

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ  
ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА  
КРЕМНЕГИДРИДАМИ

**Андрианов К. А.**, Горшков А. В., Кругликов А. М.,  
Донцов А. А., Копылов В. М., Школьник М. И.

Исследована вулканизация полидиметилвинилсилоксанового каучука и резин на его основе различными кремнегидридами (гидроорганосиланами, гидроорганосилоксанами и гидроорганосилазанами), катализируемая  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . Изучена кинетика реакции методом ИК-спектроскопии и по степени набухания вулканизата. Показано, что по скорости и степени сшивания кремнегидриды располагаются в следующей последовательности: гидроорганосилоксаны, гидроорганосилазаны, гидроорганосиланы. Энергия активации реакции колеблется от 12 до 16 ккал/моль. Исследование вулканизатов по прочностным характеристикам показало, что они в значительной степени зависят от природы кремнегидридов; так, относительное удлинение при разрыве и раздир для вулканизатов с кремнегидридами значительно выше, чем у перекисных.

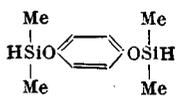
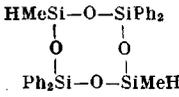
В последнее время стали развиваться работы по вулканизации каучуков функциональными соединениями, которые обеспечивают образование устойчивых поперечных связей с большей гибкостью, чем связи, возникающие при перекисной вулканизации [1, 2]. Такие связи могут образовываться при вулканизации метилвинилсилоксанового каучука гидроорганосилоксанами:  $HO[Et(H)SiO]_nH$  [3],  $[Me(H)SiO]_n$  [4] и гидроорганосилазанами  $[Me(H)SiNH]_n$  [5]. Использование различных кремнегидридов (гидроорганосиланов, гидроорганосилазанов, гидроорганосилоксанов) в качестве вулканизирующих агентов ненасыщенных каучуков позволяет варьировать свойства вулканизатов в довольно широких пределах, так как изменяя функциональность, длину и структуру молекулы кремнегидрида (КГ), можно получать поперечные связи различной природы и гибкости. Однако имеющиеся литературные данные по вулканизации высокомолекулярных силоксановых каучуков КГ не позволяют сделать вывода о влиянии структуры исходных КГ на процесс вулканизации и свойства резин.

Поэтому целью настоящей работы явилось исследование процесса вулканизации и свойств вулканизатов метилвинилсилоксанового каучука, полученных с применением КГ различной природы и строения.

В качестве вулканизирующих агентов были исследованы гидроорганосиланы, гидроорганосилоксаны и гидроорганосилазаны (табл. 1). Вулканизирующую активность приведенных соединений оценивали по величине, обратной равновесному набуханию в бензоле  $1/Q$ , а также по расходу кремнийгидридных групп в вулканизатах. Концентрацию прореагировавших групп Si-H в образцах определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-10, по изменению интенсивности полосы поглощения  $2180\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний связи Si-H. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса колебаний в области  $1240\text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям группы CH. Образцы готовили в виде пленок толщиной 0,1–0,2 мм на кристалле NaCl. Эффективную энергию активации вулканизации определяли по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах логарифм приведенной скорости —  $1/T$  по методу [6]. Для определения физико-ме-

Таблица 1

## Исходные кремнийорганические гидриды

Название	Формула	Условное обозначение	Содержание активного водорода, %
<b>Органогидридсиланы</b>			
Фенилсилан	PhSiH <sub>3</sub>	I	2,74
Дифенилсилан	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	II	1,09
Метилфенилсилан	MePhSiH <sub>2</sub>	III	1,62
Диэтилсилан	Et <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	IV	2,27
<b>Органогидридсилоксаны</b>			
Полиэтилгидридсилоксан	HO[Et(H)SiO] <sub>n</sub> H n = 14	V	1,44
Полиметилгидридсилоксан	HO[Me(H)SiO] <sub>n</sub> H n = 20	VI	1,67
Тетраэтилтетрагидридциклотетрасилоксан	[Et(H)SiO] <sub>4</sub>	VII	1,35
Тетраметилтетрагидридциклотетрасилоксан	[Me(H)SiO] <sub>4</sub>	VIII	1,67
1,4-Бис-(диметилсилокси)-бензол		IX	0,93
1,5-Дигидро-3,3-дифенилтетраметилтрисилоксан	[HMe <sub>2</sub> SiO] <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	X	0,60
1,7-Дигидро-1,1,7,7-тетраметил-3,3,5,5-тетрафенилтетрасилоксан	[HMe <sub>2</sub> SiOSiPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	XI	0,38
α,ω-Дигидродиметилсилоксаны	H[Me <sub>2</sub> SiO] <sub>n</sub> SiMe <sub>2</sub> H, где n = 1 (XII), 4 (XIII), 13 (XIV) и 20 (XV)	XII–XV	1,48–0,12
1,5-Дигидро-1,5-диметил-2,2,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан		XVI	0,39
<b>Органогидридсилазаны</b>			
Метилгидридсилазан	[Me(H)SiNH] <sub>n</sub> n = 10	XVII	1,70

ханических показателей использовали наполненные смеси следующего состава: каучук СКТВ – 100 вес. ч., аэросил «300» – 45 вес. ч., α, ω-дигидроксиполидиметилсилоксан – 10 вес. ч. и различные количества КГ. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах и вулканизовали в воздушном термостате при 200°. Физико-механические показатели определяли в соответствии с ГОСТом. Вулканизацию каучука СКТВ и резиновых смесей на его основе КГ проводили в присутствии 0,1 M раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в изопропиловом спирте.

Влияние концентрации катализатора на процесс вулканизации каучука КГ изучали на примере полиприсоединения соединения VI к СКТВ (рис. 1). Как видно из представленных данных, эффективность вулканизации возрастает при увеличении концентрации катализатора Спайера при постоянном содержании VI. Так, если при увеличении дозировки катализатора (0,0003–0,002 вес. ч.) происходит очень быстрое увеличение степени сшивания (степень сшивания достигает значения 0,30), то при дальнейшем повышении содержания H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (до 0,01 вес. ч.) степень поперечного сшивания практически не изменяется (максимальное значение 1/Q при концентрации катализатора 0,01 вес. ч. составляет 0,33). Однако при этом количество прореагировавших групп Si–H не достигает предельных значений и продолжает расти при изменении дозировки катализатора во всем исследуемом диапазоне концентраций. Наблюдаемые различия скоростей сшивания каучука и расхода кремний-

гидридных групп VI, по-видимому, связано со спецификой формирования сетки каучука в присутствии КГ и с протеканием процесса окисления групп Si-H КГ в присутствии больших количеств  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . Поэтому дальнейшие исследования проводили при постоянной дозировке катализатора 0,002 вес. ч. на 100 вес. ч. СКТВ.

Как следует из рис. 2, степень и скорость вулканизации каучука в существенной степени зависят от строения используемых КГ. Каучук и КГ во всех случаях брали в таких соотношениях, чтобы содержание активного водорода в смеси составляло 0,026%. Степень сшивания значительно выше для органогидридсилоксанов (ОГСК) в сравнении с органогидридсиланами (ОГС) и органогидридсилазанами (ОГСЗ) (рис. 2). В ряду тет-

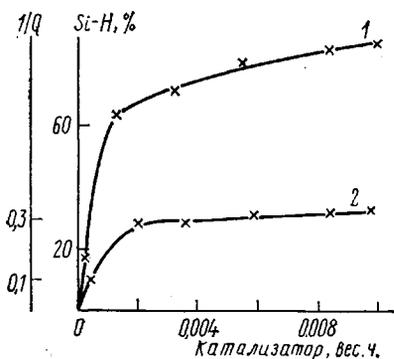


Рис. 1

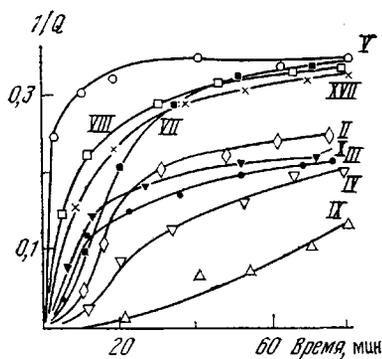


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени сшивания  $1/Q$  (2) и количества прореагировавших групп Si-H в вулканизатах на основе СКТВ и VI от количества  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (1)

Рис. 2. Зависимость степени сшивания  $1/Q$  вулканизатов на основе СКТВ и различными КГ от времени при  $200^\circ$  (здесь и на рис. 5 обозначения соответствуют обозначениям КГ в табл. 1)

рафункциональных ОГСК (VII, VIII) степень сшивания примерно одинакова и не зависит от природы заместителя у атома кремния. В ряду дифункциональных ОГСК при переходе от IX к X наблюдается уменьшение степени сшивания вулканизатов, что, по-видимому, связано с низкой гидролитической стойкостью связи Si-O-C [7]. Наиболее высокую скорость и степень сшивания обеспечивают полифункциональные ОГСК (V, VI).

Таблица 2

Значения констант скоростей реакции СКТВ с КГ и энергии активации реакции

КГ	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$			акт, ккал/моль
	$200^\circ$	$150^\circ$	$125^\circ$	
VI	20,0	6,00	1,74	12
V	19,3	4,00	1,40	14
XVII	7,20	1,43	0,80	16
VIII	5,00	1,40	0,72	14

Заметное влияние на вулканизационную активность ОГС оказывают заместители у атома кремния.

По влиянию на скорость и степень сшивания ОГС можно расположить в следующий ряд по убывающей активности: II > III > IV > V. Органогидридсилазаны по вулканизационной активности уступают органогидридсилоксанам, но превосходят органогидридсиланы.

В целях выяснения влияния заместителя у атома кремния и строения ОГСК и ОГСЗ на кинетику вулканизации и энергию активации проводили реакцию СКТВ с соединениями VI, V, VIII, XVII при различных температурах. Кинетика вулканизации во всех случаях хорошо описывается уравнением скорости реакции первого порядка (до степени расхода групп Si-H 40–50%) (рис. 3). Как следует из табл. 2, энергия активации, также как и скорости вулканизации, зависит от типа используемого КГ. По скорости вулканизации каучука КГ располагаются в ряд: VI>V>XVII>

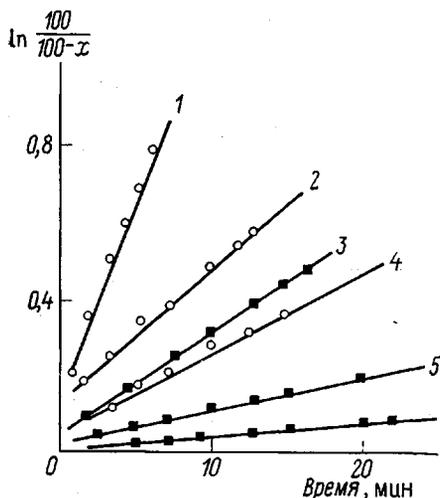


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\ln 100/100-x$  ( $x$  – конверсия групп Si-H) от времени вулканизации при различных температурах при использовании в качестве вулканизирующих веществ соединений VI (1, 2, 4) и VIII (3, 5, 6). Температура вулканизации, °C: 1, 3 – 200, 2, 5 – 150, 4, 6 – 125

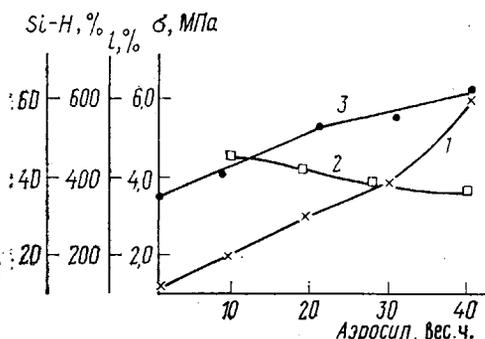


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость сопротивления разрыву  $\sigma$  (1), относительного удлинения  $l$  (2) и количества прореагировавших групп Si-H (3) в вулканизатах на основе СКТВ и VI от наполнителя. Вулканизацию проводили при 200° в течение 60 мин.

>VIII. Хотя энергии активации вулканизации с помощью ОГСК и ОГСЗ отличаются друг от друга (12–14 и 16 ккал/моль соответственно), однако являются величинами очень близкими.

КГ легко сорбируются на аэросиле, поэтому можно ожидать, что введение его в резиновую смесь изменит характер распределения поперечных связей. На рис. 4 представлена зависимость сопротивления разрыву, относительного удлинения при разрыве вулканизатов и расхода групп Si-H VI от содержания аэросила «300». Как видно из представленных данных, с ростом концентрации наполнителя (0–45 вес. ч.) сопротивление разрыву увеличивается от 1,8 до 6,5 МПа, а относительное удлинение уменьшается от 530 до 400%. Введение в смесь аэросила приводит также к увеличению количества прореагировавших групп Si-H в вулканизатах, по сравнению с аналогичными ненаполненными образцами. Так, если в вулканизатах СКТВ с VI, содержащих 45 вес. ч. аэросила, после прогрева при 200° в течение 60 мин. расходуется 70% групп Si-H, то в ненаполненных смесях в этих же условиях – 40%.

Зависимость степени сшивания и физико-механических свойств наполненных вулканизатов с различными КГ от продолжительности вулканизации представлена на рис. 5. Из приведенных данных видно, что в зависимости от строения КГ изменяется характер процесса вулканизации и свойства полученных резин. При переходе от дифункциональных КГ

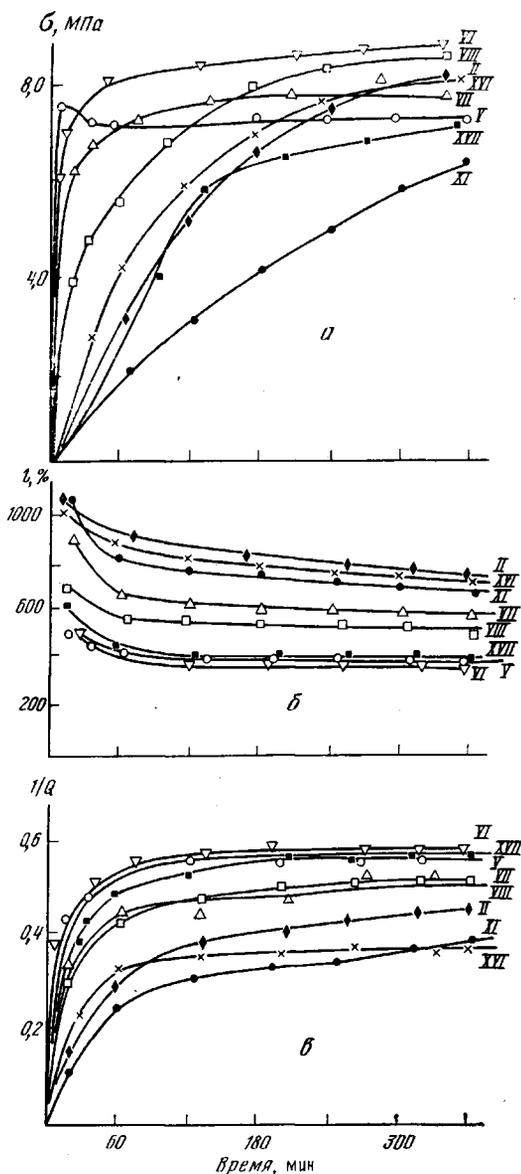


Рис. 5. Зависимость сопротивления разрыву (а), относительного удлинения (б) и степени сшивания (в) вулканизатов СКТВ с различными КГ от продолжительности вулканизации при 200°

8,5 МПа через 120 мин., а дифункциональные ОГС и ОГСК — через 300 мин. (7,5 МПа). Исследуемые вулканизующие агенты по значению предела прочности при растяжении вулканизатов располагаются в ряд: VIII > VI > VII > XVI > II > V > XVII > XI. Следует отметить, что относительное удлинение при разрыве вулканизатов с КГ значительно выше, чем у перекисных (в оптимуме вулканизации составляет 500–600 и 300 соответственно). Причиной установленных различий может быть как большая гибкость, так и особенности распределения поперечных связей в вулканизатах. Большая разница в сопротивлении разрыву на начальных этапах вулканизации может быть связана со стерической доступ-

(II, XI, XVI) к полифункциональным (V–VIII) происходит увеличение степени сшивания и сокращается время достижения оптимальных свойств вулканизатов. Так, если степень сшивания смеси с II возрастает в течение 3 час. при 200° и равна 0,30, то для смеси с V степень сшивания достигает максимального значения 0,33 за 30 мин. Следует отметить, что в случае применения полифункциональных КГ (V, VI) пространственная сетка вулканизатов формируется на начальных стадиях прогрева (первые 10 мин.), тогда как для тетрафункциональных ОГСК (VII, VIII) степень сшивания изменяется в течение 90 мин., а для дифункциональных ОГС (II) и ОГСК (XI, XVI) — в течение 180 мин.

Как видно из рис. 5, оптимальное сопротивление по сопротивлению разрыву достигается через 5–10 мин. для вулканизатов с полифункциональными ОГСК (V, VI) и через 180 мин. для полифункциональных ОГСЗ (XVII). Вулканизаты с полифункциональными ОГСК имеют высокие физико-механические свойства уже после 5 мин. прогрева при 200°: сопротивление разрыву 7,5 МПа, сопротивление раздиру 34 кН/м, относительное удлинение 560%, тогда как вулканизаты с ОГСЗ в оптимуме имеют сопротивление разрыву 6,0 МПа, сопротивление раздиру 16 кН/м, а относительное удлинение 400%. Тетрафункциональные ОГСК (VII, VIII) позволяют достичь максимального значения сопротивления разрыву

Таблица 3

Влияние длины силоксановой цепи ОГСК общей формулы  $H-[Me_2SiO]_n-SiMe_2H$  на физико-механические показатели вулканизатов СКТВ

Длина цепи, $n$	$\sigma$ , МПа	$\sigma'$ , кН/м	$l$ , %	$l'$ , %
1	3,8	15	430	12
5	4,0	18	400	10
14	4,8	18	340	8
20	5,3	20	320	8

Таблица 4

Физико-механические свойства резин на основе СКТВ с КГ, содержащими катализатор Спайера

Состав, вес. ч.										
СКТВ	аэросил «300»	$\alpha, \omega$ -дигидрокси-полидиметилсилоксан	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , 0,1 M в ТГФ	ПДХБ *	кремнегидриды					
					V	VI	VIII	VII	XVII	II
100	45	10	0,002	--	2	--	--	--	--	--
100	45	10	0,002	--	--	2	--	--	--	--
100	45	10	0,002	--	--	--	2	--	--	--
100	45	10	0,002	--	--	--	--	2	--	--
100	45	10	0,002	--	--	--	--	--	5	--
100	45	10	0,002	--	--	--	--	--	--	2
100	45	10	--	0,5	--	--	--	--	--	--

\* ПДХБ — перекись 2,4-дихлорбензола.

Таблица 4 (продолжение)

Условия вулканизации		Свойства вулканизатов					
$T$ , °C	$t$ , мин.	$\sigma$ , МПа	$\sigma'$ , кН/м	$l$ , %	$l'$ , %	твёрдость по ТМ-2	эластичность по отскоку, %
200	5	7,2	25	520	6	50	32
200	10	8,0	22	610	10	52	30
200	360	9,5	26	540	2	54	32
200	360	7,0	23	500	4	50	30
200	360	5,8	18	310	1	61	34
200	360	7,3	24	550	5	55	28
200	360	7,0	14	300	4	65	34

ностью реагирующих групп и определяется гибкостью молекулы используемого КГ.

В ряду линейных  $\alpha, \omega$ -дигидродиметилсилоксанов общей формулы  $H(Me_2SiO)_nSiMe_2H$  увеличение длины силоксановой цепи (изменение  $n$  от 1 до 20) приводит к некоторому увеличению сопротивления разрыву вулканизатов (табл. 3). По-видимому, низкая эффективность ОГСК с короткой силоксановой цепью связана со стерическими затруднениями кремнийгидридных групп вследствие их близкого расположения в цепи.

Применение КГ в качестве вулканизующих агентов в присутствии катализатора Спайера позволяет получать резины, которые по физико-механическим свойствам несколько превосходят перекисные (табл. 4). Преимущество особенно заметно при сопоставлении значений по сопро-

тивлению разрыву и раздиру. Лучшие образцы вулканизатов с КГ имеют соответственно 9,0 МПа и 26 кН/м, тогда как у перекисных вулканизатов эти величины равны 7,3 МПа и 14 кН/м.

Улучшение свойств вулканизатов с КГ по сравнению с перекисными резинами, по-видимому, обусловлено избирательным сшиванием цепей каучука КГ по вершинам адсорбированных на реакционной поверхности складчатых структур и формированием вулканизационной сетки со сравнительно большими по размеру цепями. В перекисных вулканизатах сшивание приводит к статистическому распределению поперечных связей и образованию, в частности, коротких цепей, которые будут избирательно нагружаться и приводить к разрушению образца при сравнительно небольших деформациях. В вулканизатах с КГ вследствие отсутствия коротких активных цепей возрастает возможность перемещения как отдельных участков сетки, так и надмолекулярных структур, а также возможность их ориентации при растяжении.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лукьянова, С. Б. Петрова, З. Н. Тарасова, Н. С. Федотов, В. И. Мироноз, Б. А. Догадкин, Л. П. Семенова, *Высокомолек. соед.*, А13, 2093, 1971.
2. Б. А. Догадкин, В. И. Анфимов, *Коллоидн. ж.*, 31, 502, 1969.
3. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, А. М. Кругликов, Д. Д. Румянцев, В. Г. Фролов, *Авт. свид.* 504818, 1974; *Бюлл. изобретений*, 1974, № 8.
4. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, Л. М. Тартаковская, А. М. Кругликов, Д. Д. Румянцев, В. Г. Фролов, *Авт. свид.* 507606, 1974; *Бюлл. изобретений*, 1974, № 11.
5. К. А. Андрианов, А. М. Кругликов, В. М. Копылов, В. Г. Фролов, Ж. С. Сырцова, С. С. Гришина, А. В. Горшков, *Авт. свид.* 521296, 1975; *Бюлл. изобретений*, 1975, № 21.
6. Г. И. Лихтенштейн, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, *Теорет. и эксперим. химия*, 5, 690, 1965.
7. А. Д. Арсеньева, *Высокомолек. соед.*, А14, 212, 1972.

#### THE STUDY OF POLYDIMETHYLVINYLSILOXANE RUBBER VULCANIZATION BY SILICON HYDRIDES

**Andrianov K. A.**, Gorshkov A. V., Kruglikov A. M., Dontsov A. A.,  
Kopylov V. M., Shkol'nik M. I.

#### Summary

Vulcanization of polydimethylvinylsiloxane rubber and rubbers on its basis by different silicon hydrides (hydroorganosilanes, hydroorganosiloxanes and hydroorganosilazanes) is investigated as catalyzed by  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . The kinetics of reaction is studied by the method of IR spectroscopy and by the degree of vulcanizate swelling. It is shown that according to the rate and crosslinking degree, silicon hydrides can be arranged as follows: hydroorganosiloxanes, hydroorganosilazanes and hydroorganosilanes. Reaction activation energy varies from 18 to 24 kkal/mole. The study of vulcanizates by strength characteristics has shown that these to a considerable extent depend on the nature of silicon hydrides; so, the relative break extension and tearing is considerably higher for vulcanizates with silicon hydrides, than for peroxide ones.