

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. Шугилин 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].

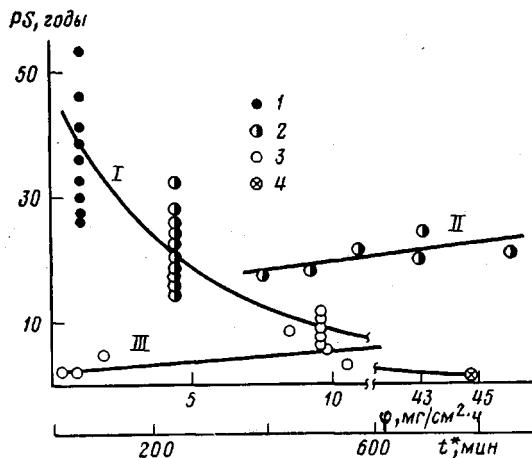
Основными эксплуатационными свойствами пластифицированного ПВХ, используемого для изоляции и оболочек проводов и кабелей (кабельных пластиков), считают удельное объемное электрическое сопротивление, электрическую прочность, относительное удлинение при разрыве и разрушающее напряжение при растяжении.

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

ние этого показателя связано с удалением пластификатора из материала [2, 3].

Для автоматизации процесса обработки результатов ускоренного старения пластифицированного ПВХ под действием высоких температур и определения расчетного срока службы PS была составлена программа на ЭВМ.

Заданными являлись следующие параметры: количество температур, при которых проводили испытания (L); температура эксплуатации, при которой рассчитывали срок службы (TP); массив, включающий количество опытов каждой температуры ($N|_i|, i=1, L$); массивы времени термообработки ($t|J, I|; J=1, N|I|; I=1, L$); массивы показателя старения ($K_e|J, I|; J=1, N|I|; I=1, L$).



Зависимость расчетного срока службы от летучести ϕ пластификатора (I) и от термостабильности t^* ПВХ-пластика (II, III), полученных на основе ТОПМ (1), ДДДФ (2), ДОФ (3) и ДБФ (4)

Для каждой температуры испытания результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов и определяли коэффициенты уравнения

$$K_e = a + b\tau \quad (1)$$

Затем, применив метод наименьших квадратов, находили коэффициенты аррениусовского уравнения

$$\ln b = \ln b_0 + E/RT, \quad (2)$$

где b — скорость изменения показателя старения, b_0 — предэкспоненциальный множитель, E — коэффициент температурной зависимости процесса изменения показателя, R — универсальная постоянная, T — температура.

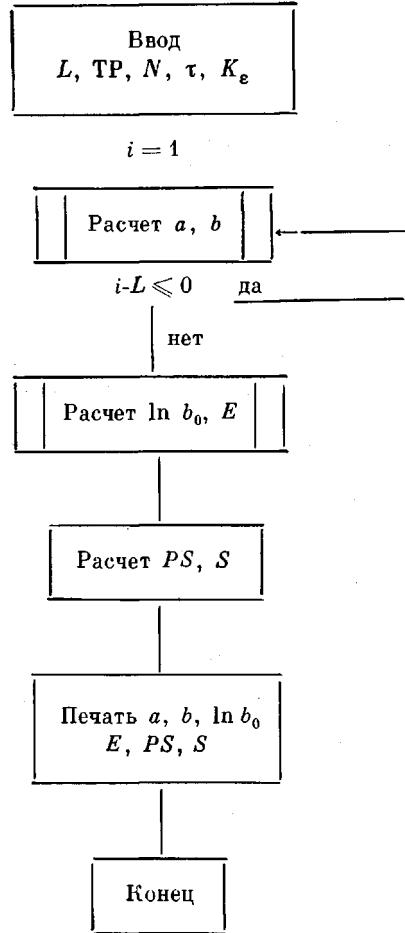
По критическому значению показателя старения и при температуре эксплуатации прогнозировали величину PS .

Ошибка в определении прогнозируемого срока службы материала находили по закону сложения ошибок.

Блок-схема программы представлена ниже.

Проведенная обработка результатов ускоренного термоокислительного старения (при 393, 409 и 423 К) большого числа промышленных и опытных образцов кабельных пластиков показала, что расхождение между величиной E материалов, различающихся по составу, не является значимым при имеющихся среднеквадратичных отклонениях. Несмотря на это, испытанные пластикаты имели срок службы, рассчитанный для 358 К, от 0,11 до 56 лет.

Наиболее вероятной причиной различной термоокислительной стойкости материалов может быть разница в их рецептуре (состав стабилизирующей и пластифицирующей систем).



Основой стабилизирующей системы кабельных пластиков являются свинцовые стабилизаторы. В зависимости от их химического состава и сочетания с другими компонентами рецептуры изменяется исходная термостабильность материала. Однако на рисунке (кривые II и III) прослеживается лишь небольшая тенденция к возрастанию срока службы с повышением эффективности стабилизирующей системы. В то же время наблюдается четкое различие между стойкостью к старению пластиков равной термостабильности, но с отличающимися по хим. составу пластификаторами — дидодецилфталатом (ДДДФ) и ди-изо-октилфталатом (ДОФ).

Известно, что ДДДФ менее летуч, чем ДОФ [4]. При использовании в рецептурах кабельных пластиков пластификаторов с увеличивающейся летучестью в ряду тетраоктилпиромеллитат (ТОПМ) <дидодецилфталат< <ди-изо-октилфталат< <дигидобутилфталат (ДБФ), обнаружили существенные различия в скорости ухудшения удлинения при разрыве в процессе термообработки. На рисунке (кривая I) представлена зависимость расчетного срока службы при 358 К от летучести индивидуальных пластификаторов, определенной на приборе типа весов Мак-Бена при 453 К [5]. Набор точек — значения PS всех испытанных материалов разного состава.

Таким образом, PS кабельных пластиков зависит в основном от типа применяемого пластификатора и увеличивается в ряду ДБФ < ДОФ < < ДДДФ < ТОПМ. Использованные для расчета PS алгоритм и программа позволяют оценивать также надежность расчета, характеризуемую средней квадратичной погрешностью. Время обработки на ЭВМ одного набора данных составляет 1–1,5 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абызов Н. М. Методы ускоренного старения полимеров. Т. 1. М., 1969. С. 234.
2. Wolkover Z. // Magyar Kemikusok Lapja. 1968. № 8. Р. 433.
3. Бурлакова Г. И., Лебедев В. П., Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Гузеев В. В., Котенков В. И. // Пласт. массы. 1977. № 7. С. 11.
4. Тиниус К. Пластификаторы. М., 1964. 916 с.
5. Горбунова Л. К., Каракеева Л. А., Гузеев В. В. // Пласт. массы. 1968. № 7. С. 73.

Поступила в редакцию
23.X.1986

УДК 541(64+4+183.12)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Сейлханов Т. М.

Синтез полимеров с функциональными группами известного аналитического реагента 8-меркаптохинолина предполагает получение сорбентов для ионов тяжелых платиновых и благородных металлов. Настоящая работа посвящена разработке эффективных методов получения меркаптохинолиновых ионитов.

Сетчатые хелатообразующие полимеры получали перемешиванием водного раствора хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина и аминосополимера стирола и ДВБ при 100° в течение 4 ч. Аминопроизводные, полученные нитрованием макропристистых гранул сополимеров размером 0,25–0,50 мм с 8, 12 и 20% ДВБ с последующим восстановлением [1], обладали анионообменной емкостью 4,20; 3,64 и 3,41 мэкв/г соответственно. Аминополимеры получали также взаимодействием гелевых хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ с полиэтиленполиамином (ПЭПА) и полиэтиленимином (ПЭИ) в ДМФА. Содержание титруемого азота в ПЭИ и ПЭПА 29,2 и 19,9% соответственно.

Меркаптохинолин использовали промышленный или получали в виде натриевой соли [2], обрабатывая хлорсульфоновой кислотой хинолин с последующим восстановлением продукта двуххлористым оловом в среде соляной кислоты. Выход дигидрата тиооксина натрия после перекристаллизации из этанола составляет 20% в пересчете на исходный хинолин; т. пл. 275–277° (разд). Вычислено, %: C 49,32; H 4,57; S 14,61; N 6,39. $C_9H_8NSNa \cdot 2H_2O$. Найдено, %: C 50,14; H 4,90; S 14,53; N 6,20.

Хлоргидрат 5-хлорметил-8-меркаптохинолина синтезировали насыщением эквимольной смеси безводного тиооксина и формальдегида в концентрированной соляной кислоте сухим хлористым водородом в течение 2 ч. Выход продукта после перекристаллизации из охлажденного этанола составляет 79%; т. пл. 133–135°. Вычислено, %: C 48,78; H 3,66; N 5,69; S 13,01; Cl 28,86. $C_{10}H_9NCl_2$. Найдено, %: C 49,15; H 3,81; N 5,86; S 13,10; Cl 29,05.

Для синтеза растворимого ионита на основе ПЭИ к суспензии 6,89 г (0,028 моля) хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в 100 мл этилацетата прикальпывали раствор 2,12 г (0,044 моля) ПЭИ в 10 мл дистиллированной воды, интенсивно перемешивали на водяной бане при 77° в течение 1 ч. Выпадающий в осадок продукт определяли, подвергали очистке двукратным переосаждением из водного раствора этанолом, насыщенным хлористым водородом, и сушили. Выход 7,29 г (81%). Гигроскопический продукт хранили в эксикаторе. Содержание серы в образце 8,03%. Ионит на основе ПЭПА получали прибавлением 1,95 г (0,027 моля) ПЭПА в 10 мл воды к перемешиваемой суспензии 4,67 г (0,019 моля) хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в 100 мл этилацетата. Смесь нагревали при 77° и интенсивном перемешивании до полного осаждения продукта в течение 2 ч. Темно-коричневое вещество отделяли и очищали двукратным переосаждением из водного раствора этанолом, насыщенным хлористым водородом, сушили в вакууме при 50°. Выход 4,16 г (63%). Продукт хранили в эксикаторе. Содержание серы в образце 8,58%.

Статические обменные емкости (СОЕ) ионитов по ионам металлов определяли по разности концентрации их до и после контакта с сорбентом. Концентрации металлов в равновесных растворах находили трилонометрическим [3] и амперометрическим [4] титрованием. Содержание серы в продуктах определяли методом Шеппарда [5].

Исследование реакции аминосополимеров стирола и ДВБ с хлоргидратом 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в различных растворителях (диоксане, этаноле, метаноле, воде, ДМФА, ДМСО) показало, что реак-