

лях [13]. Однако крайне ограниченное количество экспериментальных данных по определению  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  в различных растворителях пока не позволяет однозначно связать качество растворителя с величиной  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$ .

Относительно комбинированных параметров взаимодействия, получаемых в качестве промежуточных результатов в наших расчетах, то им вряд ли стоит приписывать реальное физическое значение, поскольку в величину этих параметров вносят вклад как экспериментальные погрешности, так и эффекты, не учитываемые моделью, лежащей в основе расчетов. Например, на величину  $\Delta\chi^{\text{пр}}$  существенное влияние должна оказывать концентрационная зависимость параметров взаимодействия и их неаддитивность в смеси вытеснитель — растворитель. Между тем, полученные значения  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  можно считать вполне корректными, так как множитель  $(1-\varphi_{\text{ср}})(1-\lambda_1)-\lambda_1$  в уравнении (1) мал и поэтому величина  $\chi_{\text{ср}}^{\text{пр}}$  мало чувствительна к изменениям  $\Delta\chi^{\text{пр}}$ .

Таким образом, результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что, по-видимому, величина адсорбции из растворителей того или иного термодинамического качества обусловлена в основном энергетическими факторами, а не изменением конформации цепей полимеров [6]. Это хорошо согласуется с результатами, полученными нами в работе [14], где показано, что конформационные изменения макромолекул при изменении термодинамического качества растворителя мало влияют на величину адсорбции. Следует, однако, отметить, что для более общих выводов необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных о связи величины адсорбции с сегментальной энергией адсорбции и зависимости сегментальной энергии адсорбции от термодинамического качества используемого растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Korn M., Killman E. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. № 1. P. 19.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 300.
3. Silberberg A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 46. № 3. P. 1105.
4. Cohen Stuart M. A., Fleer G. J., Sheutjens J. M. H. M. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. № 2. P. 515.
5. Cohen Stuart M. A., Fleer G. J., Sheutjens J. M. H. M. // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. № 2. P. 526.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. С. 195.
7. Hamori E., Forstman W. C., Hughes R. E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 2. P. 193.
8. ИК-спектроскопия/Под ред. Деханта И. М., 1976. С. 472.
9. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., 1972. С. 459.
10. Thies C. // Polymer Preprints. 1966. V. 7. P. 880.
11. Несторов А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 203.
12. Scholte Th. G. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 8. P. 1063.
13. Флир Г., Ликлема Я. // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел/Под ред. Парфита Г., Рочестера К. М., 1986. С. 182.
14. Несторов А. Е., Гриценко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1252.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14.X.1986

УДК 547.64 : 546.2

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ РАЗНОПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Шутилин Ю. Ф., Близнюк Т. Г., Савенко А. И., Паринова М. П.

Специфические процессы вулканизации смесей каучуков усложнены в комбинациях разнопредельных эластомеров, где малая скорость реакции в более насыщенном полимере обуславливает существенные различия в уровнях вулканизации каждой фазы [1–3]. Оценка исходного распределения

между эластомерами компонентов вулканизующей группы возможна по их растворимости и диффузии в каучуках [4], или между двумя каучуковыми полосками [5], а степень спшивания отдельных фаз изучалась методами набухания в селективных растворителях [4, 6] и с использованием двухслойных модельных вулканизатов [7]. Однако в литературе слабо освещены вопросы распределения серы при вулканизации смесей разнопредельных эластомеров.

Исследовали вулканизаты на основе каучуков СКН-40СМ (ГОСТ 7738-79), СКЭПТ-40 (ТУ 103231-78) и их смесей состава 1 : 1, содержащие (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучуков): стеарин 2,0; окись цинка 5,0; фенил-β-нафтиламин 0,5 и серу с N-циклогексил-2-бензтиазолисульфидом в соотношении 2 : 1 при дозировках серы до 15 вес. ч., что обеспечило преимущественное полисульфидное присоединение серы [8]. Изучены ненаполненные или содержащие 50 вес. ч. техуглерода ПМ-50 (ГОСТ 7885-77) образцы. Смешение вели при температуре вальцов  $60 \pm 5^\circ$  с использованием предварительно заготовленных маточных каучукингredientных композиций, содержащих все компоненты рецепта, кроме наполнителей. Ненаполненные смеси каучуков получали перемешиванием в заданном соотношении маточных композиций в течение 8 мин. Наполнение смесей эластомеров в течение 12 мин осуществляли обычным способом, загружая техуглерод одновременно в маточные композиции на основе обоих каучуков, а при содержании серы 5 вес. ч. и по двум измененным режимам: вводом наполнителя в течение 7 мин в один полимер с последующим добавлением второго; вводом техуглерода в течение 7 мин в маточную композицию на основе СКН-40 с добавкой 20% от всего количества каучуков этилен-пропиленового эластомера, а затем в получившуюся смесь загрузили предварительно изготовленную композицию из остатков (30%) СКЭПТ-40 со 100 вес. ч. техуглерода ПМ-50 и другими ингредиентами по рецепту. Вулканизацию образцов осуществляли в прессе при  $143^\circ$  в течение 45 мин для ненаполненных и 40 мин для наполненных образцов.

В вулканизатах по ОСТ 38.05244-81 экстракцией раствором сульфита натрия определяли содержание на весь образец свободной серы S и методом набухания в толуоле оценивали эффективную концентрацию поперечных связей  $n_3$  [9]. Прочность резин при растяжении измеряли по ГОСТ 270-75. Показатели структуры и свойств вулканизатов приведены в табл. 1, данные которой свидетельствуют об отмеченном ранее [10, 11] увеличении интенсивности и эффективности присоединения серы к каучукам в присутствии технического углерода. Кинетику вулканизации образцов изучали по ГОСТ 12535-78.

Распределение серы в вулканизационных смесях эластомеров оценивали с помощью описанной ранее [11] методики: строили калибровочную зависимость температуры стеклования  $T_c$  СКН-40 от дозировки серы, определяли  $T_c$  СКН-40 в смесях со СКЭПТ (или другим каучуком) и ее сравнением с калибровочной кривой получали эффективную концентрацию  $c_{31}$  серы в фазе СКН-40. Принимая, что остаток

Таблица 1

Основные характеристики вулканизатов

Виды каучуков, дозировка (вес. ч.) серы и способы наполнения каучуков техуглеродом (ТУ)	S, вес. %	$n_3 \cdot 10^{-10}$ , $\text{см}^{-3}$	S, вес. %	$n_3 \cdot 10^{-10}$ , $\text{см}^{-3}$	Прочность, МПа
	ненаполненные вулканизаты	50 вес. ч. ПМ-50			
СКН-40 + 2 серы	0,12	20,7	0,4	35,2	16,3
СКН-40 + 5 серы	0,14	35,1	0,12	37,5	17,2
СКН-40 + 10 серы	0,19	40,2	0,26	45,2	23,0
СКН-40 + СКЭПТ + 2 серы	0,18	3,4	0,12	8,8	5,1
СКН-40 + СКЭПТ + 5 серы	0,24	4,2	0,14	11,9	5,2
СКН-40 + ТУ + СКЭПТ	—	—	0,23	10,7	4,8
СКЭПТ + ТУ + СКН-40	—	—	0,12	12,8	5,0
СКН-40 + 20% СКЭПТ + ТУ + композиция из 30% СКЭПТ и ТУ	—	—	0,1	12,7	5,6
СКН-40 + СКЭПТ + 10 серы	0,44	4,85	0,48	16,6	8,6
СКЭПТ + 2 серы	1,26	<0,05	0,6	0,3	2,2
СКЭПТ + 5 серы	3,2	0,34	1,75	0,45	4,5
СКЭПТ + 10 серы	>5	0,94	2,7 *	2,1	10,1

\* Высокий уровень связывания серы в образце обусловлен ее внутримолекулярным присоединением к каучуку, что подтверждается резким повышением  $T_c$  наполненного СКЭПТ-40 при переходе от дозировки серы 5 вес. ч. к 10 вес. ч.

серы  $c_{32}$  связан в СКЭПТ, рассчитывали коэффициенты распределения серы [5]  $K_p = c_{31}/c_{32}$  между фазами. Значения  $T_c$  получали усреднением трех независимых ее измерений с ошибкой  $0,5^\circ$  па крутильном маятнике при частоте свободнозатухающих колебаний  $\sim 1$  Гц [11]. Например, для ненаполненной смеси, содержащей 5 вес. ч. серы, эксперимент показал повышение  $T_c$  фазы СКН-40СМ на  $9^\circ$ , чему соответствовала  $c_{31}=8,7$  вес. ч. Остаток серы ( $c_{32}=1,3$  вес. ч.) присоединился к СКЭПТ, что определило величину  $K_p=8,7 : 1,3=6,7$ .

Обобщенные в табл. 2 данные об эффективных концентрациях и коэффициентах распределения серы в вулканизатах исследуемых смесей каучуков указывают на уменьшение различий в уровнях связывания серы разнопредельными полимерами с ростом содержания серы в образцах, но даже при очень высоких (10 вес. ч.) дозировках вулканизующий агент присоединяется преимущественно к ненасыщенному эластомеру. Несмотря на сравнительно незначительные различия в распределении серы перед вулканизацией, оцениваемом согласно работе [11], по расчетному значению  $K_p$  (табл. 2) из растворимости при  $75^\circ$  серы в каучуках (согласно работе [4]), перераспределение в ходе вулканизации ее агента между эластомерами было обусловлено диффузией серы [1–3, 5, 7, 11] из медленновулканизируемой в быстровулканизируемую фазу. При повышении содержания серы в композиции происходит, вероятно, замедление темпов ее миграции из фазы в фазу, а также нивелируются различия в скорости взаимодействия действительных агентов вулканизации с цепями разнопредельных каучуков [8, 12].

Более сложными являются закономерности присоединения серы к разнопредельным каучукам в присутствии наполнителей. Это связано в основном с неравномерным распределением техуглерода между фазами. Полярный СКН-40 в большей степени, чем неполярные каучуки [1], а ма-лонасыщенный СКЭПТ в меньшей мере, чем непредельные полимеры

Таблица 2

Коэффициенты распределения серы в вулканизатах смесей  
СКН-40СМ : СКЭПТ-40 = 1 : 1

Виды каучуков, дозировка (вес. ч.) серы и способы наполнения каучуков техуглеродом при содержании серы 5 вес. ч.	$K_p = c_{31}/c_{32}$		
	ненаполненные вулканизаты	50 вес. ч. ПМ-50	расчет по данным работы [4] для ненаполненных каучуков
СКН-40 + СКЭПТ + 2 серы	12,3 = 3,7/0,3	39 = 3,9/0,1	1,24
СКН-40 + СКЭПТ + 5 серы	6,7 = 8,7/1,3	7,33 = 8,8/1,2	1,24
СКН-40 + ТУ + СКЭПТ	—	8,1 = 8,9/1,1	—
СКЭПТ + ТУ + СКН-40	—	4,88 = 8,3/1,7	—
СКН-40 + 20% СКЭПТ + ТУ + композиция из 30% СКЭПТ и ТУ	—	5,25 = 8,6/1,4	—
СКН-40 + СКЭПТ + 10 серы	5,1 = 16,7/3,3	5,9 = 17,1/2,9	1,24

Таблица 3

Вулканизационные характеристики при  $150^\circ$  наполненных и ненаполненных каучуков по ГОСТ 12535-78

Виды каучуков и техуглерода	Время, мин			
	$T_S$	$T_{90}$	$T_S$	$T_{90}$
	2 вес. ч. серы		5 вес. ч. серы	
СКЭПТ-40	30	105	14	98
СКЭПТ-40 + ПМ-50	8	96	6	93
СКН-40СМ	3	17	1,5	12
СКН-40СМ + ПМ-50	3	13	2	11

[13], поглощают техуглерод, вследствие чего при вводе наполнителя в оба эластомера бутадиен-нитрильный каучук оказывается избыточно наполненным в сравнении со СКЭПТ. Поскольку технический углерод ускоряет присоединение серы [10, 11] к СКЭПТ (табл. 1, 3), после наполнения смеси обычным способом (в оба каучука) увеличиваются (табл. 2) различия в доле присоединенной к фазам СКН-40СМ и СКЭПТ-40 серы. При вводе техуглерода в один каучук и последующем добавлении второго эластомера  $K_p$  меняется в сторону преобладания серы в наполняемом первым, а потому содержащем избыток техуглерода [1, 11, 14] и быстрее вулканизуемом (табл. 3) [11, 14], каучуке. Незначительные различия в значениях  $K_p$  (табл. 2) образцов, полученных вводом техуглерода только в СКЭПТ и при применении более удобного для производства режима с добавлением части СКЭПТ в виде предварительно изготовленной каучуктехуглеродной композиции, указывают на возможность сближения последним методом смешения степеней вулканизации обоих каучуков. Одновременная оптимизация уровней вулканизации и наполнения обеих фаз в этом случае обеспечивает образцу повышенную прочность (табл. 1).

Использование бутадиен-нитрильного каучука в качестве базы сравнения позволяет рассчитать [11] коэффициенты распределения серы в смесях СКЭПТ с другими, охарактеризованными в работе [11], каучуками. Для этого, согласно методике [11], сопоставляют эффективные концентрации серы в фазах данных каучуков и СКЭПТ, измеренные в смесях СКН-40 со сравниваемыми эластомерами. В расчетах  $K_p$  использовали  $c_s$ , серы в неполярных каучуках, приведенные к одинаковым уровням значений  $c_s$  серы в фазе СКН-40.

В табл. 4 представлены значения  $c_s$ , определенные при содержании серы 5 вес. ч. для ненаполненных вулканизатов смесей СКН-40 с СКД, СКИ-3 и СКС ранее [11], и для этих же наполненных смесей, полученные в настоящей работе, в сопоставлении с литературными данными [4, 5]. В условиях значительного связывания серы непредельными каучуками можно отметить следующие закономерности предпочтительного ее присоединения относительно СКЭПТ-40 (табл. 2, 4): в ненаполненных смесях СКС-30>СКД>СКН-40>СКИ-3; в наполненных комбинациях СКД>>СКС-30>СКН-40>СКИ-3. Характер закономерностей определяется относительными химическими активностями каучуков и их изменениями при наполнении [11], что подтверждается литературными данными [5] о сравнительно незначительных различиях в растворимости серы в фазах смесей СКЭПТ с неполярными ненасыщенными каучуками при температуре вулканизации (табл. 4), увеличивающимися в ходе присоединения серы. Установленная авторами [4] повышенная растворимость при 75° серы в непредельных каучуках, обусловливающая высокие значения расчетных  $K_p$  при 75° (табл. 4), вероятно, нивелируется при подъеме температуры в силу зависимости растворимости серы от температуры [5], но требует дополнительного внимания (изучения).

Таблица 4

Расчетные и литературные значения коэффициентов распределения серы для смесей (1 : 1) неполярных каучуков при содержании серы 5 вес. ч.

Виды каучуков	$K_p = c_s/c_{s_0}$ СКЭПТ			
	вулканизаты		ненаполненные и невулканизированные	
	ненаполненные	50 вес. ч. ПМ-50	данные работы [5] при 153°	расчет по дан- ным работы [4] при 75°
СКД + СКЭПТ-40	10=13/1,3	18,8=22,6/1,2	1,6	3,88=4/1,03
СКИ-3 + СКЭПТ-40	6,38=8,3/1,3	5,3=6,37/1,2	1,25	3,2=3,3/1,03
СКС-30 + СКЭПТ-40	10,9=14,2/1,3	13,6=16,3/1,2	1,48	4,31=4,44/1,03

Таким образом, в вулканизатах смесей разнопредельных эластомеров распределение серы практически не зависит от ее физического сродства к полимерам и определяется только различиями в химической активности каучуков, которую можно регулировать изменением степени наполнения отдельных фаз.

Авторы благодарят А. А. Донцова за ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 272.
2. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. // Каучук и резина. 1977. № 11. С. 56.
3. Шершнев В. А., Пестов С. С. // Каучук и резина. 1979. № 9. С. 11.
4. Гришин Б. С., Туторский И. А., Юровская И. С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 387.
5. Gardiner J. B. // Rubber Chem. and Technol. 1968. V. 41. № 5. P. 1342.
6. Zapp P. P. // Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. М., 1974. С. 114.
7. Плеханова А. Л., Чеканова А. А., Захаров Н. Д. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1980. № 5. С. 8.
8. Донцов А. А., Тарасова З. Н., Анфимов Б. Н., Ходжаева И. Д. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 653.
9. Шварц А. Г. // Каучук и резина. 1957. № 7. С. 31.
10. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., 1968. С. 146.
11. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2125.
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М., 1978. С. 224.
13. Мак-Донел Е., Беренуол К., Эндрюес Дж. // Полимерные смеси. Т. 2./Под ред. Поля Д., Ньюмана С. М., 1981. С. 280.
14. Чиркова Н. В., Орехов С. В., Мухина О. А. // Пути развития промышленности технического углерода. М., 1976. С. 64.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
14.X.1986

УДК 547.64 : 536.4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ

Еремина И. М., Федосеева Г. Т., Башкинова Г. И.,  
Карташова Т. М., Лебедев В. П., Малышева Г. П.,  
Мозжухин В. Б., Гузеев В. В.

Полимерные материалы становятся непригодными для дальнейшего использования, когда в процессе старения ухудшаются до определенного критического уровня их эксплуатационные характеристики. Поскольку при этом свойства материала могут изменяться по-разному, для прогнозирования срока службы обычно выбирают один-два показателя качества, отвечающих ряду обязательных требований. При термоокислительном старении выбранный показатель должен определять работоспособность материала в изделии, быть чувствительным к изменению температуры, монотонно изменяться со временем в заданном интервале температур (по крайней мере до достижения критического значения), гарантировать идентичность характера ускоренного старения материала и его старения в реальных условиях [1].

Основными эксплуатационными свойствами пластифицированного ПВХ, используемого для изоляции и оболочек проводов и кабелей (кабельных пластиков), считают удельное объемное электрическое сопротивление, электрическую прочность, относительное удлинение при разрыве и разрушающее напряжение при растяжении.

Изучение процесса термоокислительного старения большого числа кабельных пластиков показало, что только относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$  отвечает указанным выше требованиям. Известно, что уменьше-