

УДК 678.4.06.01:53

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК  
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РЕЗИН**

*E. V. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева,  
В. А. Карагин*

В предыдущей статье авторы исследовали структуры каучуков и резин и их изменения в процессе вулканизации [1].

В данной работе рассматривается влияние низкомолекулярных добавок на структурообразование в эластометрах и их роль в формировании механических свойств вулканизатов.

Объектом исследования выбраны ненаполненные вулканизаты на основе полизопренового (СКИ-3) и натрийбутадиенового (СКБ) каучуков (криSTALLIZующегося и некристаллизующегося каучуков). В качестве добавок использовали воду, метанол и нониловый спирт, которые не растворяются в эластомерах. Воду и метанол вводили в резину методом набухания при повышенной температуре (кипячением), в количестве 0,3—0,5 вес.%. Нониловый спирт вводили в сырую смесь при смещении, в дозировках 0,1, 0,5 вес.%. Электронномикроскопическое исследование осуществляли методом рецикл с поверхности скола образцов после замораживания. Механические свойства образцов определяли на разрывной машине по стандартным методикам, принятым для испытания резиновых образцов на прочность.

Наряду с механическими характеристиками оценивали термомеханические свойства резин с добавками в широком температурном интервале (от —100 до +260°) и, наконец, при комнатной температуре снимали кривые нагрузка — отдых в течение 15 мин. при нагрузке 0,48 кГ/см<sup>2</sup>. Для учета температурного воздействия на материал часть образцов прогревали при 100°. В некоторых случаях добавки после набухания удаляли откачкой образцов в вакууме.

В табл. 1 приведены изменения механической прочности резин при набухании в воде и метаноле. Прочность резин из СКИ-3 повышалась от 100 до 134 кГ/см<sup>2</sup>. Последующее удаление набухающего агента не снижало эффекта упрочнения. Прогрев образца на воздухе при температуре набухания в течение того же времени снижал прочность резин из полизопренового каучука, по-видимому, за счет термоокислительной деструкции полимера.

Для резин на основе СКБ прочность меняется от 13,6 до 21 кГ/см<sup>2</sup>. В этом случае изменение прочности при введении добавки труднее выявить, так как известно, что на воздухе при воздействии тепла протекают процессы структурирования образцов.

В табл. 2 показаны изменения механических свойств резин из СКИ-3 при введении разных количеств нонилового спирта при вальцевании.

Изменения свойств резин от введения добавки выявляются также на термомеханических кривых резин (рис. 1). Введение 0,5 и 0,1 вес.% нонилового спирта смешает температурный переход течения по сравнению

с исходным образцом (кривая 1), что указывает на влияние добавки при формировании вулканизационной структуры резины.

Кривые нагрузка — отдых (рис. 2) также отчетливо выявляют действие ионилового спирта на характер развития деформации и восстановления образца после снятия нагрузки.

Электронномикроскопические снимки резин из СКИ-3 с добавками показывают образование дополнительных упорядоченных участков в их структуре по сравнению с исходными образцами (рис. 3, см. вклейку к стр. 298). На исходном образце (рис. 3, а) видны только полосатые структуры. При прибавлении 0,1 вес. % ионилового спирта можно наблюдать начало образования плоскостей из фибрill (рис. 3, б). При введении 0,5 вес. % ионилового спирта на фоне полосатых структур отчетливо видны хорошо сформировавшиеся плоскости (рис. 3, в).

Следовательно, для резин из СКИ-3 характер упорядоченных образований меняется при введении добавок от простейших структурных элементов до образований более высокого порядка, подобных кристаллам. Таким образом создается возможность регулирования структурообразования в полизопрене при помощи низкомолекулярных добавок для создания необходимого комплекса механических свойств резин. Возможно, что этот путь будет эффективен и для других эластомеров.

С точки зрения обычного рассмотрения связи механических свойств с химическим составом и строением полимерной цепи нельзя объяснить столь заметного изменения свойств резин при введении небольших количеств низкомолекулярных добавок, не взаимодействующих с полимером. Только структурные превращения в полимере — изменение упаковки простейших элементов структур, их взаимного расположения могут объяснить влияние низкомолекулярных веществ этого типа на прочностные свойства. Не взаимодействуя и не растворяясь в полимере, вода и спирт проникают, по-видимому, лишь между границами раздела упорядоченных областей, увеличивая их подвижность, вследствие чего существенно меняются механические и термомеханические свойства резин. Поведение воды и спирта в вулканизатах в какой-то мере аналогично явлению межструктурной пластификации, обнаруженному в эфирах целлюлозы

Таблица 1

Механическая прочность резин на основе полизопренового (СКИ-3) и натрийбутадиенового (СКБ) каучуков до и после введения воды и метанола

| Исходный образец  | Механическая прочность, кГ/см <sup>2</sup> |            |                                |  |
|-------------------|--|------------|--------------------------------|--|
|                   | после набухания 2,5 часа                   |            | после удаления воды и метанола | после прогрева в шкафу 2,5 часа при 100° |
|                   | в воде при 100°                            | в метаноле |                                |  |
| Резина из СКИ-3 * |  |            |                                |  |
| 100               | —  | 132        | —                              | —  |
| 100,5             | 134  | —          | 142                            | —  |
| 120,0             | 144  | —          | 137                            | 106                                      |
| 138,0             | 198  | —          | 173                            | 102                                      |
| Резина из СКБ **  |  |            |                                |  |
| 8,8               | 21,7                                       | —          | 14                             | —  |
| 14,5              | —  | 21         | —                              | —  |
| 17,5              | 22,0                                       | —          | 18,0                           | —  |

\* Вулканизация образцов при 143°, 20 мин. Рецепт: 100 вес. ч. каучука, 3 вес. ч. тиурала, 5 вес. ч. окиси цинка, 1 вес. ч. стеариновой кислоты.

\*\* Вулканизация образцов при 143°, 30 мин. для ненаполненных резин, 40 мин. для санчевых резин. Рецепт: 100 вес. ч. каучука, 3 вес. ч. тиурала, 5 вес. ч. цинка, 1 вес. ч. стеариновой кислоты.

Таблица 2

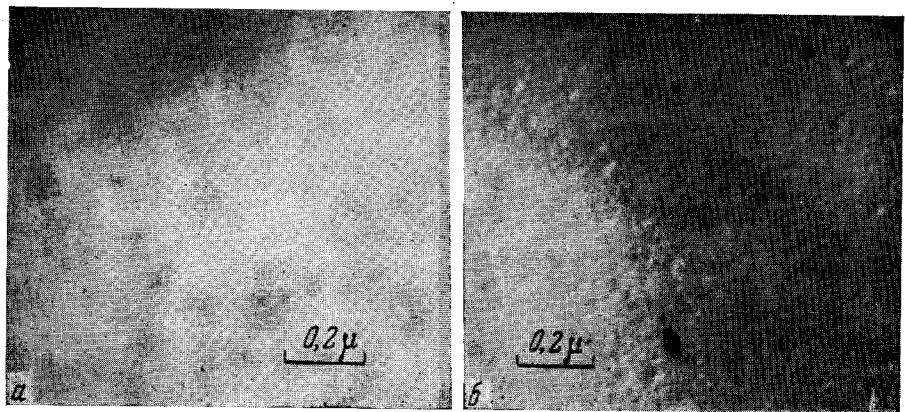
Механические свойства ненаполненной резины на основе полизопренового каучука (СКИ-3) при введении ионилового спирта в сырую смесь

| Образцы                                | Механические свойства                     |                          |
|--|---|--------------------------|
|  | сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup> | удлинение при разрыве, % |
| Резина из СКИ-3 *                      | 71  | 750                      |
| Резина +0,1 вес.% ионилового спирта    | 86  | 550                      |
| Резина +0,5 вес.% ионилового спирта ** | 112                                       | 700                      |

\* Вулканизация образцов при 143°, 30 мин. Рецепт: 100 вес. ч. каучука, 3 вес. ч. тиурала, 5 вес. ч. окиси цинка.

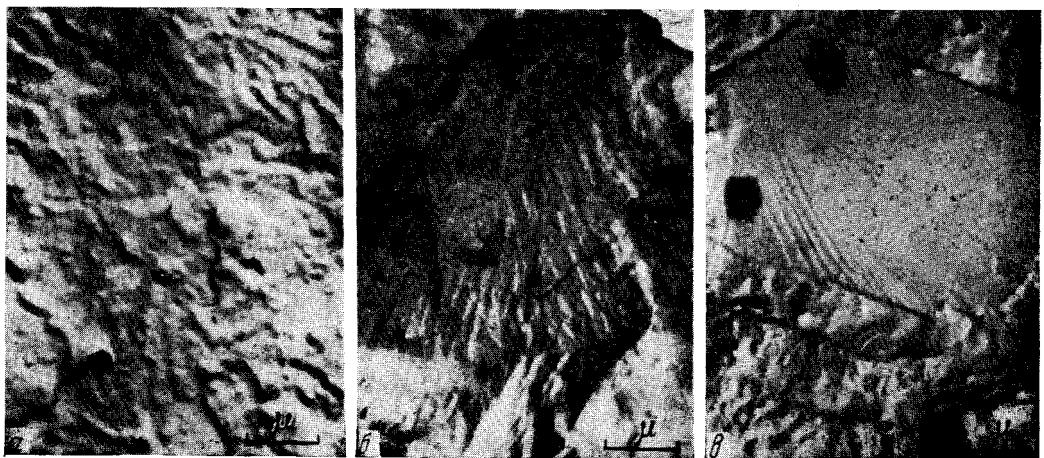
\*\* Общее время смешения 10 мин.

*К статье В. Ф. Куликовой и др., к стр. 299*



*Рис. 2. Электронномикроскопические снимки полимеров: а — аллилацетата, б — комплекса АА — ZnCl₂*

*К статье Е. В. Резцовой и др., к стр. 308*



*Рис. 3. Реплика с поверхности скола вулканизата на основе СКИ: а — исходный; б, в — с 0,1 и 0,5 вес.% нонилового спирта, соответственно*

с нерастворимыми добавками [2]. Для резин с водой и спиртами также имеют место значительные изменения свойств (механических и термомеханических) при введении очень малых количеств добавок. Наряду с явле-

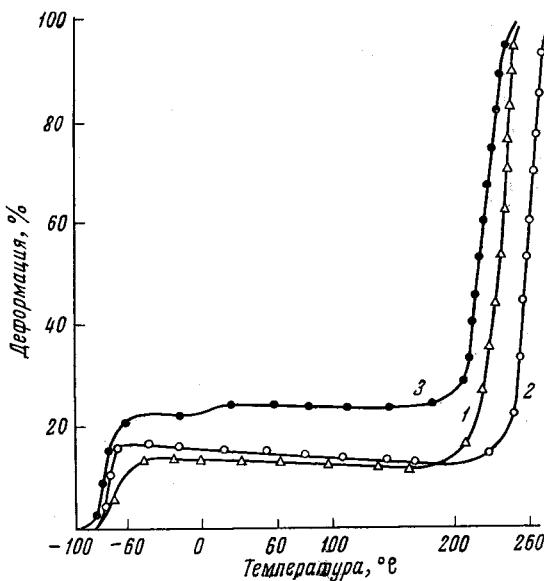


Рис. 1. Термомеханические кривые для резин на основе СКИ:

1 — исходный образец; 2 и 3 — 0,1 и 0,5 вес.% нонилового спирта, соответственно

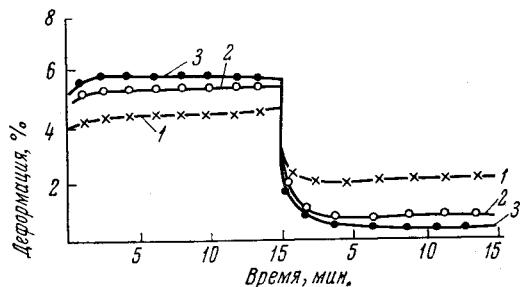


Рис. 2. Кривые нагрузка — отдых для резин на основе СКИ:

1 — исходный, 2, 3 — 0,1 и 0,5 вес.% нонилового спирта, соответственно

нием межструктурной пластификации действие нерастворимых добавок сопровождается дополнительным формированием структур, которые отчетливо просматриваются в электронном микроскопе.

Характер образующихся структур в резинах под действием низкомолекулярных добавок зависит от дозировки вещества, условий его введения и исходного состояния полимера. Каучук с большей степенью упорядоченности (полиизопреновый каучук СКИ-3) более резко меняет свои свойства при введении добавок, чем каучук нерегулярного строения типа СКБ.

## Выводы

1. Низкомолекулярные добавки (вода, спирты) существенно влияют на механические и термомеханические свойства резин.
2. Изменения свойств резин при введении добавок вызваны дальнейшим формированием надмолекулярных структур в эластомерах.
3. Характер структур в резинах меняется в зависимости от дозировки добавки, условий ее введения и степени регулярности исходного полимера.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
28 I 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, З. Ф. Ж арикова, З. Я. Б ерестнева, Е. В. Р езцова, Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
2. В. А. К аргин, П. В. К озлов, Р. М. А симова, Л. И. А наньева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.

---

## EFFECT OF LOW MOLECULAR ADDITIVES ON STRUCTURE FORMATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBERS

*E. V. Rezsova, Z. F. Zharikova, Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

### Summary

It have been studied unfilled vulcanizates of crystallizing polyisoprene rubber (SKl-3) and noncrystallizing butadiene rubber (SKB). The additives are water, methanol and nonyl alkohol which are not dessolved in the elastomers. Electron microscopic study has done by means of replica technique it have been also studied mechanical and thermomechanical behaviour. The additives bring increase of mechanical strength. Electronmicroscopic pictures reveal rising of the more ordered structural elements. The observed changes of mechanical behaviour and structure are related to further formation of supermolecular structures in elastomers.