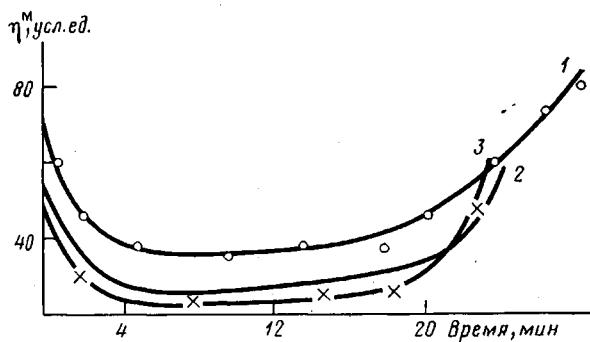


**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

*Лекишвили Н. Г., Уральский М. Л., Хананашвили Л. М.,
Какабадзе Р. Ш., Горелик Р. А., Буканов А. М.*

В последнее время значительное внимание уделяют использованию добавок различных органических соединений для модификации свойств эластомерных композиций [1]. В качестве подобных добавок применяют также кремнийорганические соединения [2–4].

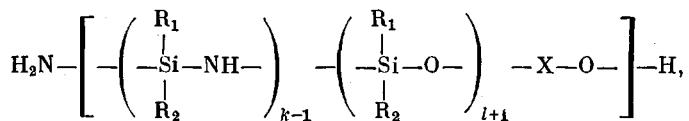
Недавно был описан синтез полироганосилазосилоксиариленов (ПОСА), отличающихся от аналогичных кремнийорганических соединений наличием аминогруппы [5].



Изменение вязкости по Муни η_M во времени для эластомерных композиций без модификатора (1), содержащих 1,5 вес. ч. ПОСА-1 (2), и ПОСА-2 (3)

Известно [6], что аминосоединения оказывают специфическое влияние на характер структурных превращений, протекающих в эластомерах при повышенной температуре. Представляло интерес изучить влияние малых добавок ПОСА на хемореологическое поведение эластомерных композиций и физико-механические свойства вулканизатов.

Исследовали ПОСА следующей формулы:



где $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; $\text{X}=-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$; $k=3$, $l=0$ для ПОСА-1; $k=2$, $l=2$ для ПОСА-2.

Состав эластомерных композиций (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука): цис-изопреновый каучук СКИ-3 – 100,0; сера – 2,5; сульфенамид Ц – 1,0; оксид Zn – 5,0; противостаритель диафен ФП – 2,0; технический углерод ДГ-100 – 30,0; ПОСА – 0,5 и 1,5. Приготовление композиций осуществляли на вальцах при температуре валков $80\pm 3^\circ$, а вулканизацию в прессе при 143° .

Вязкостные и вулканизационные свойства эластомерных композиций (время до подвулканизации τ_5 и скорость подвулканизации $\Delta\tau$) оценивали на ротационном вискозиметре Муни «Монсанто» при 120° и скорости сдвига $\dot{\gamma}=1,2 \text{ с}^{-1}$ в соответствии с ГОСТ 10722-76. Реологические характеристики (эффективную вязкость η при $\dot{\gamma}=\text{const}$, индекс течения n и индекс консистенции K) определяли на капиллярном вискозиметре «Геттферт» при 100° и капилляре с соотношением длина : диаметр ~ 12 .

Таблица 1

Хемореологические свойства эластомерных композиций, модифицированных введением 0,5 вес. ч. (в числителе) или 1,5 вес. ч. (в знаменателе) ПОСА

Композиция	η_M , усл. ед.	τ_5	$\Delta\tau$	η при $\dot{\gamma}=\text{const}$, МПа·с	K , кПа·с	η при $\dot{\gamma}=0,5 \text{ с}^{-1}$, МПа·с	n
		мин					
Без добавки	43	18	7	83	125	710	0,27
ПОСА-1	40/31	18/17	6/5	80/72	120/108	700/680	0,27/0,24
ПОСА-2	40/29	18/17,5	6/5	80/70	124/100	708/663	0,27/0,25

Таблица 2

Физико-механические и динамические свойства эластомерных композиций, содержащих ПОСА в количестве 0,5 (в числителе) и 1,5 вес. ч (в знаменателе)

Композиция	Напряжение при 200%-ном удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору A, усл. ед.	Коэффициент термического старения (80°, 48 ч)	Выносливость при многократном растяжении (70°, 20/100%), тыс. циклов
Без добавки	2,15	23,0	760	54	0,90	87,00
ПОСА-1	2,25/2,30	28,2/25,6	750/810	53/52	0,86/0,82	126/274
ПОСА-2	2,20/2,25	28,9/26,8	830/780	50/51	0,87/0,81	120/230

Физико-механические и динамические характеристики вулканизатов определялись в соответствии с ГОСТ 270-75 и ГОСТ 261-74.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре типа UR-20 в волновом диапазоне призмы NaCl с использованием в качестве образцов тонких пленок вулканизированных резин, не содержащих технического углерода.

На рисунке показано изменение эффективной вязкости по Муни η_M во времени для образцов, содержащих исследуемые ПОСА. В табл. 1 приведены данные по изменению вязкостных и вулканизационных (хемореологических) свойств эластомерных композиций при введении в них различных количеств ПОСА, который оказывает пластифицирующее действие на эластомерные композиции в широком диапазоне скоростей сдвига. Введение ПОСА оказывается также на характере течения композиций, усиливая проявление неньютоновских свойств. Таким образом, аналогично кремнийорганическим соединениям, описанным ранее [1], исследуемые ПОСА обладают свойствами межструктурных пластификаторов.

Как видно из табл. 1, ПОСА способствуют ускорению процесса вулканизации эластомерных композиций, существенно не влияя при этом на их склонность к подвулканизации. Подобное действие ПОСА, по-видимому, связано с наличием в их молекулах аминогрупп.

В табл. 2 приведены значения физико-механических и динамических показателей вулканизированных эластомерных композиций.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что введение малых добавок ПОСА в состав эластомерных композиций позволяет существенно улучшить присущий им комплекс физико-механических и динамических свойств.

В ИК-спектрах вулканизированных композиций отмечено появление слабых полос поглощения в областях 830, 947–950 и 1060–1080 см^{-1} . Данные полосы характерны для связей типа SiCH_3 , $\text{Si}-\text{NHS}$ и SiOSi соответственно.

Следовательно, в процессе вулканизации ПОСА химически взаимодействуют с ненасыщенными молекулами СКИ-3. Можно полагать, что воз-

никающие при этом полярные макромолекулярные фрагменты повышают суммарный уровень физического взаимодействия в вулканизационной сетке, образуя при этом дополнительные слабые связи. Такие связи при деформации действительно разрываются быстрее, чем химические связи в поперечном мостики или в главной цепи каучука, что способствует уменьшению локальных перенапряжений и ориентации цепи по деформации [7]. Таким образом, ПОСА могут рассматриваться как модификаторы эластомерных композиций полифункционального действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Богуславский Д. В., Отопкова М. А., Пряхина С. Ф., Хананашвили Л. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 589.
2. Буканов И. Г., Виноградова Г. Н., Михлин В. Э., Сапронов В. А. Каучук и резина, 1977, № 3, с. 15.
3. Хананашвили Л. М., Лекишвили Н. Г., Чачишвили Н. З., Капиани Л. Г., Порчхидзе Ц. В., Какабадзе Р. Ш. Сообщ. АН ГССР, 1982, т. 108, № 1, с. 97.
4. Какабадзе Р. Ш., Туторский И. А., Бобров А. П., Отопкова М. А. Каучук и резина, 1984, № 2, с. 43.
5. Андрианов К. А., Лекишвили Н. Г., Ногайдели А. И., Котрелев Г. В., Ткешалашвили Р. Ш. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 497.
6. Кошелев Ф. Ф., Корнеев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. 527 с.
7. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.

Московское производственное
объединение «Каучук»

Поступила в редакцию
24.VII.1984

УДК 541.64 : 547.1'128

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ω, ω'-бис-(дивинилметилсилоокси) ОРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСИЗВЕНЬЯ

*Терман Л. М., Клапшина Л. Г., Бревнова Т. Н.,
Зислина С. С., Черепенникова Н. Ф.*

Известен способ получения низковязких полидиметилсилооксанов линейного строения с концевыми органосилоокси-группами анионной полимеризацией октаметилциклотетрасилюксана в присутствии регулятора ММ (гексаорганодисилюксанов) и гидроокиси или силанолята калия в качестве катализатора [1, 2]. Однако при сополимеризации октаметилциклотетрасилюксана с триметилтрифенилциклотрисилюксаном в присутствии тетравинилдиметилдисилюксана и щелочи при наличии в системе более 10% метилфенилсилоокси-звеньев осуществить регулирование вязкости и ММ продукта полимеризации не удается. Не удается также получить на основе указанного продукта сшитый полимер по реакции полиприсоединения с олигоорганогидридсилюксаном в присутствии катализатора Спайера, что свидетельствует об отсутствии винильных групп на концах макромолекул. Очевидно, в этом случае тетравинилдиметилдисилюксан не выполняет функции ограничителя роста макроцепи, т. е. не происходит блокирования концов макромолекул дивинилметилсилоокси-группами.

Полагая, что прививку концевых групп к макромолекуле сополимера можно осуществить, используя более активную каталитическую систему, мы применили в качестве катализатора анионной полимеризации комплексное соединение гидроокиси калия с краун-эфиrom [3]