

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И СВОЙСТВА СШИТЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2007 г. Н. М. Ливанова*, Ю. И. Лякин**, А. А. Попов*, В. А. Шершинев**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.И. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.

Принята в печать 25.10.2006 г.

Методом набухания в селективном растворителе определены плотность межфазного слоя и количество образующихся в нем сшивок в сшитых гетерофазных смесях эластомеров с различной полярностью (бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых). Этиленпропилендиеновые эластомеры имели повышенные значения содержания этиленовых звеньев и диеновых групп, степени изотактичности пропиленовых участков цепи, а также вязкости по Муни при низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев. Исследовано влияние указанных параметров на межфазное взаимодействие и кинетику озонной деструкции диеновой матрицы.

В работе [1] методом набухания в селективном растворителе *n*-гептане (метод Заппа [2, 3]) исследованы закономерности формирования межфазного слоя в сшитых гетерофазных смесях бутадиен-нитрильных каучуков (**БНК**) с различным содержанием полярных акрилонитрильных звеньев и этиленпропилендиеновых эластомеров (**СКЭПТ**), отличающихся не только сомономерным составом, но и стереорегулярностью пропиленовых звеньев. Были установлены особенности межфазного взаимодействия в этих системах. В настоящей работе исследованы плотность межфазного слоя и количество образующихся в нем сшивок при использовании СКЭПТ с более высокими значениями таких параметров, как содержание этиленовых звеньев и степень изотактичности пропиленовых участков цепи. Представляло интерес также установить влияние на структуру зоны межфазного контакта очень низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев, количества диеновых групп и вязкости по Муни. Исследовано влияние указанных факторов на кинетику озонной деструкции диеновой матрицы и эффективность защитного действия СКЭПТ.

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гетерофазные сшитые смеси БНК и СКЭПТ состава 70 : 30 (по массе), представляющие собой систему взаимопроникающих сшитых сеток при условии достаточной совместимости компонентов. В матрице БНК распределены как изолированные частицы СКЭПТ, так и их конгломераты. Размер частиц СКЭПТ в смеси увеличивается с уменьшением совместимости компонентов по мере роста полярности БНК.

Использовали СКЭПТ отечественного производства, различающиеся по составу и стереорегулярности пропиленовых звеньев. Содержание катализаторов, эмульгаторов и стабилизаторов соответствовало ТУ. Согласно ТУ, потери массы при сушке составляют не более 0.5%, массовая доля золы – не более 0.2%, ванадия – не более 0.008%, спирто-толуольного экстракта – не более 4%, антиоксиданта нафтама-2 или агидола-2 – в пределах 0.15–0.30%. Эластокам 7505 содержит не более 0.1 мас. % золы, 0.15% стабилизатора агидола-2 и имеет потерю массы при сушке не более 0.1%.

Соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев, содержание этилиденборнена (ЭНБ), вязкость по Муни, степень изотактичности про-

Таблица 1. Состав СКЭПТ, вязкость по Муни (η_M), степень изотактичности пропиленовых звеньев, содержание “нерасторимой” фракции и этиленовых (D_n) и пропиленовых последовательностей (D_m) различной длины

| Марка СКЭПТ | η_M , усл. ед. (100°C) | Соотношение этилен : пропилен | Степень изотактичности пропиленовых звеньев, % | Содержание ЭНБ, % | Содержание геля, % | $D_{n=1}$ (815 см ⁻¹) | $D_{n=2}$ (752 см ⁻¹) | $D_{n=3}$ (735 см ⁻¹) | $D_{n \geq 5}$ (722 см ⁻¹) | $D_{m \geq 4}$ (973 см ⁻¹) | $D_{m < 10}$ (1155 см ⁻¹) |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|--|-------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| СКЭПТ-40 | 36–45 | 70 : 30 | 29 | 4.0 | 15.5 | 0.056 | 0.057 | 0.100 | 0.184 | 0.047 | 0.072 |
| Эластокам 6305 | 67 | 74 : 26 | 9.5 | 5.4 | 10.4 | 0.036 | 0.055 | 0.117 | 0.317 | 0.025 | 0.051 |
| СКЭПТ-60 (I) | 60 | 60 : 40 | 13 | 4.0 | 7.2 | 0.043 | 0.068 | 0.129 | 0.208 | 0.041 | 0.066 |
| СКЭПТ-60 (II) | 62 | 60 : 40 | 13 | 6.7 | 7.3 | 0.045 | 0.069 | 0.112 | 0.218 | 0.039 | 0.051 |
| Эластокам 7505 | 83* | 60 : 40 | 9.5 | 5.1 | 4.9 | 0.025 | 0.052 | 0.103 | 0.209 | 0.029 | 0.056 |

* $T = 125^\circ\text{C}$.

пиленовых участков цепей СКЭПТ [4, 5], количество фракции, не растворимой в толуоле при комнатной температуре, распределение этиленовых и пропиленовых последовательностей по длине, количество полибутена-1, определенные методом ИК-спектроскопии в пленке из раствора в CCl_4 [6], представлены в табл. 1. Оптическая плотность полос отнесена к оптической плотности общей для ПП и ПЭ полосы 1465 см^{-1} . Из приведенных данных следует, что в эластомере СКЭПТ-40, имеющем высокое содержание этиленовых звеньев, присутствует незначительное количество полибутена-1 ($D_{787}/D_{1460} = 0.025$).

Применили промышленный БНК марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием акрилонитрильных звеньев 18, 28 и 40 мас. % и вязкостью по Муни (при 100°C) 40–50, 45–65 и 45–70 усл. ед. соответственно. Все марки БНК, согласно ТУ, содержат не более 5 мас. % стеарата кальция и 0.35 мас. % ионола. Потери массы при сушке – не более 0.8%. Изменение массы вулканизата в смеси изооктан–толуол не более 65, 34 и 25% для БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Растворимость в метилэтилкетоне у всех

марок БНК не менее 95%. Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цикло*-1,4-звеньев бутадиена (полосы 967, 911 и 730 см^{-1}) с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [7] (табл. 2).

Для БНК применяли серно-сульфенамидную вулканизующую систему, а для СКЭПТ – перекисную [8]. Каждый из каучуков смешивали со своей вулканизующей системой на вальцах при 40 – 60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию осуществляли при 170°C в течение 15 мин. В процессе смешения каучуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизующих агентов [9].

Плотность межфазного слоя и количество сшивок в нем характеризовали по отклонению равновесной степени набухания от аддитивных значений в неполярном растворителе *n*-гептане [1–3]. Отклонение в сторону увеличения обусловлено слабым межфазным взаимодействием термодинамически несовместимых полимерных компонентов, один из которых содержит полярные звенья. В таких системах возможна лишь локальная взаиморастворимость сегментов неполярных участков цепей [10–12]. Меньшая плотность упаковки цепей в межфазном слое и меньшее количество сшивок являются следствием не только низкой совместимости полибутадиена с сополимерами полиолефинов, но и химической связи бутадиеновых звеньев с полярными акрилонитрильными звеньями, статистически распределенными в БНКС-18 или находящимися в виде микроблоков в БНКС-40 [13, 14]. Рыхлость

Таблица 2. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в БНК

| Марка БНК | Содержание звеньев, % | | |
|-----------|-----------------------|------|-------------------|
| | <i>транс</i> -1,4 | 1,2 | <i>цикло</i> -1,4 |
| БНКС-18 | 82.0 | 8.2 | 9.8 |
| БНКС-28 | 76.4 | 14.4 | 9.2 |
| БНКС-40 | 93.0 | 4.4 | 2.6 |

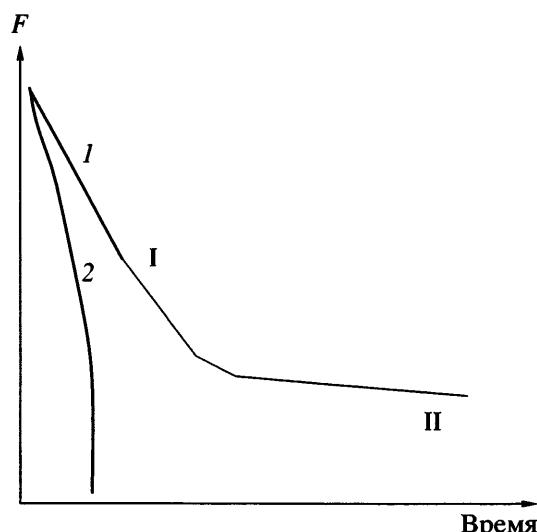


Рис. 1. Кривые спада напряжения в растянутых образцах совулканизатов БНК, содержащих 15 (2) и 30 мас. ч. СКЭПТ (1).

межфазного слоя обуславливает уменьшение количества сшивок [3].

Параметры взаимодействия Флори–Хаггинса χ полибутадиенов и СКЭПТ с *n*-гептаном и параметры растворимости δ для *цис*-ПБ, СКЭПТ и БНК приведены в работах [15, 16].

Отклонение $-\alpha$ равновесной степени набухания совулканизата Q_p от аддитивного значения Q_{ad} , рассчитанного по равновесной степени набухания каждого из гомовулканизатов, находили по формуле [3]

$$-\alpha = [(Q_{ad} - Q_p)/(Q_{ad} - Q_2)] \times 100\%,$$

где Q_2 – доля набухания второго эластомера (БНК).

Структуру и озонастойкость смесей исследовали с помощью метода релаксации напряжений при концентрации озона 8.5×10^{-6} моль/л, 30°C и различных деформациях растяжения на релаксометре ИХФ-2 [17]. На кривых спада усилия в растянутом в озоносодержащей среде образце смеси БНК со СКЭПТ обнаружен резкий переход на участок низкой скорости релаксации [18]. Квазиравновесное напряжение σ^* на нем представляет собой суперпозицию напряжений в матрице и сетке СКЭПТ, связанных через межфазные слои, и характеризует прочность сетки [18] (рис. 1, кривая 1). Отсутствие непрерывной структуры

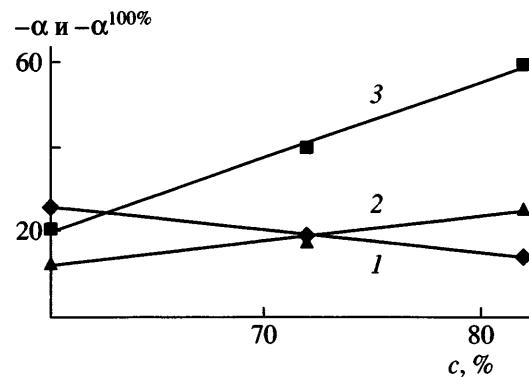


Рис. 2. Зависимость величин $-\alpha$ (1) и $-\alpha^{100\%}$ (2, 3) от суммарного содержания с бутадиеновых звеньев для СКЭПТ-40 (1), СКЭПТ-60 (2) и Эластокама 7505 (3) в совулканизатах с БНК.

СКЭПТ при его содержании в смеси 15 мас. ч. или ее разрушение при определенной величине деформации сопровождается спадом напряжения до нуля вследствие прорастания и слияния озонных микротрещин (рис. 1, кривая 2) [19, 20].

Скорость релаксации v_p в озоносодержащей среде на стационарном участке I, следующим за участком высокой скорости релаксации, обусловленным сегментальной подвижностью цепей [17] (рис. 1), отражает кинетику накопления разрывов цепей в диеновой матрице [21]. Эффективность торможения деструкции при введении СКЭПТ v_p^{oth} определена как отношение скоростей релаксации напряжений в вулканизате БНК и его совулканизате со СКЭПТ при одной и той же величине деформации. Величина v_p^{oth} соответствует кратности снижения скорости деструкции диенового эластомера в присутствии озонастойкого компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость величины $-\alpha$ от содержания бутадиеновых звеньев в БНК для сшитых смесей со СКЭПТ-40 (кривая 1), который отличается от других марок СКЭПТ [1] очень высокой степенью изотактичности (29%) пропиленовых фрагментов цепей (около 90% изотактической фракции). В работе [1] показано, что пропиленовые звенья с высокой стереорегулярностью способны проникать в области БНК, содержащие, по-видимому, одиночные полярные группы. Так, для СКЭПТ R 512 фирмы “Uniroyal” (США)

близкого состава со степенью изотактичности пропиленовых последовательностей 20% наблюдали рост числа сшивок между фазами с уменьшением полярности БНК [1] при отнесении величины $-\alpha$ к 100%-ному содержанию бутадиеновых звеньев ($-\alpha^{100\%}$) и ограничении, таким образом, зоны межфазного взаимодействия неполярными участками БНК. Независимость $-\alpha^{100\%}$ от изомерного состава бутадиеновых звеньев означала достаточно хорошее совмещение этиленовых участков цепей со всеми бутадиеновыми изомерами. В то же время увеличение количества сшивок с уменьшением содержания акрилонитрильных звеньев в БНК объясняется возможностью диффузионного проникновения пропиленовых участков цепей в изотактической конфигурации в области матрицы, содержащие полярные звенья. При этом возрастает объем межфазного слоя, но локально понижается его плотность и количество сшивок в нем [1]. Наблюдаемый эффект связан с затрудненностью конформационных переходов в изотактических последовательностях. Как известно, потенциальный барьер переходов между поворотными изомерами мономерных единиц в изотактическом ПП намного выше, чем в ПЭ [22].

В случае СКЭПТ-40 увеличение количества сшивок в межфазном слое, выраженное величиной $-\alpha$, также пропорционально росту содержания бутадиеновых звеньев. Однако в данном случае в величину $-\alpha$ не вносят вклад ограничения на область взаимодиффузии сегментов компонентов, обусловленные содержанием неполярных участков в БНК (рис. 2). Из этого следует, что при использовании СКЭПТ-40, имеющего более высокую степень изотактичности пропиленовых звеньев, чем СКЭПТ R 512, происходит более интенсивное проникновение пропиленовых фрагментов цепей в жесткой изотактической конфигурации в области БНК, содержащие, по-видимому, одиночные полярные группы.

Увеличение объема межфазного слоя и локальное понижение его плотности подтверждается тем, что величина $-\alpha$ в смесях со СКЭПТ-40 выше, чем в смесях со СКЭПТ R 512 [1]. Превышение составляет 1.3, 1.5 и 1.7 раза в случае БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Таким образом, разница в количестве сшивок возрастает с повышением полярности БНК. С увеличением области адгезионного взаимодей-

ствия эластомеров резко растет эффективность снижения скорости озонной деструкции диеновой матрицы $v_p^{\text{отн}}$ в смеси с наименее полярным БНКС-18 (табл. 3). Рост трещин прекращается при передаче напряжений в вершине растущей суб- или микротрешины на озостойкий компонент [17]. Скорость деструкции диенового эластомера определяется совместимостью полимеров, которая влияет на фазовую структуру смеси, дисперсность второго компонента и топографические особенности его сетки (расстояние между ее соседними элементами [20]), степень развитости межфазного слоя, его непрерывность [21]. Эффективность торможения $v_p^{\text{отн}}$ с помощью СКЭПТ-40 в смешанной смеси с БНКС-18 значительно выше, чем с помощью СКЭПТ R 512 – 48 и 26 раз [8] соответственно. Это объясняется пониженным размером частиц СКЭПТ-40 и малым расстоянием между элементами его сетки, что является следствием высокой способности к совмещению. С увеличением деформации из-за прерывистости межфазного слоя, способствующей его частичному разрушению, происходит резкое снижение $v_p^{\text{отн}}$ (табл. 3). Для смеси со СКЭПТ-40 это наблюдается при $\epsilon = 70\%$, а со СКЭПТ R 512 – при $\epsilon = 50\%$ [8, 21]. Значит, межфазное микрорассложение при использовании СКЭПТ-40 наблюдается при большей деформации. Величина $v_p^{\text{отн}}$ резко снижается с повышением полярности БНК в результате уменьшения протяженности межфазного слоя, его глубины и плотности.

Сравнение эффективности торможения деструкции БНКС-18 с помощью СКЭПТ-40 и Эластокама 6305, имеющего высокое содержание этиленовых звеньев (74%) и очень низкую степень изотактичности пропиленовых последовательностей (9.5%) (табл. 1), не в пользу последнего (табл. 3). Рост количества сшивок между фазами в смесях с Эластокамом 6305 наблюдается в тех же координатах, что и в работе [1] со СКЭПТ R 505 с высокой стереорегулярностью пропиленовых звеньев и большим содержанием громоздкого диена ЭНБ (8%), затрудняющего взаимодиффузию сегментов компонентов. Как следует из рис. 3, для Эластокама 6305 линейная зависимость от суммарного количества *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена в БНК имеет место при пересчете величины $-\alpha$ на содержание неполярных

Таблица 3. Эффективность торможения озонной деструкции БНК ($v_p^{\text{отн}}$) этиленпропилендиеновыми эластомерами (30 мас. ч.) и величина σ^* при различных деформациях растяжения

| $\varepsilon, \%$ | $v_p^{\text{отн}}$ | $\sigma^*, \text{МПа}$ | $v_p^{\text{отн}} \times 10^3 \text{ мин}^{-1} \text{ БНК}$ |
|-------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---|
| | СКЭПТ-40 | Эластокам 6305 | СКЭПТ-60 (I) | СКЭПТ-60 (II) | Эластокам 7505 | | | | | | |
| БНКС-18 | | | | | | | | | | | |
| 30 | 48.0 | 0.27 | 11.6 | 0.34 | 12.1 | 0.30 | 4.5 | 0.24 | 1.8 | 0 | 240 |
| 50 | 43.0 | 0.30 | 7.4 | 0.37 | 5.7 | 0.31 | 3.4 | 0.25 | 2.7 | 0 | 256 |
| 70 | 3.5 | 0.23 | 2.9 | 0.35 | 4.0 | 0.25 | 2.1 | 0 | | | 200 |
| 90 | 3.0 | 0.23 | 4.1 | 0.34 | 4.0 | 0.30 | | | | | 190 |
| 110 | 2.2 | 0.19 | 2.4 | 0.34 | 2.8 | 0.26 | | | | | 122 |
| 130 | | 0.17 | | 0.36 | | 0.26 | | | | | |
| 150 | | 0.17 | | 0.31 | | | | | | | |
| БНКС-28 | | | | | | | | | | | |
| 30 | 1.8 | 0.10 | 2.2 | 0.11 | 2.8 | 0.16 | 1.8 | 0.13 | 1.9 | 0.10 | 165 |
| 50 | 3.0 | 0.21 | 2.0 | 0.15 | 4.0 | 0.22 | 2.4 | 0.12 | 2.5 | 0.13 | 192 |
| 70 | 1.4 | 0.17 | 1.6 | 0.11 | 3.2 | 0.23 | 1.7 | 0 | 2.3 | 0 | 163 |
| 90 | 1.3 | 0.17 | 1.3 | 0.16 | 1.8 | 0.15 | | | | | 134 |
| 110 | 1.2 | 0.18 | 1.0 | 0 | 1.5 | 0.13 | | | | | 100 |
| 130 | | | | | | 0.14 | | | | | |
| БНКС-40 | | | | | | | | | | | |
| 30 | 2.9 | 0.15 | 2.0 | 0 | 3.2 | 0.08 | 1.3 | 0.08 | 2.2 | 0 | 115 |
| 50 | 1.4 | 0.13 | 1.2 | 0 | 1.6 | 0.09 | 0.8 | 0.04 | 1.3 | 0 | 94 |
| 70 | 1.2 | 0.10 | | | 1.7 | 0.07 | 1.0 | 0.07 | 2.2 | 0 | 99 |
| 90 | 1.3 | 0.08 | | | 2.0 | 0 | 1.3 | 0 | | | 117 |
| 110 | 2.1 | 0 | | | | | | | | | 130 |

звеньев 100% и содержание *цис*-1,4- и 1,2-изомеров 1% ($-\alpha^{\text{цис}-1,4+1,2}$). Можно заключить, что этот сополимер совмещается только с бутадиеновыми участками цепей БНК, предпочтительно содержащими *цис*-1,4- и 1,2-изомеры [1]. Чем выше суммарное содержание нарушений регулярности цепи в виде *цис*-1,4- и 1,2-изомеров, тем больше сшивок между фазами (понижение величины $-\alpha^{\text{цис}-1,4+1,2}$ в 4.1 раза). Значит, при очень низкой микротактичности пропиленовых звеньев (9.5%) снижается совместимость компонентов. Даже в смеси с БНКС-18 $v_p^{\text{отн}}$ не столь велика, несмотря на очень высокое содержание этиленовых звеньев в СКЭПТ. Как показано в работе [1], высокое содержание этиленовых звеньев независимо от конфигурации пропиленовых последовательностей обеспечивает лучшее совмещение с бутадиеновым сополимером БНК. Однако из-за преобладания атактической конфигурации глубина проникновения сегментов СКЭПТ ограничена бутадиеновой частью сополимера, что обуслов-

ливает меньшую величину $v_p^{\text{отн}}$. Формируется межфазный слой меньшего объема.

Эта смесь характеризуется большой прочностью сетки СКЭПТ. Высокие значения квазирав-

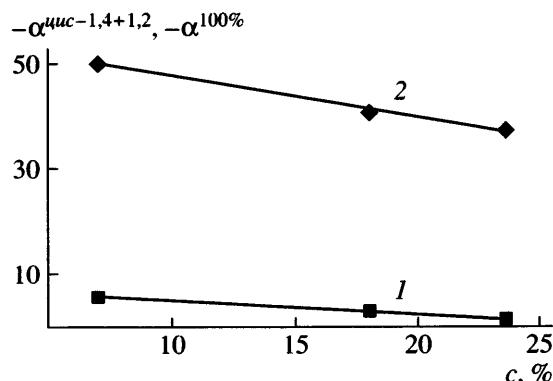


Рис. 3. Зависимости величины $-\alpha^{\text{цис}-1,4+1,2}$ (1) в совулканизатах с Эластокамом 6305 и величины $-\alpha^{100\%}$ (2) в совулканизатах со СКЭПТ-60 (I) от суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев в БНК.

Таблица 4. Равновесное набухание в толуоле Q_p для сшитых смесей БНК со СКЭПТ с массовым соотношением компонентов 70 : 30

| Марка СКЭПТ | Значения Q_p , % | | | |
|----------------|--------------------|-------------|---------|---------|
| | СКЭПТ | смеси с БНК | | |
| | | БНКС-18 | БНКС-28 | БНКС-40 |
| СКЭПТ-40 | 200 | 370 | 330 | 230 |
| Эластокам 6305 | 190 | 360 | 270 | 200 |
| СКЭПТ-60 (I) | 190 | 370 | 300 | 220 |
| СКЭПТ-60 (II) | 220 | 360 | 290 | 240 |
| Эластокам 7505 | 180 | 340 | 300 | 200 |

Примечание. Для вулканизатов БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 величина $Q_p = 320, 240$ и 130% соответственно.

Таблица 5. Разрывная прочность σ_p и деформация при разрыве ε_p для сшитых смесей БНК со СКЭПТ с массовым соотношением компонентов 70 : 30

| Марка СКЭПТ | σ_p , МПа | | | ε_p , % | | |
|----------------|------------------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
| | БНКС-18 | БНКС-28 | БНКС-40 | БНКС-18 | БНКС-28 | БНКС-40 |
| СКЭПТ-40 | 3.9 | 3.2 | 5.0 | 550 | 550 | 600 |
| СКЭПТ-60 (I) | 2.2 | 2.2 | 5.0 | 400 | 550 | 600 |
| Эластокам 6305 | 5.4 | 5.0 | — | 650 | 650 | — |
| СКЭПТ-60 (II) | 4.0 | 3.5 | 3.7 | 450 | 500 | 350 |

Примечание. Для вулканизатов БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 величина $\sigma_p = 2.8, 3.3$ и 4.4 МПа соответственно, а $\varepsilon_p = 500, 660$ и 610% .

новесного напряжения сохраняются вплоть до деформации 150%, что, по-видимому, является следствием оптимального размера частиц СКЭПТ, соответствующего большей прочности сетки [20].

При использовании СКЭПТ-60 (I) (ЭНБ 4%), имеющего меньшее содержание этиленовых звеньев и несколько большую степень изотактичности пропиленовых участков цепей (13%), зависимость количества сшивок в межфазном слое аналогична наблюдавшейся для СКЭПТ 778 фирмы DSM близкого сомономерного состава и стереорегулярности пропиленовых звеньев [21] (рис. 3). Пропорциональность количества сшивок между фазами числу *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиеновых звеньев, возрастающему в 1.3 раза, наблюдается при пересчете значений $-\alpha$ на содержание неполярных звеньев 100% ($-\alpha^{100\%}$). Это означает, что СКЭПТ-60 (I) довольно хорошо совмещается с бутадиеновыми участками цепей всех конфигураций, несмотря на меньшее количество этилено-

вых звеньев. Благодаря тому, что в СКЭПТ-60 (I) половина всех звеньев пропиленена находится в изотактической конфигурации, а диеновых групп меньше, его сегменты могут диффундировать в неполярные области БНК на большую глубину, чем сегменты Эластокама 6305. В соответствии с этим с ростом деформации эффективность защиты с помощью СКЭПТ-60 (I) в смесях с БНКС-28 и БНКС-40 снижается менее резко, а прочность сетки СКЭПТ-60 (I) σ^* выше, чем прочность сетки Эластокама 6305 (табл. 3). Более высокую величину $v_p^{\text{отн}}$ для СКЭПТ-60 (I), чем для СКЭПТ 778, имеющего близкий состав и микротактичность пропиленовых звеньев, можно объяснить высоким содержанием в последнем присоединений типа “хвост” к “хвосту” ($n = 2$), чередований этиленовых и пропиленовых звеньев ($n = 3$) и разветвлений (бутена-1 и полибутена-1) [1].

СКЭПТ-60 (II), в котором содержание ЭНБ выше (6.7%), совмещается только с бутадиеновы-

ми звеньями (рис. 2, кривая 2), причем величина $-\alpha^{100\%}$ увеличивается с ростом их количества в 1.8 раза, что свидетельствует о повышенной рыхлости межфазного слоя и малом количестве сшивок в нем. Чем больше его объем (ниже полярность БНК), тем выше $-\alpha^{100\%}$. Поэтому эффективность торможения озонной деструкции даже БНКС-18 в присутствии СКЭПТ-60 (II) и прочность сетки СКЭПТ в смесях невелики (табл. 3).

Эластокам 7505, имеющий такое же, как и в СКЭПТ-60 (II), соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев, но более низкую степень изотактичности последних (9.5%) и очень высокую вязкость по Муни (табл. 1), характеризуется минимальной способностью к совмещению со всеми БНК. Из рис. 2 (кривая 3) следует, что рыхлость межфазного слоя для этой марки СКЭПТ максимальна, в результате чего наблюдается резкий рост величины $-\alpha^{100\%}$ с уменьшением полярности БНК (в ~3 раза). Естественно, эффективность торможения озонной деструкции диеновой матрицы в присутствии Эластокама 7505 невелика, а квазиравновесное напряжение σ^* в сшитых смесях с БНКС-18 и БНКС-40 равно нулю при минимальной деформации (30%). В этих смесях совместимость компонентов настолько мала, что сополимер, судя по величине σ^* (табл. 3), пребывает в дисперсном состоянии, не образуя непрерывную пространственную структуру (табл. 3). Падение прочности сетки СКЭПТ до нуля при низких деформациях свидетельствует о формировании крупнодисперсной структуры со слабой связью между частицами, что наблюдается также в смеси БНКС-40 с Эластокамом 6305.

По равновесной степени набухания в толуоле (табл. 4), разрывной прочности и деформации при разрыве (табл. 5) сшитые смеси имеют удовлетворительные показатели. Усиливающий эффект оказывает Эластокам 6305 в смеси с БНКС-18 и БНКС-28.

Таким образом, чем выше стереорегулярность пропиленовых звеньев в СКЭПТ, тем выше их совместимость с БНК и эффективнее защита от озонной деструкции. При очень низкой степени изотактичности (9.5%) даже наличие 74% этиленовых звеньев не гарантирует защиту от озонной деструкции БНК с высокой полярностью. Худшие результаты получены с СКЭПТ-60 (II) с по-

вышенным содержанием диена и Эластокамом 7505 с высокой вязкостью по Муни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ливанова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
- Multicomponent Polymer Systems / Ed. by Gould R.F. Washington: Am. Chem. Soc., 1972.
- Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
- Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1162.
- Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Производство шин, резинотехнических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.
- Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
- Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
- Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шеринев В.А. // Каучук и резина. 2006. № 4. С. 2.
- Шеринев В.А., Юловская В.Д., Ляминка Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Орехов С.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.
- Воюцкий С.С., Вакула В.Л. // Механика полимеров. 1969. Т. 3. № 13. С. 455.
- Гришин Б.С., Туторский И.А., Юрловская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
- Соколова Л.В., Коновалова О.А., Шеринев В.А. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 716.
- The Stereo Rubbers / Ed. by William M. Saltman. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1979. V. 2.
- Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
- Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
- Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Шеринев В.А., Ивашик В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 71.

19. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
20. Ливанова Н.М., Попов А.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 742.
21. Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 79.
22. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

Structure of Interfacial Layer and Properties of Crosslinked Heterophase Blends Based on Butadiene–Nitrile and Ethylene–Propylene–Diene Elastomers

N. M. Livanova^a, Yu. I. Lyakin^b, A. A. Popov^a, and V. A. Shershnev^b

^a*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia
e-mail: livanova@sky.chph.ras.ru*

Abstract—The density of interfacial layer and the number of formed crosslinks have been estimated by swelling in selective solvents for crosslinked heterophase blends of elastomers with different polarities (butadiene–nitrile and ethylene–propylene–diene elastomers). Ethylene–propylene–diene elastomers are characterized by an increased content of ethylene units and diene groups, a higher degree of isotacticity of propylene chain fragments, and a higher Mooney viscosity at low stereoregularity of propylene units. The effects of the above parameters on the interfacial interaction and the kinetics of ozone degradation of the diene matrix have been studied.