

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В. В. Черная и Р. Л. Вольченко

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| 1. Введение   | 336 |
| 2. Снижение температуры стеклования полимеров методом пластификации | 337 |
| 3. Уменьшение способности полимеров к кристаллизации                | 341 |
| а. Метод сополимеризации  | 341 |
| б. Метод модификации  | 342 |

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост техники вызывает повышенные требования к свойствам полимерных материалов, в частности, к расширению температурного предела их работоспособности.

В обзоре рассмотрены пути повышения морозостойкости, т. е. способности изделий из полимерных материалов сохранять свою работоспособность при низких температурах. Причиной недостаточной морозостойкости полимеров являются стеклование и кристаллизация\*, приводящие к повышению жесткости, хрупкости и потере эластических свойств материала. По современным представлениям<sup>1,2</sup>, стеклование полимеров обусловлено резким снижением интенсивности теплового движения звеньев цепных молекул полимера, уменьшением их гибкости, сближением молекул и увеличением взаимодействия между ними. Температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние, называется температурой стеклования ( $T_g$ ). Для полимерных веществ характерно наличие некоторой области температур стеклования, а не единственная температура  $T_g$ , так как значения  $T_g$ , определенные различными методами, не совпадают друг с другом. Более того, как следует из работ Александрова и Лазуркина<sup>3</sup>, Лазуркина<sup>4,5</sup>, Бартенева<sup>6-8</sup>, температура, при которой утрачиваются свойства материала, может изменяться на несколько десятков градусов в зависимости от скорости деформации. С ростом скорости деформации  $T_g$  полимеров увеличивается. В связи с этим оценку  $T_g$  полимерных материалов необходимо производить с учетом работы изделий в реальных условиях эксплуатации\*\*.

С понижением температуры увеличивается способность кристаллизующихся полимеров к кристаллизации. Процесс кристаллизации проходит в некотором интервале температур, а его скорость резко возрастает на определенном отрезке этого температурного участка<sup>2</sup>. Так, для нерастворимого натурального каучука этот интервал охватывает температуры от +15 до -50°. Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при -26°. Ниже температуры -50° кристаллизация не происходит, так как подвижность звеньев макромолекул при этом слишком мала, чтобы образовывать упорядоченные структуры. Полимеры полихлоропрена, например, кристаллизуются в интервале температур от +32 до -32°. Скорость кристаллизации максимальна при 0°<sup>2</sup>\*\*\*.

\* Для кристаллизующихся полимеров.

\*\*Более подробно с явлениями, происходящими при стекловании, можно ознакомиться в специальных публикациях<sup>9, 10</sup>.

\*\*\* Более подробно с явлениями, происходящими при кристаллизации можно познакомиться по<sup>2, 11-14</sup>.

В связи с кристаллизацией изделия из полимерных материалов часто не могут быть использованы даже при температурах выше температуры стеклования. Так, изделия из натурального каучука, имеющего температуру стеклования порядка  $-73^{\circ}$ , в ряде случаев не могут быть использованы при  $-10-40^{\circ}$  вследствие развивающейся в нем кристаллизации и потери высокоэластических свойств. В настоящее время известны пути снижения температуры стеклования и уменьшения степени кристаллизации в полимерных материалах.

## 2. СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПЛАСТИФИКАЦИИ

До недавнего времени единственным методом повышения морозостойкости полимерных материалов был метод пластификации, заключающийся во взаимодействии полимера с веществами, снижающими температуру стеклования исходного полимера. Наибольшее распространение в качестве пластификаторов получили эфиры фталевой, себациновой и фосфорной кислот.

Однако большой экспериментальный материал по пластификации полимеров долгое время не находил теоретического обоснования из-за отсутствия ясных представлений о структуре полимера. Выяснение физической основы пластификации стало возможным после работ Кобеко<sup>1</sup>, Александрова и Лазуркина<sup>3</sup>, Каргина и Слонимского<sup>15</sup> о структуре полимеров и их поведении при деформациях.

По современным представлениям существует два механизма действия пластификаторов для полярных и неполярных полимеров. Изучая пластификацию полярных полимеров полярными или легко поляризующимися пластификаторами, Журков<sup>16-19</sup> сделал вывод о независимости эффекта пластификации от химической природы и величины молекул пластификатора. Эффект пластификации был прямо пропорционален молярной концентрации пластификатора:

$$\Delta T = k \cdot n,$$

где  $\Delta T$  — эффект пластификации;  $n$  — молярная концентрация пластификатора. Значение  $k$  было одинаковым для различных пластификаторов (тетрахлорэтана, ацетона, бензилового спирта и др.).

Журков объяснял такое действие пластификаторов, на полярные полимеры блокированием отдельных активных участков полимерной молекулы, на что должно влиять только число введенных молекул, независимо от их природы и формы. Этот вывод Журкова известен под названием правила молярных концентраций Журкова.

Такая же зависимость действия пластификаторов только от числа введенных молекул и независимость от их химической структуры и формы, была подтверждена Соколовым и Фельдман<sup>20</sup> на примере пластификации поливинилхлорида различными фталатами и фосфатами, а также Козловым и Русской<sup>21, 22</sup> на нитро- и ацетилцеллюзах.

Для неполярных или слабо полярных полимеров, как показали Каргин и Малинский<sup>23, 24</sup>, применимо правило объемных концентраций. Для этих полимеров уменьшение температуры стеклования пропорционально объемной концентрации введенного пластификатора. Это правило было установлено на примере пластификации полихлорвинала и полистиrolа.

По мнению Каргина и Малинского, стеклование полимерной системы обусловлено резким снижением подвижности звеньев макромолекулы. В связи с этим для неполярных или слабо полярных полимеров с введением пластификатора происходит чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при перемещении звеньев полимера, благодаря увеличению среднего расстояния между мак-

ромолекулами. Аналогичные данные по зависимости эффекта пластификации от объемной концентрации пластификатора были получены в работе Нильсена и Левро<sup>25</sup>.

Таким образом, из правил объемной и молярной концентраций следует независимость эффекта пластификации от типа пластификатора. Однако в последнее время появились работы, в которых было показано влияние химического строения, а также размера и формы молекул пластификатора на эффект пластификации.

Слонимский<sup>26</sup> на основании изучения деформационных свойств полимеров показал, что комплекс разнообразных свойств пластифицированных композиций зависит от типов примененных пластификаторов; пластификаторы в этом отношении не взаимозаменямы.

ТАБЛИЦА 1

**Физико-механические показатели пленок на основе различных пластификаторов**

| Пластификатор | Соотношение полихлорвинала, пластификатора и стабилизатора | Временное сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup> | Относительное удлинение, % |
|---------------|--|---|----------------------------|
| 1*            | 100 : 100 : 1,5  | 166,5   | 203                        |
| 2             | 100 : 100 : 1,5  | 105,5   | 175                        |
| 3             | 100 : 100 : 1,5  | 101,5   | 168                        |

\*1 — нитрометил-2-хлорциклогексанол-1; 2 — ацетил 1-нитрометилциклогексан; 3 — 1-нитрометилциклогексанол-1

(в частности полярности). Эквимолекулярные доли различных пластификаторов (см. табл. 1) дают пленки с неодинаковыми физико-механическими показателями.

Морозостойкость пленок, полученных на основе различных пластификаторов при эквимолекулярном и одинаковом весовом их содержании, различна. Пленки, пластифицированные трибутилфосфатом, оказываются более морозостойкими ( $T_{xp} = -45^\circ$ ), чем пленки с трикрезилфосфатом ( $T_{xp} = -15^\circ$ ).

Енкель<sup>28,29</sup> показал, что эффект пластификации зависит не только от химической структуры пластификатора, но и от температуры стеклования самих пластификаторов. В табл. 2 приведена характеристика изученных автором полимеров и пластификаторов.

ТАБЛИЦА 2  
*T<sub>g</sub>* полимеров и пластификаторов

| Характеристика                          | Полимеры                    |                 |                            |                             |
|---|-----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|
|   | сополимер стиролакрилнитрил | поливинилхлорид | поливинилацетат            | полихлоропрен               |
| <i>T<sub>g</sub></i> полимера, °С       | +151°                       | +116°           | +84°                       | -9°                         |
| Пластификаторы                          | Диметилциклогексилфталат    | Трикрезилфосфат | Ди- <i>n</i> -гептилфталат | Ди- <i>p</i> -бутиладипинат |
| <i>T<sub>g</sub></i> пластификатора, °С | +6°                         | -30°            | -57°                       | -85°                        |

Результаты, полученные при исследовании 16 различных композиций, хорошо описывались уравнением:

$$\frac{1}{T_g} = C_{\text{пол}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{пол}}} + C_{\text{пласт}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{пласт}}},$$

где  $T_g$  — температура стеклования смеси;  $C_{\text{пол}}$  и  $C_{\text{пласт}}$  — концентрации полимера и пластификатора соответственно.

Из уравнения следовало, что снижение  $T_g$  смеси тем больше, чем больше разница  $T_{g\text{пол.}} - T_{g\text{пласт.}}$ . Если  $T_{g\text{пол.}} - T_{g\text{пласт.}} < 0$ , то пластификатор действовал как «отвердитель», т. е. добавление его повышало  $T_g$  смеси.

Поллак<sup>30</sup> показал, что некоторые пластификаторы образуют с полимерами эвтектические смеси. В этом случае наблюдается наибольший эффект пластификации полимера. Форман<sup>31</sup> исследовал влияние некоторых пластификаторов на неопреновые каучуки. Результаты, полученные Форманом, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические показатели неопреновых пленок с различными пластификаторами

| Пластификатор              | Ко-<br>личес-<br>тво<br>введен.,<br>% | Неопрен типа G/N                      |                 |                                |               | Неопрен типа FR                       |                 |                                |                  |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|
|                            |                                       | сопр.<br>разр.,<br>кг/см <sup>2</sup> | отн.<br>удл., % | M—300 %,<br>кг/см <sup>2</sup> | $T_{xp}$ , °C | сопр.<br>разр.,<br>кг/см <sup>2</sup> | отн.<br>удл., % | M—300 %,<br>кг/см <sup>2</sup> | $T_{xp}$ ,<br>°C |
| Дибутилсебацинат           | —                                     | 235                                   | 995             | 42                             | —51           | 85                                    | 785             | 59                             | —57              |
| Дибутилсебацинат           | 15                                    | 110                                   | 770             | 40                             | —62           | 88,5                                  | 1000            | 28                             | —57              |
| То же                      | 30                                    | —                                     | —               | —                              | —             | 74                                    | 1055            | 19                             | —68              |
| Трибутоксилэтил-<br>фосфат | 15                                    | 119                                   | 640             | 38                             | —51           | 89                                    | 975             | 22                             | —62              |
| То же                      | 30                                    | 105                                   | 655             | 24                             | —62           | 80                                    | 1160            | 8,5                            | —68              |
| Флексол 360*               | 30                                    | 109                                   | 820             | 32                             | —62           | —                                     | —               | —                              | —                |
| Трикрезилфосфат            | 15                                    | —                                     | —               | —                              | —             | 82                                    | 1010            | 32                             | —57              |
| То же                      | 30                                    | 107                                   | 730             | 28                             | —57           | —                                     | —               | —                              | —                |
| Дикаприлфталат             | 30                                    | 112                                   | 800             | 32                             | —46           | 75                                    | 1075            | 15                             | —68              |
| Петролейное масло          | 30                                    | 124                                   | 875             | 32                             | —57           | —                                     | —               | —                              | —                |

\* Флексол 360—ди-2-этилгексиловый эфир триэтиленгликоля.

Автор показал, что лучшим пластифицирующим действием при низких температурах обладают пластификаторы, имеющие большие вязкости, высокую точку кипения и наименьшую упругость паров.

Феликс<sup>32</sup>, исследуя пластифицирующее действие сложных эфиров органических кислот, показал, что наиболее эффективными являются эфиры, с числом углеродных атомов кислоты, равным 6—8. Эфиры, содержащие большее число углеродных атомов, способны к вымерзанию.

Лельчук и Седлис<sup>33—35</sup> сделали попытку обобщить теорию действия пластификаторов на полярные и неполярные полимеры. Авторы полагают, что молекулы пластификатора, проникая между макромолекулами полимера, раздвигают последние, сольватируют их, разоб-

ТАБЛИЦА 4

Показатели основных свойств пластификаторов

| Пластификатор   | Эффективность,<br>°C | Совместимость<br>(набухание)<br>для трикрезил-<br>фосфата-1 | Пластификатор    | Эффективность,<br>°C | Совместимость<br>(набухание)<br>для трикрезил-<br>фосфата-1 |
|-----------------|----------------------|---|------------------|----------------------|---|
| Трикрезилфосфат | 9,4                  | 1   | Дибутиладипинат  | 12,4                 | 1,60  |
| Диэтилфталат    | 9,8                  | 3,75  | Диоктиладипинат  | 13,1                 | 0,01  |
| Дибутилфталат   | 10,6                 | 1,5   | Дибутилсебацинат | 13,8                 | 0,275   |
| Диоктилфталат   | 11,9                 | 0,438   | Диоктилсебацинат | 15,1                 | 0,0087  |

щают взаимодействующие группы, нарушают регулярность и упорядоченность макромолекул полимера. При этом сильно ослабляются межмолекулярные и внутримолекулярные силы, повышается подвижность молекул и цепей полимеров. Следовательно, чем больше длина молекулы, ее разветвленность и объем, тем больше эффективность действия пластификатора. Однако увеличение размеров молекулы

пластификатора уменьшает их подвижность и затрудняет проникновение в полимер. В табл. 4 приведены данные авторов<sup>33-35</sup>, подтверждающие справедливость высказанных предположений.

Для количественного определения совместимости полимера с пластификатором обычно применяют метод измерения свободной энергии смешения или определяют снижение упругости пара или изменение удельной вязкости смеси<sup>36, 37</sup>.

Приведенные выше литературные данные относились к низкомолекулярным пластификаторам. Основным недостатком применения низкомолекулярных пластификаторов является то, что наряду со снижением температуры стеклования полимера ухудшаются его физико-механические свойства, электропроводность, диэлектрические свойства и т. д.

В последнее время в целях пластификации полимеров начали применять полимерные пластификаторы, которые, снижая температуру стеклования, не ухудшают других свойств<sup>20, 38, 39</sup>. Так, Воюцкий с сотрудниками<sup>38, 39</sup> проводил пластификацию поливинилхлорида высокомолекулярными пластификаторами — бутадиеннитрильными сополимерами. Авторы считают, что для пластификации поливинилхлорида, являющегося полярным полимером, необходимо, чтобы пластификатор сочетал полярные и неполярные группы. При этом полярные участки молекулы пластификатора взаимодействуют с полярной группой полимера, что приводит к улучшению совместимости пластификатора с полимером. Неполярные участки молекулы пластификатора экранируют полярные группы полимера и уменьшают вследствие этого взаимодействие между его молекулами.

Если в молекуле пластификатора количество полярных групп велико, то такой пластификатор будет хорошо совмещаться с полимером, но эффект пластификации его будет незначительным. Авторами было установлено, что при пластификации поливинилхлорида бутадиеннитрильными сополимерами оптимальный эффект наблюдается для сополимера, у которого на одну нитрильную группу приходится две бутадиеновых. Было показано, что пластификация высокомолекулярным пластификатором придает поливинилхлориду значительно более высокие физико-механические свойства, чем пластификация низкомолекулярным пластификатором — дибутилфталатом.

В свете новых представлений о структуре аморфных полимеров — пачечной структуре<sup>40</sup> — было предложено два механизма действия пластификаторов: внутрипачечный и межпачечный<sup>41</sup>.

Внутрипачечная пластификация осуществляется в том случае, если взаимодействие пластификатора с полимером будет более интенсивным, чем взаимодействие между полимерными молекулами. Это происходит при неограниченном смешении полимера и пластификатора.

Межпачечная пластификация происходит в том случае, если межмолекулярное взаимодействие в полимере больше, чем взаимодействие пластификатора с полимером. Такой вид пластификации проявляется при ограниченной совместимости полимера и пластификатора.

В зависимости от типа пластификации изменяются механические свойства пластифицированного полимера. При внутрипачечной пластификации, по мнению авторов, можно ожидать повышения высокоэластических свойств полимера, снижения его температуры стеклования и понижения механической прочности. При внутрипачечной пластификации температура стеклования не должна снижаться, механическая прочность будет высокой, а эластичность пластифицированного полимера будет определяться гуковской упругостью пачек, обладающих высокой асимметрией их формы, т. е. будет определяться эластичностью формы таких вторичных структурных образований.

### 3. УМЕНЬШЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как видно из приведенной выше литературы, пластификация позволяет снизить  $T_g$  полимера и тем самым повысить его морозостойкость. Кристаллизующиеся полимеры теряют свои высокоэластические свойства с понижением температуры вследствие развивающейся кристаллизации.

Риттером<sup>42, 45</sup> было показано, что при пластификации кристаллизующихся полимеров склонность к кристаллизации у последних возрастает вследствие повышения подвижности цепей и создания лучших условий для образования кристаллических структур.

Одним из известных методов уменьшения способности полимеров к кристаллизации является сополимеризация мономеров<sup>10, 46</sup>. В последние годы проведены исследования<sup>42-76</sup>, в которых показано, что путем модификации полимера удавалось в сотни, а иногда и в тысячи раз уменьшить склонность полимера к кристаллизации. При этом значительно увеличивалась морозостойкость модифицированного полимера.

#### а. Метод сополимеризации

Хорошо известна тесная связь между кристаллизуемостью и регулярным строением молекулярной структуры. Нарушения регулярности структуры приводят к резкому снижению способности полимера к кристаллизации. Введением в линейную цепь полимера боковых групп различного строения (при сополимеризации) часто пользуются на практике для получения некристаллизующихся полимеров.

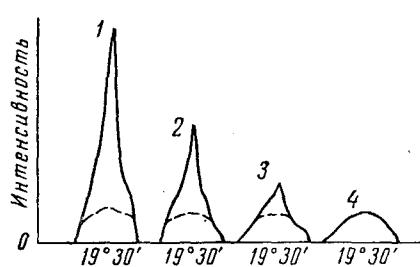


Рис. 1. Интенсивность дифракции рентгеновских лучей до и после выдержки образца в течение 4 дней при 15°. 1 — неопрен типа CG; 2 — неопрен типа CN; 3 — неопрен типа RT; 4 — неопрен типа FR; пунктир — до выдержки, сплошная кривая — после выдержки

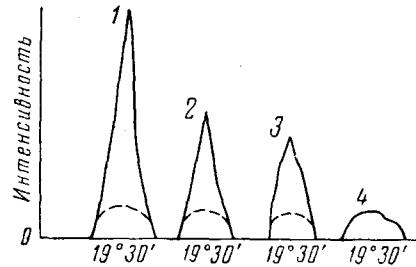


Рис. 2. Интенсивность дифракции рентгеновских лучей до и после растяжения образцов на 400%. 1 — неопрен типа CG; 2 — неопрен типа CN; 3 — неопрен типа RT; 4 — неопрен типа FR; пунктир — нерастянутый; сплошная — растянутый

Сополимеризацией хлоропрена со стиролом Майо<sup>46</sup> получил новый неопреновый некристаллизующийся каучук типа FR. Нарушение регулярности в структуре каучука путем добавок небольшого количества стирола предотвращало кристаллизацию каучука. Майо привел сравнительные данные по способности к кристаллизации неопреновых каучуков (см. рис. 1 и 2). Дифракционные картины снимались после 4-дневной выдержки пленок при 15° (рис. 1) или после растяжения вулканизованных пленок на 400% (рис. 2). Сплошные линии характеризуют способность каучуков различных типов к кристаллизации. Пунктирные линии характеризуют аморфное гало, возникающее при разрушении кристаллов (рис. 1) или до их появления (рис. 2).

Как видно из рис. 1 и 2, наибольшую склонность к кристаллизации проявляет неопрен типа CG, меньшую неопрен типа CN, небольшую неопрен типа RT; склонность к кристаллизации отсутствует у сополимера неопрена со стиролом FR.

## 6. Метод модификации

Другим, сравнительно новым методом, позволяющим значительно снизить эффект кристаллизации при низких температурах, является метод модификации полимеров. Модификацию можно проводить тиокислотами<sup>42-44, 47-53, 55-65</sup>, бутадиенсульфоном<sup>5, 67</sup>, двуокисью серы<sup>54, 67</sup>, тетрахлоридом титана, триизобутиламмонием, порошкообразным селеном<sup>68</sup>. Впервые реакции полимеров с тиокислотами были описаны в патентах фирмы Дю Пон<sup>47-49</sup>. Эти работы проводились для получения полимеров, стойких к действию растворителей, насыщением двойных связей\*.

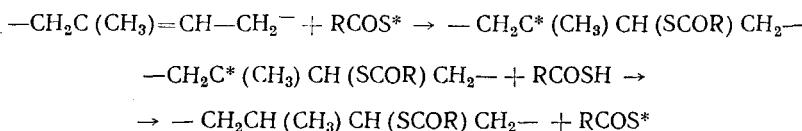
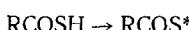
Реакции натурального каучука с тиокислотами, проводимые для предотвращения кристаллизации каучука, описаны Риттером и Каниным в совместных патентах<sup>51, 52</sup>. Начиная с 1956 г., появилось довольно много работ Риттера<sup>42-44</sup>, Канина<sup>53-56, 63-65</sup> и других, в которых авторы исследовали условия взаимодействия тиокислот с твердым каучуком (на вальцах, в резиномесителе, червячном прессе), в растворе и в латексе. Во всех случаях модифицированные каучуки кристаллизовались в сотни, а иногда и в тысячи раз медленнее, чем первоначальный натуральный каучук.

Гент<sup>57-59</sup> изучал кинетику кристаллизации натурального каучука при низких температурах и определял влияние величины поперечного сшивания на скорость кристаллизации. Было показано замедление скорости кристаллизации в результате образования поперечных химических связей. Кроме того, Гент установил, что связанная сера, входящая в боковые группы, может также существенно замедлять кристаллизацию.

На этом основании Риттер<sup>44</sup> предположил, что тиокислоты, взаимодействуя с натуральным каучуком по двойным связям, образуют боковые звенья, препятствующие кристаллизации, вследствие образующейся нерегулярной структуры.

Если в боковых группах количество углеродных атомов больше, чем в тиобензойной кислоте, то они сами способны к кристаллизации, поэтому применение модификаторов с большим молекулярным весом неэффективно.

По Риттеру<sup>44</sup>, присоединение тиокислот к натуральному каучуку идет по следующей схеме:



где R=алкил или арил.

Наиболее эффективной по замедлению кристаллизации и по получению продуктов, удовлетворительных по прочностным и технологическим свойствам, оказалась тиобензойная кислота. Достаточно ввести 0,5—2 молей тиобензойной кислоты на 100 изопреновых групп, как происходит замедление эффекта кристаллизации в сотни раз.

То, что изменения были значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из предположения о «механизме действия боковых групп»<sup>57, 72</sup> заставляло предполагать, что при действии тиокислот проис-

\* С аналогичными работами по модификации полизопрена путем насыщения его меркаптанами для получения продукта, стойкого к действию озона, ультрафиолетовых лучей и солнечной радиации можно познакомиться по<sup>69-71</sup>.

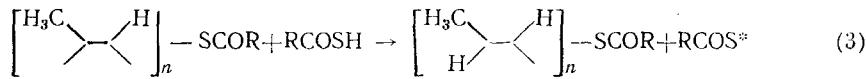
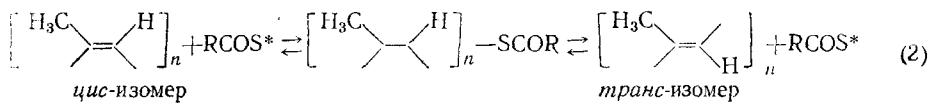
ходя́т какие-то другие структурные изменения в макромолекулах изопрена.

Предположение Риттера<sup>44</sup> о том, что двойные связи в макромолекуле смещаются в сторону метиленовых боковых групп, не подтвердилось данными инфракрасной спектроскопии.

После данных инфракрасной спектроскопии, Канин<sup>63-65</sup>, Канин и Шипли<sup>53, 54</sup>, Ватсон<sup>67</sup>, Голуб<sup>61</sup> с сотрудниками обнаружили, что при действии тиоловых кислот на натуральный каучук происходит изомеризация натурального каучука и часть цис-связей переходит в транс-связи. Прежние попытки изомеризовать натуральный каучук под действием ультрафиолетовых лучей и различных химических веществ не дали существенной цис-транс-изомеризации<sup>73, 74</sup>. До работы Голуба<sup>75</sup> не было известно случаев конфигурационных изменений полиолефинов с несопряженными двойными связями. Метод инфракрасной спектроскопии, примененный Каниным с сотрудниками<sup>64</sup>, был специально разработан авторами и мог применяться только к гомополимерам и к смеси гомополимеров цис-транс 1-4 полизопренов. Метод основан на различиях в спектрах, наблюдаемых при частотах 1125 и 1145 см<sup>-1</sup> и позволяет количественно анализировать конфигурационные изменения, происходящие в натуральном каучуке, а также в гуттаперче, даже в том случае, если степень изомеризации меньше 5%.

Детальные стереохимические результаты показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, натуральный каучук и гуттаперча после взаимодействия с двуокисью серы превращались в продукт, содержащий 57% *транс*-двойных и 43% *цик*-двойных связей. Аналогичной изомеризации можно было достигнуть обработкой полимеров тиокислотами и бутадиенсульфоном.

Механизм изомеризации, по мнению Канина, Флетчера, Шипли и Вуда<sup>53</sup>, должен быть представлен следующим образом:



где  $A^*$  радикал, образующийся или под действием инициаторов (в растворе и в латексе), или при разрыве молекул каучука на вальцах. Таким образом, изомеризация происходит через обратимую стадию в реакции присоединения. Присоединение идет по свободно-радикальному механизму, в стадии (2) тиоацильные радикалы присоединяются по двойным связям, образуя сложный радикал, который может или реагировать снова с кислотой, образуя продукты присоединения, как показано в реакции (3), или способствовать *цикло-транс*-изомеризации. Если стадия (2) будет происходить намного быстрее стадии (3), то значительное количество двойных связей на каждую присоединенную молекулу тиокислоты будет изомеризовано. Такие структурные изме-

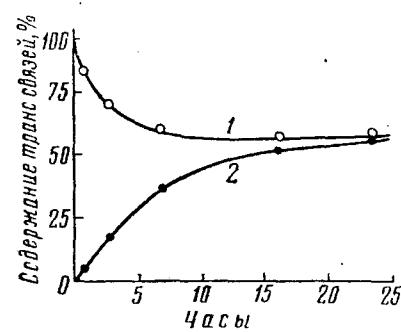


Рис. 3. Изомеризация натурального каучука и гуттаперчи при 140° под действием двуокиси серы.  
1 — гуттаперча; 2 — натуральный каучук

нения, как можно ожидать, значительно понижают тенденцию натурального каучука к кристаллизации при низких температурах.

Это подтверждается работой Крауса<sup>76</sup>, в которой показано, что полибутиадиены с высоким содержанием *цис*-связей быстро кристаллизуются при низких температурах, в то время как полибутиадиены, содержащие 20—75% связей *транс*-конфигурации аморфны.

Определение скорости кристаллизации проводилось различными способами: методом измерения релаксации напряжения в образце<sup>55</sup>, дилатометрическим способом<sup>59</sup>, а также методом определения температурного сокращения<sup>44</sup>.

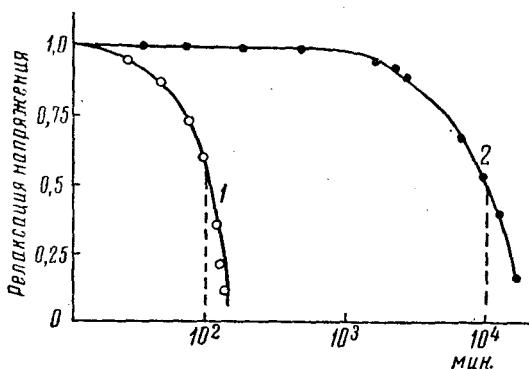


Рис. 4. Сравнение полупериода кристаллизации вулканизатов. Результаты определения релаксации напряжения: 1 — немодифицированного; 2 — модифицированного НК

На рис. 4 показаны полупериоды кристаллизации модифицированного и немодифицированного натурального каучука по данным Канина<sup>64</sup>.

Можно видеть, что полупериод кристаллизации модифицированного каучука больше, чем у немодифицированного. «Фактор замедления» (коэффициент увеличения полупериода кристаллизации модифицированного каучука по сравнению с полупериодом, соответствующего контрольного образца) в данном случае составляет 100 : 1.

Скорость кристаллизации можно также определять по стандартной методике ASTM<sup>77, 78</sup> по «температурному сокращению» образцов.

По этой методике испытываемый образец растягивали на 400—500%, охлаждали до температуры  $-70$ — $-80^\circ$  и выдерживали при этой температуре в течение определенного времени. Затем растягивающее напряжение снижалось, а температура образца повышалась. Отмечаются температуры, при которых происходит сокращение образца на 10, 30, 50, 70% от первоначальной длины (TR 10, TR 30, TR 50, TR 70 соответственно).

На рис. 5 показано «температурное сокращение» немодифицированного натурального каучука.

Риттер<sup>44</sup>, пользуясь вышеуказанной методикой, определял степень кристаллизации следующим образом: образец растягивали на 50—100% (при этом не происходило кристаллизации даже в немодифицированном каучуке) и выдерживали при температуре  $-70^\circ$ . Определяли TR 70 при этом удлинении. Затем образец растягивали на 400—500% и снова определяли TR 70.

Разница между TR 70 (высокого удлинения) и TR 70 (низкого удлинения) характеризовала склонность каучука к кристаллизации. Чем больше разница между

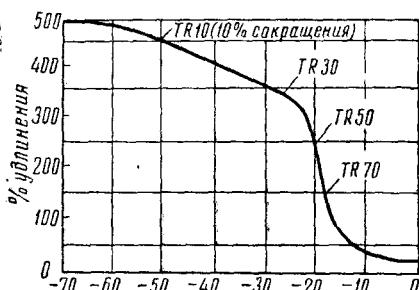


Рис. 5. Температурное сокращение (TR) немодифицированного натурального каучука

этими величинами, тем больше склонность к кристаллизации. Для некристаллизующегося каучука эта разница равна нулю. Для получения дополнительных сведений о скорости кристаллизации при низких температурах Риттер<sup>44</sup> несколько изменил описанное выше TR испытание. Образцы не растягивали при комнатной температуре, а их вначале охлаждали до желаемой температуры, а затем растягивали при низкой температуре. Растворенные образцы выдерживали в таких условиях определенное время, после чего растягивающие напряжения снимали и определяли остаточную усадку как функцию времени кристаллизации при данной температуре.

При  $-50^{\circ}$  остаточная усадка для модифицированных каучуков с содержанием тиобензойной кислоты 0,5 и 1% была 28 и 16% соответственно. Немодифицированные каучуки показывали остаточную усадку при  $-20^{\circ}$  — 32%; при  $-30^{\circ}$  — 200%; при  $-40^{\circ}$  — 300%; при  $-50^{\circ}$  — 280%.

На рис. 6 показаны кривые зависимости остаточной усадки модифицированных каучуков. Как можно видеть на рис. 6, было найдено, что низкотемпературные пластификаторы увеличивают скорость кристаллизации немодифицированного натурального каучука. Пользуясь обыч-

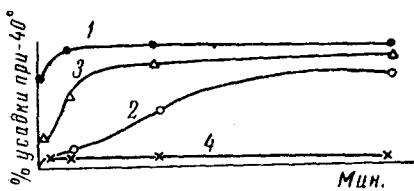


Рис. 6. Низкотемпературная усадка при  $-40^{\circ}$  и 400% удлинения (время 5, 30, 120 и 380 мин). 1 — высушенные невулканизированные пленки; 2 — вулканизированные пленки; 3 — вулканизированные пленки + трибутилфосфат; 4 — вулканизированные пленки + 1 мол. % тиобензойной кислоты + трибутилфосфат

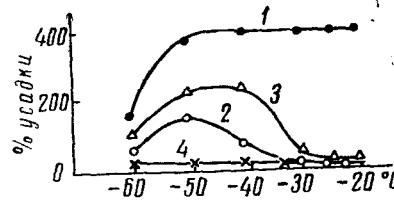
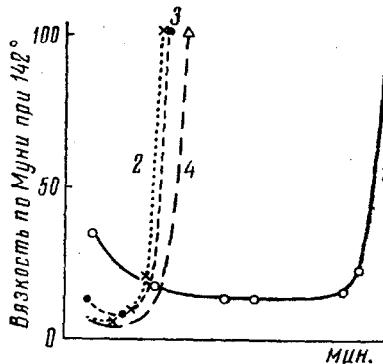


Рис. 7. Зависимость низкотемпературной усадки от температуры испытания. 1 — высушенные невулканизированные пленки; 2 — вулканизированные пленки, смокед-шифтс; 3 — смокед-шифтс + трибутилфосфат, 4 — смокед-шифтс + 1% тиобенз. кислоты + трибутилфосфат

ными TR испытаниями, описанными выше, невозможно обнаружить этот эффект, так как вулканизаты очень быстро кристаллизуются при комнатной температуре и увеличение скорости кристаллизации с введением пластификаторов при такой температуре незаметно.

Рис. 8. Зависимость склонности к подвулканизации от содержания различных тиокислот. 1 — смокед-шифтс; 2 — ТВ каучук (модифицированный тиобензойной кислотой); 3 — ТСТА каучук (модифицированный трихлортиоуксусной кислотой); 4 —  $\beta$  TN каучук (модифицированный  $\beta$ -тионафтойной кислотой) через равные промежутки: 2,4 и т. д. до 20 мин.



Кроме того, было найдено<sup>44</sup>, что максимальная скорость кристаллизации для нерастянутого натурального каучука, наблюдаемая при  $-26^{\circ}$ , при растяжении отличается от этой температуры и может быть при  $-50^{\circ}$ , в то же время введение низкотемпературных пластификаторов сдвигает максимальную скорость кристаллизации в область более высоких температур (см. рис. 7).

*Модификация натурального каучука в твердом состоянии.* Риттер<sup>45-47</sup> проводил модификацию натурального каучука тиоловыми кисло-

тами на вальцах и в резиносмесителе. Для этой цели применяли тиокусусную, тиокаприловую, тиостеариновую, тиохлоруксусную, тиобензойную, тионафталиновую, бензойную, бромтиобензойную, нитротиобензойную и динитротиобензойную кислоты. Тиокислоты в количестве 0,1; 0,25; 0,5; 1 и 2 мол. % добавляли в пластифицированный каучук. Перемешивание вели 10 мин. Вулканизующие агенты добавляли на сле-

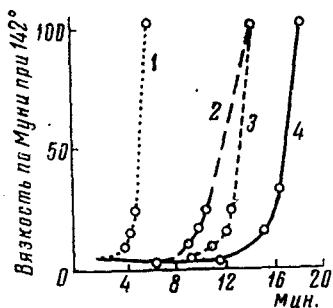


Рис. 9. Влияние замещения серы сульфозаном R на вулканизуемость каучука. На 100 частей ТВ каучука; 1—2,5 г серы; 2—1 г сульфозана R; 3—2 г сульфозана R; 4—4 г сульфозана R

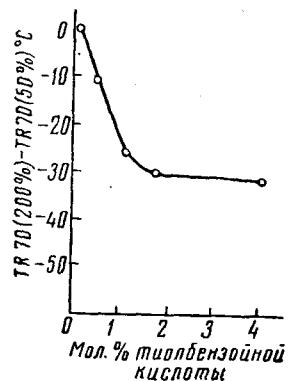


Рис. 10. Кристаллизация натурального каучука в зависимости от содержания тиобензойной кислоты

дующие сутки. Введение тиокислот в количестве, большем, чем 2 мол. % было затруднено из-за подвулканизации. Замедления скорости подвулканизации можно было добиться заменой серы в вулканизующей группе на сульфозан R (морфолиндисульфид).

На рис. 8 и 9 приведены данные, полученные Риттером<sup>47</sup> по скорости подвулканизации.

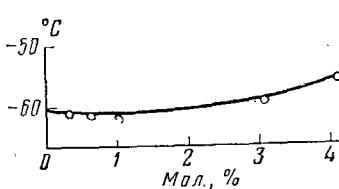
Из исследованных автором тиокислот наиболее эффективным действием в смысле снижения кристаллизуемости натурального каучука обладала тиобензойная кислота. Достаточно было ввести тиобензойную кислоту в количествах до 2 молей, как происходило резкое снижение тенденции к кристаллизации.

На рис. 10 показано влияние тиобензойной кислоты на кристаллизацию натурального каучука. Одновременно с уменьшением скорости кристаллизации с введением тиобензойной кислоты происходило увеличение температуры стеклования смеси, как это видно из рис. 11, 12, 13, при введении тиокислоты до 2 мол. % повышение температуры стеклования незначительное, в то время как

Рис. 11. Изменение температуры стеклования натурального каучука от содержания тиобензойной кислоты (по оси ординат  $T_g$ )

тенденция к кристаллизации при введении этих количеств тиокислоты во много раз снижается. Кроме того, Риттером<sup>47</sup> было показано, что при совместном использовании модификатора и пластификатора можно получить некристаллизующиеся каучуки с низкой температурой стеклования. При введении тиокислот в натуральный каучук прочность каучука снижается.

По аналогии с сополимерными каучуками типа SBR, которые усиливаются сажей, Риттер<sup>44</sup>, рассматривая модифицированный натуральный



каучук как «квази-полимер», проводил усиление сажей каучука, модифицированного тиобензойной кислотой.

В табл. 5 приведены данные, полученные Риттером<sup>44</sup> по усилению сажей модифицированных тиобензойной кислотой каучуков.

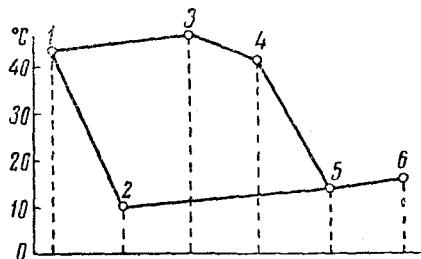


Рис. 12. Влияние пластификаторов и модификаторов на тенденцию смокеджитса к кристаллизации. 1 — немодифицированный каучук; 2 — ТВ каучук; 3 — каучук + трибутилфосфат; 4 — каучук + пластификатор TR 90B; 5 — ТВ каучук + трибутилфосфат; 6 — ТВ каучук + пластификатор TR 90B. Точки обозначены — тенденции к кристаллизации TR 70 (500%) — TR 70 (200%).

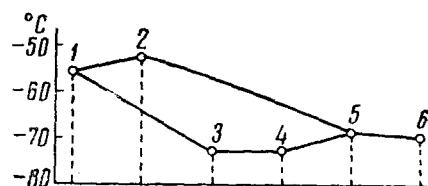


Рис. 13. Влияние пластификаторов и тиобензойной кислоты на температуру хрупкости. 1 — немодифицированный каучук; 2 — ТВ каучук; 3 — каучук + трибутилфосфат; 4 — каучук + пластификатор TR 90B; 5 — ТВ каучук + трибутилфосфат; 6 — ТВ каучук + пластификатор TR 90B. Точки — температуры хрупкости

**Модификация натурального каучука в латексе.** Изомеризация натурального каучука в латексе подробно исследована в работе Канина<sup>53</sup>, где применяли обычный, консервированный аммиаком концентрированный латекс, содержащий 60% каучука. Во избежание немед-

ТАБЛИЦА 5

**Сравнительные данные по физико-механическим свойствам модифицированного натурального каучука, усиленного сажей**

| Количество добавленной тиобензойной кислоты, мол. % | Количество связанный кислоты, мол. % | Модуль при 100%, кг/см <sup>2</sup> | Модуль при 300%, кг/см <sup>2</sup> | Модуль при 500%, кг/см | Сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup> | Относительное удлинение, % | Сопротивление разрыву, кг/см | Твердость по Шору |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|---|----------------------------|------------------------------|-------------------|
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|---|----------------------------|------------------------------|-------------------|

**С сажей**

|     |     |    |     |   |     |     |     |    |
|-----|-----|----|-----|---|-----|-----|-----|----|
| 0   | 0   | 43 | 106 | — | 307 | 425 | 109 | 66 |
| 1,2 | 0,8 | 47 | 100 | — | 221 | 410 | 96  | 67 |
| 2,5 | 1,8 | 41 | 83  | — | 224 | 500 | 89  | 65 |
| 4,9 | 3,2 | 48 | 90  | — | 216 | 450 | 95  | 70 |
| 9,8 | 4,6 | 89 | —   | — | 135 | 75  | —   | 83 |

**Без сажи**

|     |     |    |    |    |     |     |    |    |
|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|
| 0   | 0   | 10 | 24 | 78 | 304 | 700 | 29 | 43 |
| 1,2 | 0,8 | 5  | 12 | 24 | 140 | 820 | 14 | 35 |
| 2,5 | 1,8 | 5  | 11 | 25 | 141 | 825 | 13 | 34 |
| 4,9 | 3,2 | 6  | 16 | 23 | 168 | 750 | 14 | 37 |
| 9,8 | 4,6 | 6  | 14 | 30 | 72  | 675 | 11 | 35 |

ленной нейтрализации тиокислоты аммиаком, латекс, предварительно стабилизированный, подкисляли разбавленной соляной кислотой до pH 0,6. Наиболее эффективными стабилизаторами оказались продукты конденсации аминов с окисью этилена, особенно продукт конденсации стеариламина с 50 молекулами окиси этилена, применявшегося в количестве 2—2,5 вес.% на каучук. В качестве катализаторов реакции применяли аскаридол, гидроперекись трет.-бутила, гидроперекись кумола и  $\alpha,\alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрил.

Катализатор обычно добавляли в количестве 10—20 вес. % от тиокислоты в виде бензольного раствора или эмульсии. Тиокислоту вводили также в виде бензольного раствора или эмульсии. Добавление катализатора и тиокислоты в растворе обеспечивало получение продукта с более низкими скоростями кристаллизации по сравнению со скоростями кристаллизации продуктов, приготовленных при добавлении катализатора и кислоты в эмульсии. Продолжительность реакции была 5 часов при 60° при введении тиобензойной кислоты в количестве 0,16 вес. %. При температуре выше 60° наблюдалось загустевание или коагуляция латекса, а при температуре ниже 40° реакция проходила очень медленно. Увеличение продолжительности реакции свыше 5 часов не вызывало дополнительного замедления скорости кристаллизации в получаемых продуктах. Коагуляцию латекса проводили каким-либо полярным растворителем, например, этиловым спиртом или ацетоном. Коагулят экстрагировали ацетоном, высушивали в вакууме или же промывали на промывных вальцах и высушивали в термостате. Измерение скорости кристаллизации проводили, как описано выше, или дилатометрическим методом для невулканизованных образцов или методом измерения релаксации напряжения в образце<sup>59</sup>.

ТАБЛИЦА 6

**Влияние тиобензойной кислоты на полупериод кристаллизации**

| Количество тиобензойной к-ты, введенной в реакцию, % | Полупериод кристаллизации, дни |
|--|--------------------------------|
| 0,04   | 0,45                           |
| 0,08   | 0,69                           |
| 0,16   | 28                             |

В табл. 6 приведены данные по влиянию тиобензойной кислоты на полупериод кристаллизации.

Результаты, полученные при использовании других тиокислот, приведены в табл. 7. При сравнении этих данных с данными, приведенными в табл. 6, можно видеть, что окситиокислоты значительно менее эффективны, чем тиобензойная кислота.

ТАБЛИЦА 7

**Влияние тиокислот на полупериод кристаллизации**

| Тиокислота                 | Использованное количество, % | Полупериод кристаллизации, дни | Тиокислота            | Использованное количество, % | Полупериод кристаллизации, дни |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Тиостеариновая             | 0,16                         | 0,42                           | 2-Тионафточная        | 0,32                         | 14                             |
| То же                      | 0,64                         | 1,08                           |                       | 1,28                         | 69                             |
| <i>o</i> -Окситиобензойная | 0,16                         | 2,6                            | 2-Окси-3-тионафточная | 0,32                         | 9,7                            |
|                            | 0,32                         | 8,3                            |                       | 1,28                         | 140                            |
|                            | 5,12                         | 210                            |                       |                              |                                |

Продукты, приготовленные в одинаковых условиях из различных партий латекса иногда очень сильно отличались по величине фактора замедления кристаллизации (коэффициент увеличения полупериода кристаллизации модифицированного каучука по сравнению с полупериодом кристаллизации соответствующего контрольного образца). Такое различие Канин приписал<sup>62</sup> разной реакционной способности латекса. Значительно лучшие результаты были получены при уменьшении pH латекса до 0,6 при применении отстоенного латекса и применением повторно центрифужированного латекса. Некоторые данные, полученные в результате применения этих способов, приведены в табл. 8.

*Реакции в растворе.* Канин<sup>63</sup> и Риттер<sup>44</sup> проводили взаимодействие натурального каучука с тиокислотами в растворе; тиокислоты добавляли к 2%-ным растворам депротеинизированного крепа в бензоле.

ТАБЛИЦА 8

**Зависимость фактора замедления от свойств латекса**

| Катализатор | pH 1,0         | pH 0,6  | Отстоенный латекс pH 0,6 | Повторно центрифугир. латекс pH 0,6 |
|-------------|----------------|---------|--------------------------|-------------------------------------|
| —           | нет замедления | 6 : 1   | 300 : 1                  | 12 : 1                              |
| Аскаридол   | 2 : 1          | 110 : 1 | 750 : 1                  | 1000 : 1                            |

Катализаторы при этом не применяли. Реакционные смеси вакуумировали и нагревали в течение 6 час. при 100°. Полученные таким образом модифицированные каучуки выделяли осаждением метиловым спиртом, эстрогировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 час. в атмосфере азота и сушили в вакууме.

В табл. 9 приведены данные, полученные при модификации каучука в растворе<sup>59</sup>. С увеличением количества введенных тиокислот увеличивается полупериод кристаллизации.

ТАБЛИЦА 9

## Влияние тиокислот на полупериод кристаллизации

| Тиокислота         | Количество введенной в реакцию, % | Полупериод кристаллизации, дни | Тиокислота     | Количество введенной в реакцию, % | Полупериод кристаллизации, дни |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Тиохлоруксусная    | 0,4                               | 3,1                            | α-Тионафтойная | 0,1                               | 1,2                            |
| То же              | 0,6                               | 8,3                            |                | 0,2                               | 4,2                            |
| То же              | 0,8                               | 21                             |                | 0,4                               | 140                            |
| Тиотрихлоруксусная | 0,3                               | 0,83                           |                | 0,6                               | 140                            |
| То же              | 0,7                               | 5,4                            |                | 0,8                               | 140                            |
| То же              | 1,0                               | 29                             |                |                                   |                                |

Изомеризацию натурального каучука можно также провести обработкой каучука двуокисью серы<sup>67</sup> или бутадиенсульфоном. В промышленных масштабах удобнее пользоваться для модификации натурального каучука в сухом виде бутадиенсульфоном<sup>65, 68</sup>. Этот метод изомеризации заключается в нагревании натурального каучука в течение нескольких минут при 160° с 2% бутадиенсульфона. Реакцию можно также проводить в закрытых резиносмесителях или шприцмашинах.

Полученный таким образом продукт имеет свойства, идентичные свойствам каучука, полученного модификацией тиокислотами.

Из приведенного обзора видно, что для повышения морозостойкости полимерных материалов существуют три метода: пластификация, сополимеризация и модификация. Пластификация снижает температуру стеклования полимера, переводя ее в область более низких температур. Модификация и сополимеризация применяются для повышения морозостойкости кристаллических полимеров (для снижения их способности к кристаллизации при низких температурах). Необходимо отметить, что модификация и сополимеризация не снижают температуры стеклования полимера, поэтому при необходимости повысить морозостойкость кристаллизующегося полимера, имеющего сравнительно высокую температуру стеклования, нужно применять совместно пластификаторы и модификаторы или использовать сополимеризацию с последующей пластификацией сополимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Н. А. Кэттон, Неопрены, Госхимиздат, 1958.
3. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1249 (1939).
4. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1261 (1939).
5. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Ин-т физпроблем АН СССР, 1954.
6. Г. М. Бартенев, ДАН, **69**, 373 (1949).
7. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, ЖФХ, **29**, 1486 (1955).
8. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомол. соед., **1**, 9 (1959).
9. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, 1948.
10. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 530 (1949).
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, **88**, 1040 (1953).
13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **27**, 1325 (1953).
14. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, 1948.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **62**, 1239 (1948).

16. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 109 (1945).
17. С. Н. Журков, Труды I и II конф. по высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1945, стр. 65.
18. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, ДАН, **47**, 109 (1945).
19. С. Н. Журков, Докторская диссертация, Лен. физ.-техн. ин-т АН СССР, 1947.
20. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Исследование в области высокополимеров. Изд. АН СССР, 1947, стр. 329.
21. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, сб. Высокомол. соед., 1952, № 12, 44.
22. Е. Ф. Русскова, Канд. диссертация, НИКФИ, 1949.
23. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, **73**, 967 (1960).
24. Ю. М. Малинский, Канд. диссертация, Физ. хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1956.
25. L. Nielsen, R. Levgaault, Nature, **164**, 317 (1949).
26. Г. Л. Слонимский, Докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1947.
27. В. А. Воскресенский, Л. М. Козлов, ЖПХ, **33**, 191 (1960).
28. E. Jenckel, Koll Ztschr., **118**, 56 (1950).
29. E. Jenckel, Kunstoffe, **45**, 3 (1955).
30. M. A. Pollack, Ind. Rubb. Journ., **127**, 497 (1953).
31. D. W. Forman, Ind. Eng. Chem., **36**, 738 (1944).
32. A. Felix, Там же, **32**, 333 (1942).
33. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **30**, 412 (1957).
34. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **31**, 790 (1958).
35. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **31**, 887 (1958).
36. А. Тагер, Растворы высокополимеров, Госхимиздат, 1951.
37. А. Тагер, Усп. химии, **18**, 557 (1959).
38. А. О. Зайончковский, С. С. Вуюцкий, Колл. журн., **15**, 108 (1953).
39. А. О. Зайончковский, С. С. Вуюцкий, Там же, **16**, 204 (1954).
40. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Там же, **19**, 131 (1957).
41. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН, **135**, 357 (1960).
42. F. J. Ritter, Rub. Stichting, comm. № 324, Delft, стр. 29, 1956.
43. F. J. Ritter, Kaut. u. Guummi, **9**, wt. 187 (1956).
44. F. J. Ritter, Rub. Chem. Techn., **33**, 1 (1960).
45. Т. Алфрей и другие, Сополимеризация, ИЛ, 1953, стр. 250.
46. L. R. Maior, Ind. Eng. Chem., **42**, 696 (1950).
47. W. J. Burke, Ам. пат. 2419943 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
48. L. M. Richards, Ам. пат. 2420194 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
49. W. J. Burke, Ам. пат. 2416434 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
50. R. M. Pierson, W. E. Gibbs, G. E. Meuer и другие, Rub. Chem. Techn., **31**, 213 (1958).
51. J. I. Сиппен, W. R. Fletcher, A. N. Gent, R. I. Wood, F. J. Ritter, Ам. пат. 24339 (1954); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
52. Те же авторы, Ам. пат. 2542494 (1955); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
53. J. I. Сиппен, F. W. Schipley, IRI, Tr. **34**, 260 (1958).
54. J. I. Сиппен, G. M. Higgins и другие, J. Polymer Sci., **40**, 1 (1959).
55. J. I. Сиппен, F. W. Shipley, Там же, **36**, 77 (1959).
56. J. I. Сиппен, J. Appl. Chem., **1952**, 353.
57. A. N. Gent, J. Polymer Sci., **28**, 257 (1958).
58. A. N. Gent, Trans. Faraday Soc., **50**, 521 (1954).
59. A. N. Gent, J. Polymer Sci., **18**, 321 (1955).
60. F. W. Melwin, Chem. Age, **79**, 328 (1958).
61. M. A. Golub, J. Polymer Sci., **36**, 523 (1959).
62. I. D. Ruby, U. S. Govt. Res. Repts., **31**, 236 (1959).
63. J. I. Сиппен, Rubb. Age, **85**, 650 (1959).
64. J. I. Сиппен, Доклад на Вашингтонской конф. по полимерам, ноябрь 1959 г.
65. J. I. Сиппен, R. Mc. L. Swift, W. E. Watson, I. R. I. Tr., **36**, 17 (1960).
66. P. Swift, Rubb. Journ., **138**, 352 (1960).
67. W. F. Watson, D. Wilson, Rub. Plast. Age, **38**, 982 (1957).
68. Б. А. Долгоплоск, ДАН, **123**, 685 (1958).
69. G. E. Meuer, W. E. Gibbs и другие, Rub. World, **136**, 529 (1957).
70. G. E. Meuer, W. E. Gibbs, Rub. World, **136**, 695 (1957).
71. G. E. Meuer, F. J. Naples, H. M. Price, Rubb. World, **140**, 435 (1959).
72. M. Pike, W. E. Watson, J. Polymer Sci., **9**, 229 (1952).
73. K. H. Meuer, Helv. chim. Acta, **19**, 694 (1936).
74. C. Ferri, Там же, **20**, 1393 (1937).
75. M. A. Golub, J. Polymer Sci., **25**, 373 (1957).
76. G. Kraus, Rub. Plast. Age, **38**, 880 (1957).
77. A. S. T. M. Stand on Rubb. Prod., **1954**, 579.
78. A. S. T. M. Designation, **1954**, D 1329.