

ственное количество катализатора. В процессе полимеризации отбирали пробы геля и экстрагировали в приборе Сокслета до постоянного значения содержания гель-фракции.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в растворе в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, J. Polymer Sci., 55, 65, 1961.
2. T. C. Wu, C. A. Hirt, J. Organomet. Chem., 11, 17, 1968.
3. K. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, Н. Г. Василенко, Докл. АН СССР, 204, 1112, 1972.
4. K. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, Докл. АН СССР, 207, 95, 1972.

УДК 541.64:546.221

### О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ

*К. З. Гумаргалиева, Е. В. Камзолкина, Д. Х. Китаева,  
Г. П. Гладышев*

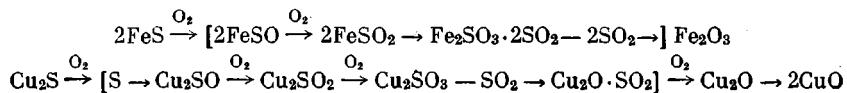
Как известно, в результате воздействия кислорода воздуха термостойкие силоксановые каучуки при 250–300° интенсивно стареют [1–3]. Широко используемые в качестве ингибиторов окисления ряда полимеров органические антиоксиданты в случае силоксановых каучуков не дают желаемого эффекта.

С целью замедления старения силоксановых каучуков и резин на их основе (СКТВ-1, СКТВ-2) при температурах выше 250° в данной работе использовали неорганические сульфиды, которые синтезировали по обычным методикам и характеризовали методом дифференциального термического анализа; их константы соответствовали литературным данным. В случае необходимости используемые сульфиды подвергали дополнительной очистке.

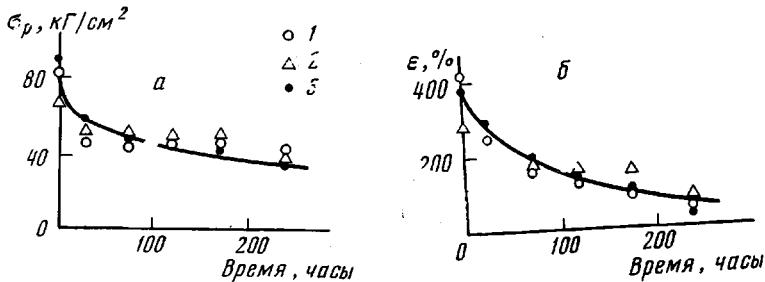
Количество стабилизатора в смеси составляло от 1 до 5 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Для оценки стабилизирующего эффекта использовали стандартную методику [3]. При получении резин стабилизаторы вводили на вальцах одновременно с наполнителем и вулканизирующими агентами. Далее резины подвергали окислительному старению при 250–300°; через определенные промежутки времени измеряли предел прочности при растяжении  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$ . Исследовали сульфиды меди, цинка, молибдена, вольфрама, железа, никеля, кобальта и др. Наиболее интересные результаты получены с сульфидами меди и железа.

Как видно из рисунка, резины, полученные на основе каучука СКТВ-1, в присутствии сульфидов меди и железа стареют с такой же скоростью, как и резина на основе контрольной смеси, где в качестве стабилизатора использована окись железа.

По-видимому, стабилизирующий эффект сульфидов обусловлен тем, что кислород воздуха при повышенных температурах преимущественно взаимодействует с ними. На основании имеющихся данных [4] можно полагать, что окисление сульфидов меди и железа протекает по следующей схеме:



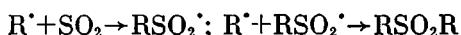
Используемые нами аналитические методы также позволили установить присутствие  $\text{SO}_2$  в продуктах реакции окисления сульфидов. Таким образом, сульфид, реагируя с кислородом, «защищает» полимер от старения. Следует заметить, что при более низких температурах ( $\sim 100\text{--}200^\circ$ ) выделяющийся сернистый газ может взаимодействовать со свободными



Изменение предела прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) резины на основе СКТВ-1 (метилвинилсилоановый каучук с 0,5% винильных групп) при старении на воздухе при  $300^\circ$ :

1, 2 — образцы, стабилизированные сульфидами меди и железа (соответственно);  
3 — контрольная смесь, стабилизированная  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Начальная точка получена измерением соответствующих показателей у образцов, выдержанных 6 час. при  $250^\circ$

радикалами, образующимися при деструкции полимера, давая менее активные радикалы. Далее, возможно образование достаточно стабильных сульфонов



Кроме того, двуокись серы катализирует распад гидроперекисей с образованием инертных продуктов [5].

На основании имеющихся данных можно полагать, что неорганические сульфиды могут найти некоторое применение как стабилизаторы и синергисты стабилизирующих систем для полимеров, эксплуатируемых при повышенных температурах.

Авторы выражают глубокую благодарность К. А. Андрианову, Н. М. Эмануэлю за цennую дискуссию и Ф. А. Галил-Оглы за советы и проведенные испытания каучуков.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stabilisation of Polymers and Stabiliser Processes, Advances in chemistry, series, Amer. Chem. Soc., Washington, 1968.
2. К. А. Андрианов, Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции, Госэнергоиздат, 1961.
3. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллита и И. Светуна, «Химия», 1967.
4. Е. В. Маргулис, Сб. трудов ВНИИЦветмет, 1967, № 7.
5. I. D. Holdsworth, J. Scott, D. Williams, J. Chem. Soc., 1964, 4692.