

Таким образом, при постановке задачи предполагалось, что природа мостиковых групп должна оказать заметное влияние на физико-механические свойства полученных полимеров. Однако, как видно из результатов, природа мостиковых групп заметно сказывается на модуле упругости, на предельной деформации при растяжении и на температуре стеклования, в то же время практически не влияет на прочностные свойства полученных полимеров.

Авторы благодарят Ю. М. Кобельчука за любезно предоставленные мономерные соединения и Л. В. Кармилову за помощь в термогравиметрических испытаниях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремова А. И., Джавадян Э. А., Юречко Н. А., Шологон И. М., Розенберг Б. А. Влияние положения эпоксидных групп в ароматическом ядре на кинетику их взаимодействия с аминами.—Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 5, с. 1112.
2. Юречко Н. А., Евтушенко Г. Т., Липская В. А., Шологон И. М., Иржак Б. И., Розенберг Б. А. Влияние химической изомерии глицидных эфиров дифенолов на молекулярную подвижность, прочностные и деформационные свойства эпоксиполимеров.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2326.
3. Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А. Исследование влияния природы мостиковых групп в эпоксидных соединениях на кинетику процесса отверждения.—Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 780.
4. Пономарева Т. И., Иржак Б. И., Розенберг Б. А. О связи температуры стеклования сетчатых эпоксидных полимеров с их химическим строением.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.
5. Дастан С. П. Особенности неизотермических процессов синтеза полимеров: Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1977, 215 с.
6. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Адррова Н. А., Флоринский Ф. С. Релаксационные механические свойства ароматических полиимидов разного строения.—Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2093.
7. Слонимский Г. А., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Об упаковке макромолекул в полимерах.—Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
8. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Роль протонодонорных соединений в инициировании полимеризации эпоксидных соединений третичными аминами.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1697.
9. Тростанская Е. Б., Бабаевский П. Г. Формирование сетчатых полимеров.—Успехи химии, 1971, т. 40, № 1, с. 117.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VII.1980

УДК 541.64:678.7

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Шутилин Ю. Ф.*

Структура и свойства многокомпонентных полимерных систем являются предметом постоянных исследований теоретического и прикладного характера [1]. Совместимость ряда промышленных каучуков оценивали различными методами [1–8], однако особенности совмещения эластомеров требуют дополнительного изучения.

Для исследования были взяты бинарные смеси на основе промышленных каучуков: цис-изопренового (СКИ-3, ГОСТ 14925-69), стереорегулярного бутадиенового (СКД, ГОСТ 14924-69); нестереорегулярного натрийбутадиенового (СКБ-35р, ГОСТ 2188-51); бутадиенитрильного (СКН-40, ГОСТ 7738-65); бутадиенстирольных эмульсионной (СКС-30АРКП, ТУ 3810 3136-76) и растворной (ДССК-25, опытный) полимеризации. Характеристики эластомеров соответствовали требованиям ГОСТ и ТУ; значения параметров растворимости равны для СКБ-35р – 8,22, СКИ-3 – 8,25, СКД – 8,33, СКС-30 – 8,48, СКН-40 – 9,90 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> [8, 9].

Смеси, кроме пар СКИ-3+СКБ и СКД+СКБ, готовили на вальцах при 60±5° по обычным методикам в течение 10 мин. Для смешения СКБ с СКИ-3 и с СКД использовали предварительно заготовленные каучукингредиентные маточные смеси, кото-

рые перемешивали в заданных пропорциях на вальцах в течение 5 мин. Вулканизующая группа включала на 100 вес. ч. каучуков 1,5–2,0 серы, 1,0 ДФГ или сульфенамида Ц, 2,0 стеарина, 3,0 вес. ч. окиси цинка. Вулканизацию смесей СКД+СКН-40 и СКИ-3+СКС-30АРКП проводили при 143° в течение 20 мин, остальных смесей при 151° в течение 40 мин.

Образцы размером 2×10×90 мм исследовали с помощью обратного крутильного маятника с электронной схемой регистрации свободнозатухающих колебаний на частоте ~1 Гц, в интервале температур –180–20°. Температуры стеклования  $T_c$  фиксировали по максимумам механических потерь с точностью до 0,5°.

При анализе полученных данных исходили из общепринятого [1] положения о том, что совместимые системы показывают одну, несовместимые две, частично совместимые также две сближенные температуры стеклования. В соответствии с этим исследуемые пары каучуков можно разделить на три группы: 1) совместимые эластомеры — смеси ДССК-25+СКС-30АРКП и СКИ-3+СКР-35р, имеющие практически одну  $T_c$  при всех концентрациях (табл. 1); 2) частично совместимые эластомеры — пары кау-

Таблица 1

Влияние состава смеси на  $T_c$  совместимых эластомеров

Соотношение компонентов	$T_c$ смесей			
	СКС-30АРКП/ДССК-25		СКБ-35р/СКИ-3	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
100/0	–42,0		–36,0	
80/20	–48,0	–48,0	–39,5	–39,8
70/30	–49,0	–49,0	—	—
60/40	–51,0	–51,0	–44,0	–43,5
50/50	–52,0	–51,3	—	—
40/60	—		–48,0	–47,1
30/70	–56,0	–55,5	—	—
20/80	—	—	–52,0	–50,6
0/100	–62,5	—	–54,0	—

Таблица 2

Влияние состава смеси на  $T_c$  частично совместимых эластомеров

Соотношение компонентов	$T_c$ смесей			
	СКБ-35р/СКД	СКИ-3/ДССК-25	СКС-30АРКП/СКИ-3	СКС-30АРКП/СКД
100/0	–36,0	–55,0	–34,0	–42,0
90/10	—	–56,0	–38,0; –42,0	–45,0
80/20	–38,0	–56,0; –59,0	–36,0; –43,0	–47,0; –92,0
70/30	—	—	—	–50,0; –90,0
60/40	–52,0; –69,0	–55,0; –60,0	–35,0; –47,5	–51,0; –87,0
50/50	—	—	—	–61,0; –84,0
40/60	–63,0; –75,0	–55,0; –60,0	–36,0; –48,0	—
30/70	—	—	—	–86,0
20/80	–86,0	–56,0; –60,0	–53,0	—
10/90	—	–59,0	–53,5	—
0/100	–93,0	–61,0	–54,0	–93,0

чуков СКБ-35р+СКД, СКС-30АРКП+СКИ-3, ДССК-25+СКИ-3 и СКС-30АРКП+СКД, которые показывают одну  $T_c$  при малом (до 10–30%) содержании компонентов и две сближенные  $T_c$  для остальных образцов (табл. 2); 3) несовместимые эластомеры — СКД с СКН-40 и СКД с СКИ-3 показывают в смесях две  $T_c$  во всем интервале соотношений компонентов (табл. 3).

Аналогичные результаты в основном приведены в работах [1–7], однако неясны наблюдаемые факты [3–5] полной совместимости СКД с

Таблица 3

Влияние состава смеси на  $T_c$  несовместимых эластомеров

Соотношение компонентов	$T_c$ смесей		Соотношение компонентов	$T_c$ смесей	
	СКН-40/СКД	СКИ-3/СКД		СКН-40/СКД	СКИ-3/СКД
100/0	—6,0	—53,0	60/40	—	—53,0; —93,0
95/0	—6,0; —100,0	—	50/50	—7,0; —96,0	—53,0; —93,0
90/10	—8,0; —99,0	—	30/70	—	—53,0; —92,0
80/20	—	—53,0; —93,0	25/75	—6,0; —95,0	—
75/25	—8,0; —98,0	—	10/90	—8,0; —95,0	—
70/30	—	—53,0; —94,0	0/100	—95	—93

СКС-30 [4] и СКД с СКБ [3, 5], хотя отмечено [5], что для вулканизатов СКД+СКБ с различной степенью поперечного сшивания возможно появление второй фазы.

Сравнивая параметры растворимости СКИ-3 и СКБ и принимая во внимание очевидное равенство таковых у СКС-30 и ДССК-25, приходим к выводу о том, что термодинамическая совместимость [1, 8] названных пар эластомеров обеспечивает их смесям взаимную растворимость и монотонное изменение температуры стеклования при изменении состава системы (табл. 1). Однако из данных табл. 2 следует, что термодинамическая совместимость не всегда определяет полное взаимное растворение каучуков, поскольку близкие по значениям параметров растворимости пары каучуков СКБ+СКД, СКС-30+СКИ-3, СКС-30+СКД оказались частично совместимыми.

Еще более подтверждают этот вывод результаты работы [6] и табл. 3, свидетельствующие о несовместимости СКД с СКИ-3, хотя они имеют более близкие параметры растворимости, чем пары каучуков СКИ-3+СКС-30 и СКД+СКС-30. Следовало бы ожидать хотя бы частично совмещения СКД с СКИ-3, поскольку оба каучука частично растворимы в СКС-30 и СКБ. Кроме того, литературные [7] и полученные нами (табл. 2) результаты свидетельствуют о том, что эластомеры с более жесткими цепями (СКС-30, СКН-18) более растворимы в эластомерах с гибкими цепями (в СКД, СКИ-3, НК). Так, СКН-18 растворим в СКД до 3%, а СКД в СКН-18 до 0,8% [7]; СКС-30 растворим в НК до 5%, а НК в СКС-30 до 1% [7]; СКС-30АРКП растворим в СКД до 30%, а СКД в СКС-30АРКП до 10% (табл. 2); СКС-30АРКП растворим в СКИ-3 до 20%, а СКИ-3 в СКС-30АРКП — менее 10% (табл. 2). Эти и приведенные выше данные свидетельствуют о влиянии размеров сегмента на процессы взаимной растворимости эластомеров, поскольку жесткость цепей определяется в основном величиной сегмента.

Подобная оценка влияния размеров сегментов на совместимость эластомеров подтверждена количественными показателями при рассмотрении молекулярных характеристик цепей СКД и СКИ-3. Из литературных данных [1, 10] известно, что ММ сегмента полизопрена в 2,5–3 раза больше, чем сегмента полибутиадиена. С учетом разницы в строении мономерных звеньев получаем, что геометрические размеры сегмента полизопрена в ~2 раза больше таковых полибутиадиена, что, вероятно, и определяет их несовместимость. С другой стороны, следует учитывать, что значительная разница в термодинамических характеристиках эластомеров, например у СКД и СКН-40, также обуславливает полную несовместимость эластомеров.

Таким образом, термодинамическое средство эластомеров является обязательным, но недостаточным условием совместности эластомеров; необходимым признаком совмещения является равенство геометрических размеров их сегментов [11].

Сегментная растворимость означает кооперативность всех видов движения рядом лежащих сегментов обоих каучуков, т. е. к подобным системам

мам должны быть применимы закономерности, относящиеся к однофазным полимерам. Рассматривая гомогенные смеси каучуков СКИ-3 с СКБ и ДССК-25 с СКС-30 как «статистические сополимеры» мономерных единиц соответствующих каучуков, можно принять для расчетов температур стеклования их смесей известную формулу Фокса [12], используемую для расчета  $T_g$  аморфных сополимеров. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о хорошей сходимости опытных и расчетных  $T_g$ , что позволяет прогнозировать свойства совместимых смесей эластомеров и рассчитывать состав фаз частично совместимых смесей, зная их  $T_g$ . Однако в последнем случае следует учитывать тот факт, что температура стеклования фазы каучука, стекающегося при более низкой температуре, может быть снижена, как это наблюдали для смесей СКД+СКС-30АРКП (табл. 2), содержащих 40% и менее СКД, вследствие разрыхляющего действия стеклообразной в этих температурных условиях фазы второго компонента [13]. Особенно четко проявился этот эффект в смесях, несовместимых СКД и СКН-40; разрыхление и снижение  $T_g$  фазы СКД наблюдали при 50%-ном и большем содержании СКН-40 в системе (табл. 3).

Следует отметить применение данной работы для практических целей. Известно, что использование комбинации каучуков СКД и СКИ-3 обеспечивает резиновым смесям и резинам комплекс хороших технологических и эксплуатационных показателей [14], которые дополнительно улучшаются при добавлении третьего компонента — бутадиенстирольного каучука. Подобный эмпирический подход становится понятным, если учесть, что частично совместимый и с СКИ-3 и с СКД бутадиенстирольный каучук обеспечивает молекулярное соединение фаз СКД и СКИ-3, которое, очевидно, много прочнее «склеивания» этих несовместимых каучуков через их межфазную сегментальную границу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Состояние «совместимости» полимеров.— В кн.: Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974, с. 10.
2. Марей А. И., Сидорович Е. А. О динамическом механическом поведении гетерогенных полимерных систем.— Механика полимеров, 1965, № 5, с. 85.
3. Бубен Н. Я., Гольданский В. Н., Златкевич Л. Ю., Никольский В. Г., Раевский В. Г. Исследование совмещенных систем на основе эластомеров методом радиотермолюминесценции.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2275.
4. Динзбург Б. Н., Смирнова Н. В., Алексеенко В. И., Никольский В. Т. О совулканизации термодинамически несовместимых полимеров.— Каучук и резина, 1970, № 12, с. 5.
5. Zlatkovich L. Yu., Nikolskii V. G. Dependence of the Glass Transition Temperature on the Composition of Elastomer Mixtures.— Rubber Chem. Technol., 1973, v. 43, № 5, p. 1210.
6. Мельникова О. Л., Кулезнев В. Н., Аулов В. А., Клыкова В. Д. Исследование фазового состава смесей полибутадиена и полизопрена.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 903.
7. Кулезнев В. Н., Догадкин Б. А., Клыкова В. Д. О структуре дисперсий полимера в полимере.— Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 2, с. 255.
8. Шварц А. Т., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972, с. 224.
9. Аскадский Н. А., Колмакова Л. К., Тагер В. А., Слонимский Г. Л., Коршак С. В. Об оценке плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
10. Виноградов Г. В. Течение, высокая эластичность и релаксационные характеристики полимерных систем.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 294.
11. Шутилин Ю. Ф., Забавников Г. Е. Исследование совместимости каучуков различного состава и строения.— В кн.: Основные направления повышения качества резин на основе совмещенных систем эластомеров: Тезисы докладов Всесоюзной конференции. Днепропетровск: 1976, с. 14.
12. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 324.
13. Шутилин Ю. Ф. Некоторые особенности структуры блок-сополимеров диенов со стиролом.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2296.
14. Кошелев Ф. Ф., Корнеев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978, с. 528.