

МОДИФИКАЦИЯ НАПОЛНЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА СКИ-3 РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ ВИНИЛХЛОРИДА

B. C. Тихомиров, E. B. Васильев, B. И. Серенков

Модификация резин на основе каучуков общего назначения представляет определенный интерес, в частности в связи с проблемой защиты резин от атмосферного старения.

Как известно, широко применяемый способ защиты резин от старения состоит в том, что в резиновую смесь вводят стабилизаторы. Между тем, применение стабилизаторов не является, очевидно, единственным возможным способом, так как повышения стабильности можно достичь созданием, например, привитого защитного слоя радиационной прививкой [1]. Нами исследована возможность повышения стабильности резин путем радиационной прививки на примере прививки из газовой фазы винилхлорида к наполненному серному вулканизату полизопренового каучука СКИ-3.

Таблица 1

Физико-механические параметры вулканизатов СКИ-3, облученных в присутствии винилхлорида

Доза облучения, Mrad	Прочность при разрыве, кГ/см ²	Удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение, %
0	204,5	612	24
1	216	600	22
10	196	540	20
15	182	532	22
20	159	500	22

Таблица 2

Озоностойкость модифицированных вулканизатов СКИ-3

Доза облучения, Mrad	Время до появления трещин		Содержание хлора в образцах, вес. %	Длина цепи между узлами сетки, мс
	озонная камера, мин.	стенд, сутки *		
0	50	3	0,11	4940
1	105	5	0,40	5350
10	135	10	0,46	4360
20	120	10	0,66	4940
	85	10, 12 нет	0,90	5110

* Мелкие трещины на теневой стороне образца.

Вулканизат содержал в качестве наполнителя ЕС-50, так называемую белую сажу (основное вещество двуокиси кремния). Состав резиновой смеси, вес. ч.: СКИ-3 — 100, ЕС-50 — 60, окись цинка — 5, дифенилгуанидин — 3, сера — 3, стеарин — 1, альтакс — 0,6. Смесь вулканизирована при 134°.

В качестве источника излучения была использована типовая кобальтовая установка К-60 000, активностью 60 000 γ -экв радия. Дозиметрию осуществляли обычным ферросульфатным способом. Для прививки винилхлорида использовано излучение мощностью 100 rad/сек. Образцы вулканизата размером $70 \times 5 \times 0,5$ мм помещали в ампулы из молибденового стекла объемом 60 см^3 , которые припаивали к стеклянной вакуумной установке и откачивали в течение 35—40 час. до прекращения газовыделения при вакууме не менее $5 \cdot 10^{-5}$ мм. Затем перегонкой на «холодный палец» (жидкий азот) из сосуда (-70°) в реакционную ампулу переводили $0,5 \text{ см}^3$ 3—4 раза очищенного перегонкой в вакууме хлористого винила. При этом в ампуле создавалось давление около 3 ати. Ампулу, в нижнем охлаждаемом конце которой находился твердый хлористый винил, отпивали от системы. Облучение производили спустя 20—40 час.

Как показали проведенные эксперименты, гомополимера в этом случае образуется очень мало, а выход привитого сополимера (по содержанию хлора в образцах *) растет с дозой облучения.

С увеличением дозы облучения происходит некоторое падение разрывной прочности и относительного удлинения облучаемых вулканизатов (табл. 1).

Привитые вулканизаты были испытаны на стойкость к озонному расщеплению в камере с концентрацией озона $0,9 \cdot 10^{-4}\%$ в условиях динамической деформации: удлинение на 20% с частотой 40 циклов в минуту,

* Для удаления следов гомополимера образцы для определения хлора в течение 30 час. экстрагировали хлористым метиленом в аппарате Сокслета.

на стенде (атмосферное старение) при статическом растяжении на 20 %. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что как при испытаниях в озонной камере, так и на стенде (атмосферное старение), вулканизаты, облученные в присутствии винилхлорида, обнаруживают большую стойкость к растрескиванию. Так, время до появления трещин при испытаниях в озонной камере возрастает с 50 до 135 мин., соответственно, для исходного и вулканизата, облученного дозой 10 Мрад в присутствии винилхлорида.

При испытании в условиях атмосферного старения возрастание стойкости происходит симбатно с количеством привитого винилхлорида.

Возрастание стойкости связано, очевидно, не только с актом прививки. В процессе радиационного воздействия в подложке происходят необратимые изменения, которые приводят к изменению структуры пространственной сетки и проявляются, в частности, в изменении длины цепи между узлами сетки, рассчитанной по величине равновесного набухания в бензоле с использованием номограммы [2].

Интересно отметить, что при испытаниях в условиях динамической деформации изменение озоностойкости привитых вулканизатов происходит симбатно с изменением концентрации узлов пространственной сетки. Максимальная стойкость наблюдается для образцов с максимальной густотой сетки.

Выходы

Показана возможность повышения стойкости к атмосферному старению наполненного серного вулканизата СКИ-3 путем радиационной прививки винилхлорида.

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий
Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
9 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Попова, В. С. Тихомиров, В. И. Серенков, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 157.
2. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.

УДК 678.544:620.192.7

СОПОСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЙ НИТРАЦЕЛЛЮЗЫ

В. А. Мальцевский, В. Р. Регель, М. Г. Фальковский

Сопоставлению кинетики процессов термической деструкции и механического разрушения полимеров посвящено несколько работ [1—4]. Интерес к этому вопросу связан с попытками подтвердить одно из положений кинетической концепции разрушения твердых тел, согласно которому в основе процессов термической деструкции и механического разрушения лежат одинаковые элементарные акты термофлуктуационного распада химических связей [5].

В [1, 4, 6] было показано, что энергии активации указанных процессов и состав летучих продуктов, выделяющихся при механическом разрушении и термической деструкции, для ряда полимеров действительно совпадают. Это, как будто свидетельствует об аналогии этих процессов. Вместе с тем ясно, что слишком далеко распространять такую аналогию нельзя. Примером этого могут служить полимеры, термический распад которых начинается с отрыва боковых групп. Летучие продукты механического разрушения