

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

*Том (4) XIII*

№ 9

1971

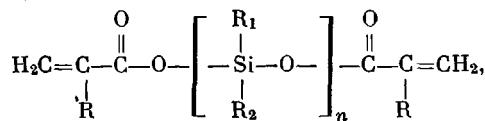
УДК 678.4.028.1/4 + 546.278

**ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ СИЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ  
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ**

*И. А. Лукъянова, С. Б. Петрова, З. Н. Тарасова,  
Н. С. Федотов, В. Ф. Миронов, Б. А. Догадкин,  
Л. П. Семенова*

В последнее время начали развиваться работы по вулканизации каучуков бифункциональными соединениями, которые обеспечивают образование устойчивых поперечных связей с большей гибкостью, чем связи, возникающие при перекисной или радиационной вулканизации. Такие связи могут образовываться при вулканизации бутадиенстирольного каучука этиленгликоль-бис-метакрилатом [1, 2], бутадиеннитрильного каучука непредельными эфирами диметакрилатов гликолей и полигликолей [2, 3], метилвинилпиридинового каучука эпоксидными смолами [4] и др.

В данном сообщении изложены результаты исследования процесса вулканизации, структуры и свойств вулканизатов бутадиенстирольного и бутадиенового каучуков, полученных с применением в качестве вулканизующих агентов бис-метакрилоксиорганосиланов общей формулы:



где  $n$  — коэффициент полимеризации эфира, R — H, CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкильные или арильные радикалы. Инициирование вулканизации каучука осуществляли добавлением в резиновую смесь небольшого количества перекиси дикумила (ПДК).

Исследуемые соединения, характеристика которых дана в табл. 1, отличались количеством двойных связей, заместителями у кремния и длиной силоксановой цепи. Вулканизационную активность приведенных соединений оценивали по кинетике образования и количеству активных цепей сетки при вулканизации СКД 5 вес. ч. продукта и 1 вес. ч. ПДК. Из полученных данных (рис. 1) следует, что по эффективности вулканизующего действия эфиры акриловой и метакриловой кислот мало отличаются друг от друга, но по сопротивлению разрыву вулканизаты с метакрилатом пре-восходят вулканизаты с акрилатом.

Влияние числа метакрильных групп на вулканизационную активность эфиров было прослежено на примере вулканизации СКД моно-, бис- и трис-метакрилоксиметилсиланами, взятыми в эквимолярных количествах и ПДК (рис. 2). Увеличение содержания двойных связей в силане приводит к увеличению степени структурирования, однако наибольшее повышение сопротивления разрыву обеспечивает бис-метакрилоксидиметилсилан.

Увеличение длины силоксановой цепи (изменение  $n$  от 1 до 3) в ряду бис-производных метакриловой кислоты приводит к понижению структу-

Характеристика исследуемых соединений

Таблица 1

Соединения	Т. кип., °C/mm	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Выход, %	Литера-
				найде- но	вычис- лено	С	Н	Si		С	Н	Si		
$(CH_3)_2Si(OCC=CH_2)_2$	86—91°/10	1,0475	1,4340	49,75	43,38	—	—	—	$C_8H_{12}O_4Si$	—	—	—	37,2	[8]
$(CH_3)_2Si(OCC=CH_2)_2$	72—73°/1	1,0070	1,4390	58,74	58,64	—	—	—	$C_{10}H_{16}O_4Si$	—	—	—	67,4	[9]
$(C_6H_5)(CH_3)Si(OCC=CH_2)_2$	142—146°/3	1,0892	1,5027	78,76	78,86 61,86 62,26	6,33 6,42	9,60 9,61	—	$C_{11}H_{18}O_4Si$	62,04	6,25	9,67	66	[10]
$(CH_2=CH)(CH_3)Si(OCC=CH_2)_2$	91—93°/3	1,0279	1,4520	63,07	62,87	55,25 55,00	6,93 10,81 10,86	—	$C_{11}H_{16}O_4Si$	55,0	6,72	11,67	70	[10]
$(C_6H_5)_2Si(OCC=CH_2)_2$	125—128°/19	0,9907	1,4430	68,58	67,90	—	—	—	$C_{12}H_{20}O_4Si$	—	—	—	27,9	[8]
$(F_3CCH_2CH_2)(CH_3)Si(OCC=CH_2)_2$	84—85°/2	1,1466	1,4190	68,36	67,32	46,23 46,19	5,63 5,65	—	$C_{12}H_{17}O_4F_3Si$	46,44	5,52	9,05	65	[10]
$(CH_3)_2SiOCC=CH_2$	51—51,5°/20	0,8898	1,4131	44,34	44,46	—	—	—	$C_7H_{14}O_2Si$	—	—	—	58,2	[8]
$CH_3Si(OCC=CH_2)_2$	36° (т. пл.)	—	—	—	—	—	—	—	$C_{13}H_{18}O_6Si$	—	—	—	32,4	[8]
$[H_2C=CCOSi(CH_3)_2]_2O$	89°/1	1,0108	1,4306	77,45	77,40	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_6Si_2$	—	—	—	56	[9]
$[H_2C=CCOSi(CH_3)_2O]_2Si(CH_3)_2$	110°/1	1,0037	1,4255	96,14	96,10	—	—	—	$C_{14}H_{28}O_6Si_3$	—	—	—	64	[9]
$[H_2C=CCOSi(CH_3)_2—CH_2—]_2$	119—120°/2	0,9799	1,4533	86,81	86,84	53,56 53,59	8,15 8,22	17,40 17,42	$C_{14}H_{28}O_4Si_2$	53,46	8,33	17,86	58	[10]

рирующей эффективности мономеров (табл. 2), что, по-видимому, связано с их понижающейся полимеризационной активностью. В [5] отмечено, что увеличение расстояния между метакрильными группами в ряду диметакриловых производных силоксанов приводит к снижению скорости полимеризации

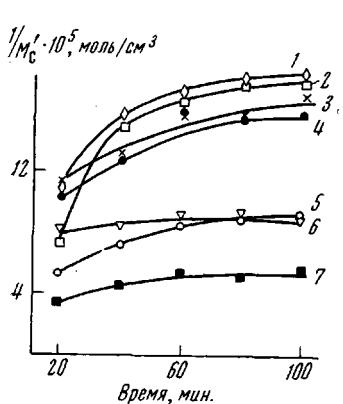


Рис. 1

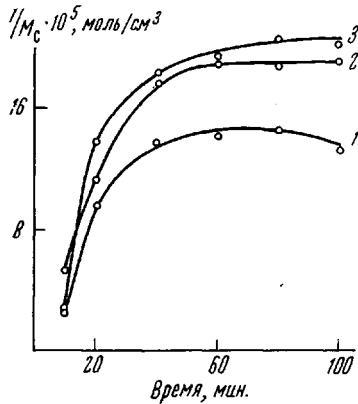


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика структурирования СКС силиловыми эфирами непредельных кислот в присутствии ПДК:

1 — бис-метакрилоксидиэтилсилан, 2 — бис-метакрилоксидиметилсилан, 3 — трис-метакрилоксиметилсилан, 4 — бис-метакрилоксиметилвинилсилан, 5 — метакрилокситриметилсилан, 6 — бис-метакрилоксиметилфенилсилан, 7 — 1 вес. ч. ПДК,  $1/M_c$  — число активных цепей

Рис. 2. Кинетика структурирования СКД эфирами метакриловой кислоты в присутствии 0,6 вес. ч. ПДК:

1 — метакрилокситриметилсилан, 2 — бис-метакрилоксидиметилсилан, 3 — трис-метакрилоксиметилсилан,  $1/M_c$  — общее число цепей

меризации при одновременном увеличении индукционного периода и определяется стерическим фактором.

Заметное влияние на вулканизационную активность *бис*-производных метакриловой кислоты оказывают заместители ( $R_1$  и  $R_2$ ) у кремния. По

Таблица 2

Влияние длины силоксановой цепи *бис*-производного метакриловой кислоты на эффективность вулканизации каучука СКД в присутствии ПДК

Продолжительность вулканизации, мин.	Общее число связи $v_0$ и доля связей ( $A$ ), образовавшихся за счет силоксана с коэффициентом полимеризации							
	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		$-O-Si-CH_2-CH_2-Si-O$	
	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$A$ , %	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$A$ , %	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$A$ , %	$v_0 \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$A$ , %
20	0,41	57,8	0,45	61,1	0,32	53,3	0,20	12,5
40	0,80	71,3	0,60	61,6	0,52	55,8	0,42	45,8
60	0,87	68,6	0,71	61,4	0,59	53,5	0,47	42,1
80	0,98	68,0	0,77	66,5	0,63	58,7	0,50	48,0
100	0,98	69,3	0,77	62,9	0,63	54,4	0,50	47,5

влиянию на степень структурирования вулканизаторов СКС заместители располагаются в ряд: этил > метил > винил > фенил (рис. 1).

Из исследованных соединений наибольший интерес представляет *бис*-метакрилоксидиметилсилан (БМДМС), поскольку это производное обеспечивает образование сетки с наибольшим содержанием активных цепей, по-

этому дальнейшее исследование кинетики вулканизации, структуры вулканизационной сетки и свойств вулканизатов проведено с этим производным.

Кинетику структурирования и деструкции в процессе вулканизации СКС и СКД исследовали методом золь-гель анализа [6]. Как следует из

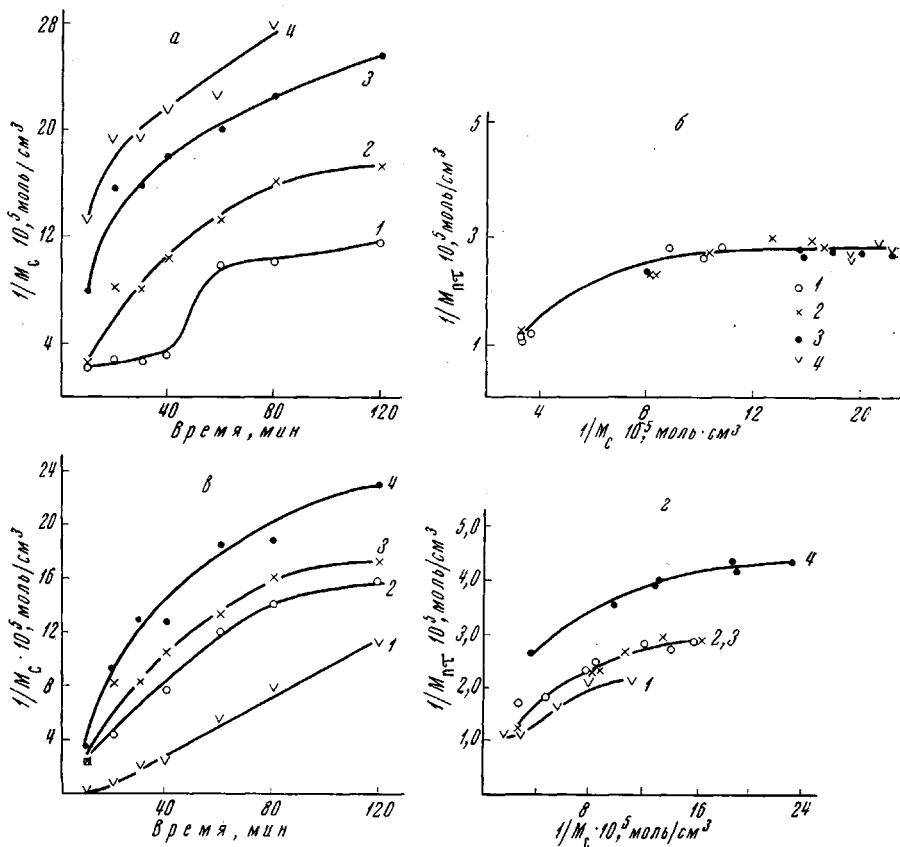


Рис. 3. Влияние содержания ПДК на кинетику структурирования (а, е) и деструкции (б, г) СКД при вулканизации:

а, б — количество ДМДМС 5 вес. ч.; количество ПДК (вес. ч.): 1 — 0,3; 2 — 0,6; 3 — 1,2; 4 — 1,8; е, г — количество ПДК 0,6 вес. ч.; количество БМДМС (вес. ч.): 1 — 0, 2 — 2,5; 3 — 5, 4 — 10;  $1/M_p$  — число спищих молекул

полученных данных, на скорость структурирования и деструкции существенное влияние оказывает как количество инициатора (ПДК), так и вулканизующего агента (БМДМС). С увеличением количества ПДК с 0,3 до 1,8 вес. ч. скорость и степень структурирования СКС и СКД увеличивается (рис. 3, а, б). Для СКС одновременно понижается отношение скорости деструкции к скорости спшивания ( $\beta / \alpha$ ):

Количество ПДК, вес. ч.	0,3	0,7	1,0	1,5
$\beta / \alpha$	0,42	0,32	0,125	0,01

В случае СКД изменение концентрации ПДК в исследуемых пределах не оказывает влияния на протекание деструкции молекулярных цепей (рис. 3, а, б). Исследование влияния на степень структурирования БМДМС при постоянном содержании ПДК показало, что оптимальное его количество составляет 5 вес. ч. Увеличение содержания вулканизующего агента выше этого количества в случае СКС не приводит к существенному повышению степени спшивания, в случае СКД (рис. 3, е, г) — повышает

степень структурирования, однако при этом увеличивается деструкция молекулярных цепей каучука. При содержании БМДМС в количестве 5 вес. ч. наблюдается максимальное сопротивление разрыву ненаполненных вулканизаторов СКД (рис. 4). Исходя из кинетических данных структурирования СКД различным количеством ПДК (0,3—1,8 вес. ч.) в присутствии БМДМС (2,5—10 вес. ч.) и без него, был сделан приближенный расчет соотношения эфирных (за счет силана) и углерод-углеродных (за счет перекиси) связей в вулканизатах. Расчет произведен из предположения, что вся вводимая перекись расходуется на образование  $-C=C-$ -связей.

Согласно полученным данным (рис. 5), наибольшее количество эфирных связей образуется на ранней стадии вулканизации; по мере протекания вулканизации

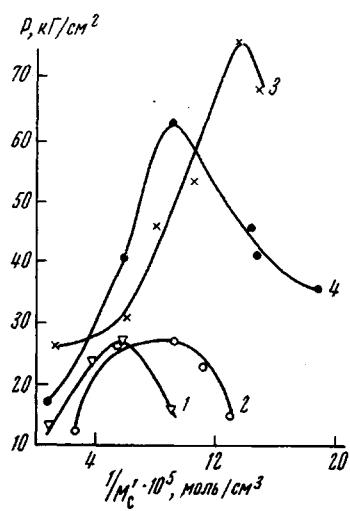


Рис. 4

Рис. 4. Влияние содержания БМДМС на сопротивление разрыву  $P$  ненаполненных вулканизаторов СКД (обозначения те же, что и на рис. 3, 6, 2)

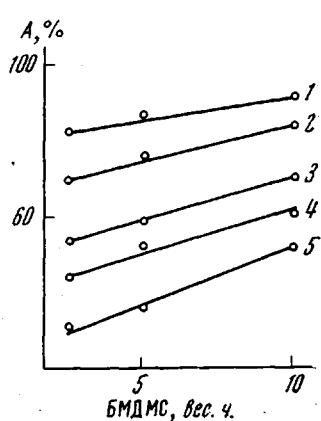


Рис. 5

Рис. 5. Относительное изменение количества эфирных связей  $A$  в вулканизатах СКД в зависимости от содержания БМДМС (содержание ПДК — 0,6 вес. ч.)

Продолжительность вулканизации: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 80, 5 — 120 мин.;  $A$  — количество связей, образовавшихся за счет БМДМС от общего количества связей

относительное содержание их понижается. Количество связей, образованных за счет силана, при постоянном содержании ПДК возрастает с увеличением силана в смеси. Но при этом заметно увеличивается количество БМДМС, связанного с каучуком внутримолекулярно — без образования поперечных связей. Так, в вулканизате СКД с 10 вес. ч. БМДМС и 0,6 вес. ч. ПДК расход молей силана на одну эфирную поперечную связь составляет  $\sim 4$  вместо  $\sim 1,7$  в вулканизате с 5 вес. ч. силана при том же содержании ПДК. Избыток прореагированного БМДМС по сравнению с рассчитанным количеством может быть объяснен присоединением БМДМС к каучуку внутримолекулярно, протеканием полимеризации с образованием гомополимера БМДМС и образованием пространственной сетки БМДМС, связанной с вулканизационной сеткой каучука [1].

Согласно полученным данным, существенное влияние на соотношение эфирных и углерод-углеродных связей в вулканизате оказывает микроструктура полимера. В качестве объектов исследования были выбраны бу-

тадиеновые каучуки с различным содержанием 1,4- и 1,2-звеньев:

Каучук	1	2	3	4
Содержание звеньев, %:				
1,4-цис	95	92	35	~70
1,4-транс	3,4	3,0	57	
1,2-	1,6	5,0	8,0	~30

Сравнение степени сшивания вулканизатов этих каучуков, полученных с ПДК (0,6 вес. ч.) и БМДМС (5 вес. ч.) и в его отсутствие показало, что наибольший эффект структурирования за счет силана наблюдается в случае каучука 4 (рис. 6). По мере уменьшения содержания 1,2-звеньев в каучуке количество эфирных связей снижается. Относительное количество таких связей для каучука с содержанием 1,2-звеньев 1,6% составило 22,8%, а при содержании 30% структуры 1,2—49,5% от общего числа связей.



Рис. 6. Влияние содержания 1,2-звеньев в полимере на количество образующихся эфирных связей  $v_3$  в вулканизате:

1 — 1,6; 2 — 5; 3 — 8; 4 — ~30%  
1,2-звеньев

По мере уменьшения содержания 1,2-звеньев в каучуке количество эфирных связей снижается. Относительное количество таких связей для каучука с содержанием 1,2-звеньев 1,6% составило 22,8%, а при содержании 30% структуры 1,2—49,5% от общего числа связей.

В целях выяснения особенностей вулканизации каучуков с БМДМС в присутствии ПДК были сняты ИК-спектры бис-метакрилоксидометилсилона — исходного и прогретого с ПДК и без нее при температуре вулканизации, а также невулканизированной смеси насыщенного каучука СКЭП с 5 вес. ч. БМДМС и 0,6 вес. ч. ПДК и вулканизата этой смеси\*. Нагревание БМДМС при температуре вулканизации в отсутствие ПДК

не вызывает заметных изменений в спектре силана; нагревание в присутствии ПДК (рис. 7) приводит к гомополимеризации БМДМС, сопровождающейся заметными изменениями в спектре исходного продукта. Исчезает полоса поглощения  $1700\text{ cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$ . Изменения в длинноволновой области спектра, в частности исчезновение полосы поглощения  $880\text{ cm}^{-1}$ , обусловленной внеплоскостными  $\text{CH}$  колебаниями  $\text{CH}_2=\text{C}$ -связи, свидетельствуют о расходе двойных связей продукта. Появляются заметные полосы с максимумами 1605 и  $1395\text{ cm}^{-1}$ , что можно объяснить [7] образованием карбоновых кислот, находящихся в диссоциированном состоянии. Эти полосы возникают в результате симметричных и антисимметричных колебаний групп  $\text{COO}^-$  и указывают на возможность образования свободной метакриловой кислоты. Интерпретация других изменений в спектре (исчезновение полос 1170, 1310, 1330 и  $1470\text{ cm}^{-1}$ ) требует более детального исследования.

Сравнение спектров поглощения сырой смеси СКЭП с 5 вес. ч. БМДМС и вулканизата этой смеси показывает, что вулканизация каучука протекает с раскрытием двойной связи силана (исчезают полосы поглощения  $1626$ — $1623$  и  $880\text{ cm}^{-1}$ ). Следует отметить, что прогревание БМДМС с ПДК в присутствии каучука приводит к изменениям силана, во многом отличным от тех, которые наблюдаются в отсутствие полимера.

Исходя из результатов химического анализа вулканизатов (определение связанного кремния) и данных ИК-спектроскопии, можно предположить, что при вулканизации каучука кремнийорганическими эфирами непредельных кислот в присутствии ПДК образуются связи эфирного типа и углерод-углеродные, количественное соотношение между которыми определяется содержанием вулканизующего агента, инициатора, природой полимера, температурой вулканизации и рядом других факторов. Наряду с

\* Интерпретация ИК-спектров смеси ненасыщенных каучуков (СКС и СКД) с БМДМС весьма затруднительна ввиду совпадения ряда полос поглощения каучука и БМДМС.

этим возможны модификация полимерной цепи за счет внутримолекулярного присоединения БМДМС, а также образование гомополимера БМДМС, химически связанного с пространственной сеткой каучука и играющего роль активного наполнителя [2].

Применение кремнийорганических эфиров непредельных кислот в качестве вулканизующих агентов в присутствии инициаторов радикальных процессов позволяет получать прочные ненаполненные резины, которые по

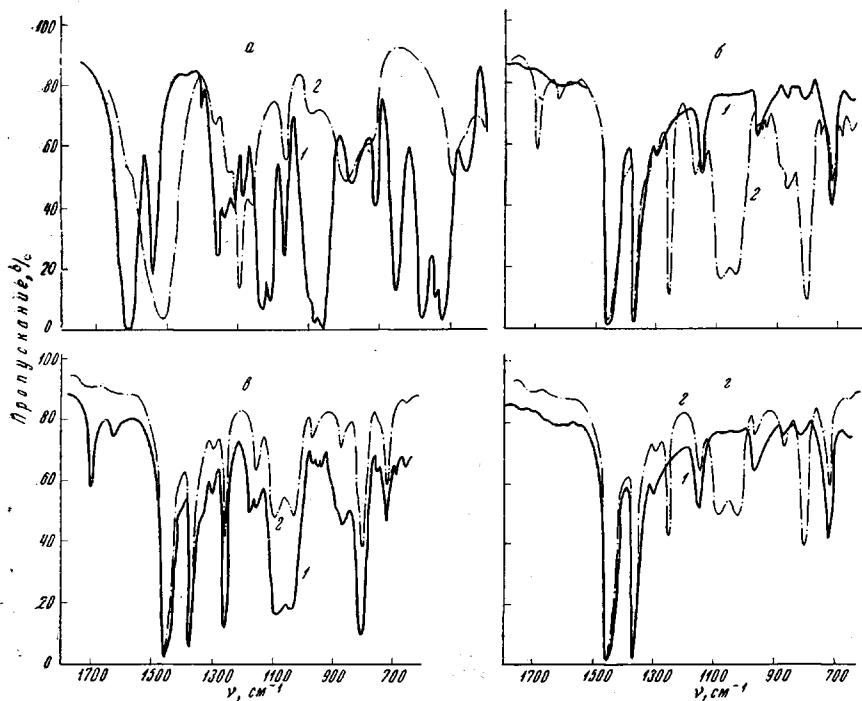


Рис. 7. ИК-спектры:

**а:** 1 — исходный БМДМС, 2 — БМДМС, прогретый с ПДК при 143°; **б:** 1 — каучук СКЭП, 2 — невулканизованная смесь СКЭП + БМДМС + ПДК; **в:** 1 — невулканизованная смесь СКЭП + БМДМС + ПДК; 2 — вулканизат СКЭП + БМДМС + ПДК; **г:** 1 — каучук СКЭП, 2 — вулканизат СКЭП + БМДМС + ПДК

термомеханической устойчивости приближаются к перекисным вулканизатам и значительно превосходят серные вулканизаты (табл. 3). Расчет констант скоростей распада по узлам и цепям в соответствии с установленной ранее зависимостью [6] констант скоростей релаксации от количества поперечных связей в вулканизате, дал величины:

Вулканизующая группа	БМДМС + ПДК	сантокюр + сера
Константа скорости распада узла, $\beta_1 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	0,6	1,43
Константа скорости распада цепи, $\beta_2 \cdot 10^6, \text{мин}^{-1}$	0,3	0,95

В табл. 3 и 4 приведены свойства ненаполненных вулканизатов СКС, полученных при серной и перекисной вулканизации и при помощи БМДМС. Ненаполненные резины, полученные в присутствии БМДМС, отличаются повышенными модулем и сопротивлением разрыву сравнительно с серными вулканизатами и значительно большей выносливостью в процессе многократного изгиба и старения. По-видимому, это обусловлено как более высокой термической устойчивостью образующихся при вулканизации эфирных поперечных связей, так и положительным влиянием на свойства вулканизата образующегося гомополимера БМДМС [2].

Таблица 3

## Физико-механические свойства ненаполненных вулканизатов СКС

Вулканизующая группа	Время вулканизации при 153°, мин.	Напряжение при 200%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Количество эффективных поперечных связей $\nu \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	Константа скорости термоокислительной релаксации при 130°, мин <sup>-1</sup>
5 вес. ч. БМДМС + 0,7 вес. ч. ПДК	20	9,5	75,0	1100,0	13,9	—
	60	16,4	114,5	915,0	16,1	—
	100	19,8	124,3	845,0	17,6	$0,48 \cdot 10^{-3}$
	150	21,3	130,1	821,0	18,8	$0,345 \cdot 10^{-3}$
2,5 вес. ч. БМДМС + 0,7 вес. ч. ПДК	50	16,0	58,0	880	8,5	$0,535 \cdot 10^{-3}$
	100	13,8	43,3	784	8,3	—
	150	17,3	37,1	664	9,7	—
0,8 вес. ч. сантокюра + + 2 вес. ч. серы	80	9,8	28,0	564,0	17,7	$1,72 \cdot 10^{-3}$
0,7 вес. ч. ПДК 3,0 вес. ч. ПДК	70	2,5	11,0	650,0	4,2	—
	70	10,4	20,8	485,0	18,1	$0,345 \cdot 10^{-3}$

Таблица 4

## Свойства ненаполненных вулканизатов СКС \*

Показатели	Условия	Контрольная смесь	Опытная смесь
Концентрация эффективных цепей, $1/M_c \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	—	11,7	11,4
Напряжение при 200%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	н. у **	16,5	18,2
Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	н. у, 100°	34,6	108,2
Относительное удлинение, %	н. у, 100°	11,1	23,8
Остаточное удлинение, %	н. у, 100°	560	592
		178	278
Твердость по Шору	н. у	4,8	9,2
Эластичность по отскоку, %	н. у	2,0	2,0
Сопротивление раздиру, кГ/см	н. у	45	46
Динамические свойства (прибор Бидермана): модуль внутреннего трения, кГ/см <sup>2</sup>	н. у, 100°	51	55
динамический модуль, кГ/см <sup>2</sup>	н. у, 100°	8,7	11,3
Значения $K$ после старения 72 часа при 100°, по прочности	—	6,2	8,6
по относительному удлинению	—	3,6	5,2
Сопротивление образованию трещин (зигзагообразные канавки), тыс. циклов	н. у, 100°	23,4	27,3
Сопротивление разрастанию трещин (время до получения суммарной площади 30 мм <sup>2</sup> , мин.)	—	20,0	20,1
	—	0,55	1,0
	—	0,32	1,04
	—	14	87
	—	34,5	283

\* Смесь контрольная (вес. ч.): каучук — 100, сера — 2, сантокюр — 0,8; ZnO — 5; стеариновая кислота — 2; время вулканизации 50 мин. при 153°. Смесь опытная (вес. ч.): каучук — 100, БМДМС — 5; ПДК — 1,0; ZnO — 5,0; время вулканизации 80 мин. при 153°.

\*\* н. у — нормальные условия.

## Выводы

1. Исследована структура и свойства вулканизатов, полученных с помощью бис-метакрилоксидоргансиланов и перекиси дикумила в качестве инициатора.

2. Синтезированы и исследованы следующие силиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот: бис-акрилоксидиметилсилик, бис-метакрил-

оксидиметилсилан (БМДМС), бис-метакрилоксиметилфенилсилан, бис-метакрилоксиметилвинилсилан, бис-метакрилоксидаэтилсилан, трис-метакрилоксиметилсилан, метакрилокситриметилсилан, бис-метакрилокситрифторметилсилан, бис-метакрилокситетраметилдисилоксан, бис-метакрилоксигексаметилтрисилоксан и бис-метакрилоксидиметилсилан-этан.

3. По эффективности структурирующего действия при вулканизации силиловые эфиры метакриловой кислоты располагаются в ряд: бис-метакрилоксидэтилсилан > БМДМС > трис-метакрилоксиметилсилан > > бис-метакрилоксиметилвинилсилан > бис-метакрилокситрифторметилсилан > метакрилокситриметилсилан > бис-метакрилоксимилифенилсилан. БМДМС обеспечивает наиболее высокие механические свойства вулканизатов.

4. Методом ИК-спектроскопии и золь-гель анализа исследована структура вулканизатов, полученных с БМДМС и перекисью дикумила. Установлено, что при вулканизации образуются эфирные и углерод-углеродные связи, соотношение между которыми определяется количеством вулканизующего агента, инициатора и структурой полимера.

5. Исследованы прочностные, релаксационные, динамические свойства и долговечность в процессе утомления ненаполненных вулканизатов СКС. Вулканизаты с производными силанов сравнительно с серными характеризуются повышенной выносивостью при многократном изгибе и устойчивостью к термоокислительному старению, а также более высоким сопротивлением раздиру.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
31 III 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Новикова, Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., А10, 211, 1968.
2. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Докл. АН СССР, 187, 1339, 1969.
3. Н. В. Белозеров, Высокомолек. соед., А11, 1297, 1969.
4. Л. В. Макарова, Н. Д. Захаров, Каучук и резина, 1965, № 5, 14.
5. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Высокомолек. соед., 1, 930, 1959.
8. Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Ж. общ. химии, 30, 2782, 1960.
9. Д. Н. Андреев, Д. Н. Алексеева, Ж. общ. химии, 36, 692, 1966.
10. Н. С. Федотов, И. А. Лукьянова, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 39, 817, 1969.

#### RUBBER VULCANIZATION BY SILYL ESTERS OF UNSATURATED ACIDS

*T. A. Lukyanova, S. B. Petrova, Z. N. Tarasova,  
N. S. Fedotov, V. F. Mironov, B. A. Dogadkin, L. P. Semenova*

#### Summary

It has been shown that it is possible to produce vulcanizates by curing rubbers by *bis*-methacryloxydiorganosilanes using dicumyl peroxide as initiator. The structure of the vulcanizates formed has been studied by IR-spectroscopy and sol-gel analysis. Good physico-mechanical properties of unfilled vulcanizates are due to the formation of flexible and thermally-stable ether cross-links and also to the favorable influence of the homopolymer on the properties of the three-dimensional structure formed. The ratio of the ether and carbon-carbon bonds in the vulcanizate is essentially affected by the amount of the curing agent and initiator, the polymer structure, the vulcanization temperature and some other factors.