

В.П. Коломыцын, А.Я. Борзенкова,  
Г.Б. Звегинцева, С.А. Спиридонова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИН ИЗ СКТВ-1

Расширение областей применения полиорганосилоксанов, использование их при высоких температурах и в агрессивных средах требует улучшения их свойств, и в частности повышения термостабильности, что осуществляется либо модификацией полимерных цепей, либо введением в силоксановые композиции различных наполнителей и термостабилизаторов. Выбор последних, как правило, проводится эмпирически. Однако в большинстве случаев для этой цели применяют металлсодержащие соединения. Последнее обстоятельство объясняется тем, что силоксановые каучуки используются при высоких температурах и применение в качестве термостабилизаторов органических соединений в этих условиях нецелесообразно.

Имеются данные об использовании в качестве термостабилизаторов силоксановых эластомеров неорганических соединений меди, цинка, церия, титана, циркония [1 - 9].

Повышение термостойкости органосилоксановых вулканизатов за счет введения соединений металлов [10], их окислов или солей [1, 11] объясняют тем, что атомы металлов дезактивируют концевые силанольные группы [9, 12, 13] и нейтрализуют остатки катализаторов полимеризации.

В настоящей работе изучен ряд органических металлсодержащих соединений (табл. 1) в качестве термостабилизаторов резин на основе силоксанового каучука СКТВ-1.

Эффективность указанных соединений изучалась при тепловом старении резин и по накоплению остаточной деформации после старения в сравнении с окисью железа, которая находит применение в качестве стабилизатора резин на основе силоксановых каучуков и принята за эталон эффективности [14].

Тепловое старение резин на основе СКТВ-1 проводилось ускоренным методом в воздушном термостате при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 24 и 48 ч.

Накопление остаточной деформации определялось после теплового старения образцов при температурах  $200$ ,  $250$  и  $300^{\circ}\text{C}$  и степени деформации сжатия 20%. Время старения при температурах  $200$  и  $250^{\circ}\text{C}$  - 24 ч, при  $300^{\circ}\text{C}$  - 2 и 4 ч.



Таблица 1. Краткая характеристика исследованных металлсодержащих соединений

Стабилизатор	Молекулярный вес	Температура плавления, °С	Растворимость
Метионат меди	380	500	В воде и органических растворителях не растворяется
Оксихинолят бария	425	402 - 404	Растворяется в ацетоне, хлороформе, диоксане
" цинка	353	335 - 356	"
" магния	312	380(разл.)	"
" кальция	323	360 - 361	"
5,7-дибром-8-оксихинолят цинка	668	290 - 292	"
5,7-дибром-8-оксихинолят меди	668	310(разл.)	"
Медное производное 1,8-диоксиантрахинона	542,12	500	В воде и органических растворителях не растворяется
Фталат меди	228	283 - 285	"
" цинка	229	280 - 281	"
" церия	726	500	"
" олова	282	320(разл.)	"
Медное производное салицилового альдегида	306	273(разл.)	Растворяется в хлороформе, диоксане

Приготовление резиновых смесей производилось на стандартных лабораторных вальцах размером 160 x 320 мм в течение 15 мин.

С применением синтезированных соединений смеси: изготовлены

Состав	Вес.ч.	Состав	Вес.ч.
Каучук СКТВ-1	100	Метилфенилдиметоксисилан (СМ-2)	8,0
Перекись дикумила	0,4	Стабилизатор	1,0
Аэросил 300 непрессованный	35,0		



Таблица 2. Физико-механические показатели резин на основе СКТВ-1 с применением различных термостабилизаторов

Стабилизатор и его дозировка, вес.ч.	Условия испытания	Показатели при нормальных условиях (Н.У.) и после теплового старения (T=300°C)			Накопление остаточной деформации после старения, %			
		прочность на разрыв, кгс/см <sup>2</sup>	относительное удлинение, %	остаточное удлинение, %	200°C х 24ч	250°C х 24ч	300°C х 2ч	300°C х 4ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Окись железа (5,0)	Н.У.	46	257	4,5				
	300° х 24ч	31	171	3,5	23,5	69	61	84
	300° х 48ч	27	116	3,0				
Метионат меди (1,0)	"	47	330	5,0				
		38	256	4,5	24	101	66	91
		34	196	4,0				
Оксихинолят бария (1,0)	"	57	322	6,0				
		40	196	5,5	-	48	59	83
		38	103	5,0				
Оксихинолят цинка (1,0)	"	65	305	4,5				
		38	190	4,5	-	97	99	110
		38	121	2,5				
Оксихинолят магния (1,0)	Н.У.	68	331	5				
	300° х 24ч	Хр.			-	82	59	97
Оксихинолят кальция	"	52	250	6				
		Хр.			-	86	35	72
5,7-дибром-8-оксихинолят цинка (1,0)	"	52	343	4,0				
		18	50	2,0	-	102	88	110
5,7-дибром-8-оксихинолят меди (1,0)	"	54,5	456	8,0				
		Хр.			-	97	51	96
Медное производное 1,8-диоксиантрахинон (1,0)	Н.У.	51	430	5,0				
	300° х 24ч	29	163	4,5	-	89	78,5	100
	300° х 48ч	28	124	3,5				



Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Фталат меди (1,0)	"	37	296	6,0				
		35,5	215	4,5	30	-	80	-
		29	134	4,0				
Фталат цинка (1,0)	"	45	280	6,0				
		30	38	2,0	28	-	91	106
		Хр.						
Фталат церия (1,0)	"	47	290	3,5				
		21,5	29,0	2,0	25	-	81	99
		Хр.						
Фталат олова (1,0)	Н.У. 300° х 24ч	49	297	3,0				
		Хр.			31	-	82	97
Медное производное салицилового альдегида (1,0)		Препятствует вулканизации						

Вулканизация резиновых смесей проводилась в две стадии на прессе с паровым обогревом плит (первая стадия) и в воздушном термостате (вторая стадия).

Рабочие режимы первой стадии вулканизации: 150°С х 20 мин для пластин и 150°С х 30 мин для пробок и шайб.

Рабочие режимы второй стадии вулканизации: 250°С х 6 ч для пластин и 250°С х 24ч для пробок и шайб.

Результаты по исследованию стабилизирующего действия органических металлсодержащих соединений даны в табл. 2.

Из приведенных в таблице данных вытекает, что из всех исследованных соединений наибольшее стабилизирующее действие в резинах на основе СКТВ-1 проявляет метионат меди, который по своей эффективности несколько превосходит окись железа.

Оксихинолят бария по комплексу показателей равноценен окиси железа.



Вулканизаты, содержащие фталат меди, по своей термостойкости несколько превосходят окись железа, но уступают последней по показателю остаточной деформации при старении на воздухе.

Оксихинолят цинка и медные производные 1,8-диоксиантрахинона по старению в воздушных термостатах равноценны окиси железа, уступая ей по показателю остаточной деформации при старении на воздухе. Во всех других вулканизатах СКТВ-1 действие исследованных термостабилизаторов не проявляется; по термостойкости они значительно уступают вулканизатам с окисью железа.

#### Л и т е р а т у р а

1. Пат. США 3098836 (1963). РЖХ, 1965, 13 С 522.
2. Франц. пат. 1329088 (1963); С.А. 59, 8956 (1963).
3. Пат. США. 2713564 (1965); С.А., 51, 12532 (1957).
4. Пат. США 3267036 (1966); АрА, 47, 3639 (1967).
5. Kagarise R.E., Murphy C.M., Ravner H. Am. Chem. Soc. Dev. Petrol. Chem. Preprints, 11, (1), 161 (1966); С.А., 66, 14, 559334 (1967).
6. Андрианов К.А., ДАН СССР, 151, 293, (1963).
7. Barrav R.F., Hvans W. Proc. Roy. Soc., 169, 45, (1939).
8. Пат. ФРГ 951890 (1956); С.А., 53, 2676 (1969).
9. Пат. ФРГ 110410 (1961); С.А., 55, 26497 (1961).
10. Андрианов К.А., Аскович Э.З. Высокомолекулярные соединения, 1, 743 (1959).
11. Соболевский М.Б., Андрианов К.А. "Пластмассы" № 1, 12 (1958).
12. Франц. пат. 1379335 (1964); С.А., 62, 16489 (1965).
13. Пат. США 3137670 (1964); "Rub. Abs." 43, (1965).
14. "Экспресс-информация, Синтетические высокомолекулярные материалы" № 39, 28, (1970).