

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В. В. Черная и Р. Л. Вольченко

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	336
2. Снижение температуры стеклования полимеров методом пластификации	337
3. Уменьшение способности полимеров к кристаллизации	341
а. Метод сополимеризации	341
б. Метод модификации	342

1. ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост техники вызывает повышенные требования к свойствам полимерных материалов, в частности, к расширению температурного предела их работоспособности.

В обзоре рассмотрены пути повышения морозостойкости, т. е. способности изделий из полимерных материалов сохранять свою работоспособность при низких температурах. Причиной недостаточной морозостойкости полимеров являются стеклование и кристаллизация*, приводящие к повышению жесткости, хрупкости и потере эластических свойств материала. По современным представлениям^{1,2}, стеклование полимеров обусловлено резким снижением интенсивности теплового движения звеньев цепных молекул полимера, уменьшением их гибкости, сближением молекул и увеличением взаимодействия между ними. Температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние, называется температурой стеклования (T_g). Для полимерных веществ характерно наличие некоторой области температур стеклования, а не единственная температура T_g , так как значения T_g , определенные различными методами, не совпадают друг с другом. Более того, как следует из работ Александрова и Лазуркина³, Лазуркина^{4,5}, Бартенева⁶⁻⁸, температура, при которой утрачиваются свойства материала, может изменяться на несколько десятков градусов в зависимости от скорости деформации. С ростом скорости деформации T_g полимеров увеличивается. В связи с этим оценку T_g полимерных материалов необходимо производить с учетом работы изделий в реальных условиях эксплуатации**.

С понижением температуры увеличивается способность кристаллизующихся полимеров к кристаллизации. Процесс кристаллизации протекает в некотором интервале температур, а его скорость резко возрастает на определенном отрезке этого температурного участка². Так, для нерастянутого натурального каучука этот интервал охватывает температуры от $+15$ до -50° . Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при -26° . Ниже температуры -50° кристаллизация не происходит, так как подвижность звеньев макромолекул при этом слишком мала, чтобы образовывать упорядоченные структуры. Полимеры полихлоропрена, например, кристаллизуются в интервале температур от $+32$ до -32° . Скорость кристаллизации максимальна при 0° ***.

* Для кристаллизующихся полимеров.

Более подробно с явлениями, происходящими при стекловании, можно ознакомиться в специальных публикациях^{9, 10}.* Более подробно с явлениями, происходящими при кристаллизации можно познакомиться по^{2, 11-14}.

В связи с кристаллизацией изделия из полимерных материалов часто не могут быть использованы даже при температурах выше температуры стеклования. Так, изделия из натурального каучука, имеющего температуру стеклования порядка -73° , в ряде случаев не могут быть использованы при $-10-40^{\circ}$ вследствие развивающейся в нем кристаллизации и потери высокоэластических свойств. В настоящее время известны пути снижения температуры стеклования и уменьшения степени кристаллизации в полимерных материалах.

2. СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПЛАСТИФИКАЦИИ

До недавнего времени единственным методом повышения морозостойкости полимерных материалов был метод пластификации, заключающийся во взаимодействии полимера с веществами, снижающими температуру стеклования исходного полимера. Наибольшее распространение в качестве пластификаторов получили эфиры фталевой, себациновой и фосфорной кислот.

Однако большой экспериментальный материал по пластификации полимеров долгое время не находил теоретического обоснования из-за отсутствия ясных представлений о структуре полимера. Выяснение физической основы пластификации стало возможным после работ Кобеко¹, Александрова и Лазуркина³, Каргина и Слоимского¹⁵ о структуре полимеров и их поведении при деформациях.

По современным представлениям существует два механизма действия пластификаторов для полярных и неполярных полимеров. Изучая пластификацию полярных полимеров полярными или легко поляризируемыми пластификаторами, Журков¹⁶⁻¹⁹ сделал вывод о независимости эффекта пластификации от химической природы и величины молекул пластификатора. Эффект пластификации был прямо пропорционален молярной концентрации пластификатора:

$$\Delta T = k \cdot n,$$

где ΔT — эффект пластификации; n — молярная концентрация пластификатора. Значение k было одинаковым для различных пластификаторов (тетрахлорэтана, ацетона, бензилового спирта и др.).

Журков объяснял такое действие пластификаторов на полярные полимеры блокированием отдельных активных участков полимерной молекулы, на что должно влиять только число введенных молекул, независимо от их природы и формы. Этот вывод Журкова известен под названием правила молярных концентраций Журкова.

Такая же зависимость действия пластификаторов только от числа введенных молекул и независимость от их химической структуры и формы, была подтверждена Соколовым и Фельдман²⁰ на примере пластификации поливинилхлорида различными фталатами и фосфатами, а также Козловым и Русской^{21, 22} на нитро- и ацетилцеллюлозе.

Для неполярных или слабо полярных полимеров, как показали Каргин и Малинский^{23, 24}, применимо правило объемных концентраций. Для этих полимеров уменьшение температуры стеклования пропорционально объемной концентрации введенного пластификатора. Это правило было установлено на примере пластификации полихлорвинила и полистирола.

По мнению Каргина и Малинского, стеклование полимерной системы обусловлено резким снижением подвижности звеньев макромолекулы. В связи с этим для неполярных или слабо полярных полимеров с введением пластификатора происходит чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при перемещении звеньев полимера, благодаря увеличению среднего расстояния между мак-

ромолекулами. Аналогичные данные по зависимости эффекта пластификации от объемной концентрации пластификатора были получены в работе Нильсена и Левро²⁵.

Таким образом, из правил объемной и молярной концентраций следует независимость эффекта пластификации от типа пластификатора. Однако в последнее время появились работы, в которых было показано влияние химического строения, а также размера и формы молекул пластификатора на эффект пластификации.

Слонимский²⁶ на основании изучения деформационных свойств полимеров показал, что комплекс разнообразных свойств пластифициро-

ванных композиций зависит от типов примененных пластификаторов; пластификаторы в этом отношении не взаимозаменяемы.

Воскресенский и Козлов²⁷ изучали влияние химической природы пластификаторов на эффект пластификации полихлорвинила. Было показано, что эффект пластификации полихлорвинила различными пластификаторами не одинаков и зависит от их химической природы и строения

(в частности полярности). Эквимолекулярные доли различных пластификаторов (см. табл. 1) дают пленки с неодинаковыми физико-механическими показателями.

Морозостойкость пленок, полученных на основе различных пластификаторов при эквимолекулярном и одинаковом весовом их содержании, различна. Пленки, пластифицированные трибутилфосфатом, оказываются более морозостойкими ($T_{хр} = -45^\circ$), чем пленки с трикрезилфосфатом ($T_{хр} = -15^\circ$).

Енкель^{28,29} показал, что эффект пластификации зависит не только от химической структуры пластификатора, но и от температуры стеклования самих пластификаторов. В табл. 2 приведена характеристика изученных автором полимеров и пластификаторов.

Таблица 2
 T_g полимеров и пластификаторов

Характеристика	Полимеры			
	сополимер стиролак-рилнитрил	поливинилхлорид	поливинилацетат	полихлоропрен
T_g полимера, $^\circ\text{C}$	+151°	+116°	+84°	-9°
Пластификаторы	Диметилциклогексилфталат	Трикрезилфосфат	Ди- <i>n</i> -гептилфталат	Ди- <i>p</i> -бутиладипинат
T_g пластификатора, $^\circ\text{C}$	+6°	-30°	-57°	-85°

Результаты, полученные при исследовании 16 различных композиций, хорошо описывались уравнением:

$$\frac{1}{T_g} = C_{\text{пол}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{пол}}} + C_{\text{пласт}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{пласт}}},$$

где T_g — температура стеклования смеси; $C_{\text{пол}}$ и $C_{\text{пласт}}$ — концентрации полимера и пластификатора соответственно.

Из уравнения следовало, что снижение T_g смеси тем больше, чем больше разница $T_{g\text{пол}} - T_{g\text{пласт}}$. Если $T_{g\text{пол}} - T_{g\text{пласт}} < 0$, то пластификатор действовал как «отвердитель», т. е. добавление его повышало T_g смеси.

Поллак³⁰ показал, что некоторые пластификаторы образуют с полимерами эвтектические смеси. В этом случае наблюдается наибольший эффект пластификации полимера. Форман³¹ исследовал влияние некоторых пластификаторов на неопреновые каучуки. Результаты, полученные Форманом, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические показатели неопреновых пленок с различными пластификаторами

Пластификатор	Количество введен., %	Неопрен типа GN				Неопрен типа FR			
		сопр. разр., кг/см ²	отн. удл., %	M—300 %, кг/см ²	T _{хр} , °C	сопр. разр., кг/см ²	отн. удл., %	M—300 %, кг/см ²	T _{хр} , °C
Дибутилсебацнат	—	235	995	12	—51	85	785	59	—57
То же	15	110	770	40	—62	88,5	1000	28	—57
Трибутоксилэтилфосфат	30	—	—	—	—	74	1055	19	—68
То же	15	119	640	38	—51	89	975	22	—62
Флексол 360*	30	105	655	24	—62	80	1160	8,5	—68
Трикрезилфосфат	30	109	820	32	—62	—	—	—	—
То же	15	—	—	—	—	82	1010	32	—57
Дикаприлфталат	30	107	730	28	—57	—	—	—	—
Петролейное масло	30	112	800	32	—46	75	1075	15	—68
	30	124	875	32	—57	—	—	—	—

* Флексол 360—ди-2-этилгексильный эфир триэтиленгликоля.

Автор показал, что лучшим пластифицирующим действием при низких температурах обладают пластификаторы, имеющие большие вязкости, высокую точку кипения и наименьшую упругость паров.

Феликс³², исследуя пластифицирующее действие сложных эфиров органических кислот, показал, что наиболее эффективными являются эфиры, с числом углеродных атомов кислоты, равным 6—8. Эфиры, содержащие большее число углеродных атомов, способны к вымерзанию.

Лельчук и Седлис^{33—35} сделали попытку обобщить теорию действия пластификаторов на полярные и неполярные полимеры. Авторы полагают, что молекулы пластификатора, проникая между макромолекулами полимера, раздвигают последние, сольватируют их, разоб-

ТАБЛИЦА 4

Показатели основных свойств пластификаторов

Пластификатор	Эффективность, °C	Совместимость (набухание) для трикрезилфосфата-1	Пластификатор	Эффективность, °C	Совместимость (набухание) для трикрезилфосфата-1
Трикрезилфосфат	9,4	1	Дибутиладипинат	12,4	1,60
Диэтилфталат	9,8	3,75	Диоктиладипинат	13,1	0,01
Дибutilфталат	10,6	1,5	Дибутилсебацнат	13,8	0,275
Диоктилфталат	11,9	0,438	Диоктилсебацнат	15,1	0,0087

шают взаимодействующие группы, нарушают регулярность и упорядоченность макромолекул полимера. При этом сильно ослабляются межмолекулярные и внутримолекулярные силы, повышается подвижность молекул и цепей полимеров. Следовательно, чем больше длина молекулы, ее разветвленность и объем, тем больше эффективность действия пластификатора. Однако увеличение размеров молекулы

пластификатора уменьшает их подвижность и затрудняет проникновение в полимер. В табл. 4 приведены данные авторов³³⁻³⁵, подтверждающие справедливость высказанных предположений.

Для количественного определения совместимости полимера с пластификатором обычно применяют метод измерения свободной энергии смешения или определяют снижение упругости пара или изменение удельной вязкости смеси^{36, 37}.

Приведенные выше литературные данные относились к низкомолекулярным пластификаторам. Основным недостатком применения низкомолекулярных пластификаторов является то, что наряду со снижением температуры стеклования полимера ухудшаются его физико-механические свойства, электропроводность, диэлектрические свойства и т. д.

В последнее время в целях пластификации полимеров начали применять полимерные пластификаторы, которые, снижая температуру стеклования, не ухудшают других свойств^{20, 38, 39}. Так, Воюцкий с соавторами^{38, 39} проводил пластификацию поливинилхлорида высокомолекулярными пластификаторами — бутадиеннитрильными сополимерами. Авторы считают, что для пластификации поливинилхлорида, являющегося полярным полимером, необходимо, чтобы пластификатор сочетал полярные и неполярные группы. При этом полярные участки молекулы пластификатора взаимодействуют с полярной группой полимера, что приводит к улучшению совместимости пластификатора с полимером. Неполярные участки молекулы пластификатора экранируют полярные группы полимера и уменьшают вследствие этого взаимодействие между его молекулами.

Если в молекуле пластификатора количество полярных групп велико, то такой пластификатор будет хорошо совмещаться с полимером, но эффект пластификации его будет незначительным. Авторами было установлено, что при пластификации поливинилхлорида бутадиеннитрильными сополимерами оптимальный эффект наблюдается для сополимера, у которого на одну нитрильную группу приходится две бутадиеновых. Было показано, что пластификация высокомолекулярным пластификатором придает поливинилхлориду значительно более высокие физико-механические свойства, чем пластификация низкомолекулярным пластификатором — дибутилфталатом.

В свете новых представлений о структуре аморфных полимеров — пачечной структуре⁴⁰ — было предложено два механизма действия пластификаторов: внутripачечный и межпачечный⁴¹.

Внутripачечная пластификация осуществляется в том случае, если взаимодействие пластификатора с полимером будет более интенсивным, чем взаимодействие между полимерными молекулами. Это происходит при неограниченном смешении полимера и пластификатора.

Межпачечная пластификация происходит в том случае, если межмолекулярное взаимодействие в полимере больше, чем взаимодействие пластификатора с полимером. Такой вид пластификации проявляется при ограниченной совместимости полимера и пластификатора.

В зависимости от типа пластификации изменяются механические свойства пластифицированного полимера. При внутripачечной пластификации, по мнению авторов, можно ожидать повышения высокоэластических свойств полимера, снижения его температуры стеклования и понижения механической прочности. При внутripачечной пластификации температура стеклования не должна снижаться, механическая прочность будет высокой, а эластичность пластифицированного полимера будет определяться гуковской упругостью пачек, обладающих высокой асимметрией их формы, т. е. будет определяться эластичностью формы таких вторичных структурных образований.

3. УМЕНЬШЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Как видно из приведенной выше литературы, пластификация позволяет снизить T_g полимера и тем самым повысить его морозостойкость. Кристаллизующиеся полимеры теряют свои высокоэластические свойства с понижением температуры вследствие развивающейся кристаллизации.

Риттером^{42, 45} было показано, что при пластификации кристаллизующихся полимеров склонность к кристаллизации у последних возрастает вследствие повышения подвижности цепей и создания лучших условий для образования кристаллических структур.

Одним из известных методов уменьшения способности полимеров к кристаллизации является сополимеризация мономеров^{10, 46}. В последние годы проведены исследования⁴²⁻⁷⁶, в которых показано, что путем модификации полимера удавалось в сотни, а иногда и в тысячи раз уменьшить склонность полимера к кристаллизации. При этом значительно увеличивалась морозостойкость модифицированного полимера.

а. Метод сополимеризации

Хорошо известна тесная связь между кристаллизруемостью и регулярным строением молекулярной структуры. Нарушения регулярности структуры приводят к резкому снижению способности полимера к кристаллизации. Введением в линейную цепь полимера боковых групп различного строения (при сополимеризации) часто пользуются на практике для получения некристаллизующихся полимеров.

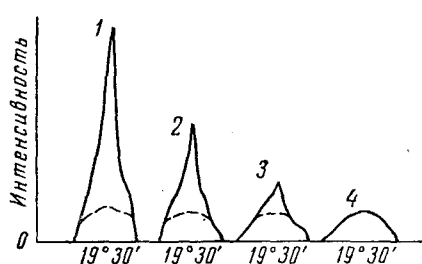


Рис. 1. Интенсивность дифракции рентгеновских лучей до и после выдержки образца в течение 4 дней при 15° . 1 — неопрен типа CG; 2 — неопрен типа CN; 3 — неопрен типа RT; 4 — неопрен типа FR; пунктир — до выдержки, сплошная кривая — после выдержки

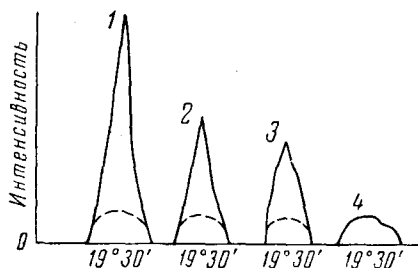


Рис. 2. Интенсивность дифракции рентгеновских лучей до и после растяжения образцов на 400%. 1 — неопрен типа CG; 2 — неопрен типа CN; 3 — неопрен типа RT; 4 — неопрен типа FR; пунктир — нерастянутый; сплошная — растянутый

Сополимеризацией хлоропрена со стиролом Майо⁴⁶ получил новый неопреновый некристаллизующийся каучук типа FR. Нарушение регулярности в структуре каучука путем добавок небольшого количества стирола предотвращало кристаллизацию каучука. Майо привел сравнительные данные по способности к кристаллизации неопреновых каучуков (см. рис. 1 и 2). Дифракционные картины снимались после 4-дневной выдержки пленок при 15° (рис. 1) или после растяжения вулканизованных пленок на 400% (рис. 2). Сплошные линии характеризуют способность каучуков различных типов к кристаллизации. Пунктирные линии характеризуют аморфное гало, возникающее при разрушении кристаллов (рис. 1) или до их появления (рис. 2).

Как видно из рис. 1 и 2, наибольшую склонность к кристаллизации проявляет неопрен типа CG, меньшую неопрен типа CN, небольшую неопрен типа RT; склонность к кристаллизации отсутствует у сополимера неопрена со стиролом FR.

6. Метод модификации

Другим, сравнительно новым методом, позволяющим значительно снизить эффект кристаллизации при низких температурах, является метод модификации полимеров. Модификацию можно проводить тиокислотами^{42-44, 47-53, 55-65}, бутadiенсульфоном^{5, 67}, двуокисью серы^{54, 67}, тетрахлоридом титана, триизобутиламмонием, порошкообразным селеном⁶⁸. Впервые реакции полимеров с тиокислотами были описаны в патентах фирмы Дю Пон⁴⁷⁻⁴⁹. Эти работы проводились для получения полимеров, стойких к действию растворителей, насыщением двойных связей*.

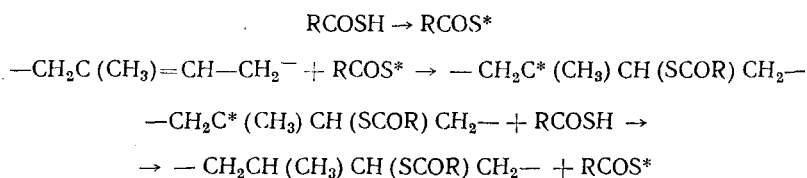
Реакции натурального каучука с тиокислотами, проводимые для предотвращения кристаллизации каучука, описаны Риттером и Каниным в совместных патентах^{51, 52}. Начиная с 1956 г., появилось довольно много работ Риттера⁴²⁻⁴⁴, Канина^{53-56, 65-65} и других, в которых авторы исследовали условия взаимодействия тиокислот с твердым каучуком (на вальцах, в резиносмесителе, червячном прессе), в растворе и в латексе. Во всех случаях модифицированные каучуки кристаллизовались в сотни, а иногда и в тысячи раз медленнее, чем первоначальный натуральный каучук.

Гент⁵⁷⁻⁵⁹ изучал кинетику кристаллизации натурального каучука при низких температурах и определял влияние величины поперечного сшивания на скорость кристаллизации. Было показано замедление скорости кристаллизации в результате образования поперечных химических связей. Кроме того, Гент установил, что связанная сера, входящая в боковые группы, может также существенно замедлять кристаллизацию.

На этом основании Риттер⁴⁴ предположил, что тиокислоты, взаимодействуя с натуральным каучуком по двойным связям, образуют боковые звенья, препятствующие кристаллизации, вследствие образующейся нерегулярной структуры.

Если в боковых группах количество углеродных атомов больше, чем в тиобензойной кислоте, то они сами способны к кристаллизации, поэтому применение модификаторов с большим молекулярным весом неэффективно.

По Риттеру⁴⁴, присоединение тиокислот к натуральному каучуку идет по следующей схеме:



где R=алкил или арил.

Наиболее эффективной по замедлению кристаллизации и по получению продуктов, удовлетворительных по прочностным и технологическим свойствам, оказалась тиобензойная кислота. Достаточно ввести 0,5—2 молей тиобензойной кислоты на 100 изопреновых групп, как происходит замедление эффекта кристаллизации в сотни раз.

То, что изменения были значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из предположения о «механизме действия боковых групп»^{57, 72} заставляло предполагать, что при действии тиокислот проис-

* С аналогичными работами по модификации полиизопрена путем насыщения его меркаптанами для получения продукта, стойкого к действию озона, ультрафиолетовых лучей и солнечной радиации можно ознакомиться по⁶⁹⁻⁷¹.

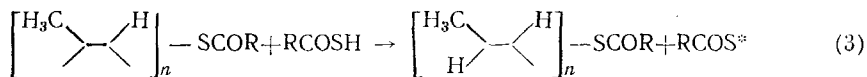
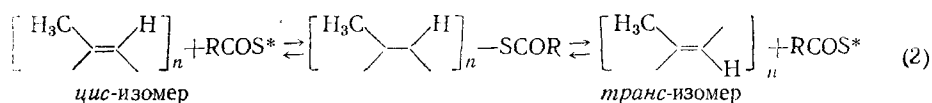
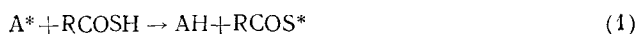
ходят какие-то другие структурные изменения в макромолекулах изопрена.

Предположение Риттера⁴⁴ о том, что двойные связи в макромолекуле смещаются в сторону метиленовых боковых групп, не подтвердилось данными инфракрасной спектроскопии.

Канин⁶³⁻⁶⁵, Канин и Шипли^{53, 54}, Ватсон⁶⁷, Голуб⁶¹ с сотрудниками обнаружили, что при действии тиоловых кислот на натуральный каучук происходит изомеризация натурального каучука и часть *цис*-связей переходит в *транс*-связи. Прежние попытки изомеризовать натуральный каучук под действием ультрафиолетовых лучей и различных химических веществ не дали существенной *цис-транс*-изомеризации^{73, 74}. До работ Голуба⁷⁵ не было известно случаев конфигурационных изменений полиолефинов с несопряженными двойными связями. Метод инфракрасной спектроскопии, примененный Каниным с сотрудниками⁶⁴, был специально разработан авторами и мог применяться только к гомополимерам и к смеси гомополимеров *цис-транс* 1—4 полиизопренов. Метод основан на различиях в спектрах, наблюдаемых при частотах 1125 и 1145 см⁻¹ и позволяет количественно анализировать конфигурационные изменения, происходящие в натуральном каучуке, а также в гуттаперче, даже в том случае, если степень изомеризации меньше 5%.

Детальные стереохимические результаты показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, натуральный каучук и гуттаперча после взаимодействия с двуокисью серы превращались в продукт, содержащий 57% *транс*-двойных и 43% *цис*-двойных связей. Аналогичной изомеризации можно было достигнуть обработкой полимеров тиокислотами и бутадиенсульфоном.

Механизм изомеризации, по мнению Канина, Флетчера, Шипли и Вуда⁵³, должен быть представлен следующим образом:



где A^* радикал, образующийся или под действием инициаторов (в растворе и в латексе), или при разрыве молекул каучука на вальцах. Таким образом, изомеризация происходит через обратимую стадию в реакции присоединения. Присоединение идет по свободно-радикальному механизму, в стадии (2) тиоацильные радикалы присоединяются по двойным связям, образуя сложный радикал, который может или реагировать снова с кислотой, образуя продукты присоединения, как показано в реакции (3), или способствовать *цис-транс*-изомеризации. Если стадия (2) будет происходить намного быстрее стадии (3), то значительное количество двойных связей на каждую присоединенную молекулу тиокислоты будет изомеризовано. Такие структурные изме-

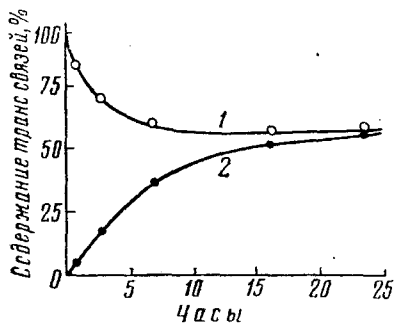


Рис. 3. Изомеризация натурального каучука и гуттаперчи при 140° под действием двуокиси серы. 1 — гуттаперча; 2 — натуральный каучук

нения, как можно ожидать, значительно понижают тенденцию натурального каучука к кристаллизации при низких температурах.

Это подтверждается работой Крауса⁷⁶, в которой показано, что полибутадиены с высоким содержанием *цис*-связей быстро кристаллизуются при низких температурах, в то время как полибутадиены, содержащие 20—75% связей *транс*-конфигурации аморфны.

Определение скорости кристаллизации проводилось различными способами: методом измерения релаксации напряжения в образце⁵⁵,

дилатометрическим способом⁵⁹, а также методом определения температурного сокращения⁴⁴.

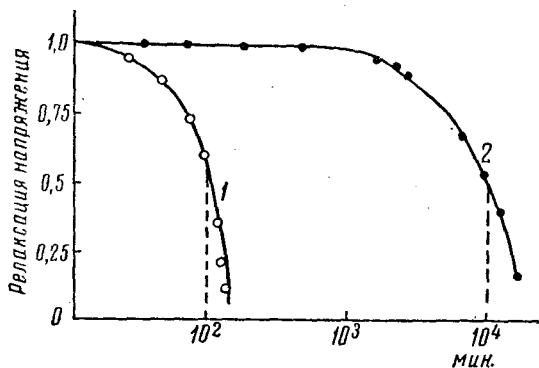


Рис. 4. Сравнение полупериода кристаллизации вулканизатов. Результаты определения релаксации напряжения: 1 — немодифицированного; 2 — модифицированного НК

Измерение релаксации напряжения проводили при -26° , при этой температуре кристаллизация невулканизованного и вулканизованного натурального каучука максимальна⁵⁵. Вулканизаты выдерживали при постоянном удлинении (обычно 150%) при этой температуре. Время уменьшения объема на 50% от всей величины (при определении дилатометрическим методом) или падения напряжения в растянутом образце до половины исходного значения (при определении методом релаксации напряжения) названо «полупериодом кристаллизации»⁵⁵.

На рис. 4 показаны полупериоды кристаллизации модифицированного и немодифицированного натурального каучука по данным Канина⁶⁴.

Можно видеть, что полупериод кристаллизации модифицированного каучука больше, чем у немодифицированного. «Фактор замедления» (коэффициент увеличения полупериода кристаллизации модифицированного каучука по сравнению с полупериодом соответствующего контрольного образца) в данном случае составляет 100 : 1.

Скорость кристаллизации можно также определять по стандартной методике ASTM^{77, 78} по «температурному сокращению» образцов.

По этой методике испытываемый образец растягивали на 400 ÷ 500%, охлаждали до температуры $-70 \div -80^{\circ}$ и выдерживали при этой температуре в течение определенного времени. Затем растягивающее напряжение снимается, а температура образца повышается. Отмечаются температуры, при которых происходит сокращение образца на 10, 30, 50, 70% от первоначальной длины (TR 10, TR 30, TR 50, TR 70 соответственно).

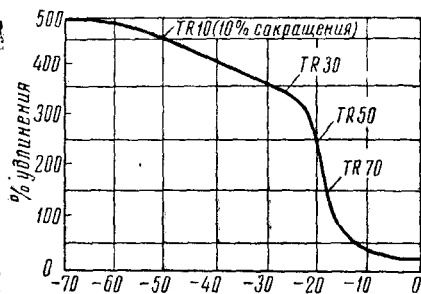


Рис. 5. Температурное сокращение (TR) немодифицированного натурального каучука

На рис. 5 показано «температурное сокращение» немодифицированного натурального каучука.

Риттер⁴⁴, пользуясь вышеуказанной методикой, определял степень кристаллизации следующим образом: образец растягивали на 50—100% (при этом не происходило кристаллизации даже в немодифицированном каучуке) и выдерживали при температуре -70° . Определяли TR 70 при этом удлинении. Затем образец растягивали на 400—500% и снова определяли TR 70.

Разница между TR 70 (высокого удлинения) и TR 70 (низкого удлинения) характеризовала склонность каучука к кристаллизации. Чем больше разница между

этим величинами, тем больше склонность к кристаллизации. Для некристаллизующегося каучука эта разница равна нулю. Для получения дополнительных сведений о скорости кристаллизации при низких температурах Риттер⁴⁴ несколько изменил описанное выше ТР испытание. Образцы не растягивали при комнатной температуре, а их вначале охлаждали до желаемой температуры, а затем растягивали при низкой температуре. Растянутые образцы выдерживали в таких условиях определенное время, после чего растягивающие напряжения снимали и определяли остаточную усадку как функцию времени кристаллизации при данной температуре.

При -50° остаточная усадка для модифицированных каучуков с содержанием тиобензойной кислоты 0,5 и 1% была 28 и 16% соответственно. Немодифицированные каучуки показывали остаточную усадку при -20° — 32%; при -30° — 200%; при -40° — 300%; при -50° — 280%.

На рис. 6 показаны кривые зависимости остаточной усадки модифицированных каучуков. Как можно видеть на рис. 6, было найдено, что низкотемпературные пластификаторы увеличивают скорость кристаллизации немодифицированного натурального каучука. Пользуясь обыч-

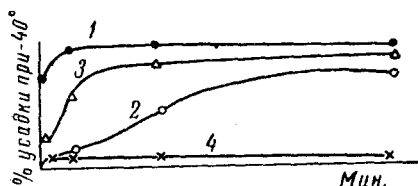


Рис. 6. Низкотемпературная усадка при -40° и 400% удлинении (время 5, 30, 120 и 380 мин). 1 — высушенные невулканизованные пленки; 2 — вулканизованные пленки; 3 — вулканизованные пленки + трибутил-фосфат; 4 — вулканизованные пленки + 1 мол. % тиобензойной кислоты + трибутилфосфат

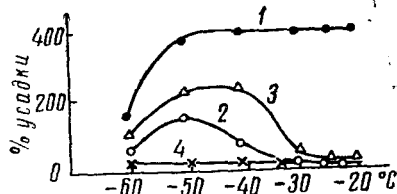
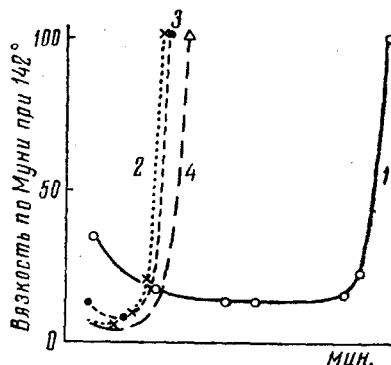


Рис. 7. Зависимость низкотемпературной усадки от температуры испытания. 1 — высушенные невулканизованные пленки; 2 — вулканизованные пленки, смолед-шитс; 3 — смолед-шитс + трибутилфосфат, 4 — смолед-шитс + 1% тиобенз. кислоты + трибутилфосфат

ными ТР испытаниями, описанными выше, невозможно обнаружить этот эффект, так как вулканизаты очень быстро кристаллизуются при комнатной температуре и увеличение скорости кристаллизации с введением пластификаторов при такой температуре незаметно.

Рис. 8. Зависимость склонности к подвулканизации от содержания различных тиокислот. 1 — смолед-шитс; 2 — ТВ каучук (модифицированный тиобензойной кислотой); 3 — ТСТА каучук (модифицированный трихлортиоуксусной кислотой); 4 — β TN каучук (модифицированный β -тионафтойной кислотой) через равные промежутки: 2,4 и т. д. до 20 мин.



Кроме того, было найдено⁴⁴, что максимальная скорость кристаллизации для нерастянутого натурального каучука, наблюдаемая при -26° , при растяжении отличается от этой температуры и может быть при -50° , в то же время введение низкотемпературных пластификаторов сдвигает максимальную скорость кристаллизации в область более высоких температур (см. рис. 7).

Модификация натурального каучука в твердом состоянии. Риттер⁴⁵⁻⁴⁷ проводил модификацию натурального каучука тиоловыми кисло-

тами на вальцах и в резиносмесителе. Для этой цели применяли тиоуксусную, тиокаприловую, тиостеариновую, тиохлоруксусную, тиобензойную, тионафталиновую, бензойную, бромтиобензойную, нитротиибензойную и динитротиибензойную кислоты. Тиокислоты в количестве 0,1; 0,25; 0,5; 1 и 2 мол. % добавляли в пластифицированный каучук. Перемешивание вели 10 мин. Вулканизующие агенты добавляли на сле-

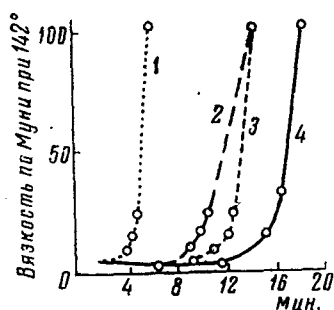


Рис. 9. Влияние замещения серы сульфозаном R на вулканизруемость каучука. На 100 частей ТВ каучука; 1—2,5 г серы; 2—1 г сульфозана R; 3—2 г сульфозана R; 4—4 г сульфозана R

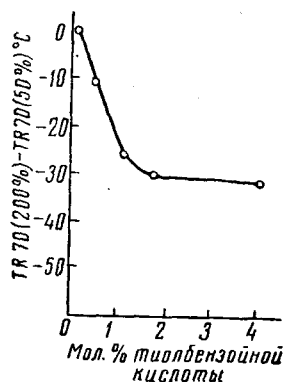


Рис. 10. Кристаллизация натурального каучука в зависимости от содержания тиобензойной кислоты

дующие сутки. Введение тиокислот в количестве, большем, чем 2 мол. % было затруднено из-за подвулканизации. Замедления скорости подвулканизации можно было добиться заменой серы в вулканизующей группе на сульфозан R (морфолиндисульфид).

На рис. 8 и 9 приведены данные, полученные Риттером⁴⁷ по скорости подвулканизации.

Из исследованных автором тиокислот наиболее эффективным действием в смысле снижения кристаллизруемости натурального каучука обладала тиобензойная кислота. Достаточно было ввести тиобензойную кислоту в количествах до 2 молей, как происходило резкое снижение тенденции к кристаллизации.

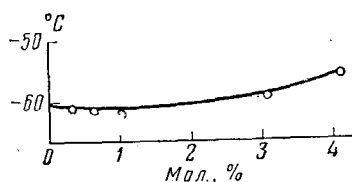


Рис. 11. Изменение температуры стеклования натурального каучука от содержания тиобензойной кислоты (по оси ординат T_g)

На рис. 10 показано влияние тиобензойной кислоты на кристаллизацию натурального каучука. Одновременно с уменьшением скорости кристаллизации с введением тиобензойной кислоты происходило увеличение температуры стеклования смеси, как это видно из рис. 11, 12, 13, при введении тиокислоты до 2 мол. % повышение температуры стеклования незначительное, в то время как тенденция к кристаллизации при введении этих количеств тиокислоты во много раз снижается. Кроме того, Риттером⁴⁷ было показано, что при совместном использовании модификатора и пластификатора можно получить некристаллизующиеся каучуки с низкой температурой стеклования. При введении тиокислот в натуральный каучук прочность каучука снижается.

По аналогии с сополимерными каучуками типа SBR, которые усиливаются сажей, Риттер⁴⁴, рассматривая модифицированный натуральный

каучук как «квази-полимер», проводил усиление сажей каучука, модифицированного тиобензойной кислотой.

В табл. 5 приведены данные, полученные Риттером⁴⁴ по усилению сажей модифицированных тиобензойной кислотой каучуков.

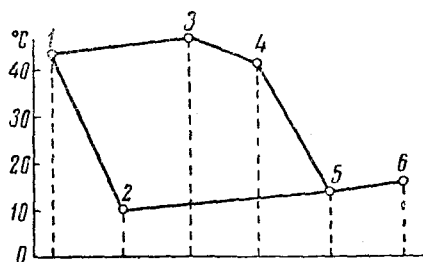


Рис. 12. Влияние пластификаторов и модификаторов на тенденцию смокд-шита к кристаллизации. 1 — немодифицированный каучук; 2 — ТВ каучук; 3 — каучук + трибутилфосфат; 4 — каучук + пластификатор TR 90B; 5 — ТВ каучук + трибутилфосфат; 6 — ТВ каучук + пластификатор TR90B. Точками обозначены — тенденции к кристаллизации TR 70 (500%) — TR 70 (200%)

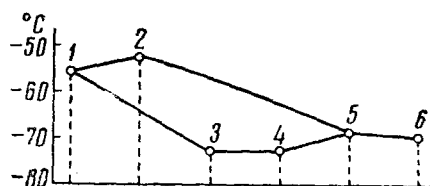


Рис. 13. Влияние пластификаторов и тиобензойной кислоты на температуру хрупкости. 1 — немодифицированный каучук; 2 — ТВ каучук; 3 — каучук + трибутилфосфат; 4 — каучук + пластификатор TR90B; 5 — ТВ каучук + трибутилфосфат; 6 — ТВ каучук + пластификатор TR 90B. Точки — температуры хрупкости

Модификация натурального каучука в латексе. Изомеризация натурального каучука в латексе подробно исследована в работе Канина⁵³, где применяли обычный, консервированный аммиаком концентрированный латекс, содержащий 60% каучука. Во избежание немед-

ТАБЛИЦА 5

Сравнительные данные по физико-механическим свойствам модифицированного натурального каучука, усиленного сажей

Количество добавленной тиобензойной к-ты, мол. %	Количество связанной кислоты, мол. %	Модуль при 100%, кг/см ²	Модуль при 300%, кг/см ²	Модуль при 500%, кг/см	Сопротивление разрыву, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру, кг/см	Твердость по Шору
С сажей								
0	0	43	106	—	307	425	109	66
1,2	0,8	47	100	—	221	410	96	67
2,5	1,8	41	83	—	224	500	89	65
4,9	3,2	48	90	—	216	450	95	70
9,8	4,6	89	—	—	135	175	—	83
Без сажи								
0	0	10	24	78	304	700	29	43
1,2	0,8	5	12	24	140	820	14	35
2,5	1,8	5	11	25	141	825	13	14
4,9	3,2	6	16	23	168	750	14	37
9,8	4,6	6	14	30	72	675	11	35

ленной нейтрализации тиокислоты аммиаком, латекс, предварительно стабилизированный, подкисляли разбавленной соляной кислотой до pH 0,6. Наиболее эффективными стабилизаторами оказались продукты конденсации аминов с окисью этилена, особенно продукт конденсации стеариламина с 50 молекулами окиси этилена, применявшегося в количестве 2—2,5 вес.% на каучук. В качестве катализаторов реакции применяли аскариндол, гидроперекись трет.-бутила, гидроперекись кумола и α, α' -азо-бис-изобутиронитрил.

Катализатор обычно добавляли в количестве 10—20 вес. % от тиокислоты в виде бензольного раствора или эмульсии. Тиокислоту вводили также в виде бензольного раствора или эмульсии. Добавление катализатора и тиокислоты в растворе обеспечивало получение продукта с более низкими скоростями кристаллизации по сравнению со скоростями кристаллизации продуктов, приготовленных при добавлении катализатора и кислоты в эмульсии. Продолжительность реакции была 5 часов при 60° при введении тиобензойной кислоты в количестве 0,16 вес. %. При температуре выше 60° наблюдалось загустевание или коагуляция латекса, а при температуре ниже 40° реакция проходила очень медленно. Увеличение продолжительности реакции свыше 5 часов не вызывало дополнительного замедления скорости кристаллизации в получаемых продуктах. Коагуляцию латекса проводили каким-либо полярным растворителем, например, этиловым спиртом или ацетоном. Коагулят экстрагировали ацетоном, высушивали в вакууме или же промывали на промывных вальцах и высушивали в термостате. Измерение скорости кристаллизации проводили, как описано выше, или dilatометрическим методом для невулканизованных образцов или методом измерения релаксации напряжения в образце⁵⁹.

ТАБЛИЦА 6

Влияние тиобензойной кислоты на полупериод кристаллизации

Количество тиобензойной к-ты, введенной в реакцию, %	Полупериод кристаллизации, дни
0,04	0,15
0,08	0,69
0,16	28

В табл. 6 приведены данные по влиянию тиобензойной кислоты на полупериод кристаллизации.

Результаты, полученные при использовании других тиокислот, приведены в табл. 7. При сравнении этих данных с данными, приведенными в табл. 6, можно видеть, что окситиокислоты значительно менее эффективны, чем тиобензойная кислота.

ТАБЛИЦА 7

Влияние тиокислот на полупериод кристаллизации

Тиокислота	Использованное количество, %	Полупериод кристаллизации, дни	Тиокислота	Использованное количество, %	Полупериод кристаллизации, дни
Тиостеариновая	0,16	0,42	2-Тионафтойная	0,32	14
То же	0,64	1,08		1,28	69
о-Окситиобензойная	0,16	2,6	2-Окси-3-тионафтойная	0,32	9,7
	0,32	8,3		1,28	140
	5,12	210			

Продукты, приготовленные в одинаковых условиях из различных партий латекса иногда очень сильно отличались по величине фактора замедления кристаллизации (коэффициент увеличения полупериода кристаллизации модифицированного каучука по сравнению с полупериодом кристаллизации соответствующего контрольного образца). Такое различие Канин приписал⁶² разной реакционной способности латекса. Значительно лучшие результаты были получены при уменьшении рН латекса до 0,6 при применении отстоянного латекса и применением повторно центрифугированного латекса. Некоторые данные, полученные в результате применения этих способов, приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Зависимость фактора замедления от свойств латекса

Катализатор	рН 1,0	рН 0,6	Отстоянный латекс рН 0,6	Повторно центрифугир. латекс рН 0,6
—	нет замедления	6 : 1	300 : 1	12 : 1
Аскаридол	2 : 1	110 : 1	750 : 1	1000 : 1

Реакции в растворе. Канин⁶³ и Риттер⁴⁴ проводили взаимодействие натурального каучука с тиокислотами в растворе; тиокислоты добавляли к 2%-ным растворам депротеинизированного крепа в бензоле.

Катализаторы при этом не применяли. Реакционные смеси вакуумировали и нагревали в течение 6 час. при 100°. Полученные таким образом модифицированные каучуки выделяли осаждением метиловым спиртом, эстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 час. в атмосфере азота и сушили в вакууме.

В табл. 9 приведены данные, полученные при модификации каучука в растворе⁵⁹. С увеличением количества введенных тиокислот увеличивается полупериод кристаллизации.

ТАБЛИЦА 9

Влияние тиокислот на полупериод кристаллизации

Тиокислота	Количество введенной в реакцию, %	Полупериод кристаллизации, дни	Тиокислота	Количество введенной в реакцию, %	Полупериод кристаллизации, дни
Тиохлоруксусная	0,4	3,1	α -Тионафтойная	0,1	1,2
То же	0,6	8,3		0,2	4,2
То же	0,8	21		0,4	140
Тиотрихлоруксусная	0,3	0,83		0,6	140
То же	0,7	5,4		0,8	140
То же	1,0	29			

Изомеризацию натурального каучука можно также провести обработкой каучука двуокисью серы⁶⁷ или бутадиенсультфоном. В промышленных масштабах удобнее пользоваться для модификации натурального каучука в сухом виде бутадиенсультфоном^{65, 68}. Этот метод изомеризации заключается в нагревании натурального каучука в течение нескольких минут при 160° с 2% бутадиенсультфона. Реакцию можно также проводить в закрытых резиномесителях или шприцмашинах.

Полученный таким образом продукт имеет свойства, идентичные свойствам каучука, полученного модификацией тиокислотами.

Из приведенного обзора видно, что для повышения морозостойкости полимерных материалов существуют три метода: пластификация, сополимеризация и модификация. Пластификация снижает температуру стеклования полимера, переводя ее в область более низких температур. Модификация и сополимеризация применяются для повышения морозостойкости кристаллических полимеров (для снижения их способности к кристаллизации при низких температурах). Необходимо отметить, что модификация и сополимеризация не снижают температуры стеклования полимера, поэтому при необходимости повысить морозостойкость кристаллизующегося полимера, имеющего сравнительно высокую температуру стеклования, нужно применять совместно пластификаторы и модификаторы или использовать сополимеризацию с последующей пластификацией сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Н. А. Кэттон, Неопрены, Госхимиздат, 1958.
3. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1249 (1939).
4. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1261 (1939).
5. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Ин-т физпроблем АН СССР, 1954.
6. Г. М. Бартнев, ДАН, 69, 373 (1949).
7. Г. М. Бартнев, И. А. Лукьянов, ЖФХ, 29, 1486 (1955).
8. Г. М. Бартнев, В. Д. Зайцева, Высокомолекуляр. соед., 1, 9 (1959).
9. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, 1948.
10. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, 23, 530 (1949).
12. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ДАН, 88, 1040 (1953).
13. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, 27, 1325 (1953).
14. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, 1948.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 1239 (1948).

16. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 109 (1945).
17. С. Н. Журков, Труды I и II конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945, стр. 65.
18. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, ДАН, **47**, 109 (1945).
19. С. Н. Журков, Докторская диссертация, Лен. физ.-техн. ин-т АН СССР, 1947.
20. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Исследование в области высокополимеров. Изд. АН СССР, 1947, стр. 329.
21. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, сб. Высокомолекулярные соединения, 1952, № 12, 44.
22. Е. Ф. Русскова, Канд. диссертация, НИКФИ, 1949.
23. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, **73**, 967 (1960).
24. Ю. М. Малинский, Канд. диссертация, Физ. хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1956.
25. L. Nielsen, P. Leveault, Nature, **164**, 317 (1949).
26. Г. Л. Слонимский, Докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1947.
27. В. А. Воскресенский, Л. М. Козлов, ЖПХ, **33**, 191 (1960).
28. E. Jenckel, Koll. Ztschr., **118**, 56 (1950).
29. E. Jenckel, Kunststoffe, **45**, 3 (1955).
30. M. A. Pollack, Ind. Rubb. Journ., **127**, 497 (1953).
31. D. W. Forman, Ind. Eng. Chem., **36**, 738 (1944).
32. A. Felix, Там же, **32**, 333 (1942).
33. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **30**, 412 (1957).
34. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **31**, 790 (1958).
35. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **31**, 887 (1958).
36. А. Тагер, Растворы высокополимеров, Госхимиздат, 1951.
37. А. Тагер, Усп. химии, **18**, 557 (1959).
38. А. О. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. журн., **15**, 108 (1953).
39. А. О. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Там же, **16**, 204 (1954).
40. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Там же, **19**, 131 (1957).
41. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН, **135**, 357 (1960).
42. F. J. Ritter, Rub. Stichting, comm. № 324, Delft, comp. 29, 1956.
43. F. J. Ritter, Kaut. u. Gummi, **9**, wt. 187 (1956).
44. F. J. Ritter, Rub. Chem. Techn., **33**, 1 (1960).
45. Т. Алфрей и другие, Сополимеризация, ИЛ, 1953, стр. 250.
46. L. R. Maio, Ind. Eng. Chem., **42**, 696 (1950).
47. W. J. Burke, Ам. пат. 2419943 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
48. L. M. Richards, Ам. пат. 2420194 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
49. W. J. Burke, Ам. пат. 2416434 (1947); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
50. R. M. Pierson, W. E. Gibbs, G. E. Meyer и другие, Rub. Chem. Techn., **31**, 213 (1958).
51. J. I. Cunneen, W. R. Fletcher, A. N. Gent, R. I. Wood, F. J. Ritter, Англ. пат. 24339 (1954); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
52. Те же авторы, Ам. пат. 2542494 (1955); Rub. Chem. a. Techn., **23**, 39 (1960).
53. J. I. Cunneen, F. W. Shipley, IRI, Tr. **34**, 260 (1958).
54. J. I. Cunneen, G. M. Higgins и другие, J. Polymer Sci., **40**, 1 (1959).
55. J. I. Cunneen, F. W. Shipley, Там же, **36**, 77 (1959).
56. J. I. Cunneen, J. Appl. Chem., **1952**, 353.
57. A. N. Gent, J. Polymer Sci., **28**, 257 (1958).
58. A. N. Gent, Trans. Faraday Soc., **50**, 521 (1954).
59. A. N. Gent, J. Polymer Sci., **18**, 321 (1955).
60. F. W. Melwin, Chem. Age, **79**, 328 (1958).
61. M. A. Golub, J. Polymer Sci., **36**, 523 (1959).
62. I. D. Ruby, U. S. Govt. Res. Repts, **31**, 236 (1959).
63. J. I. Cunneen, Rubb. Age, **85**, 650 (1959).
64. J. I. Cunneen, Доклад на Вашингтонской конф. по полимерам, ноябрь 1959 г.
65. J. I. Cunneen, P. Mc. L. Swift, W. E. Watson, I. R. I. Tr., **36**, 17 (1960).
66. P. Swift, Rubb. Journ., **138**, 352 (1960).
67. W. F. Watson, D. Wilson, Rub. Plast. Age, **38**, 932 (1957).
68. Б. А. Долгопосок, ДАН, **123**, 685 (1958).
69. G. E. Meyer, W. E. Gibbs и другие, Rub. World, **136**, 529 (1957).
70. G. E. Meyer, W. E. Gibbs, Rub. World, **136**, 695 (1957).
71. G. E. Meyer, F. J. Naples, H. M. Pice, Rubb. World, **140**, 435 (1959).
72. M. Pike, W. E. Watson, J. Polymer Sci., **9**, 229 (1952).
73. K. H. Meyer, Helv. chim. Acta, **19**, 694 (1936).
74. C. Ferri, Там же, **20**, 1393 (1937).
75. M. A. Golub, J. Polymer Sci., **25**, 373 (1957).
76. G. Kraus, Rub. Plast. Age, **38**, 880 (1957).
77. A. S. T. M. Stand on Rubb. Prod., **1954**, 579.
78. A. S. T. M. Designation, **1954**, D 1329.