

9. Мойся Е. Г. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 104.
10. Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2 с. 333.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23.11.1981

УДК 541.64:536.7

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ СКИ-3 С СКД ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Шуткин Ю.Ф.

На процессы формирования структуры смесей эластомеров большое влияние оказывают реакции вулканизации, протекающие при повышенных температурах. На примере смеси бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков (БСК) [1] была установлена совулканизация фаз под действием повышенных температур. Дальнейшими исследованиями [2] показано, что повышение температуры способствует увеличению степени совместимости СКД с БСК, т. е. для них существует верхняя критическая температура смешения [3], а сшивание фиксирует структуру, образовавшуюся при нагревании, и сохраняет ее после охлаждения смеси.

При анализе литературных источников отмечено [3], что *циклоизопреновый* и *цикло-бутадиеновый* каучуки взаимно нерастворимы и их смеси после вулканизации гетерогенны. Однако известные сведения касаются структуры смесей изопренового и бутадиенового каучуков, содержащих общеупотребляемые, т. е. малые количества вулканизующих агентов, формирующих в процессе сшивания относительно редкую пространственную сетку.

В настоящей работе на примере смеси СКИ-3 (ГОСТ 14925-69) с СКД (ГОСТ 14924-69), взятых в соотношении 1:1, проведена оценка структуры вулканизатов смесей, содержащих повышенное (до 30 вес. ч.) количество серы, что обеспечило надежную фиксацию структуры после охлаждения.

В состав смеси, кроме серы, входили (вес. ч. на 100 вес. ч. каучуков): стеарин-2; оксид цинка-3; неозон Д-0,5 и сульфениамид Ц, в дозировке в 2 раза меньшей, чем содержание серы при ее количестве до 15 вес. ч.; затем доля сульфениамида Ц оставалась постоянной — 7,5 вес. ч. Смешение вели на лабораторных вальцах при $65 \pm 5^\circ$ в течение 12 мин, вулканизовали образцы в прессе при 143° . Совместимость каучуков оценивали по температуре стеклования фаз, определяемой при частотах 2–8 Гц с помощью крутильного маятника с точностью $\pm 0,5^\circ$, по положению максимумов механических потерь на шкале температур.

Вулканизат, содержащий 30 вес. ч. серы и полученный без прессующего давления (полоску смеси толщиной 1,6 мм вулканизовали в двухмиллиметровой пресс-форме при 143° 45 мин), показал один максимум механических потерь при -12° , что свидетельствует [3] о его однофазной структуре. Результаты испытания образцов, полученных вулканизацией с прессующим давлением, приведенные в таблице, указывают на взаимное сближение T_c обеих фаз при увеличении дозировки серы и длительности вулканизации. Смеси каучуков, содержащие 15 и 30 вес. ч. серы, при времени сшивания 45 мин имеют по одной температуре стеклования, каждая из которых лежит между T_c вулканизатов исходных каучуков соответствующего состава, причем для вулканизатов смесей с 15 и 30 вес. ч. серы

экспериментально определенные T_c лежат соответственно на 10 и 2,5° выше аддитивных значений [2].

Полученные данные свидетельствуют о том, что смеси СКИ-3 с СКД при 143° однофазны как при действии прессующего давления, так и без него. Поперечное сшивание повышенными количествами серы фиксирует эту однофазную структуру и препятствует разделению фаз при охлаждении вулканизатов. Сшивание смесей в присутствии 2–10 вес. ч. серы, так же как и слабая вулканизация (до 25 мин) образцов с 15 и 30 вес. ч. серы, очевидно, недостаточно для фиксации однофазной структуры, хотя сбли-

Температура стеклования фаз в смесях СКИ-3 с СКД, °С

Время вулканизации, мин	Содержание серы, вес. ч.						
	2	5	10	15	30		
0	—	—	—	-93	-54	-94	-55
10	—	—	—	-58	-43	-48	-40
25	—	—	—	-51	-39	-29	-24
45	-92; -53	-84; -51	-62; -42	-31		-5	

жение температур стеклования обеих фаз с ростом количества вулканизующих агентов или времени присоединения серы указывает на увеличение степени совместности СКИ-3 с СКД. Следует отметить, что для смеси с 15 вес. ч. серы (45 мин вулканизации) значительное отклонение экспериментально определенной T_c от расчетной, аддитивной, указывает [2] на некоторую микрогетерогенность смеси, сходную с «микрофазной» совулканизацией, описанной в работе [4]. Вулканизат смеси СКИ-3 и СКД с 30 вес. ч. серы показал хорошее соответствие между экспериментальной и расчетной T_c , что позволяет говорить о полном взаимном растворении СКИ-3 и СКД при 143°, т. е. полученные результаты свидетельствуют о существовании верхней критической температуры смешения для этой пары каучуков.

Таким образом, смеси СКИ-3 с СКД при 143° однофазны, а степень фиксации структуры вулканизационными связями определяется количеством введенной и присоединенной к вулканизату серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Златкевич Л. Ю., Каплунов М. Я., Борисов В. А., Никольский В. Г. Каучук и резина, 1970, № 9, с. 45.
2. Пестов С. С., Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 705.
3. Шершнев В. А., Пестов С. С. Каучук и резина, 1979, № 9, с. 11.
4. Динзбург Б. Н., Максаева Р. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1374.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
25.II.1981