

**О ВЛИЯНИИ ИНГРЕДИЕНТОВ НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ  
РЕЗИН ПРИ МНОГОКРАТНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ**

*B. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев*

Повышение морозостойкости является весьма важной технической проблемой в технологии резиновых материалов. Обычно для эффективного повышения морозостойкости резин пользуются пластификацией резиновых смесей низкомолекулярными соединениями. Введение низкомолекулярных соединений и их действие обусловлены изменением межмолекулярной структуры полимеров. Понижение температуры стеклования, наблюдаемое при пластификации, а также изменение ряда других физических свойств (вязкости, прочности, эластичности и др.) связаны с ослаблением межмолекулярных контактов макромолекул, что приводит к понижению энергетических барьеров и увеличению подвижности сегментов и цепей относительно друг друга.

Природа и характер изменения межмолекулярного взаимодействия в полярных и неполярных полимерах при введении низкомолекулярных веществ различны. Поэтому правило молярных (Журков [1]) и правило объемных (Каргин и Малинский [2]) концентраций, установленные соответственно для полярных и неполярных полимеров, получили подтверждение и дальнейшее развитие в работах [3—5].

Для повышения морозостойкости резин широкое применение получили пластификаторы, относящиеся к группе сложных эфиров фталевой и себациновой кислот. Весьма ценными качествами обладают также эфиры масляной, тиомасляной, фосфорной и других кислот [6]. Не менее интересны в этом отношении полимерные пластификаторы, значение которых возросло особенно в последнее время в связи с развитием промышленности пластмасс. Высокомолекулярные пластификаторы наряду с повышением морозостойкости способствуют увеличению температурного интервала высокоэластичности этих материалов и придают им ряд других специфических и весьма важных в техническом отношении свойств.

Высокую эффективность пластификаторов при низких температурах связывают с хорошей растворимостью их в полимерах и способностью образовывать с полимером термодинамически-равновесные растворы или набухшие системы, устойчивые в относительно широком температурном интервале [7].

В работах [8—10] было показано, что свойство совместимости пластификатора с полимером следует рассматривать вместе с температурой стеклования смешиваемых компонентов. Пластификация полимеров низкомолекулярными соединениями, замерзающими выше температуры стеклования каучука, не только не увеличивает морозостойкость, но, наоборот, способствует повышению температуры перехода резины в твердое состояние.

Поэтому пластификаторы для морозостойких резин должны иметь не только низкий коэффициент вязкости в широком температурном интервале, но и температуру стеклования, лежащую значительно ниже температуры стеклования полимеров.

Как правило, низкотемпературная эксплуатация резиновых деталей и изделий связана с требованием высокой эластичности. Поэтому основной причиной низкой морозостойкости резины в условиях эксплуатации следует считать механическое стеклование — переход резины в твердое неэластичное состояние, иногда вызывающее полную потерю рабочих свойств деталей.

В работе Александрова и Лазуркина [11] методом многократных деформаций на двух полимерах показано, что пластификация не изменяет закономерностей, установленных для высокоэластической деформации полимеров, однако при пластификации значительно ускоряются релаксационные процессы при механическом воздействии, что естественно приводит к расширению температурного интервала эластичности в сторону более низких температур.

Основные закономерности механического стеклования рассмотрены в работах [12]. Однако широких исследований механического стеклования пластифицированных каучукоподобных полимеров в динамическом режиме не производилось.

Изучение механического стеклования и структурных изменений при пластификации в каучуках при стекловании нами осуществлялось на приборе Александрова—Гаева конструкции Института резиновой промышленности.

Образцы для испытания представляли собой цилиндры высотой 10 мм и диаметром 8 мм, изготовленные формовым способом. В процессе испытания образцы предварительно статически сжимались до 10—12%, затем прикладывалась периодическая деформация с амплитудой, соответствующей примерно 10% в высокоэластическом состоянии ( $20^\circ$ ). Заданная амплитуда напряжения для всех образцов при всех температурах и частотах была одна и та же, равная  $1,8 \text{ кГ/см}^2$ , так как согласно исследованиям [13] коэффициент морозостойкости  $k$  резины не зависит от амплитуды сжатия.

Частота деформации менялась в диапазоне 0,1—1000 кол/мин. Испытания производились в температурном интервале от  $-100^\circ$  до  $+20^\circ$ , причем при каждом измерении образцы подвергались термостатированию. Температура измерялась термопарой, спай которой помещался в образец.

Для получения стабильных результатов образцы опытного материала перед испытанием подвергались механической тренировке при  $20^\circ$  и частоте 10 кол/мин. Амплитуда внешнего напряжения при этом была в 2,5 раза больше применяемой при измерении.

Исследование производилось на трех каучуках: бутадиен-стирольном (СКС-30), бутадиен-нитрильном (СКН-40), пиридиновом (МВПК). Пластификаторами служили сложные эфиры фталевой, себациновой, фосфорной кислот, вазелиновое масло, химический пластификатор — ренакит, выбор и испытание которого в нашей рецептуре представляли интерес с точки зрения исследования влияния изменения химической структуры полимеров на морозостойкость. Наполнители были выбраны двух видов: сажа газовая как представитель активных и мел как представитель неактивных наполнителей. Вулканизующим агентом служила сера, дозировка которой в резинах не превышала 2%.

Для сравнительной оценки морозостойкости в процессе испытания снимали температурные зависимости изменения коэффициента морозостойкости исследуемых полимеров (для 5 частот в диапазоне, указанном выше). Из этих кривых определяли температуры  $T_{0,1}$  и  $T_{0,6}$ , при которых высокоэластическая деформация достигала соответственно 10 и 60% от высокоэластической деформации при  $20^\circ$  ( $k = 0,1$  и  $k = 0,6$  соответственно коэффициенты морозостойкости).

При обработке полученных данных в координатах температура  $T_{0,1}$  — концентрация пластификатора было исследовано влияние вида и дозировки пластификатора на механическое стеклование резин. Увеличение

содержания пластификаторов в каучуках, как правило, приводит к понижению температуры механического стеклования и перемещению области стеклования в сторону более низких температур, причем между весовым содержанием пластификатора в полимере и температурой  $T_k$  имеет место линейная зависимость (рис. 1), характерная как для неполярных, так и для полярных каучуков, но снижение температуры  $T_k$  больше всего у полярного каучука. Это различие связано с более сильным изменением структуры полярного каучука при пластификации низкомолекулярными пластификаторами.

На рис. 1 показано влияние пластификатора на изменение температуры стеклования МВПК, а в табл. 1 и 2 приведено изменение  $T_{0,1}$  для каучуков, пластифицированных дибутилфталатом (ДБФ) и диоктилсебацинатом (ДОС).

Чем более морозостоек каучук (менее полярен), тем слабее проявляется действие пластификаторов, что объясняется различным механизмом пластификации полярных и неполярных полимеров [2].

Таблица 1

Влияние содержания ДБФ и частоты деформации на температуру  $T_{0,1}$  в °С для трех каучуков

Каучук	Содержание пластификатора, вес. ч.	Частота деформации, кол/мин.				
		0,1	1	10	100	1000
МВПК	0	-65	-62	-57	-49	-37
	30	-69	-64	-58,5	-50	-37
СКС-30	0	-56	-52	-47,5	-42	-34
	30	-64,5	-60,5	-58	-49	-41
СКН-40	0	-22	-17,5	-14,5	-9	-3
	30	-39	-35	-31	-26	-19

Обращает на себя внимание (табл. 1 и 2) влияние низкомолекулярных соединений на поведение резин при низких частотах: чем ниже  $\omega$ , тем сильнее проявляется действие пластификаторов. В сильной степени это явление наблюдается у неполярного пиридинового каучука, у которого

Таблица 2

Влияние содержания ДОС и частоты деформации на температуру  $T_{0,1}$  в °С для двух каучуков

Каучук	Содержание пластификатора, вес. ч.	Частота деформации, кол/мин.				
		0,1	1	10	100	1000
МВПК	0	-65	-61,5	-57	-49	-37
	30	-71	-66	-60	-52	-38,5
СКС-30	0	-58	-53	-50	-44	-36
	30	-69	-64,5	-58,5	-51	-39,5

при больших частотах действие пластификаторов практически отсутствует (смещения  $T_{0,1}$  нет), в слабой степени у СКС-30<sup>1</sup> и практически не наблю-

<sup>1</sup> Для дибутилфталата в слабой степени, но для диоктилсебацината, введенного в СКС-30, эта зависимость явно выражена (табл. 2).

дается у полярного СКН-40. Из структурно-механической модели цепи каучука, предложенной Каргиним и Слонимским [14], была показана необходимость учета набора времен релаксации в полимерах. Набор времен релаксации при деформации определяется как размерами сегментов, так и величиной линейных молекул. Так как при больших частотах большие времена релаксации заморожены, то на внешнее воздействие успевают реагировать только отдельные звенья цепей, связанные с изменением малых времен релаксации. Поэтому повышенная эффективность пластификации на низких частотах в случае пиридинового каучука может быть объяснена действием пластификатора, главным образом, на большие времена релаксации, а не на малые. У полярного каучука его механическое поведение

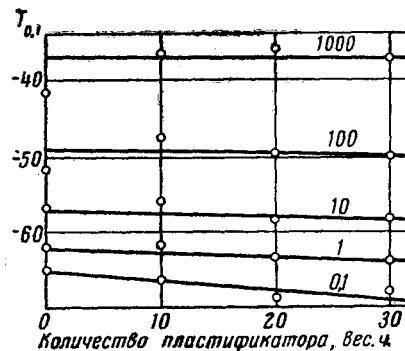


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры механического стеклования, соответствующей коэффициенту морозостойкости  $k = 0,1$ , от весового содержания дибутилфталата в метилвинилпиридиновом каучуке. Линейная частота деформации указана цифрами  
Рис. 2. Зависимость между обратной температурой морозостойкости  $1/T_k$  и логарифмом круговой частоты  $\omega$  ( $k = 0,6$ ) для резин, пластифицированных различными пластификаторами:

1 — 5 — СКН-40 без пластификатора (1) и содержанием ТКФ и ДБФ от 10 до 30 вес. ч. (2 — 5);  
6 — 11 — СКС-30 без пластификатора и с пластификатором ТКФ (6), с пластификаторами ДБФ и ДОС от 10 до 40 вес. ч. (7 — 11); 12 — 14 — МВПК с содержанием ДБФ от 10 до 30 вес. ч. (12, 13) и ДОС с 30 вес. ч. (14) (ТКФ — трикрезилфосфат)

зависит, главным образом, от локальных поперечных связей, образуемых в местах встречи полярных групп. Процесс разрушения и восстановления этих связей при тепловом движении характеризуется одним временем релаксации. Поэтому влияние пластификатора при всех частотах одинаково.

Исследование частотно-температурной зависимости пластифицированных резин (рис. 2), показало, что между значениями обратной температуры  $1/T_k$  и круговой частотой  $\omega$  в полулогарифмической системе координат имеет место приближенная прямолинейная зависимость, причем чем выше морозостойкость исследуемой резины, тем под большим углом наклона располагается прямая к оси частот, что согласуется с представлениями о низкой энергии активации морозостойких полимеров [15].

Наблюдается правило — чем более полярен каучук, тем лучше ложатся данные на прямую (рис. 2). Для МВПК и НК отклонение от прямой особенно заметно при линейной частоте  $\nu = 1000$  кол/мин. Это, по-видимому, связано с указанным выше обстоятельством — более широким набором времен релаксации неполярных по сравнению с полярными каучуками.

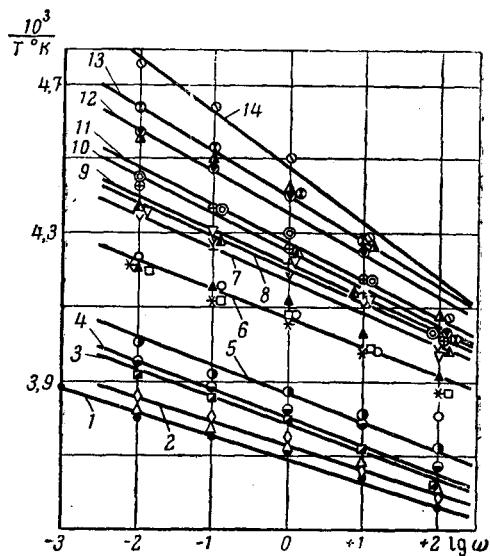


Рис. 2

По наклону прямых (рис. 2) была рассчитана величина  $U'_0$ , имеющая размерность энергии активации, рассмотренная в нашей работе [15]. Эта величина, связанная с энергией активации, с увеличением содержания пластификаторов понижается (рис. 3). Понижение определяется видом и количеством введенного пластификатора, с одной стороны, и структурой исследуемого каучука, — с другой.

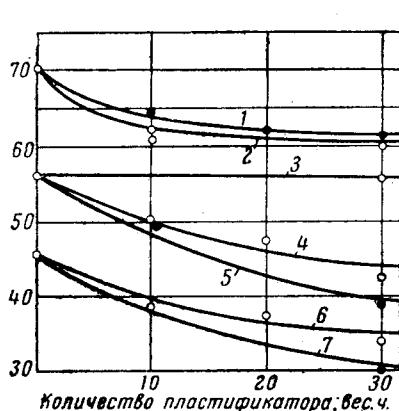


Рис. 3. Зависимость между  $U'_0$  для каучуков:

1, 2 — СКН-40; 3, 4, 5 — СКС-30; 6, 7 — МВПК и весовым содержанием пластификаторов: 1, 4, 6 — ДБФ; 2, 3 — ТКФ; 5, 7 — ДОС

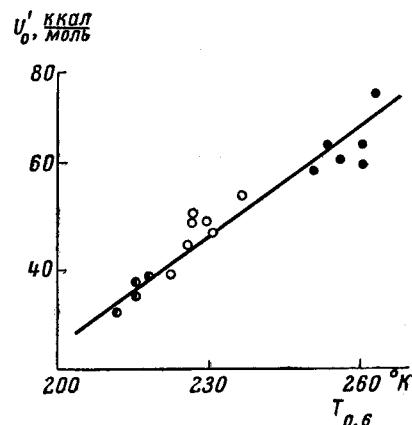


Рис. 4. Связь между  $U'_0$  и температурой  $T_{0,6}$  для трех исследованных каучуков с различным содержанием пластификаторов

На рис. 4 приведена связь между  $U'_0$  и температурой  $T_k$  для трех каучуков, с различным содержанием пластификатора. С увеличением последнего  $U'_0$ , следовательно, и энергия активации снижается<sup>1</sup>.

Наполнители (особенно углеродные, белые сажи), как известно, являются необходимыми ингредиентами резиновых материалов, поэтому в технических морозостойких резинах, представляющих собой сложные многокомпонентные системы, сажи, наряду с пластификаторами, являются необходимыми составляющими элементами.

Температурные зависимости коэффициента морозостойкости вулканизатов с различным весовым содержанием наполнителя показывают, что увеличение содержания наполнителя приводит к смещению  $T_k$  тем больше, чем больше  $k$ . Если при  $k = 0,1$  практически не наблюдается изменения  $T_{0,1}$ , то с увеличением  $k$  в саженаполненных резинах  $T_k$  перемещается в сторону высоких температур, вызывая резкое изменение температурного хода кривой деформации.

В случае неактивного наполнителя температура  $T_k$  мало меняется в пределах почти до 100 вес. ч. наполнителя.

С увеличением содержания сажи (рис. 5)<sup>2</sup> динамический модуль сжатия в уже высокоэластическом состоянии заметно возрастает, что может служить дополнительной причиной ухудшения морозостойких свойств сильно наполненных резин. Введение мела также повышает динамический модуль, однако менее резко, чем в случае сажи (рис. 6).

<sup>1</sup> Энергия активации перехода сегмента цепи из одного равновесного положения в другое значительно ниже  $U'_0$ . Определение энергии активации из приведенных экспериментальных данных встречает затруднения вследствие ее зависимости от температуры.

<sup>2</sup> На этом и последующих рисунках данные приведены для частоты деформации 10 кол/мин.

Эти данные относятся к саженаполненным резинам без пластификатора. В присутствии сажи в технических пластифицированных резинах наблюдается некоторое повышение температуры  $T_{0,1}$  по сравнению с ненаполненными резинами (рис. 7). При введении сажи до 50 вес. ч. в присутствии диоктилсебацината и дибутилфталата это повышение составляет

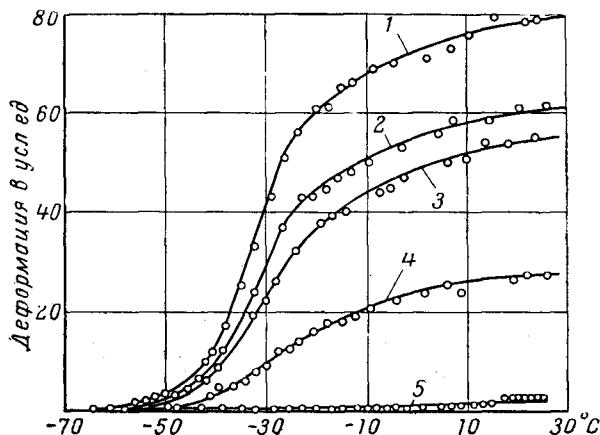


Рис. 5. Влияние содержания сажи на температурную зависимость деформации бутадиен-стирольного каучука СКС-30:

1 — без сажи; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 50 вес. ч. сажи

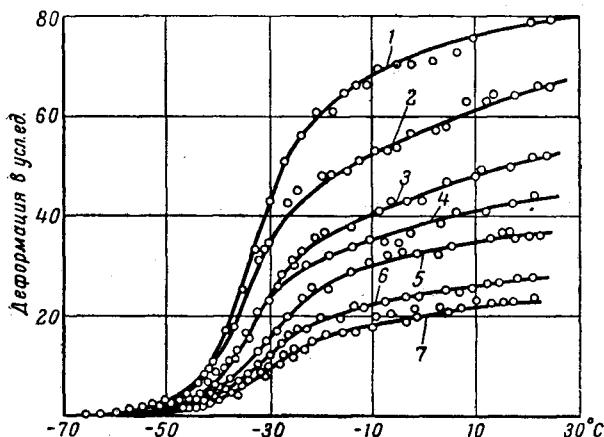


Рис. 6. Влияние содержания мела на температурную зависимость деформации бутадиен-стирольного каучука СКС-30:

1 — без мела; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 90; 6 — 120; 7 — 150 вес. ч. мела

$3-6^{\circ}$ , для вазелинового масла оно достигает  $10^{\circ}$ ; при этом повышение  $T_{0,1}$  прямо пропорционально количеству введенного наполнителя. В случае трикрезилfosфата изменение температуры стеклования не наблюдается.

Ингредиенты оказывают влияние не только на изменение  $T_k$ , но и на изменение границ области стеклования в сторону ее расширения. Особен-но это сильно проявляется у полярных каучуков, область стеклования которых с увеличением дозировки пластификатора увеличивается в 1,5—2 раза.

Исследование бутадиен-стирольного каучука с ренацитом выявило полную инертность его при низких температурах (морозостойкость каучука не изменяется). По-видимому, степень деструкции молекул каучука

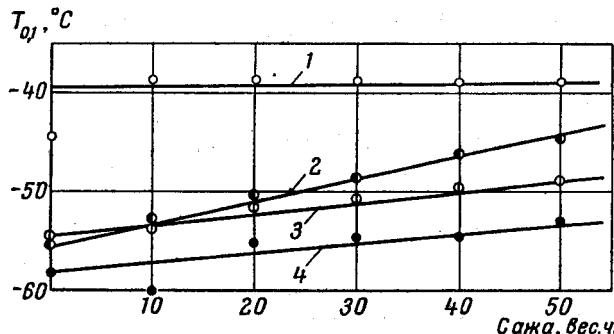


Рис. 7. Влияние содержания сажи на температуру  $T_{0,1}$  резин из каучука СКС-30 с различными пластификаторами (30 вес. ч.):

1 — трикрезилфосфат; 2 — вазелиновое масло; 3 — диоктилсебацинат; 4 — дибутилфталат

ренацитом с содержанием 3% слишком мала и лежит в пределах еще весьма больших молекулярных весов, что не оказывает существенного влияния на морозостойкость полимеров.

### Выводы

1. Изучено влияние различных низкомолекулярных пластификаторов на морозостойкость каучуков СКН-40, СКС-30, метилвинилпиридинового каучука при многократных деформациях (в диапазоне частот 0,1—1000 кол/мин.).

2. Показано, что действие пластификаторов более эффективно для полярных каучуков, чем неполярных, что связано с различным механизмом действия пластификаторов в полярных и неполярных каучуках. Различие между полярными и неполярными каучуками проявляется также в различном действии пластификаторов при высоких и низких частотах деформации на межмолекулярную структуру и морозостойкость этих каучуков.

3. Показано, что введение сажи и мела практически не изменяет морозостойкости резин, однако расширяет область стеклования в сторону высоких температур. Введение в резиновую смесь одновременно сажи и пластификатора приводит к относительному снижению морозостойкости резины тем большему, чем больше содержание сажи. С введением наполнителя жесткость (динамический модуль) существенно возрастает, что является дополнительным фактором, снижающим морозостойкость резин.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
23 I 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 7, 1945.
- В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
- П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Сб. Высокомолек. соед., 1952, № 12, 44.
- L. Nielsen, R. Leveault, Nature, 164, 317, 1949.
- W. R. Richard, P. A. S. Smith, J. Chem. Phys., 18, 230, 1950.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Хим. пром-сть, 10, 295, 1951.
- А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
- E. Jenckel, Kunststoffe, 45, 3, 1955.
- D. A. Henderson, L. A. McLeod, Trans. IRI, 30, 115, 1954.

10. L. Braithwaite, J. Appl. Phys., **26**, 1092, 1955.
11. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Каучук и резина, **10**, 34, 1939.
12. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **69**, 373, 1949; **110**, 805, 1956.
13. Г. М. Бартенев, С. Б. Ратнер, Н. М. Новикова, К. С. Коненков, Хим. пром-сть, 1954, № 4, 224.
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
15. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., **1**, 1309, 1959.

**EFFECT OF INGREDIENTS ON THE FROST RESISTANCE OF RUBBER  
DURING REPEATED DEFORMATION**

**V. D. Zaitseva, G. M. Bartenev**

S u m m a r y

A study has been made of the effect of various low molecular plasticizers on the frost stability of SKN-40, SKS-30, and MV-pyridine rubbers during repeated deformation (within the frequency range 0.1 — 1000 oscillations/minute). It has been shown that the plasticizers exert a greater effect on polar than on non-polar rubbers due to different mechanisms of action on the two types of rubbers. The difference between polar and non-polar rubbers is also manifested in differences between the actions of the plasticizers at high and low deformation frequencies on the intermolecular structure and frost resistance of the rubbers. The incorporation of carbon black and chalk has been shown to leave practically unchanged the frost resistance of the rubbers, but to widen the glass transition region in the direction of higher temperatures. The simultaneous incorporation in the rubber stock of plasticizer and carbon black lowers the frost resistance of the rubber and the more so, the greater the black content. Hardness (dynamic modulus) significantly increases with incorporation of filler, which is an additional factor in lowering the frost resistance of rubbers.