

2. Показано, что при взаимодействии трифенилстанильного производного ПВХ с хлористым водородом происходит попарное замещение органических радикалов при атоме олова на атомы хлора, сначала замещаются две фенильные группы, а затем третья фенильная группа и полимерная цепь. Предполагается, что эта реакция проходит через стадию образования промежуточного шестикоординационного комплекса.

3. Установлено, что в результате взаимодействия хлористого водорода с три-*n*-бутилстанильным производным ПВХ происходит отщепление оловоорганической группы от полимерной цепи с образованием три-*n*-бутилоловохлорида.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пурисон, Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, З. С. Нуркеева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **B10**, 257, 1968.
2. К. С. Минскер, Ю. А. Пурисон, Т. Б. Заварова, Н. А. Платэ, Г. Т. Федосеева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **A10**, 1336, 1968.
3. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауэра и его применение в химии, Изд-во АН СССР, 1963.
4. V. S. Goldanskii, V. V. Kharlov, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rochev, Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy. Editors: V. J. Goldanskii, R. H. Herberg, Academic Press, New York — London, 1968, p. 336.
5. К. А. Кочешков, М. М. Надь, А. П. Александров, Ж. общ. химии, **6**, 1672, 1936.
6. К. А. Кочешков, М. М. Надь, Ж. общ. химии, **4**, 1434, 1934.
7. В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стукац, В. А. Трухтанов, В. В. Храпов, Докл. АН СССР, **151**, 357, 1963.
8. F. B. Kipping, J. Chem. Soc., 1928, 2365.
9. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, **136**, 1079, 1961.

УДК 678.01:53:678.84

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СИЛИКОНОВЫХ КАУЧУКОВ

Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович

Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что с увеличением степени поперечного спшивания молекул способность полимеров к кристаллизации уменьшается [1—3]. Исключение составляют силиконовые каучуки. Как сообщалось [4], вулканизаты на основе каучуков СКТ, СКТВ и СКТВ-1 кристаллизуются значительно быстрее, чем исходные каучуки. Вероятность того, что вулканизаты могут обладать большей способностью к кристаллизации, чем исходные каучуки, отмечалась также в обзоре [5].

В данной работе представлены результаты изучения кристаллизации вулканизатов и исходных силиконовых каучуков различных типов, полученные дилатометрическим методом и с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Из дилатометрических кривых рассчитывали максимальную скорость кристаллизации (\dot{C}_k) (угол наклона касательной к кривой в точке ее перегиба), время полупериода ($t_{0,5}$) и глубину кристаллизации (H) (общее изменение относительного объема образца в ходе кристаллизации) [6].

Таблица 1

**Параметры кинетики кристаллизации ряда партий силиконовых каучуков
и их вулканизатов**

Температура опыта, °C	Параметры кристаллизации	СКТ				СКТВ				СКТВ-1		СКТФВ-803					
		партия 1		партия 2		партия 1		партия 2		партия 1		партия 1		партия 2			
		каучук	вулканизат	каучук	вулканизат	каучук	вулканизат	каучук	вулканизат	каучук	вулканизат	каучук	вулканизат	каучук	вулканизат		
-50	СК, %/час $t_{0,5}$, мин. H , %	0,5 320 4,4	1,5 125	0,3 300	1,1 160	0,8 190	5,2 45	0,9 230	4,5 58	1,1 190	2,3 90	— —	— —	— —	— —		
-55	СК, %/час $t_{0,5}$, мин. H , %	2,5 85 4,8	12,0 10	1,1 96	11,0 12	3,8 60	22,0 5	3,5 70	23,0 5	4,6 50	15,0 9	— —	— —	— —	— —		
-60	СК, %/час $t_{0,5}$, мин. H , %	20,5 11 4,0	10,3 4—6	9 4—6	— —	28,4 9	— 2—3	25,2 10	— 2—3	26,3 7	— 4—6	— —	— —	— —	— —		
-78	СК, %/час $t_{0,5}$, мин. H , %	Кристаллизация развивается за время охлаждения образца												3,4 48 3,2	12,0 13 3,2	3,5 55 3,1	9,0 15 3,1

В табл. 1 приведены параметры кристаллизации каучуков СКТ, СКТВ, СКТВ-1, СКТФВ-803 * и их вулканизатов при различных температурах. Из табл. 1 следует, что независимо от температуры опыта, типа и партии каучука вулканизаты кристаллизуются с большей скоростью, чем исходные каучуки; однако глубина кристаллизации вулканизатов значительно меньше, чем у исходных каучуков. Для СКТФВ-803 изменения глубины кристаллизации не наблюдалось.

Таблица 2

Сравнение параметров кинетики кристаллизации смесей каучука СКТВ-1 и вулканизатов одинакового состава при -51°

Состав, вес. ч.	Каучук Перекись дикумила Белая сажа У-333	100	100	100	100	100
Невулканизован-	СК, %/час	2,4	2,2	2,2	2,6	2,7
ные смеси	$t_{0,5}$, мин.	100	115	105	87	88
	H , %	4,5	4,6	4,3	4,3	4,5
Вулканизаты	СК, %/час	—	3,3	7,7	6,1	6,8
	$t_{0,5}$, мин.	—	47	23	33	21
	H , %	—	4,0	3,6	4,0	3,8

При -78° исследована кристаллизуемость каучуков и вулканизатов СКТФ-2 с различным содержанием дифенильных звеньев. Найдено, что увеличение содержания дифенильных звеньев резко замедляет кристаллизацию; каучук с 2% дифенильных звеньев обладает высокой скоростью кристаллизации ($t_{0,5}$ составляет 60 мин.). Каучук с 4% дифенильных звеньев имеет полупериод кристаллизации 600 мин. и каучуки с большим количеством дифенильных звеньев в макромолекулах не кристаллизуются даже после выдерживания их в течение двух суток при температуре опыта. В то же время вулканизаты СКТФ-2 даже с 8% дифенильных групп еще проявляют некоторую способность к кристаллизации.

Одной из возможных причин большей скорости кристаллизации вулканизатов силоксановых каучуков может быть наличие в них ингредиентов, частицы которых служат зародышами кристаллитов. Нами было подробно изучено влияние различных ингредиентов на кинетику кристаллизации вулканизированных и невулканизированных каучуков. В данной работе кратко суммируются основные результаты. Паста перекиси дикумила и бензоила практически не влияет на кристаллизацию невулканизированных смесей. Сажа У-333 и аэросил, как правило, ускоряют их кристаллизацию, но в разной степени, в зависимости от типа каучука. Окись цинка также значительно увеличивает скорость кристаллизации смесей. На кристаллизуемость вулканизатов наполнители оказывают меньшее влияние. Сравнение параметров кинетики кристаллизации вулканизатов и смесей одинакового состава показало, что и в этом случае вулканизаты обладают большей скоростью кристаллизации (табл. 2).

Следовательно, более высокая скорость кристаллизации вулканизатов не может быть полностью объяснена наличием ингредиентов.

Для выяснения влияния степени спшивания на кристаллизацию силиконовых эластомеров была определена кинетика кристаллизации спищих и неспищих смесей каучука СКТ одинакового состава с разным количеством спишающего агента — пасты перекиси бензоила. В табл. 3 приведены ха-

* СКТ — диметилсиликоновый каучук. Каучуки СКТВ и СКТВ-1 содержат 0,3 и 1,0% винильных групп, соответственно, а каучук СКТФВ-803 содержит 8% фенильных и 0,3% винильных групп.

рактеристики механических свойств этих вулканизатов. На рис. 1 показана зависимость полупериода кристаллизации этих образцов от содержания пасты перекиси бензоила. Как видно из рис. 1, скорость кристаллизации вулканизатов СКТ уменьшается с увеличением содержания перекиси, т. е. с ростом густоты сетки, при этом вулканизаты с невысокой степенью спшивки кристаллизуются быстрее соответствующих сырых смесей; вулканизаты

Таблица 3

Механические свойства вулканизатов СКТ с разным количеством пасты перекиси бензоила

Количество пасты, вес. ч./100 вес. ч. каучука	Модуль при растяжении на 100%	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение, %		Коэффициент морозостойкости при -55°
			относительное	остаточное	
1	3	7	267	6	0
2	7	37	403	6	0,38
4	13	48	260	2	0,73
6	18	48	220	2	0,87
8	21	48	193	2	0,88
16	29	55	175	3	—

с более высокой плотностью спшивки кристаллизуются значительно медленнее, чем смеси; перевулканизованные образцы, содержащие более 8 вес. ч. пасты, не кристаллизуются за время опыта.

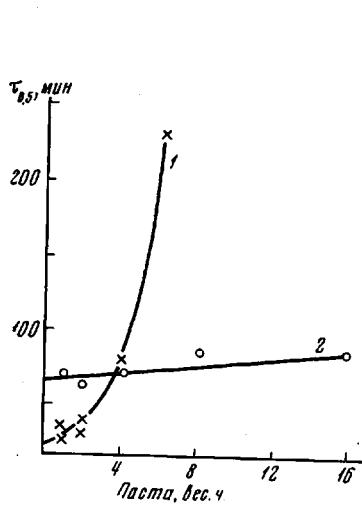


Рис. 1. Зависимость полупериода кристаллизации спищих (1) и неспищих (2) смесей СКТ одинакового состава от содержания перекиси бензоила

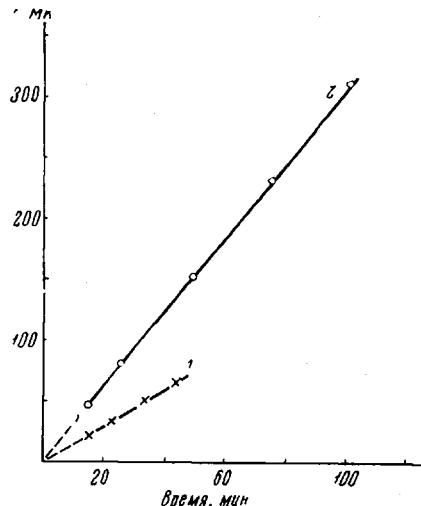


Рис. 2. Изменение радиуса сферолитов вулканизованных (1) и невулканизованных (2) смесей СКТ во времени. Температура опыта — 55°

Полученные экспериментальные данные, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Вследствие низкого межмолекулярного взаимодействия и большой гибкости макромолекул в силиконовых каучуках скорость зародышеобразования мала, так как из-за большой подвижности молекул центру кристаллизации трудно достигнуть стабильного критиче-

ского размера. Возникновение небольшого числа поперечных сшивок несколько уменьшает подвижность молекул, тем самым создавая более благоприятные условия для образования зародышей. В этом случае вулканизаты кристаллизуются быстрее исходных каучуков. Однако дальнейшее увеличение густоты вулканизационной сетки повышает вязкость полимера, ограничивает передвижение звеньев цепей, что приводит к уменьшению способности образца к кристаллизации.

Для проверки этого объяснения были предприняты микроскопические исследования кинетики кристаллизации полисилоксанов. Образцы были получены в виде пленок на покровном стекле из бензинового раствора смеси каучука СКТ с 4 вес. ч. пасты перекиси бензоила. Вулканизацию осуществляли нагреванием пленки при 120° . Образцы вулканизованного и невулканизированного каучуков кристаллизовали непосредственно в камере микроскопа при -55° и в ходе опыта периодически фотографировали картину кристаллизации. На рис. 2 показано изменение размеров сферолитов исследуемых образцов во времени. Через 30 мин. термостатирования при расчете с одинаковой площади поля зрения в вулканизованном образце число центров кристаллизации оказалось приблизительно в 30 раз больше, чем в невулканизированном. Таким образом, из приведенных данных следует, что в спитом образце скорость образования ядер значительно больше, а скорость их роста меньше, чем в неспитом; процесс кристаллизации заканчивается быстрее в вулканизованном образце.

Заметим, что при температурах ниже оптимальной температуры кристаллизации СКТ скорость кристаллизации исходных каучуков, по-видимому, будет больше, чем в вулканизатах, так как в низкотемпературной области интервала кристаллизации скорость падает из-за увеличения вязкости, значение которой для вулканизаторов выше, чем для невулканизированных каучуков.

Выводы

Показано, что в полисилоксанах образование пространственной сетки до определенного предела приводит к резкому росту скорости нуклеации и уменьшению скорости роста центров кристаллизации. При этом наблюдается повышение общей скорости кристаллизации. Дальнейшее увеличение степени сшивания сводится к обычному эффекту подавления кристаллизуемости вулканизаторов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высоко-молек. соед., 7, 1117, 1965.
2. Б. М. Горелик, А. И. Марей, М. Ф. Бухина, Г. Е. Новикова, Б. А. Помирчая, Каучук и резина, 1964, № 11, 13.
3. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7.
4. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, Доклад на 16-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1965.
5. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
6. А. И. Марей, Н. П. Кузнецов, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.