительной сополиконденсации Ан и НФ показывает, что они состоят из гомоолигомера 1-нафтола (ОГН) и соолигомера (СНА), включающего анилиновые и нафтольные звенья:



Причем, соотношение этих звеньев в макромолекулах, а также соотношение соолигомера и ОГН зависят от исходных соотношений сомономеров и окислителя

(табл. 4). На основе элементного анализа СНА было рассчитано содержание гидросинафтиленовых и фениламинных звеньев.

**Табл. 4.** Состав олигомерных продуктов и соолигомеров анилина и нафтола в зависимости от исходных соотношений компонентов при сополиконденсации (Т = 343 К, τ = 5 ч)

№	Ан, моль	НФ, моль	NaOCl, моль	Состав олигомерных продуктов		Элементный состав СНА, моль%	
				ОГН	СНА	~ АН ~	~ ГНФ ~
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.02	0.02	0.04	21	79	24.1	76.9
2	0.02	0.02	0.08	15	85	26.4	73.6

1	2	3	4	5	6	7	8
3	0.02	0.02	0.12	10	90	31.8	68.2
4	0.02	0.02	0.14	5	95	40.3	59.7
5	0.01	0.03	0.14	45	55	20.8	79.2
6	0.015	0.025	0.14	30	70	27.5	72.5
7	0.03	0.01	0.14	–	100	45.4	54.6
8	0.025	0.015	0.14	6.5	93.5	37.2	52.8

Из таблицы 4 видно, что уменьшение содержания анилина в составе исходной реакционной смеси приводит к росту содержания ОГН в составе реакционных продуктов, а также гидроксинафтиленовых звеньев в составе СНА. С ростом температуры в эквимольных соотношениях Ан и НФ наблюдается увеличение фениламинных структурных фрагментов в составе СНА, а при проведении реакции при избытке анилина (Ан : НФ = 3:1 моль) ОГН практически не образуется.

Кривые молекулярно-массового распределения олигомерных продуктов имеют бимодальный характер: первая фракция соответствует СНА, а вторая – ОГН.

Значения молекулярных масс СНА и

ОГН, образующихся при окислительной поликонденсации Ан и НФ, приведены в табл. 5. Видно, что  $\bar{M}_w = 2800-4800$  и  $\bar{M}_n = 540-910$  для СНА являются достаточно высокими (7300÷7800 и 6200÷6900, соответственно). Наблюдается тенденция увеличения молекулярных масс СНА с ростом содержания анилина в исходной мономерной смеси. Из табл. 5 также следует, что как 1-нафтол, так и анилин в отдельности, при окислительной поликонденсации образуют соответствующие олигомеры с относительно низкой молекулярной массой, причем основную часть этих олигомеров составляют низкомолекулярные фракции.

Табл. 5. Параметры ММ и ММР олигоанилина, ОГН и соолигогидроксинафтиленфениламина, полученных в присутствии NaOCl

№	Олигомеры	Ан:НФ, моль	Выход, %	Параметры ММ и ММР					
				Низкомолекулярная фракция			Высокомолекулярная фракция СНА		
				$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	ОА	1:0	22	2080	460	4.51	–	–	–
1	СНА	1:1	63.3	740	630	1.17	7580	6400	1.18
1	СНА	261	40.1	900	830	1.08	7800	6900	1.13
1	СНА	1:2	76.1	730	650	1.12	7300	6200	1.17
1	ОГН	0:1	52	1040	620	1.68	–	–	–

Примечание: Ан = 0.02 моль (1,2,4); НФ = 0.02 моль (2, 3, 5); NaOCl = 0.14 моль; T – 343 K,  $\tau = 5$  ч.

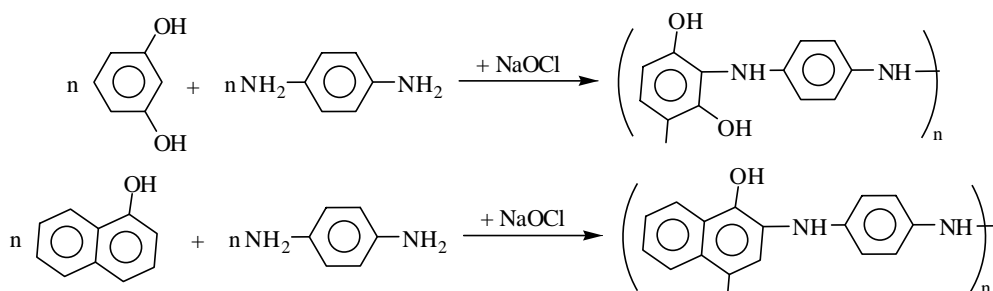
В ИК-спектрах СНА обнаружены полосы поглощения гидроксильных (3160÷3560 широкая полоса и 1080  $\text{см}^{-1}$ ) и аминных групп (3100÷3600  $\text{см}^{-1}$ , которая сливается с полосой поглощения валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп, и 1260  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания N–H связей). Деформационным колебаниям ароматических –СН групп соответствуют полосы поглощения при 710, 765 и 870  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области 710  $\text{см}^{-1}$ , видимо, соответствует деформационным колебаниям четырех соседних

–СН групп в нафталиновом кольце, полосы поглощения при 765  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям двух соседних –СН групп (в бензольном кольце анилиновой остатка) и при 870  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям изолированных –СН групп. Колебаниям С=C и C–C связей ароматических ядер соответствуют полосы поглощения в области 1590, 1510, 1460 и 1385  $\text{см}^{-1}$ .

Соолигогидроксинафтиленфениламинны – твердые порошки темно-коричневого и черного цвета, хорошо растворяющиеся в полярных органических растворителях, а

также в водных и спиртовых растворах щелочи. Аналогичным образом синтезирова-

ны соолигомеры п-фенилендиамина с 1,3-дигидроксибензолом (СДФ) и 1-нафтолом (СНФ):



Состав и структура этих соолигомеров установлены методами элементного, химического и ИК-спектроскопического анализов, а параметры ММ и ММР – гелепроникающей хроматографией.

Синтезированные олиго- и соолигомеры проявляют парамагнитные (концен-

трация ПМЦ  $\sim 1.3 \cdot 10^{17} \div 1.9 \cdot 10^{19}$  спин/г) и полупроводниковые ( $\sigma_0 \sim 10^{-8} \div 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 298 К,  $E = 1.3 \div 1.67$  эВ) свойства. Причем, рост концентрации ПМЦ в составе образцов на 1-2 порядка приводит к заметно-му увеличению их электропроводности (табл. 6 и 7).

Табл. 6. Синтез образцов ОГН с различной концентрацией парамагнитных центров

N	[KOH] <sub>0</sub> , моль/л	[ОГН] <sub>0</sub> *, моль/л	T, К	τ, мин.	ПМЦ · 10 <sup>-19</sup> , спин/г
1	2	3	4	5	6
1	1.42	2.1	308	20	1.3
2	1.42	1.4	308	20	1.4
3	1.42	0.74	308	20	0.83
4	0.37	0.74	308	20	0.69
5	0.71	0.74	308	20	0.75
6	0.71	0.74	308	20	0.66
7	0.71	0.74	303	20	1.3
8	0.71	0.74	313	20	1.6
1	2	3	4	5	6
9	1.42	1.4	308	40	2.1
10	1.42	1.4	308	45	2.7

\* Концентрация ПМЦ для исходного ОГН составляла  $4.7 \cdot 10^{17}$  спин/г

Табл. 7. Некоторые парамагнитные и электрические свойства ОГН с различной концентрацией ПМЦ

[ПМЦ] · 10 <sup>-18</sup> , см <sup>-3</sup>	σ(0), Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	σ(ω) при 10 <sup>6</sup> Гц, Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	N(E <sub>F</sub> ) · 10 <sup>20</sup> , см <sup>-3</sup> · эВ <sup>-1</sup>	N <sub>0</sub> (E <sub>F</sub> ) · 10 <sup>-18</sup> , см <sup>-3</sup>
1.1	$1.2 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	0.484	1.21
7.5	$1.75 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	2.94	7.35
13.0	$5.7 \cdot 10^{-10}$	$6.1 \cdot 10^{-8}$	4.69	11.7
20.4	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	7.52	18.8
27.0	$6.8 \cdot 10^{-9}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	9.86	24.7

Показано, что образцы ОГН проявляют электронообменную активность. Их ще-

лочные и водные растворы интенсивно поглощают молекулярный кислород (рис. 2).

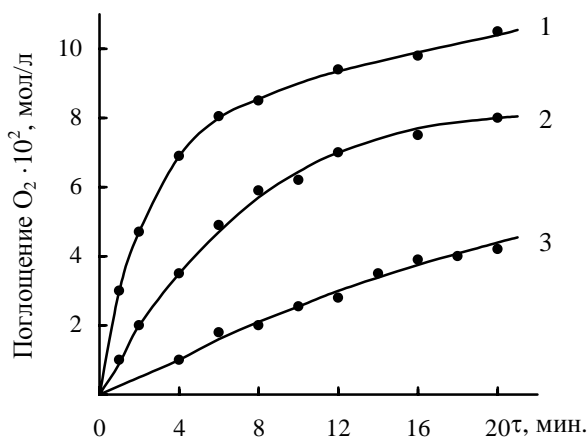


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода щелочным раствором ОГН в метаноле.  $[OГН]_0 = 0.17$  моль/л,  $[NaOH]_0 = 0.25$  моль/л. Т, К: 333 (1), 323 (2) и 313 (3).

Значения констант скорости окисления ОГН являются достаточно высокими ( $k = 3.8 \cdot 10^{-2} - 24.1 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> при 313-333 К в метаноле), а величина энергии активации равняется 84.6 кДж/моль. Следовательно, эти олигомеры могут выполнять функцию антиоксиданта в составе композиций, одновременно увеличивая их тепло- и термостойкость, а также срок эффективной эксплуатации.

Синтезированные полисопряженные

полифункциональные олиго- и соолигомеры (ППО) использованы в качестве активной добавки для получения резиновых смесей на основе бутильного (БК) и бутадиеннитрильного (СКН-40) каучуков. При этом резиновые смеси на основе этих каучуков подготовлены по стандартной рецептуре ингредиентов с той лишь разницей, что взамен сажи (частично или полностью) применены олигогидроксинафтилены (от 5.0 до 45 м.ч. на 100 м.ч. каучука) (табл. 8-10).

Табл.8. Составы резиновых смесей и физико-механические и электрические показатели полученных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука

№ п.п.	Ингредиенты		Смеси (масса, г)				
			1	2	3	4	
1	Каучук СКН-40		100	100	100	100	
2	Стеарин технический		1.5	1.5	1.5	1.5	
3	Каптакс		0.8	0.8	0.8	0.8	
4	Окись цинка		5.0	5.0	5.0	5.0	
5	Сажа		45	22.5	11.25	—	
6	Олигогидроксинафтилен		—	22.5	33.75	45	
7	Сера		1.5	1.5	1.5	1.5	
Свойства							
Смеси	Время вулканизации, мин.	Предел прочности при растяжении, МПа	Относит. удлинение, %	Остаточная деформация, %	Модуль при удлинении, МПа		$\sigma \cdot 10^7$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
					200%	300%	
1	2	3	4	5	6	7	8
До старения							
1	20	23.4	620	13.5	5.8	14.0	
	40	18.8	314	8.0	9.9	17.1	
	60	15.7	250	—	14.0	—	
1	2	3	4	5	6	7	8



2	20	23.8	600	16	4.8	8.0	0.18
	40	25.7	530	16	4.7	8.4	0.21
	60	25.8	470	12	6.7	12.7	0.24
3	20	23.2	620	20	4.1	7.1	5.2
	40	23.6	500	16	4.2	7.6	5.6
	60	25.9	540	20	5.4	9.3	6.1
4	20	28.6	610	27	4.2	5.6	66
	40	24.3	580	16	4.5	8.4	71
	60	31.7	510	20	4.7	8.5	74
После выдержки при 373 К за 24 часа							
1	20	20.8	320	–	10.2	19.3	
	40	17.1	300	–	13.4	–	
	60	15.3	212	–	13.9	–	
2	20	22.3	440	3.5	7.2	13.1	0.26
	40	21.5	440	4	7.0	12.8	0.28
	60	22.3	410	3	9.5	16.8	0.33
3	20	24.6	490	4.5	6.4	12.9	8.1
	40	23.9	460	5.5	7.0	13.8	8.9
	60	26.1	430	5.0	8.0	17.1	9.5
4	20	30.6	530	9.5	8.0	14.3	72
	40	30.7	520	9.5	8.1	15.0	76
	60	28.7	460	9.0	8.3	15.9	81

**Табл. 9.** Составы резиновых смесей и физико-механические и электрические показатели полученных вулканизатов на основе бутилового каучука

№ п.п.	Ингредиенты			Смеси (масса, г)			
				1	2	3	4
1	Каучук бутиловый			100	100	100	100
2	Стеарин технический			3.0	3.0	3.0	3.0
3	Каптакс			0.65	0.65	0.65	0.65
4	ДФГ			1.3	1.3	1.3	1.3
5	Окись цинка			5.0	5.0	5.0	5.0
6	Сажа			50	25	15	0
7	Олигогидроксинафтилен			0	25	35	50
8	Сера			2.0	2.0	2.0	2.0
Свойства							
Смеси	Время вулканизации, мин.	Предел прочности при растяжении, МПа	Относит. удлинение, %	Остаточная деформация, %	Модуль при удлинении, МПа		$\sigma \cdot 10^7$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
					200%	300%	
1	2	3	4	5	6	7	8
До старения							
1	40	20.5	720.0	4.0	9.8	14.7	
	60	18.8	700.0	4.3	9.0	13.8	
	80	19.5	653.3	4.0	9.7	14.5	
1	2	3	4	5	6	7	8
2	40	21.5	700.0	8.5	8.8	12.6	0.04
	60	23.6	685.3	7.2	8.3	12.9	0.15

	80	24.1	610.5	7.0	8.9	13.3	0.18
3	40	20.9	710.3	10.3	6.7	11.0	2.9
	60	21.6	680.2	12.1	7.1	11.5	3.5
	80	22.6	605.5	13.8	7.5	12.3	3.8
4	40	24.1	705.2	12.5	6.4	9.7	25
	60	26.0	678.4	14.3	6.8	10.2	35
	80	28.5	610.0	15.8	7.2	11.0	38
После выдержки при 373 К за 24 часа							
1	40	17.2	370	2.5	7.6	17.6	
	60	15.2	406	1.5	5.9	14.9	
	80	17.8	412	2.0	5.4	17.2	
2	40	20.8	600.2	4.4	7.3	12.1	0.08
	60	22.1	540.5	3.7	6.7	12.2	0.11
	80	22.5	506.4	3.5	7.0	12.8	0.15
3	40	21.5	590.4	5.3	5.5	8.8	4.5
	60	22.0	530.0	6.8	5.8	9.2	5.2
	80	23.9	490.1	7.5	6.2	9.9	5.4
4	40	25.0	575.5	6.5	5.0	8.0	58
	60	26.2	526.4	7.4	5.9	8.3	65
	80	26.5	480.0	8.2	5.8	8.8	69

**Табл. 10.** Физико-механические и электрические свойства вулканизатов на основе БК и СКН-40 при 75%-ной замене сажи ППО (время вулканизации 60 и 40 мин., соответственно)

Каучук	ППО	Предел прочности при растяжении, МПа	Относит. удлинение, %	Остаточная деформация, %	Модуль при удлинении, МПа		$\sigma \cdot 10^7$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
					200%	300%	
БК	ОДФ	22.5	692.4	8.3	8.5	12.8	2.8
	СДА	20.2	687.3	7.8	8.0	12.1	0.75
	СНА	23.1	682.6	7.4	8.1	13.2	0.88
	СДФ	22.2	683.4	7.2	7.5	11.8	0.52
	СНФ	21.8	678.8	7.0	7.8	12.6	0.81
СКН	ОДФ	23.8	450	20	6.5	7.8	3.6
	СДА	22.5	420	18	5.4	8.1	2.0
	СНА	23.0	470	13	5.8	8.4	3.8
	СДФ	21.6	415	21	4.8	8.8	1.1
	СНФ	22.4	450	22	5.1	9.4	1.5

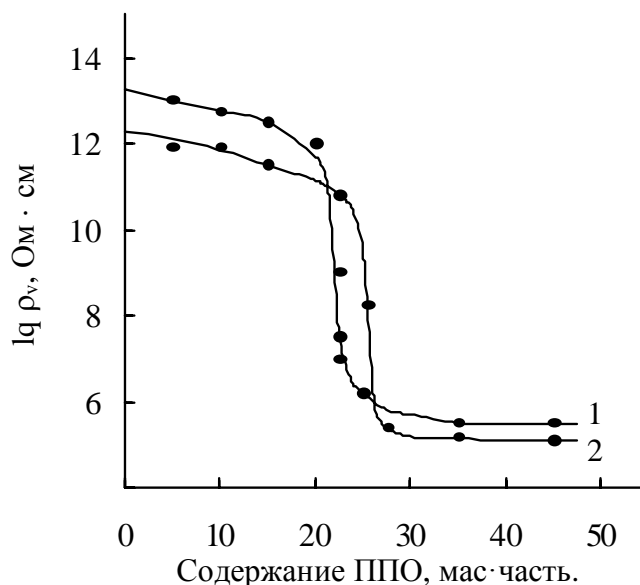
Установлено, что введение в состав резиновых смесей вместо сажи ППО приводит к увеличению предела прочности, относительного удлинения и снижению модуля упругости полученных резин. Например, для резин, полученных вулканизацией смеси на основе БК, включающих вместо сажи 20-25 м.ч. ОГН, предел прочности увеличивается до 23.8-25.8 МПа, относительное удлинение достигает 470-600%, а модуль при удлинении на 200% снижается с 5.8-14.0 до 4.8-6.7 МПа. Для

резин, полученных вулканизацией смеси на основе СКН-40 и включающих 20-25 м.ч. ППО вместо сажи, предел прочности достигает 23.8-26.0 МПа, относительное удлинение увеличивается до 500-560%, а модуль при удлинении снижается с 9.7 до 4.7 МПа. Наряду с этим увеличиваются термостойкость и срок службы полученных резин, что, очевидно, связано со структурной особенностью ППО; нафталиновые кольца в цепи ароматического полисопряжения обуславливают высокую термостой-

кость, а наличие гидроксильных групп в нафталиновых кольцах – антиоксидантную активность.

Поскольку образцы ППО с различным содержанием ПМЦ проявляют высокую электрическую проводимость, то совместное использование их с электропроводящей сажей позволяет получить резины с удельной объемной проводимостью  $10^{-8}$ - $10^{-6}$

$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Причем рост содержания ППО с 20.0 до 45.0 м.ч. (от массы каучука) взамен сажи, а также увеличение концентрации ПМЦ в составе ППО приводит к увеличению удельной электропроводности полученных резин. Эффект перкаляции достигается при содержании ~22.0 и 25.0 м.ч. ППО для резин, полученных из БК и СКН-40, соответственно (рис. 3).



**Рис. 3.** Кинетические кривые поглощения кислорода щелочным раствором ППО в метаноле.  $[\text{ППО}]_0 = 0.17$  моль/л,  $[\text{NaOH}]_0 = 0.25$  моль/л. Т, К: 333 (1), 323 (2) и 313 (3).

Усиливающие свойства ОГН в составе резиновой композиции, вероятно, обусловлены оптимальным сочетанием таких показателей, как малый размер частиц, малая плотность, хорошая совместимость компонентов и участие гидроксильных групп при формировании пространственной сетки.

Установлена зависимость удельного объемного сопротивления от времени смешения при различных содержаниях ОГН.

Главными причинами изменения значения  $\rho_v$  изготовленных резин являются структурирование или деструкция макромолекул. В результате вулканизации образуется сетка и возникает более высокое внутренне напряжение в резине. Чем выше продолжительность вальцевания, тем выше вероятность механической деструкции пространственно-сшитых макромолекул, следствием чего является образование дефективных зон в матрице вулканизата (табл. 11).

**Табл. 11.** Значения  $\rho_v$  вулканизатов, полученных при различных времени смешения и содержаниях ОГН (время вулканизации – 40 мин., каучук – СКН-40)

N	Содержание ОГН на 100 м.ч. СК, м.ч.	Время смешения, мин.		$\sigma \cdot 10^7, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
		Общее	с ОГН	
1	22.5	41	2	0.21
2	22.5	44	5	0.84
3	22.5	46.5	7.5	3.1
4	33.8	41	2	5.6
5	33.8	44	5	7.8

6	33.8	46.5	7.5	9.5
7	45.0	41	2	71
8	45.0	44	5	84
9	45.0	46.5	7.5	98

Таким образом, накопление на поверхности резино-технических изделий статических электрических зарядов при их

эксплуатации с использованием разработанных нами резин сводится к минимуму.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез олигогидроксиафтилена осуществляли в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной термометром, механической мешалкой и обратным холодильником. В колбу помещали 14.2 г (0.1 моль) 1-нафтола, 85 г 30%-ного раствора перекиси водорода (0.3 моль) и 70 мл дистиллированной воды. Реакцию окислительной поликонденсации проводили при 363 К в течение 4 ч при интенсивном перемешивании реакционной смеси. Синтезированный ОГН был очищен от остатка мономера промыванием горячей дистиллированной водой и высушен при 373 К в вакуумном шкафу (13.3 Па) до постоянной массы. Аналогично был синтезирован олигодигидроксифенилен.

Окислительную поликонденсацию 1-нафтола или ДГБ с анилином и п-фенилендиамином проводили в стеклянном реакторе (присоединенном к ультратермостату U-10) объемом 100 мл, снабженном рубашкой, механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, обратным холодильником. В реактор помещали 0.02 моль 1-нафтола или ДГБ и 0.02 моль анилина, добавляли 5.0 мл этанола и 0.5 мл уксусной кислоты для подкисления реакционной среды. Затем реакционную смесь перемешивали и нагревали до необходимой температуры. Далее в реакционную среду в течение 30 мин. по каплям вводили 13.5-14 мл 30-33.4%-ного водного раствора гипохлорита натрия. Перед каждой серией опытов определяли концентрацию NaOCl (подкисленным  $H_2SO_4$ ) путем титрования 0.1 молярным раствором  $Na_2S_2O_3$ .

После завершения процесса олигомеризации продукты реакции определяли различными способами: 1 – олигомерные продукты очищали из образующейся неорганической соли (NaCl) фильтрацией. После

выпаривания растворителей и сушки твердой массы проводили двукратную экстракцию этанолом; 2 – полученную реакционную массу подвергали экстракции этилацетатом. В воднорастворимую фракцию добавляли HCl, в результате чего выделяется белый осадок; 3 – в реакционную массу добавляли HCl и после фильтрации промывали дистиллированной водой от ионов хлора, далее нагревали на водяной бане с целью выпаривания воды и растворителей. Полученные продукты сушили в вакуумном шкафу (13.3 Па) при 353-373 К до постоянной массы.

Окисление синтезированных олигомерных соединений проводилось в стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, термометром и барботером. В реактор загружали 0.1 моль ППО, 72 мл  $C_2H_5OH$  и после достижения заданной температуры через систему пропускали сухой и очищенный кислород со скоростью 5.6 л/час. После завершения процесса реакционную смесь подвергали фильтрации, полученный осадок промывали этанолом и сушили в вакууме (13.3 Па) при 313-323 К до постоянной массы. Кинетику поглощения кислорода изучали волюмометром ДАГВ-70-2М по методике, приведенной в [9].

Молекулярную массу образцов синтезированных олигомерных соединений определяли методом гель-проникающей хроматографии [10].

ИК спектры полученных ППО снимались для тонких пленок, нанесенных на монокристаллы NaCl (для тех образцов синтезированных олигомерных соединений, которые не образовывали качественные пленки, получены таблетки из тонкоизмельченной смеси олигомера и KBr путем прессования под давлением) на спектрометре UR-

20. УФ-спектры образцов ППО снимались в этаноле при помощи спектрометра UV-Specord.

ЭПР-спектры образцов синтезированных ППО снимали на спектрометре РЭ-1806. В качестве стандартов использовали ДФПГ и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипепе-

ридин-1-оксила [9].

Электрические измерения проведены по общепринятой методике на постоянном токе с помощью усилителя В 3-16, а на переменном токе с помощью моста R-571 – в низких частотах и куметра – в области высоких частот ( $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$  Гц).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Herbert Naarmann. "Polymers, Electrically Conducting" in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002. 429 p.
2. Каверинский В.С., Смехов Ф.М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия. 1990. 158 с.
3. Искра Е.В. Лакокрасочные материалы и покрытия в судостроении. Л.: Судостроение. 1984. 386 с.
4. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. //Пластические массы. 1989. № 11. С. 46.
5. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Sharoval Q. / Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1701.
6. Mamedov B.A., Vidadi Y.A., Alieva D.N., Ragimov A.V. // Polymer International. 1997. V. 43. N 2. P. 126.
7. Shin J.S., Kim J.H., Cheong I.W. // Synth. Met. 2005. V. 151. N 5. P. 246.
8. Mac-Diamid A.G., Epstein A.J. // Synth. Met. 2000. V. 114. N 2. P. 155.
9. Ragimov A.V., Mamedov B.A., Gasanova S.G. // Polymer International. 1997. V. 43. N4. P. 343.
10. Mashaeva S.S., Mamedov B.A., Agaev N.M. et all. // Processes of petrochemistry and oil refining. 2008. V. 34. N 2. P. 60.

### ***HİDROKSİL VƏ AMİN QRUPLARI SAXLAYAN OLİQOARİLENLƏRİN TƏTBİQİ İLƏ İSTİYƏDAVAMLI VƏ ELEKTRİK KEÇİRİCİ REZİNLERİN ALINMASI VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI***

***B.Ə.Məmmədov, R.Z.Şahnəzərli, R.A.Rzayev, N.Ya.İşenko,  
X.Q.Nəzərəliyev, M.M.Məmmədov, A.M.Quliyev***

*1-Naftolun və 1,3-dihidroksibenzolun oksidləşdirici polikondensləşməsi və onların anilin və p-fenilendiaminlə birgəpolikondensləşməsi yolu ilə hidrosil və amin qrupları saxlayan polifunksional qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqomerlər sintez edilmişdir. Ərimə, həllolma və yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə, istiliyədavamlılıq, paramaqnit və yarımkeçirici xassələrə malik olan bu oliqomerlər butil və butadien kauçukları əsasında rezinlərin alınması zamanı aktiv əlavələr kimi istifadə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, vulkanizatın tərkibində qurumun müəyyən hissəsinin və ya bütövlükdə bu tip oliqomerlərlə əvəz olunması ilə hazırlanan rezinlər yüksək teplofiziki, fiziki-mexaniki və elektrikkeçirici xassələrə malik olurlar.*

***Açar sözlər:*** polifunksional oliqomerlər, qoşulmuş əlaqələr sistemli oliqomerlər, elektrik keçirən rezinlər

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ELECTRO-  
CONDUCTING AND HEAT-RESISTANT RUBBERS USING OF HYDROXYL- AND  
AMINE-CONTAINING OLIGOARYLENES**

**B.A.Mamedov, R.Z.Shahnazarli, R.A.Rzaev, N.Ya.Ishenko, Kh.G.Nazaraliev,  
M.M.Mamedov, A.M.Guliyev**

*Oligomers have been synthesized by means of oxidative polycondensation of 1-naphthol and 1,3-dihydroxybenzene and their copolycondensation with aniline and p-phenylnediamine the hydroxyl- and amine-containing polyfunctional polyconjugated. These oligomers showing ability to dissolution and melt, thermostable, paramagnetic and semiconducting properties and also high reactivity have been used as an active additive in obtaining rubbers from butyl and butadiene-nitrile rubbers. It has been shown that under and complete substitution of carbon black for such oligomers in the composition of vulcanizate, the obtained rubbers are characterized by high heat-physical, physical-mechanical and electrical properties.*

**Key words:** polyfunctional oligomers, polyconjugated oligomers, elastomers, electroconducting rubbers