

УДК 541.64:542.943.5

МЕХАНИЗМ ОЗОНОЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В СМЕСЯХ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

© 1999 г. Б. Э. Крисюк*, А. А. Попов**, Н. М. Ливанова**, М. П. Фармаковская**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 04.03.98 г.
Принята в печать 21.05.98 г.

Методом релаксации механических напряжений в инертной и озоносодержащей среде, ЭПР- и ИК-спектроскопии МНПВО исследована озоностойкость, фазовая структура и структура переходного слоя вулканизатов смесей бутадиен-нитрильных каучуков с ПВХ. Озонозащитное действие ПВХ в смеси с каучуком проявляется с момента образования полимером сплошного пространственного каркаса, а его эффективность определяется прочностью переходного слоя. В присутствии ПВХ тормозится рост и слияние микротрещин на поверхности вулканизата.

Проблеме повышения озоностойкости непредельных, и в частности, бутадиен-нитрильных, каучуков (СКН) путем смешения их с насыщенными полимерами посвящено много работ [1–5]. Из большого числа полимеров озонозащитным действием обладают лишь некоторые из них (ПВХ, перхлорвинил, СКЭПТ, СКЭП) [6, 7]. Относительно механизма защитного действия существуют различные мнения. Так, авторы работы [6] показали, что для эффективной защиты полимер должен образовывать непрерывную фазу и быть хорошо гомогенизирован. В то же время в работе [7] утверждается, что причиной повышения озоностойкости является обогащение насыщенным полимером поверхностного слоя вулканизата.

С ростом содержания нитрильных групп в каучуке СКН растет его полярность и, следовательно, совместимость с полярным ПВХ [8–16]. Но при этом падает эластичность, морозостойкость, ухудшаются диэлектрические свойства вулканизатов [2], в связи с чем много работ посвящено улучшению совмещения ПВХ и каучуков со средним содержанием нитрильных групп. С использованием различных способов приготовления смесей (низко- и высокотемпературное механическое смешение, коагуляция латексов, совместное

осаждение из раствора) в работах [10–16] было показано, что в зависимости от метода смешения и соотношения компонентов смеси могут проявлять свойства как гомо-, так и гетерогенных систем. При механическом смешении они, как правило, являются неравновесными, и в них помимо двух фаз, образованных компонентами, существует переходный межфазный слой, являющийся следствием взаимодиффузии. Существование такого переходного слоя проявляется в термограммах [10, 11], спектрах ЯМР [12, 13], на температурных зависимостях тангенса угла механических потерь [14].

Ввиду отсутствия в литературе обоснованной точки зрения на механизм озонозащитного действия ПВХ цель настоящей работы – выявление наиболее важных структурных и технологических параметров, влияющих на устойчивость системы к озону. Варьировали полярность эластомерной матрицы СКН за счет изменения содержания нитрильных групп, использовали технологию низкотемпературного смешения с последующим высокотемпературным термостатированием смеси для облегчения взаимодиффузии компонентов на межфазных границах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали вулканизаты смесей бутадиен-нитрильных каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 (цифры указывают на процентное содержание нитрила акриловой кислоты) и ПВХ эмульсионной полимеризации при содержании полимера от 0 до 40 мас. ч. Каучуки имели $M_n = (1-3) \times 10^5$, жесткость по Дефо около 20 Н, вязкость по Муни – выше 70. Для ПВХ марки ПВХ-Е-6250-Ж величина $M_n = (7.0-7.5) \times 10^4$. Смешение каучуков и полимера производили на вальцах при 40°C в течение 20 мин. Полученную таким образом смесь подвергали термостатированию при 120, 140 или 160°C. Затем термообработанную композицию смешивали с вулканизующей системой на вальцах при 40°C и вулканизовали 20 мин при 165°C. Состав вулканизующей системы приведен в табл. 1.

Релаксацию механических напряжений исследовали с помощью релаксометра ИХФ-2 в режиме постоянной деформации растяжения с регистрацией усилия, действующего со стороны образца на зажим. Растяжение образца происходило менее, чем за 0.1 с. Кривая спада усилия (см. рис. 1 и 2 в работе [17]) описывается суммой как минимум двух экспонент. Быстрый начальный участок нечувствителен к наличию озона. Кинетику релаксации напряжения характеризовали по наклону второго участка равномерного спада напряжения, на котором скорость процесса зависит от структуры и скорости химической деструкции каучука. Приведенная скорость релаксации напряжений определяется производной функции F/F_0 от времени t по формуле [17]

$$v = -\sigma_0/\sigma_\infty \partial(F/F_0)/\partial t,$$

где нулевой индекс соответствует начальным величинам, отсутствие индекса – текущим. Так как физическая релаксация в начальный момент проходит очень быстро и не влияет на дальнейший ход кривых, справедливо выражение $\sigma = \sigma_\infty$.

Скорость релаксации напряжений измеряли в инертной (воздух) и озоно-воздушной среде (скорость физической релаксации v_ϕ и скорость релаксации в озне v). По разности v и v_ϕ определяли вклад озона растрескивания каучука в скорость релаксации напряжений в озоносодержащей среде – скорость химической релаксации напряжений $v_x = v - v_\phi$. Концентрация озона при испытаниях составляла 10^{-5} моль/л. Температурные зависимости скорости релаксации напряжений в инертной и озоносодержащей среде снимали при деформации образца 30% в диапазоне 303–363 K.

Таблица 1. Состав вулканизующей системы в расчете на 100 мас. ч. смеси СКН : ПВХ

Реагент	Содержание реагента для смеси состава			
	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30
Тиурам	2.0	1.8	1.6	1.2
Сульфенамид Ц	2.0	1.8	1.6	1.2
Стеариновая кислота	1.0	0.9	0.8	0.6
Оксид цинка	5.0	4.5	4.0	3.0
Стеарат кальция	0.2	0.4	0.8	2.0

По наклону температурных зависимостей v_ϕ и v_x рассчитывали энергии активации физической релаксации напряжений и озона растрескивания вулканизатов. Использовали образцы в виде пластин толщиной 0.2–0.4 мм. Ошибка измерения скорости релаксации составляла $\pm 10\%$. При расчете скорости релаксации брали среднее арифметическое из пяти измерений.

Структуру поверхности вулканизатов исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО на спектрофотометре "Specord M-80" с помощью кристалла KRS-5 с углом отражения 45° и числом отражений 20. Соотношение содержания полимера и каучука на поверхности определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения 1250 cm^{-1} (ПВХ) и 1603 cm^{-1} (СКН).

Молекулярную динамику в смесевых композициях исследовали методом ЭПР с помощью двух типов спиновых зондов: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (радикал 1) и 4-N-фенилкарбамоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (радикал 2). Радикал 1 вводили в готовые образцы из газовой фазы в течение 1–2 суток при комнатной температуре и затем для равномерного распределения зонда в объеме образцов их прогревали в вакууме при 100°C в течение 2 ч, либо выдерживали при комнатной температуре 1–2 недели. Радикал 2 вводили в вулканизаты из раствора в толуоле с концентрацией 10^{-4} моль/л с последующей откачкой растворителя. Рабочей считали такую концентрацию зонда в смеси, при которой форма линии спектра ЭПР перестает от нее зависеть. Достигали этой концентрации путем откачки радикалов в вакууме при 100°C. Спектры ЭПР в трехсанитметровом диапазоне регистрировали

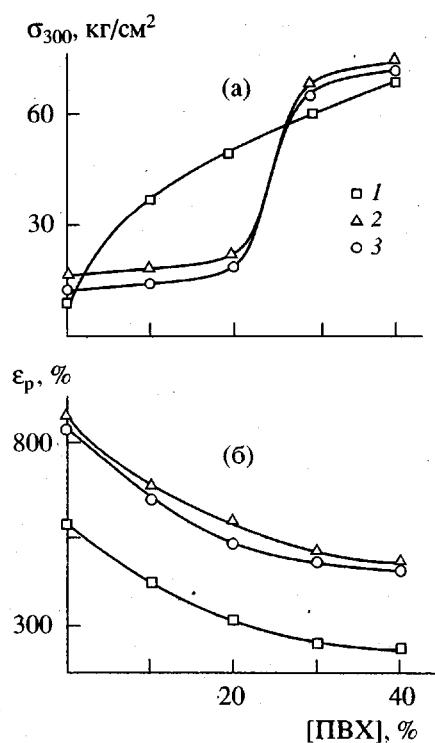


Рис. 1. Зависимости величины условного напряжения σ_{300} и разрывной деформации ϵ_r от содержания ПВХ в вулканизатах на основе СКН-18 (1), СКН-26 (2) и СКН-40 (3). $T = 293$ К, воздух.

на радиоспектрометре "Radiopan SE/X". Вращательную подвижность в таких гетеросистемах характеризовали двумя временами корреляции и частотой перехода зондов из одного вращательного состояния в другое (подробно см. в работе [18]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличение совместимости СКН с ПВХ с ростом полярности каучука проявляется в повышении гомогенности смеси при одинаковых условиях ее получения, т.е. одинаковой температуре термостатирования. Чем выше совместимость, тем ниже содержание ПВХ, при котором происходит обращение фаз, вследствие более высокой дисперсности его частиц, что сопровождается изменением структуры переходного слоя. Этим обусловлено различие физико-механических и релаксационных свойств хорошо совместимых (на основе СКН-26 и СКН-40) и ограниченно совместимых (на основе СКН-18) систем.

На рис. 1 представлены зависимости величины разрывной деформации ϵ_r и условного напряжения при деформации 300% σ_{300} при комнатной температуре от содержания ПВХ в смесях с

СКН-18, СКН-26 и СКН-40, полученных термостатированием при 120°C. Для всех каучуков разрывная деформация с повышением содержания жесткоцепного полимера уменьшается. При образовании более или менее (в зависимости от полярности каучука) развитой пространственной сетки частиц ПВХ ϵ_r выходит на плато. С ростом совместимости каучука и термопласта запредельование ϵ_r происходит при меньшем содержании ПВХ: для СКН-18 и СКН-26 при 30%-ном, СКН-40 – 20%-ном. Разрывная деформация вулканизатов на основе более полярных каучуков СКН-26 и СКН-40 существенно выше, чем смесей с СКН-18 во всем диапазоне составов. Это свидетельствует о более прочном контакте компонентов в первом случае, чем во втором.

Различие в структуре вулканизатов проявляется в характере зависимости условного напряжения σ_{300} от состава. Для СКН-18 наблюдается плавный рост условного напряжения с увеличением содержания ПВХ, а в хорошо совместимых системах СКН-26–ПВХ и СКН-40–ПВХ зависимость имеет S-образный вид. При содержании полимера 30% происходит скачкообразное повышение модуля в 6–7 раз по сравнению со значениями, характерными для индивидуального каучука, и достигает величин, свойственных ПВХ-компоненте. В системах с СКН-18 изолированные крупные частицы ПВХ играют роль усиливающего наполнителя. В совместимых смесях на основе СКН-26 и СКН-40 при содержании ПВХ 20–30% происходит обращение фаз [19–21]. При этом образуется прочный пространственный каркас из молекул полимера, придающий вулканизатам повышенную жесткость и прочность. До этой концентрации частицы ПВХ изолированы и не оказывают усиливающего действия. По-видимому, размер частиц термопласта соизмерим с радиусом кривизны в вершине микротрещины (менее 10 мкм), когда эффект усиления исчезает [20]. Можно предположить, что часть ПВХ диспергирована на молекулярном уровне, а основная масса представляет собой конгломераты молекул, не проявляющие свойства микрофазы. Роль переходного слоя в таких системах особенно велика.

Зависимость механических свойств от состава коррелирует с озоностойкостью вулканизатов при деформации 30%, температуре опыта 60°C (температура термостатирования смеси каучука с ПВХ 120°C) (рис. 2). Выбор условий испытания обусловлен тем, что деформация растяжения 30% близка к критической, при которой наблюдается

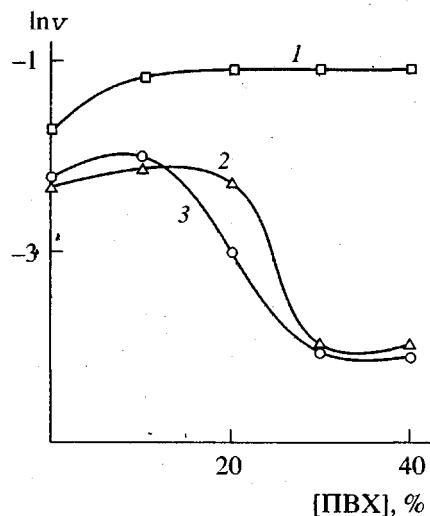


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации напряжений в озоне от содержания ПВХ в вулканизатах на основе СКН-18 (1), СКН-26 (2) и СКН-40 (3). $T = 333$ К. $\epsilon = 30\%$.

максимальная скорость озонной деструкции каучука.

Сопоставление зависимости условного напряжения σ_{300} (рис. 1) и скорости релаксации напряжений от состава (рис. 2), которая для хорошо совместимых систем также имеет S-образный характер, показывает, что при возникновении пространственного каркаса молекул ПВХ в совместимых системах наблюдается скачкообразное повышение озоностойкости на 2 порядка: снижение скорости релаксации напряжений за счет озонного растрескивания вулканизатов до значений, равных скорости физической релаксации напряжений.

Ограниченно совместимая система СКН-18–ПВХ при всех составах имеет более высокую скорость релаксации в озоне, т.е. более низкую озоностойкость, чем каучук СКН-18. По-видимому, изолированные крупные частицы ПВХ служат концентраторами напряжений в слабо связанной с ними через переходный слой растянутой эластомерной матрице. Это способствует ускорению реакции озона с двойными связями каучука [22].

Таким образом, методом релаксации напряжений подтверждены имевшиеся ранее данные о том, что ПВХ защищает от озона растягивания совместимые с ним каучуки только при содержании его в смеси 30% и более [1–7]. Условием защиты является гомогенность системы.

На рис. 3 приведены температурные зависимости скорости релаксации напряжений в инертной

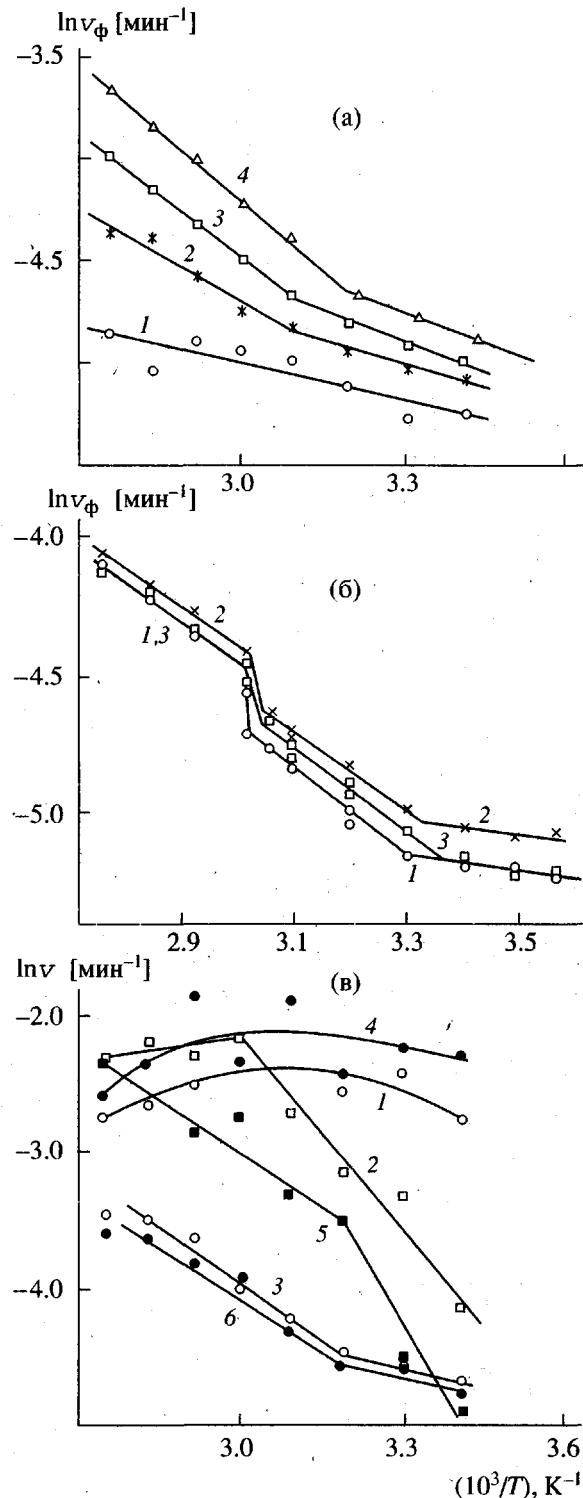


Рис. 3. Температурные зависимости скорости физической релаксации напряжений v_Φ (а, б) и в озоносодержащей среде (в) вулканизатов смесей ПВХ с СКН-26 (а), СКН-18 (б), СКН-26 (в, 1–3) и СКН-40 (в, 4–6). а: [ПВХ] = 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30% (4). б: температура термостатирования 393 (1), 413 (2) и 433 К (3), СКН : ПВХ = 70 : 30. в: [ПВХ] = 0 (1, 4), 20 (2, 5) и 30% (3, 6). а, б – температура термостатирования 393 К. $\epsilon = 30\%$.

Таблица 2. Скорость физической релаксации напряжений $\ln v_\phi$ в вулканизатах на основе СКН-40 при различных температурах (температура термостатирования смесей 120°C, $\varepsilon = 30\%$)

$(10^3/T, K^{-1})$	Значения $\ln v_\phi$ (мин $^{-1}$) при содержании ПВХ			
	0%	10%	20%	30%
3.41	-5.17	-5.26	-5.12	-5.09
3.30	-5.22	-5.28	-5.20	-5.05
3.19	-5.37	-5.31	-5.10	-4.85
3.10	-5.20	-5.04	-4.81	-4.60
3.00	-5.31	-4.99	-4.68	-4.40
2.92	-5.34	-4.85	-4.42	-4.23
2.83	-5.28	-4.59	-4.28	-4.07
2.75	-5.38	-4.46	-4.15	-3.95

(СКН-26–ПВХ, СКН-18–ПВХ) и озоносодержащей среде вулканизатов на основе СКН-26 и СКН-40 с разным содержанием ПВХ и при различных условиях термостатирования ($\varepsilon = 30\%$).

Из рис. 3а и 3б видно, что в присутствии ПВХ на температурных зависимостях скорости физической релаксации напряжений в области 30–40°C для СКН-26–ПВХ и 25–30°C для СКН-18–ПВХ наблюдается релаксационный переход, который отсутствует в случае индивидуального каучука (данные для СКН-40 приведены в табл. 2). Следовательно, появление перехода связано с присутствием второго компонента. Увеличение скорости физической релаксации с повышением температуры можно объяснить изменением механизма релаксации из-за размораживания сегментальной подвижности цепей ПВХ, входящих в более рыхлый, чем микрофаза или конгломераты молекул, переходный слой. Этим обусловлена более низкая по сравнению с температурой стеклования ПВХ (78–105°C) область размораживания сегментальной подвижности. В работах [10–16] различными методами (по тангенсу угла механических потерь, методом ДТА, ЯМР широких линий, акустическим методом) обнаружены переходы в системах СКН–ПВХ, связанные со структурой микрофаз и переходного слоя (ψ -переход).

По температурной зависимости скорости физической релаксации выше области перехода определена энергия активации размораживания сегментальной подвижности ПВХ в переходном

слое, которая для систем с СКН-26 и СКН-40 при содержании ПВХ 20–30% близка и равна соответственно 20 и 18–19, а для СКН-18 – 13 кДж/моль. Таким образом, для вулканизатов СКН-18–ПВХ ψ -переход наблюдается при более низкой температуре и энергия активации его ниже, чем для СКН-26 и СКН-40. Это согласуется с предположением о размораживании сегментальной подвижности ПВХ в более рыхлых переходных слоях, чем в хорошо совместимых системах.

При большей полярности каучука (СКН-40) в области низких температур (до перехода) энергия активации физической релаксации ниже, чем в смесях на основе СКН-26 из-за отсутствия температурной зависимости скорости физической релаксации самого каучука (табл. 2).

Следует подчеркнуть совпадение температурных областей ψ -перехода с литературными данными [10–16]. В ограниченно совместимой системе СКН-18–ПВХ наблюдается также переход в области 60°C. В хорошо совместимых системах с СКН-26 и СКН-40 он не обнаруживается. Это можно трактовать как значительно большую гомогенность смесей во втором случае.

Релаксационные переходы в смесях СКН с ПВХ в области 25–40°C и 60°C можно объяснить следующим образом. Размораживание сегментальной подвижности ПВХ в переходном слое ведет к повышению скорости релаксации напряжений, так как в данном процессе начинают принимать участие ставшие подвижными сегменты ПВХ, находящиеся в тесном контакте с сегментами цепей напряженной эластомерной матрицы вследствие образования смешанной флюктуационной сетки в межфазном слое (ψ -переход). При 60°C (смесь СКН-18–ПВХ) сегментальную подвижность обретают макроцепи ПВХ, составляющие его микрофазу. Поскольку сегменты ПВХ, входящие в переходный слой, являются составными частями этих молекул, имеют с ними зацепления или химические сшивки [23–25], размораживание подвижности в фазе ПВХ ведет к скачку скорости релаксации напряжений, которая с дальнейшим повышением температуры протекает на новом уровне с той же энергией активации.

Полученные данные демонстрируют чувствительность метода релаксации напряжений к фазовым переходам и структуре переходного слоя.

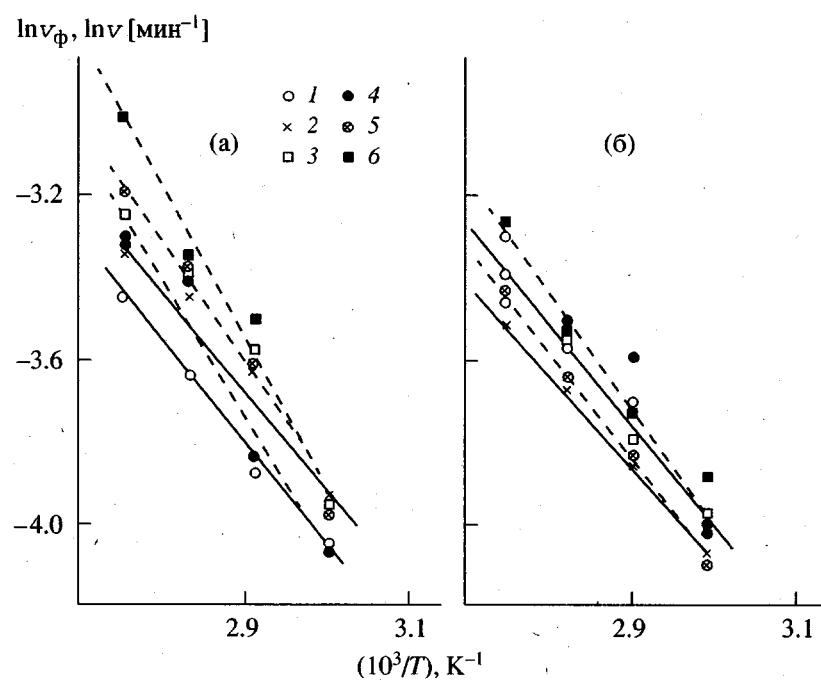


Рис. 4. Температурные зависимости скорости релаксации напряжений в инертной среде (1–3) и в озоне (4–6) вулканизатов на основе СКН-26 (а) и СКН-40 (б). СКН : ПВХ = 70 : 30. Температура термостатирования смеси каучука с ПВХ 393 (1, 4), 413 (2, 5) и 433 К (3, 6). $\varepsilon = 30\%$.

На рис. 3в приведена температурная зависимость скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде при $\varepsilon = 30\%$ для индивидуальных каучуков СКН-26 и СКН-40 и их смесей с содержанием ПВХ 20 и 30%. СКН-40 имеет меньшую озонастойкость, чем СКН-26. Как было отмечено выше (рис. 2), 30%-ное содержание ПВХ придает вулканизатам высокую озонастойкость. При более низком содержании ПВХ (20%) скорость релаксации напряжений во всем диапазоне температур значительна. Чем выше совместимость каучука с ПВХ, тем выше озонастойкость вулканизатов при равном содержании термопласта.

На зависимостях рис. 3в так же, как на кривых физической релаксации напряжений в той же области температур, наблюдается ψ -переход. При низких температурах, включая область ψ -перехода и несколько выше (до 60°C, т.е. той температуры, при которой размораживается подвижность сегментов ПВХ в микрофазе в смесях с СКН-18) скорость релаксации напряжений в инертной и озоносодержащей среде одинакова (рис. 4). С момента перехода ПВХ в высокоэластическое состояние при температуре 60°C озонастойкость смесей падает. Рост скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде опережает нарастание скорости физической релаксации. Это

особенно наглядно проявляется при совмещении температурных зависимостей скорости релаксации в инертной и химически агрессивной среде (рис. 4) для вулканизатов, изготовленных при различных температурах термостатирования смесей. Чем ниже полярность каучука и совместимость его с ПВХ, тем выше скорость озонаенного трещинообразования (ср. рис. 4а и 4б) при одинаковых условиях приготовления смесей. После выделения химической составляющей скорости релаксации в озоне по температурной зависимости определена энергия активации озонаного растрескивания вулканизатов, которая составляет около 2 кДж/моль. Эта величина соответствует энергии активации взаимодействия озона с двойными связями каучука [22, 26]. Следовательно, скорость релаксации вулканизатов в озоне определяется скоростью озонаного растрескивания каучука.

Из рис. 4 следует, что оптимальной температурой термообработки для увеличения гомогенности смесей является 120°C. При 160°C происходит элиминирование HCl из ПВХ, термовулканизация, увеличение жесткости смеси и снижение степени гомогенности [6, 23–25].

Деформационные зависимости скорости релаксации вулканизатов на основе СКН-26 (а) и СКН-40 (б) с содержанием ПВХ 30% при 90°C,

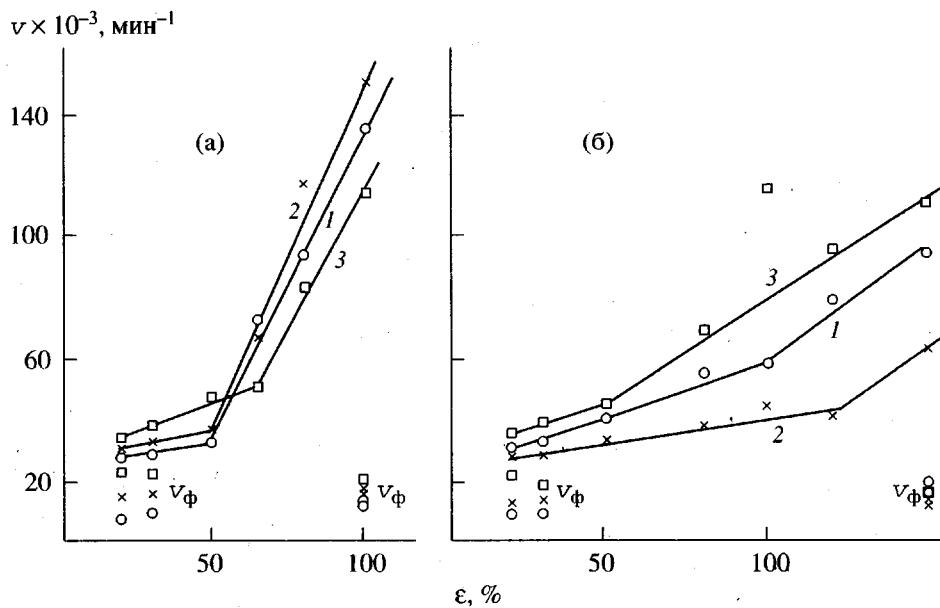


Рис. 5. Зависимость скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде при 363 К от деформации для вулканизатов смесей ПВХ с СКН-26 (а) и СКН-40 (б) при температуре термостатирования 393 (1), 413 (2) и 433 К (3). СКН : ПВХ = 70 : 30.

т.е. выше температуры размораживания сегментальной подвижности ПВХ-компоненты, в озоносодержащей среде представлены на рис. 5. Для смесей с СКН-26 влияние температуры термостатирования на скорость релаксации не так велико, как для более совместимых смесей на основе СКН-40.

На деформационных кривых выше некоторой предельной величины деформации наблюдается резкий рост скорости озона трещинообразования вулканизатов. Скорость физической релаксации напряжений при этом не меняется (рис. 5). Чем лучше совмещены компоненты и выше гомогенность смеси, тем ниже скорость релаксации вулканизатов в озоне. Для менее совместимой системы на основе СКН-26 предельная деформация, выше которой наступает резкое снижение озостойкости, невелика – 50–60%. Для хорошо совместимых систем на основе СКН-40 предельная деформация составляет 120% и рост скорости релаксации менее интенсивный, чем для СКН-26.

Объяснение существования предельной деформаций заключается в следующем. При повышенной температуре с увеличением деформации начинается расслоение микрогетерогенной структуры по наименее плотным и прочным переходным слоям вследствие различий коэффициентов теплового расширения и коэффициентов Пуассона [20]. Очевидно, в более совместимых смесях следует ожидать большую прочность переходного

слоя, что и подтверждается экспериментом (рис. 5). В работе [9] методом ИК-фурье-спектроскопии показано, что атомы хлора в ПВХ и азота в СКН участвуют в диполь-дипольном взаимодействии. Кроме того, между ПВХ и СКН образуются водородные связи, что в совокупности обуславливает высокую совместимость полимеров. Эти данные объясняют рост совместимости каучуков с ПВХ с увеличением содержания в них полярных акрилонитрильных звеньев. Они подтверждают роль прочности переходного слоя в озона защищенному действию ПВХ и стойкости вулканизатов к воздействию повышенных температур и деформаций в озоне.

При механической и высокотемпературной (170–175°C) совместной обработке СКН с ПВХ (пластикации ПВХ) происходит образование привитых сополимеров за счет химического взаимодействия функциональных групп полимеров [23–25]. В настоящей работе процесс смешения каучуков с ПВХ проводили при низкой температуре (40°C). В таких условиях ПВХ находится в стеклообразном состоянии, поэтому вполне вероятна механическая деструкция его цепей. Процесс прививки мог произойти на стадии термостатирования смесей (наиболее интенсивно при 160°C) и вулканизации, которую осуществляли при 165°C. Процесс сшивки каучука с термопластом происходит там, где разнородные цепи контактируют друг с другом, т.е. в переходном слое.

Образование даже небольшого числа химических связей наряду с механическими зацеплениями цепей должно способствовать упрочнению межфазных контактов. Кроме того, при температурном воздействии имеет место термовулканизация ПВХ. Таким образом, вся система оказывается связана системой химических связей: частых в эластомерной матрице и редких в переходном слое и ПВХ-компоненте. Это должно придавать системе дополнительную прочность и устойчивость к воздействию повышенных температур и деформаций. Отсюда следует вывод, что образование химических сшивок на стадии смешения является нежелательным, так как снижает гомогенность смесей и ухудшает технологические свойства, в то время как образование таких связей на конечной стадии получения образцов (вулканизации) улучшает свойства вулканизатов. Этим обусловлено то, что повышение температуры вулканизации со 143 до 160°C приводит к росту озонастойкости вулканизатов [6] независимо от способа совмещения каучука с ПВХ (низкотемпературное смешение, совмещение на стадии латекса или раствора без последующей высокотемпературной механической обработки). Автор работы [6], однако, делает вывод, что озонастойкость определяется только хорошим распределением компонентов.

В работе [7] исследовано озонозащитное действие 22 насыщенных полимеров по отношению к ненасыщенным каучукам. При этом установлено, что резины из СКН защищают все хлорсодержащие полимеры: ПВХ, перхлорвинил, хлорсульфированный полиэтилен, сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом. Защитное действие оказывают акрилатные сополимеры (сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом – СКБА-12 и бутилакрилата с высшими алкилакрилатами), СКЭПТ и СКЭП. Защитное действие полимеров зависит от типа непредельного каучука и изменяется в ряду СКИ-3, НК < СКН-26, СКМС-30АРК, СКН-40 < СКН-50, где прослеживается зависимость защитной эффективности полимера от содержания и типа функциональных групп и двойных связей в обоих компонентах. Отсюда следует вывод, что наличие функциональных групп и систем сопряженных двойных связей повышает совместимость компонентов, облегчает достижение высокой степени гомогенности структуры смесей и, по-видимому, обеспечивает специфическое взаимодействие с образованием некоторого количества химических сшивок. СКЭПТ, СКЭП особенно эффективны при правильной подборке вулканизующей системы, при которой образуются поперечные сшивки в обоих компонентах.

Таблица 3. Соотношение ПВХ и СКН (отношение оптических плотностей полос поглощения 1250 и 1603 см⁻¹ в ИК-спектрах МНПВО) в поверхностном слое вулканизатов смесей СКН : ПВХ = 70 : 30 и значение v при 90°C

Смесь	D_{1250}/D_{1603}			$v \times 10^2$, мин ⁻¹		
	120°C	140°C	160°C	120°C	140°C	160°C
СКН-18/ПВХ*	0.63	0.66	0.36	–	–	–
СКН-26/ПВХ	0.56	0.44	0.25	3.62	4.08	4.90
СКН-40/ПВХ	0.33	0.79	0.30	3.21	3.68	3.80

* Вулканизаты на основе СКН-18 разрушаются в озоне в течение 3–5 мин.

Некоторые авторы [7] связывают защитное действие ПВХ с повышенным содержанием его в поверхностном слое образца. Данные ИК-спектроскопии МНПВО о соотношении содержания каучука и термопласта в поверхностном слое вулканизатов (табл. 3) лишь в некоторых случаях (для системы СКН-26–ПВХ) коррелирует со снижением скорости релаксации в озоне. В то же время для нестойкой системы СКН-18–ПВХ соотношение ПВХ и СКН в поверхностном слое максимально. Следовательно, озонозащитный эффект связан не столько с поверхностной защитой вулканизатов, сколько со снижением скорости роста и объединения образовавшихся на поверхности образца микротрещин. Это препятствует проникновению озона вглубь образца и формированию магистральных трещин. Исследование озонастого растрескивания указанных систем под электронным микроскопом показывает, что ПВХ не может полностью воспрепятствовать образованию первичных микротрещин на поверхности эластомерной матрицы [7].

Как отмечено выше (рис. 5), снижение эффективности защитного действия ПВХ в смесях с СКН с ростом температуры связано с потерей сегментами цепей в ПВХ-компоненте необходимой жесткости. Повышение скорости озонастого растрескивания вулканизатов с переходом ПВХ в высокоэластическое состояние объясняется, по-видимому, тем, что с увеличением сегментальной подвижности и растягивающих деформаций происходит расслоение компонентов. Разросшаяся микротрецина, в вершине которой концентрируются напряжения, подойдя к межфазному слою, способствует еще большему расслоению компонентов, благодаря чему рассасывания перенапряжений в межфазном слое не происходит, и они концентрируются в эластомерной составляющей

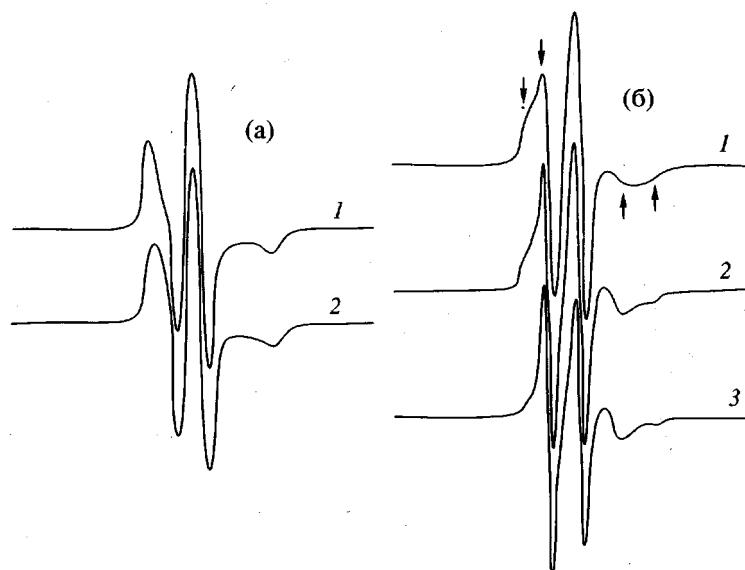


Рис. 6. Спектры ЭПР радикалов 1 (а) и 2 (б) в смеси СКН-18 : ПВХ = 70 : 30 при различной температуре. а: $T = 293$ (1) и 303 К (2); б: $T = 313$ (1), 323 (2) и 333 К (3). Стрелками показаны широкая и узкая компоненты.

смеси. Кроме того, в местах, где осуществляется передача напряжений на цепи ПВХ, возможно расслоение в самом ПВХ, т.е. растаскивание макроцепей по обе стороны от вершины микротрещины в направлении растяжения, что невозможно при замороженной сегментальной подвижности без механодеструкции цепей полимера.

Таким образом, прочный переходный слой, химические сшивки между компонентами и внутри каждого компонента способствуют росту озонозащитного действия насыщенного полимера в смеси с непредельным каучуком.

Плотность переходного слоя в вулканизатах исследована с помощью ЭПР-спектроскопии. На рис. 6 представлены спектры ЭПР радикалов 1 и 2 в смеси на основе СКН-18 при различных температурах. При низких температурах спектры имеют вид, характерный для спектров медленного вращения зондов с единственным временем корреляции. При нагревании, однако, не происходит размежевания вращения зонда во всем объеме образца. Наряду с узкой компонентой, соответствующей быстрому вращению зондов, в этих спектрах в значительном (до 50 – 60 °С) интервале температур до расстекловывания микрофазы ПВХ сохраняется широкая компонента, соответствующая медленному движению зондов. При нагревании доля широкой компоненты в суммарном спектре уменьшается и при достаточно высокой температуре она совсем исчезает. Сложная структура спектра для радикала 1 выражена менее явно, чем для радикала 2. Наиболее ярко суммаризация двух компонент видна в спектрах сме-

си на основе СКН-18 и почти совсем не выражена в спектрах композиции СКН-40–ПВХ. На первый взгляд, ничего удивительного в этом нет, если приписать медленную компоненту радикалам, локализованным в ПВХ, а быструю – радикалам в СКН. Тогда изменение соотношения долей между компонентами в спектрах при нагревании естественно связать с ростом взаимообмена радикалами между фазами, что приводит к более эффективному усреднению результирующего спектра вплоть до полного исчезновения широкой компоненты. Радикал 1 значительно подвижнее радикала 2, и такой обмен приводит к более слабому проявлению двух компонент в спектрах. Таким образом, с этой точки зрения практически все данные находят простое и логичное объяснение.

Проверить приведенную выше трактовку можно было бы следующим образом. При температуре, при которой нагревание приводит к появлению первых признаков двухкомпонентности спектра ЭПР, влияние обмена зондами между фазами на результирующий спектр минимально. Действительно, ПВХ при указанных температурах (от 290 К у СКН-18 до 320 К у СКН-40) застеклован ($T_c = 350$ К), и поступательная диффузия зондов, обеспечивающая обмен между фазами, затруднена. В таких условиях суммарный спектр ЭПР должен быть близок к простой суперпозиции сигналов зондов в каждом из компонентов. При этом соотношение долей быстрого и медленного движения соответствует отношению массовых долей полимера и эластомера с поправкой

на различие величин равновесных растворимостей. Для проверки данного предположения в тех же условиях сняты спектры ЭПР для вулканизатов каучуков и ПВХ, после чего на компьютере смоделированы экспериментальные спектры смесей путем сложения спектров, полученных на индивидуальных полимерах. Полученные таким образом суммарные спектры ничего общего с экспериментальными не имеют, широкая компонента в них не видна.

Кроме того, известно, что при повышении частоты вращения нитроксильных радикалов в области быстрых движений $t_c < 10^{-8}$ с линии спектра ЭПР сужаются, а отношение интенсивностей крайних линий I_+/I_- стремится к единице. В наших же спектрах данное отношение аномально велико (для системы СКН-26–ПВХ в зависимости от температуры оно составляет от 3 до 6), хотя линии при этом остаются узкими. Приведенные факты отвергают возможность описания экспериментальных данных суперпозицией двух спектров и опровергают представленную выше простую трактовку результатов.

Поэтому необходимо более подробно проанализировать механизм движения зондов в неоднородных средах и попытаться теоретически смоделировать экспериментальные спектры. Такой анализ наших данных был выполнен в работе [18] на примере спектров радикала 2 в системе СКН-26–ПВХ. Согласно критериям, сформулированным в работе [27], был сделан вывод о скачкообразном (на большие углы) характере движения зондов. Лучшего совпадения теоретических и экспериментальных спектров удалось добиться при параметре анизотропии $N = t_{\parallel}/t_{\perp} = 3$ и не зависящей от температуры доле быстро вращающихся зондов всего 0.5%. Подобранные таким образом значения времени жизни радикала в медленном режиме движений t^M и времен корреляции для быстрого и медленного движения t_{\perp}^b и t_{\perp}^M соответственно приведены на рис. 7. Полученные из аррениусовых зависимостей энергии активации составили 20.5 для быстрого движения, 28.7 для медленного и 24.6 кДж/моль для обмена. Из этих данных следует, что во время пребывания зонда в фазе медленного движения он успевает сделать один или несколько скачков, а в фазе быстрого движения – не более одного скачка [18].

Результаты совершенно неожиданные. Какими бы совершенными ни были технологии смешения, они не приводят к образованию микрофаз размером с молекулу низкомолекулярного вещества. А из данных анализа спектров ЭПР следует, что зонд за один–два перескока успевает покинуть одну фазу и перейти в другую, где также на-

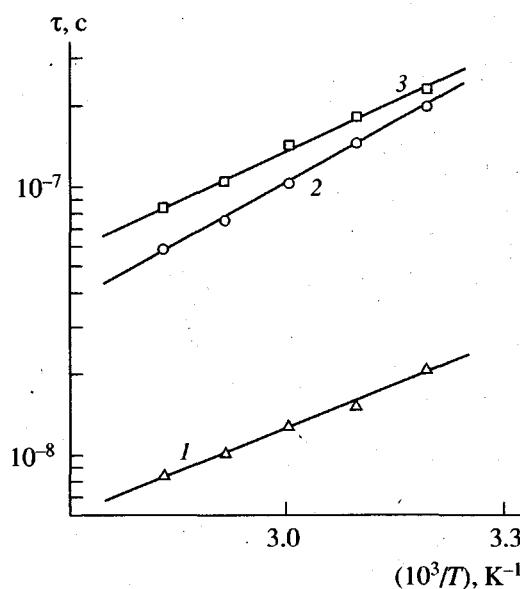


Рис. 7. Зависимость времени корреляции быстрого t_{\perp}^b (1) и медленного t_{\perp}^M (2) вращения радикала 2 в смеси СКН-26 : ПВХ = 70 : 30 и времени жизни зонда в медленном режиме движений t^M (3) от обратной температуры, полученные из данных рис. 4 в работе [18].

долго не задерживается, т.е. размер фаз сопоставим с размером зонда. Такое кажется маловероятным, поэтому остается предположить, что мы имеем дело с процессами типа адсорбции–десорбции на какой-либо поверхности, по-видимому, поверхности раздела фаз. Радикал 2 более полярный, чем радикал 1. Вследствие этого он обладает высоким сродством к полярному ПВХ, но имея большие размеры с трудом проникает в его жесткую микрофазу, а преимущественно сорбируется более рыхлыми переходными слоями. Нитроксильная группа зонда пребывает в зонах, обогащенных молекулами ПВХ. За несколько скачков радикал разворачивается таким образом, что полярный конец его попадает в более рыхлую и менее полярную часть граничного слоя, но далеко уйти не может, так как термодинамически выгодно пребывание полярной группы радикала в полярной фазе.

С таких позиций находят объяснение все отмеченные выше экспериментальные факты. Различие данных, полученных с помощью разных зондов связано с тем, что радикал 1 мал, поэтому в значительной степени несет информацию об объеме образца. Достаточно низкое значение энергии активации (15–20 кДж/моль против обычных для полимеров величин порядка 40–50 кДж/моль [28])

и малая величина доли быстро вращающихся радикалов связаны с поверхностным характером движения, при котором более термодинамически выгодно расположение зонда в фазе с медленным движением. Этим же объясняется отмеченное выше различие значений t_c для гомополимеров (где радикалы располагаются в объеме и нет развитой поверхности) и каждый из компонент спектра смесей этих же полимеров, т.е. правильный подбор зондов и использование новых теоретических представлений [18] дает уникальную возможность получать информацию непосредственно о границе раздела фаз в гетерогенных средах.

Таким образом, методами релаксации напряжений и ЭПР установлено, что озонозащитное действие полимера в гетерогенной смеси с каучуком проявляется с момента образования полимером сплошного пространственного каркаса, а его эффективность определяется прочностью переходного слоя. Только при достаточной прочности переходных слоев прерывается рост и слияние первичных озоновых микротрещин, возникших в эластомерной матрице, с передачей напряжений на ПВХ-компоненту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девирц Э.Я. // Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. Тематические обзоры. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972.
2. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. // Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
3. Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.И., Ривин Э.М. // Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе. Баку: ЭЛМ, 1991.
4. Bryant C.L. // Plast. Austral. 1965. V. 16. № 3. P. 43.
5. Jorgensen A.H., Frezer D.Y. // Rub.W. 1968. V. 157. № 6. P. 57.
6. Затеев В.С. Дис. ... канд. хим. наук. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1972.
7. Ханин С.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИШП, 1984.
8. Morrel S. // Rub. J. 1972. V. 154. № 12. P. 19, 56.
9. Zheng Xiaojiang, Pu Henry H., Yang Yanheng, Ziu Jun-feng // J. Polym. Sci. C. 1989. V. 27. № 7. P. 223.
10. Оганесов Ю.Г., Осипчик В.С., Миндияров Х.Г., Раевский В.Г., Воюцкий С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 4. С. 896.
11. Оганесов Ю.Г., Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 691.
12. Айвазов А.Б., Миндияров Х.Г., Зеленев Ю.В., Оганесов Ю.Г., Раевский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 1. С. 10.
13. Киселева Р.С., Миндияров Х.Г., Ионкин В.С., Губанов Э.Ф., Ушакова Г.Г., Голикова Ф.А., Зеленев Ю.В., Воскресенский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2078.
14. Тхакаев Р.Б., Айвазов А.Б., Динзбург Б.Н., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 843.
15. Перепечко И.И., Трепелкова Л.И., Бодрова Л.А., Бунина Л.О. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 7. С. 507.
16. Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 5. С. 632.
17. Попов А.А., Парфенов В.М., Крашенинникова Г.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 656.
18. Анциферова Л.И., Валова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1851.
19. Manson J.A., Sperling L.H. // Polymer Blends and Composites. New York; London: Plenum Press, 1976.
20. Кулезнев В.Н. // Смеси полимеров (структура и свойства). М.: Химия, 1980.
21. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 74.
22. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
23. Берлин А.А., Ганина В.И., Каргин В.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1684.
24. Берлин А.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1688.
25. Кронман А.Г., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1703.
26. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
27. Анциферова Л.И., Валова Е.В. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 6. С. 89.
28. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.

Mechanism of the Ozone-Protective Action of Poly(vinyl chloride) in Blends with Butadiene-Acrylonitrile Rubbers

B. E. Krisyuk*, A. A. Popov**, N. M. Livanova**, and M. P. Farmakovskaya**

*Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The ozone resistance, phase structure, and the structure of interphase transition layers in vulcanized blends of butadiene-acrylonitrile rubbers (NBR) with poly(vinyl chloride) (PVC) was studied by measuring mechanical stress relaxation EPR, and frustrated multiple internal reflectance IR spectra in an inert and ozone-containing atmosphere. The ozone-protective action of PVC in the blends with NBR begins at a PVC content corresponding to the formation of a continuous spatial framework, while the efficiency of protection is determined by strength of the transition layer. The PVC component hinders the growth and coalescence of microcracks on the vulcanizate surface.