

О ГЕТЕРОГЕННОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР В РЕЗИНАХ

Глубокоуважаемый редактор!

В последнее время рядом исследователей отмечен факт ассоциирования боковых ионизированных групп в малополярной полимерной матрице [1—3], что приводит к изменению физико-механических свойств таких систем и, в частности, к увеличению прочности. Это было обнаружено, например, при вулканизации неполярных эластомеров ди-(2-винилпиридино)цинкохлоридом [4]. Для таких резинами найдено рентгеновское рас-

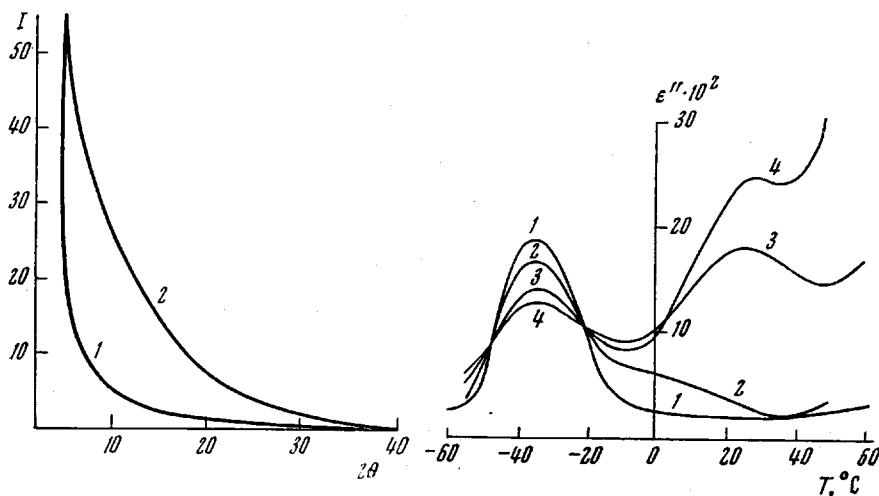


Рис. 1. Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния вулканизатов бутадиенстирольного каучука с перекисью дикумила (1) и смесью перекиси дикумила и ди-(2-винилпиридино)цинкохлорида (2)

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрических потерь для вулканизатов СКМВП-15 АРК при частоте 1000 гц: 1 — перекисный вулканизат, 2 — 1, 3 — 3; 4 — 5 вес. ч. 1,10-дибромдекана

сение в малых углах (рис. 1), а расчет по методу Гинье — Фурне указывает на наличие гетерогенности размером ~ 150 — 200 Å. Поскольку эффект гетерогенности можно объяснить нерастворимостью полярного комплексного соединения в каучуке, мы попытались ввести ионизированные группы в полимер в процессе вулканизации, основываясь на растворимых и малополярных веществах. С этой целью бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновый каучук вулканизировали α , ω -дибромалканами различной длины. При этом в резинах образуются поперечные связи типа двойных четвертичных пиридиновых солей, а физико-механические свойства улучшаются таким же образом, как и при использовании комплекса [5]. Непосредственным доказательством ассоциирования ионизированных групп, входящих в состав поперечных связей, является обнаруженное нами изменение вида температурной зависимости диэлектрических потерь. Как видно из рис. 2, в области положительных температур появляется новый максимум, высота которого увеличивается с ростом дозировки 1,10-дибромдекана и густоты пространственной сетки.

Мы полагаем, что возникновение структурной гетерогенности в процессе спшивания имеет место не только в исследованных случаях, но и при других способах вулканизации (в том числе и серой) вследствие поляр-

ного характера вулканизующих агентов. Структурную гетерогенность такого типа можно рассматривать как сочетание слабых и прочных вулканических связей, что в соответствии с [6] является необходимым условием достижения оптимальных физико-механических характеристик резин.

А. А. Донцов, Б. Н. Анфимов, Б. А. Догадкин

Поступило в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Longworth, D. J. Vaughan, *Nature*, **218**, 85, 1968.
2. W. J. Macknight, T. Kajiyama, L. W. McKenna, *Polymer Engng Sci.*, **8**, 267, 1968.
3. A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, N. Hata, *Macromolecules*, **1**, 895, 1968.
4. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A11**, 2370, 1969; **A12**, 1007, 1970.
5. Б. А. Догадкин, Б. Н. Анфимов, Коллоидн. ж., **32**, 203, 1970.
6. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. И. Гольдберг, К. Г. Куанышев, Коллоидн. ж., **24**, 141, 1962.

УДК 541.64:547(315+31)

ОБ ОСОБЕННОСТИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ДИЕНАМИ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании полимеризации непредельных производных ферроцена и сополимеризации их с другими винильными производными нами обнаружен факт взрывного течения сополимеризации ферроцинилацетилена (ФРА) с хлоропреном (ХП).

При проведении сополимеризации в автоклаве объемом 50 мл (при мольных соотношениях ФРА : ХП = 1 : 1 — 1 : 20) после достижения 85—90° скачкообразно развивалось давление 180—200 ат и температура поднималась до 160—180°.

При вскрытии автоклава обнаружено выделение хлористого водорода. ФРА подвергался в этих условиях разложению с выделением железа, включенного в заполимеризованную часть ХП. Взрывное течение реакции не удавалось предотвратить добавлением гидрохинона.

Нагревание в тех же условиях дивинилферроцена (ДВФ) с ХП при соотношении ДВФ : ХП = 1 : 16 не приводило к повышению давления и температуры, не наблюдалось также выделения хлористого водорода. При этом получался каучукообразный сополимер, в котором содержание железа (4%) и хлора (33%) соответствует вычисленному для данного соотношения исходных компонентов. Обнаружено, что в присутствии самого ферроцена взрывной полимеризации ХП также не наблюдается, по-видимому, вследствие разрушения перекисных примесей и перехода ферроцена в феррициний-катион.

При попытке сополимеризации ФРА с диенами, не содержащими хлора, например с изопреном, в тех же условиях оба исходных компонента оставались в неизмененном виде.

Очевидно, что взрывная полимеризация с одновременной деструкцией ферроценового ядра обусловлена взаимодействием этинильной группы ФРА с ХП.

Можно полагать, что деструктивные процессы связаны с промежуточным образованием нестойкого α -хлорвинилферроцена, который распадается с выделением HCl уже при комнатной температуре.

В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Л. В. Джаша, Б. А. Антипова

Поступило в редакцию
30 XI 1971