

УДК 541.64:542.943.5

МОДИФИКАЦИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОЗОНОСТОЙКОСТИ ИХ СОВУЛКАНИЗАТОВ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

© 2011 г. Н. М. Ливанова*, В. А. Шершнева**, М. В. Дудник**,
Ю. О. Андреасян*, А. А. Попов*

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

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

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Принята в печать 25.07.2010 г.

Модификация этиленпропилендиеновых эластомеров путем присоединения фрагментов ускорителя или атомов хлора для улучшения их совместимости с бутадиен-нитрильными каучуками и снижения скорости озонной деструкции полидиеновой матрицы эффективна только в случае низкой стереорегулярности пропиленовых звеньев в этиленпропилендиеновых сополимерах, если сшивающая система введена в бутадиен-нитрильный каучук. При высокой изотактичности пропиленовых фрагментов цепей этиленпропилендиеновых эластомеров их модификация приводит к снижению озоностойкости шитой смеси при любом способе введения вулканизирующей системы.

В работах [1–4] установлено, что состав этиленпропилендиеновых эластомеров (СКЭПТ) и стереорегулярность пропиленовых звеньев влияют на особенности формирования межфазного слоя в шитых смесях с бутадиен-нитрильными каучуками (БНК). При пероксидном сшивании СКЭПТ возможна оценка плотности межфазного слоя и количества сшивок в нем по отклонению равновесной степени набухания совулканизатов от аддитивных значений в неполярном селективном растворителе *n*-гептане (метод Заппа) [5, 6]. Отклонение в сторону увеличения обусловлено слабым межфазным взаимодействием термодинамически несовместимых полимеров, один из которых содержит полярные звенья. В таких системах возможна лишь локальная взаиморастворимость сегментов неполярных участков цепей с меньшей степенью сшивания компонентов, чем таковая у фаз [7–10]. При серной вулканизации СКЭПТ установленные закономерности сохраняются.

В работе [11] исследовано влияние модификации СКЭПТ отечественного производства програвом с ускорителем и серой на свойства совулканизатов с БНКС-28. Были использованы сополимеры различного состава и стереорегулярности пропиленовых последовательностей. При этом показано, что структурные характеристики СКЭПТ обуславливают эффективность модификации при совмещении с БНК с целью улучше-

ния таких свойств шитых смесей, как озоностойкость и физико-механические показатели.

В данной работе изучены свойства совулканизатов БНК с различным содержанием полярных акрилонитрильных звеньев (АН-звеньев) со СКЭПТ, к макромолекулам которых присоединены фрагменты ускорителя или атомы хлора. Интересна оценка влияния на совмещение полярных сополимеров с неполярными эластомерами, к которым присоединены полярные группы или атомы, способные к химическому взаимодействию с диеновыми или АН-звеньями. Исследованы свойства смесей в зависимости от способа введения вулканизирующей системы в БНК или смесь эластомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гетерофазные шитые смеси БНК и СКЭПТ состава 70 : 30 (по массе), представляющие собой систему взаимопроникающих шитых сеток. Использовали промышленный БНК марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 с содержанием АН-звеньев 18, 28 и 40 мас. % и вязкостью по Муни (при 100°C) 40–50, 45–65 и 45–70 усл. ед. соответственно. Они содержат не более 5 мас. % стеарата кальция и 0.35 мас. % ионола. Потеря массы при сушке составляла 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

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

Таблица 1. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в БНК

Марка БНК	Содержание звеньев, %		
	<i>транс</i> -1,4	1,2	<i>цис</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

всех марок БНК не менее 95%. Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, 1,2- и *цис*-1,4-звеньев бутадиена (полосы 967, 911 и 730 см⁻¹) [12] с использованием коэффициентов экстинкции [13] (табл. 1).

СКЭПТ отечественного производства различаются по составу и стереорегулярности пропиленовых звеньев. 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%.

Вязкость по Муни, содержание этиленовых, пропиленовых звеньев и этилиденнорборнена (по данным производителя), степень изотактичности пропиленовых участков цепей СКЭПТ α , определенная ИК-спектроскопически [14, 15], представлены в табл. 2.

Состав серных вулканизирующих систем для БНК и СКЭПТ включал стеариновую кислоту, оксид цинка, меркаптобензтиазол, тетраметилтиурамдисульфид и серу [11]. Каждый из каучуков смешивали со своей вулканизирующей системой на вальцах при 40–60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию осуществляли при 155°C в течение 20 мин при давлении 19.6 МПа. В процессе смешения каучуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизирующих агентов [16]. При пероксидной вулканизации СКЭПТ использовали пероксимон F-40 на носителе в количестве 5.5 мас. ч. [3].

Таблица 2. Характеристики СКЭПТ

Марка СКЭПТ	η по Муни, усл. ед.	Этилен : пропилен	α , %	Содержание этилиденнорборнена, %
СКЭПТ-40	36–45	70 : 30	29.0	4.0
Эластокам 6305	67	74 : 26	9.5	5.4
СКЭПТ-60(I)	60	60 : 40	13.0	4.0
СКЭПТ-60(II)	62	60 : 40	13.0	6.7
Эластокам 7505	83	60 : 40	9.5	5.1

С целью улучшения совмещения и сшивания компонентов производили модификацию СКЭПТ двумя способами: прогревом с ускорителем и серой 30 мин при 160°C (в отсутствие сшивания СКЭПТ) и хлорированием СКЭПТ по технологии твердофазной (механохимической) галлоидной модификации [17, 18]. Содержание связанного хлора для различных СКЭПТ варьировали от 0.53 до 3.2 ± 0.5 мас. %.

Вулканизирующую систему вводили при смешении со СКЭПТ, модифицированным ускорителем с серой, двумя способами: смешивали с БНК, имеющим тот же состав вулканизирующей группы, что и в случае использования немодифицированного СКЭПТ, и в смесь эластомеров (общая вулканизирующая группа). При использовании хлорированных СКЭПТ вулканизирующую систему вводили первым способом.

Озоностойкость смесей исследовали с помощью метода релаксации напряжений при концентрации озона 8.5 × 10⁻⁵ моль/л, 30°C и деформации растяжения 30% на релаксметре ИХФ-2 [3, 4]. Скорость релаксации v_p в озоносодержащей среде на стационарном участке, следующем за участком быстрой физической релаксации, отражает кинетику накопления разрывов цепей в диеновой матрице. Эффективность торможения деструкции при введении СКЭПТ $v_p^{отн}$ соответствует кратности снижения ее скорости в присутствии озоностойкого компонента по сравнению с вулканизатором БНК.

Выход на участок низкой скорости релаксации с квазиравновесным напряжением σ^* отражает прочность сетки СКЭПТ, поскольку представляет собой суперпозицию напряжений в ней и в матрице, связанных через межфазные слои [3, 4]. Отсутствие непрерывной структуры СКЭПТ или ее разрушение при растяжении сопровождается спадом напряжения до нуля вследствие прорастания и слияния озонных микротрещин.

Физико-механические испытания совулканизаторов проводили по ГОСТ 261-79 на универсальной разрывной машине “Instron” при скорости деформирования 500 мм/мин. Точность измерения прочности на разрыв ±10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [1, 2] установлено, что наиболее развитый межфазный слой образуется в смесях БНК со СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев в соседстве со стереорегулярными пропиленовыми фрагментами цепей, совмещающимися с одиночными АН-звеньями. Эти СКЭПТ обладают наибольшей эффективностью в торможении озонной деструкции полидиена [3, 4].

При низкой степени изотактичности пропиленовых звеньев α совмещение возможно лишь с бутadiеновыми звеньями БНК. При этом плотность межфазного слоя и количество межфазных сшивок зависит от соотношения изомеров бутadiеновых звеньев, находящихся преимущественно в *транс*-1,4-конфигурации (табл. 1). Чем больше суммарное содержание *цис*-1,4- и 1,2-изомеров, тем выше объем межфазного слоя и степень сшивания фаз [1, 2]. В работе [19] установлено, что изомеры бутadiеновых звеньев, присутствующие в малом количестве и нарушающие геометрическое подобие цепей, уменьшают размер упорядоченных структур, препятствующих межфазному взаимодействию. С ростом содержания полярных АН-звеньев в БНК и уменьшением объема межфазного слоя защитное действие насыщенного компонента снижается.

Этиленовые звенья совмещаются со всеми изомерами бутadiена. Эффективность торможения деструкции цепей бутadiен-нитрильного каучука СКЭПТ с высоким содержанием пропиленовых звеньев с низкой степенью изотактичности минимальна.

В случае серной вулканизации СКЭПТ метод определения степени сшивания фаз в межфазном слое по отклонению равновесной степени набухания Q_p в *n*-гептане от аддитивного значения не применим из-за высокого содержания экстрагируемых веществ в сшитой смеси [5, 6]. Вследствие этого в настоящей работе структура сшитых смесей, интенсивность межфазного взаимодействия и степень сшивания фаз при использовании немодифицированных и модифицированных СКЭПТ оценивали методом равновесного набухания в *n*-гептане [1–6] и толуоле. Определено соотношение количества сшивок и физических узлов по набуханию в этих растворителях $1/Q_r$: $1/Q_r = Q_r/Q_r$. При этом исходили из следующих соображений.

Равновесное набухание БНК в обоих растворителях падает практически пропорционально росту содержания звеньев акрилонитрила (рис. 1). Сшивание смесей осуществляют при использовании одной и той же вулканизирующей системы. Уменьшение равновесного набухания является следствием не только роста количества сшивок в БНК в результате увеличения концентрации сшивающих агентов в бутadiеновой части

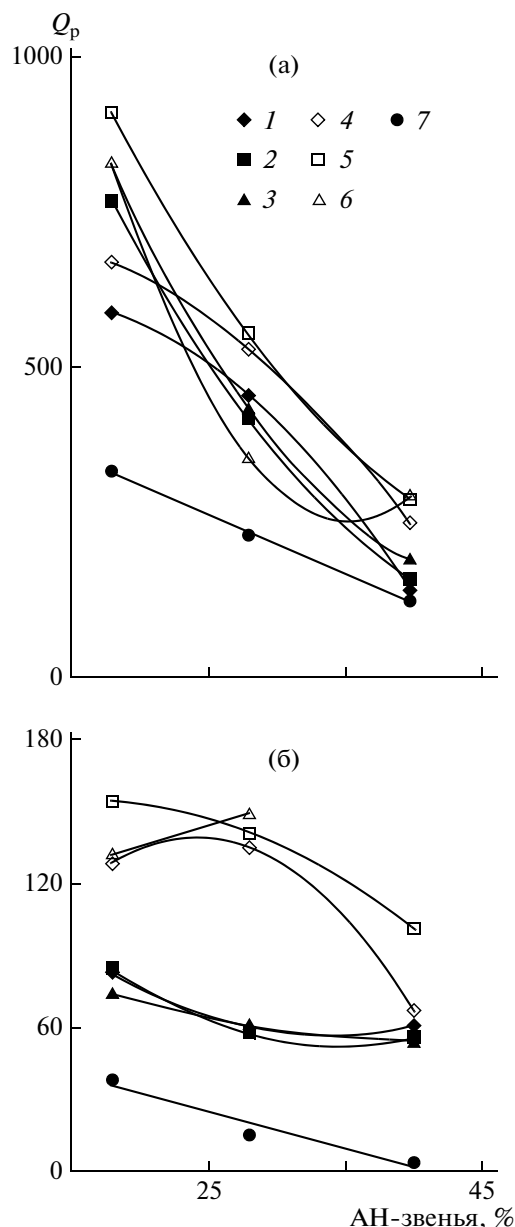


Рис. 1. Зависимость равновесного набухания в толуоле (а) и *n*-гептане (б) совулканизатов БНК с Эластокамом 6305 (1, 4), СКЭПТ-60(1) (2, 5), СКЭПТ-40 (3, 6) немодифицированными (1–3) и модифицированными ускорителем с серой (4–6), и вулканизатов БНК (7) от содержания АН-звеньев.

сополимера, но и изменения сродства растворителя к полимеру [20].

Аналогичные зависимости для совулканизатов нелинейны и величина набухания выше, что объясняется низкой совместимостью компонентов, разрыхлением фаз и формированием переходного слоя с меньшими, чем в фазах, плотностью и степенью сшивания компонентов. Равновесное набухание БНК в *n*-гептане невелико по сравнению с набуханием в толуоле (рис. 1а и 1б,

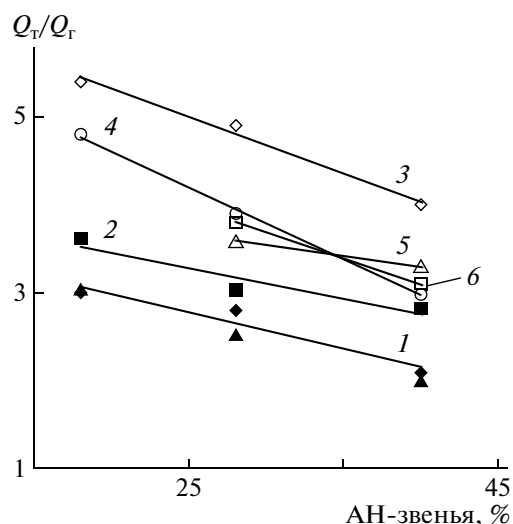


Рис. 2. Зависимость от содержания АН-звеньев в БНК величины Q_T/Q_G совулканизатов БНК с отечественными СКЭПТ и СКЭПТ 712 (DSM) (1), R 512 (2) пероксидного сшивания; Эластокамом 6305 с 0.53 (3) и 1.0 мас. % Cl (4), СКЭПТ-40 с 2.0 (5) и 3.2 мас. % Cl (6) серного сшивания.

кривые 7) и меньше Q_p в *n*-гептане вулканизатов СКЭПТ. Из этого следует, что степень набухания совулканизатов в *n*-гептане отражает в основном степень сшивания фазы СКЭПТ и межфазного слоя. В то же время набухание эластомеров в толуоле показывает общую степень сшивания. Исходя из этого, отношение Q_T/Q_G характеризует долю количества сшивок в фазе СКЭПТ и между фазами от общего количества сшивок.

При пероксидном сшивании отечественных СКЭПТ [1, 3, 4] наблюдается линейная зависимость величины этого отношения с ростом содержания АН в БНК (рис. 2). Наклон кривых влияет различие в интенсивности спада сродства этих растворителей к БНК, поэтому его величина не рассматривается. Таким образом, при пероксидном сшивании СКЭПТ (рис. 2) несколько снижается доля степени межфазного сшивания в общем количестве сшивок с уменьшением объема областей сегментальной растворимости при росте содержания полярных звеньев в БНК. Степень сшивания фазы СКЭПТ в случае использования пероксимона F-40 на носителе [1, 3, 4], не способного к диффузионному перемещению, по видимому, определяется его концентрацией.

Аналогичная зависимость наблюдается для СКЭПТ 712 марки DSM [3] с содержанием пропиленовых звеньев 48 мас. % и степенью изотактичности 11%. Значения Q_T/Q_G для СКЭПТ R 512 пероксидной вулканизации с содержанием пропиленовых звеньев 32 мас. % и $\alpha = 20\%$ выше, чем для СКЭПТ с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев (рис. 2). Таким образом, для

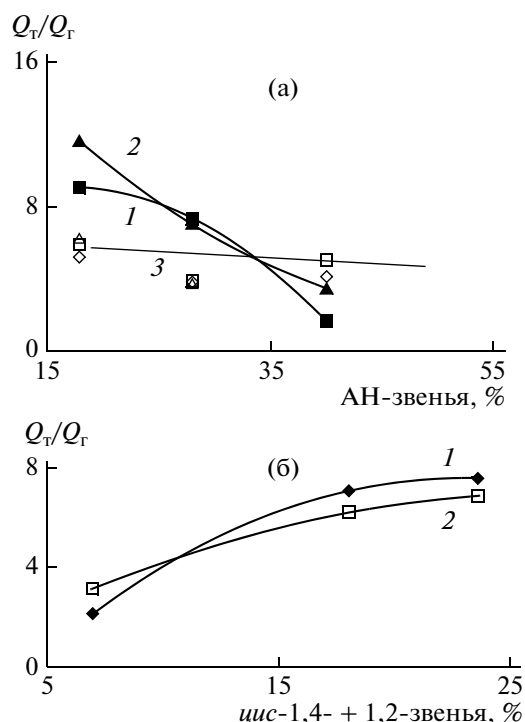


Рис. 3. Зависимость отношения Q_T/Q_G совулканизатов БНК с немодифицированными СКЭПТ-60(1) (1) и СКЭПТ-40 (2) со СКЭПТ, модифицированными ускорителем (3), от содержания АН-звеньев (а), а также совулканизатов БНК с немодифицированным Эластокамом 6305 (1) и хлорированным СКЭПТ-60(1) (2) от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (б).

СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев и α характерен бóльший объем межфазного слоя в смесях со всеми БНК.

При серной вулканизации немодифицированных СКЭПТ-60(1) и СКЭПТ-40 наблюдается снижение доли сшивок в межфазном слое от общего количества сшивок (Q_T/Q_G) с увеличением содержания полярных звеньев в БНК (рис. 3а). Для СКЭПТ-40 с высокой степенью изотактичности пропиленовых микроблоков (возможно совмещение с одиночными АН-звеньями [1, 2, 4]) обсуждаемая зависимость практически линейна. Для СКЭПТ-60(1) с низкой степенью изотактичности, сегменты которого совмещаются только с бутадиеновыми звеньями БНК, зависимость нелинейная. Доля сшивок в межфазных слоях в смесях с БНКС-18 и БНКС-40 ниже, чем для СКЭПТ-40. С БНКС-28, содержащим наибольшее количество *цис*-1,4- и 1,2-звеньев, способствующих совмещению [1, 2, 4, 19], объем областей сегментальной растворимости для СКЭПТ-60(1) повышенный.

Для Эластокама 6305 с высоким содержанием диена, который совмещается только с участками цепей, содержащими *цис*-1,4- и 1,2-звенья бутадиена [11], наблюдается рост доли сшивок в меж-

Таблица 3. Характеристики вулканизатов СКЭПТ и их совулканизатов с БНК

СКЭПТ	Способ сшивания	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа	m , %	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа	m , %	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа	m , %
		БНКС-28			БНКС-18			БНКС-40		
Бутадиен-нитрильные каучуки										
		–	0	5.3	–	0	4.2	–	0	1.9
Эластокам 6305										
Немодифицированный	F-40	2.2	0.11	4.1	11.6	0.34	–	2.0	0	2.3
Немодифицированный	Серное	4.5	0.16	21.0	20.5	0.35	22.3	2.1	0.19	18.7
Модифицированный	Серное	11.2	0.18	4.7	18.3	0.27	3.1	1.8	0.23	11.0
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	6.9	0.20	2.1	–	–	–	1.1	0	1.0
СКЭПТ-60(I)										
Немодифицированный	F-40	2.8	0.16	4.1	12.1	0.30	–	3.2	0.08	4.1
Немодифицированный	Серное	3.7	0	27.0	49.1	0.28	30.9	2.0	0.15	1.0
Модифицированный	Серное	8.5	0.15	5.0	19.6	0.24	4.1	3.0	0	0
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	1.9	0	1.8	–	–	–	2.7	0	3.0
СКЭПТ-40										
Немодифицированный	F-40	1.8	0.10	6.9	48.0	0.27	–	2.9	0.15	–
Немодифицированный	Серное	6.4	0.16	27.0	41.6	0.31	27.7	6.2	0.36	23.0
Модифицированный (при 160°C)	Серное	5.7	0.13	8.2	4.5	0	4.9	–	–	–
Модифицированный (при 170°C)	Серное	2.6	0	1.0	–	–	–	–	–	–
Модифицированный (при 160°C)	Серное (общая вулканизующая группа)	1.8	0.07	4.3	–	–	–	–	–	–
СКЭПТ-60(II)										
Немодифицированный	F-40	1.8	0.13	3.9	–	–	–	–	–	–
Немодифицированный	Серное	5.7	0.18	26.3	–	–	–	–	–	–
Модифицированный	Серное	4.8	0.12	3.6	–	–	–	–	–	–
Модифицированный	Серное (общая вулканизующая группа)	5.1	0.18	5.8	–	–	–	–	–	–

фазном слое с увеличением содержания этих изомеров (рис. 3б).

В табл. 3 приведены данные по эффективности защиты БНК от воздействия озона с помощью различных СКЭПТ: кратность снижения скорости озонной деструкции $v_p^{отн}$ и прочность сетки СКЭПТ σ^* . Там же указано количество m золь-фракции в *n*-гептане или толуоле. Приведены данные для смесей со СКЭПТ при пероксидном и серном сшивании последних, модификации их ускорителем с серой при введении вулканизующей системы в БНК или смесь эластомеров (общая вулканизующая группа).

Следует отметить, что озонозащитное действие немодифицированных СКЭПТ при их серном сшивании выше по сравнению с пероксидным. Это согласуется с более высокими значени-

ями Q_T/Q_T для указанных смесей (рис. 2 и 3). Исключение составляют СКЭПТ-60(I) с низким содержанием диена и Эластокам 7505 с высокой вязкостью по Муни в смесях с БНКС-28 ($\sigma^* = 0$).

Немодифицированный СКЭПТ-40 с очень высокой степенью изотактичности пропиленовых микроблоков (29%) наиболее эффективно тормозит озонную деструкцию БНК (табл. 3). Сегменты цепей таких СКЭПТ [1–4] совмещаются не только с бутадиеновыми, но и одиночными полярными звеньями БНК, благодаря чему увеличивается объем межфазного слоя с локальным снижением плотности сшивок [1–4]. Вследствие этого в смеси с БНКС-28 (максимальный объем областей сегментальной растворимости) [1–4, 19] прочность сетки σ^* СКЭПТ-40 так же, как и дру-

гих СКЭПТ, ниже, чем в совулканизатах с БНК с иным содержанием АН-звеньев.

В отличие от СКЭПТ-40 сополимеры с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев (Эластокам 6305 и СКЭПТ-60(I)), совмещающиеся только с бутадиеновыми звеньями, менее эффективно защищают диеновый эластомер от озонной деструкции (табл. 3). При высоком содержании диена СКЭПТ-60(II) довольно хорошо защищает БНКС-28 в отличие от Эластокама 7505 с более низким содержанием этилиденноборнена и высокой вязкостью по Муни. Для последнего при пероксидном сшивании $v_p^{отн} = 1,9$, $\sigma^* = 0,10$, а при серном — $v_p^{отн} = 2,3$, тогда как $\sigma^* = 0$.

При высокой первоначальной эффективности СКЭПТ-40 его модификация ускорителем с серой, в лучшем случае, не приводит к увеличению озоностойкости смеси. Увеличение температуры прогревания с ускорителем и серой с 160 до 170°C в смесях с БНКС-28 сопровождается снижением озоностойкости. В работе [11] этот эффект объяснен с привлечением метода ЭПР-спектроскопии. Показано, что в СКЭПТ-40 с очень высокой степенью изотактичности пропиленовых звеньев присутствуют упорядоченные области, образованные пропиленовыми последовательностями, а также смешанного состава, состоящие из этиленовых и пропиленовых участков цепей. Температурная обработка СКЭПТ-40 в процессе модификации с распадом пропиленовых надмолекулярных структур (максимальная температура распада 170°C [21]) с их формированием при охлаждении приводит к концентрации химических реагентов в относительно небольших по объему неупорядоченных областях. Как показано в работе [11], с ростом температуры модификации молекулярная динамика фазы СКЭПТ-40 в совулканизатах затормаживается. Это свидетельствует о внутрифазном сшивании СКЭПТ, которое подтверждается значительным снижением количества золь-фракции в совулканизатах с ростом температуры прогревания с ускорителем и серой (табл. 3). В результате затрудняется совмещение компонентов и снижается озонозащитное действие СКЭПТ.

В отличие от СКЭПТ-40 модификация ускорителем с серой Эластокама 6305 и СКЭПТ-60(I) в смесях с БНКС-28 с высоким содержанием *цис*-1,4- и 1,2-изомеров [4, 11] приводит к повышению озоностойкости смесей как по величине $v_p^{отн}$, так и σ^* (табл. 3).

В смесях с БНКС-18 и БНКС-40 с более высокой упорядоченностью *транс*-1,4-звеньев (меньшим содержанием *цис*-1,4- и 1,2-изомеров), вследствие ухудшения совмещения [19], их эффективность не повышается. В наименее совместимых шитых смесях с БНКС-40 с минималь-

ным объемом зон сегментальной растворимости модификация Эластокама 6305 дает незначительный эффект, а СКЭПТ-60(I) с низким содержанием диена приводит к ухудшению совмещения и сшивания фаз с падением величины σ^* до нуля (деформация 30%).

По данным ЭПР молекулярная подвижность в вулканизатах Эластокама 6305 и его совулканизатах с БНК до и после модификации ускорителем с серой одинаковая и выше, чем в СКЭПТ-40 [11]. В этих СКЭПТ отсутствуют упорядоченные структуры пропиленовых звеньев, распадающиеся при высоких температурах. Полный распад флукуационных структур, образованных звеньями этилена, происходит при 140°C, что ниже температуры вулканизации. Температурная обработка эластомера (160°C) не приводит к ухудшению его совмещения с БНК.

Модификация СКЭПТ-60(II) с высоким содержанием диена для повышения озоностойкости совулканизатов не эффективна (табл. 3). Модификация Эластокама 7505 с высокой вязкостью по Муни также не приводит к повышению озоностойкости смеси на основе БНКС-28 ($v_p^{отн} = 2,6$, $\sigma^* = 0$).

При использовании модифицированных СКЭПТ количество золь-фракции в совулканизатах значительно снижается вследствие увеличения степени сшивания фазы СКЭПТ.

Для СКЭПТ, модифицированных ускорителем с серой, отношение Q_T/Q_G практически одинаково (рис. 3а). Различия в интенсивности взаимодействия СКЭПТ с фазой БНК разной полярности нивелируются, поскольку они определяются количеством связанных радикалов ускорителя. Последние взаимодействуют с серой с участием активатора вулканизации ZnO и α -метиленовыми группами диенового звена, а также третичными атомами углерода АН-звена. Это приводит к увеличению числа сшивок на всей межфазной границе (а не только в областях сегментальной растворимости) и общего количества сшивок. Таким образом, отношение Q_T/Q_G для смесей с модифицированными СКЭПТ не отражает степень сшивания компонентов в межфазном слое.

Из полученных данных следует, что при модификации СКЭПТ ускорителем с серой повышение озоностойкости было достигнуто только для совулканизатов на основе БНКС-28 при использовании эластомеров с преимущественно атактической конфигурацией пропиленовых звеньев и содержанием диена 4 и 5,4%.

В табл. 4 приведены данные для смесей с немодифицированными и хлорированными СКЭПТ по доле сшивок в фазе СКЭПТ и межфазном слое от общего количества сшивок (Q_T/Q_G), кратности снижения озонной деструкции БНК в смесях по

Таблица 4. Величины Q_T/Q_r , $v_p^{отн}$ и σ^* для смесей с немодифицированными и хлорированными СКЭПТ

Характеристика СКЭПТ	Q_T/Q_r	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа	Q_T/Q_r	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа	Q_T/Q_r	$v_p^{отн}$	σ^* , МПа
	БНКС-18			БНКС-28			БНКС-40		
Эластокам 6305									
Немодифицированный	7.1	20.5	0.35	7.6	4.5	0.16	2.1	2.1	0.19
Хлорированный									
0.53 мас. %	5.4	25.5	0.21	4.9	13.8	0.27	4.0	4.9	0.33
1.0 мас. %	4.7	24.3	0.25	3.9	12.9	0.35	3.0	1.2	0.16
СКЭПТ-60(1)									
Немодифицированный	9.1	49.1	0.28	7.4	3.7	0	1.6	2.0	0.15
Хлорированный									
1.27 мас. %	6.2	13.6	0.19	6.9	12.1	0.21	3.1	3.9	0.26
СКЭПТ-40									
Немодифицированный	—	—	—	7.1	6.4	0.16	3.5	6.2	0.36
Хлорированный									
2.0 мас. %	—	—	—	3.3	2.3	0	3.7	4.7	0.21
3.2 мас. %	—	—	—	3.8	5.6	0.13	3.1	1.8	0.17

сравнению с их вулканизатами $v_p^{отн}$ и прочностью сетки СКЭПТ σ^* .

В работах [22–24] показано, что при галогенировании СКЭПТ до 2% галогена входит в непредельный сомономер в α -положении к двойной связи. Это приводит к активации двойной связи, в результате чего повышается скорость сшивания смесей и улучшаются физико-механические свойства, а также приданию бифункциональности. При более высоком содержании хлор входит также и в основную цепь. Присоединение хлора к цепи не имеет статистического характера и приводит к образованию ди- и трихлоридов, обладающих высокой активностью. В процессе хлорирования одновременно происходит дегидрохлорирование с образованием двойной связи в цепи. Это способствует улучшению совулканизации с диеновыми эластомерами. В процессе твердофазной галоидной модификации в результате механодеструкции образуются также концевые макро-радикалы, взаимодействующие с радикалами модификатора.

Из табл. 4 следует, что для смесей на основе БНКС-18 и БНКС-28 характерно снижение доли сшивков в фазе СКЭПТ и в межфазном слое от общего количества сшивков при использовании хлорированных СКЭПТ по сравнению со смесями с немодифицированными эластомерами. Исключения составляют смеси с высоко полярным БНКС-40, для которых Q_T/Q_r с хлорированными СКЭПТ либо больше (Эластокам 6305), либо близки к Q_T/Q_r исходных СКЭПТ. Это является,

несомненно, доказательством того, что атомы хлора СКЭПТ интенсивно взаимодействуют с нитрильными группами БНК. Происходит образование привитых сополимеров при взаимодействии с нитрильными группами по механизму, описанному в работе [25].

Видно, что хлорирование Эластокама 6305 с низкой степенью изотактичности вызывает повышение озоностойкости смесей на основе всех БНК, а СКЭПТ-60(1) – на основе БНКС-28 и БНКС-40.

Для смесей с Эластокамом 6305 с различным содержанием связанного хлора наблюдается линейное снижение величины Q_T/Q_r с ростом количества АН-звеньев в БНК (рис. 2). Увеличение содержания связанного хлора в Эластокаме 6305 до 1 мас. % приводит к уменьшению объема областей взаиморастворимости участков цепей эластомеров (рис. 2), что не способствует росту защитного действия СКЭПТ (табл. 4). Наблюдается значительное увеличение скорости озонной деструкции БНКС-40 со снижением прочности сетки СКЭПТ по сравнению с данными для Эластокама 6305 с 0.53 мас. % Cl.

Вследствие высокой реакционной способности атомов хлора по отношению к нитрильным группам БНК при повышенном их содержании сшивание фаз наиболее интенсивно должно происходить в пограничных зонах, где имеется скопление АН-звеньев, а не только в областях сегментальной растворимости. Это, по-видимому, объясняет наличие оптимальной концентрации связанного хлора в Эластокаме 6305, что особен-

Таблица 5. Величина отношения Q_T/Q_r и содержание золь-фракции в совулканизатах БНК с модифицированными СКЭПТ при введении вулканизирующей системы в БНК (числитель) и в смесь эластомеров (знаменатель)

Марка СКЭПТ	Q_T/Q_r	$m, \%$	Q_T/Q_r	$m, \%$
	БНКС-28		БНКС-40	
Эластокам 6305	3.9/3.3	4.7/2.1	4.1/3.8	18.7/1.0
СКЭПТ-60(I)	3.9/3.6	5.0/1.8	5.1/2.5	1.0/3.0
СКЭПТ-60(II)	3.5/3.2	3.6/5.8	—	—
СКЭПТ-40	3.7/3.0	8.2/4.3	—	—

но ярко проявляется в смесях с БНКС-40 с наименее развитым переходным слоем (табл. 4).

Для повышения озоностойкости смесей имеет значение расположение мест сшивания между эластомерами. Для смесей с немодифицированными СКЭПТ при введении вулканизирующих систем отдельно в каждую фазу сшивки локализованы в переходном слое, а с хлорированными СКЭПТ сшивание происходит по всей границе раздела фаз, в том числе на участках с АН-звеньями, где толщина слоя сегментальной растворимости минимальна. Таким образом, сшивание фаз может быть по всей межфазной границе. Поскольку развитие озонных трещин осуществляется по участкам БНК, содержащим бутадиеновые звенья, передача напряжения в вершине растущей трещины на озоностойкий компонент по сшивкам в области сегментальной растворимости эластомеров наиболее эффективно тормозит озонное трещинообразование. Образование химических связей между цепями БНК и СКЭПТ вне этих зон на озоностойкость влияет, возможно, меньше. Этим объясняется более высокая эффективность модифицированных СКЭПТ в смесях с БНКС-28 с наиболее развитым межфазным слоем, а также наличие оптимального содержания хлора.

Для хлорированного СКЭПТ-60(I) с невысоким содержанием диена увеличивается отношение Q_T/Q_r с ростом содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена (рис. 3б). Характер зависимости свидетельствует о том, что происходит интенсивное сшивание в межфазном слое. Этим объясняется низкая скорость деструкции в озоне смеси с БНКС-28 по сравнению с результатами, полученными при модификации ускорителем с серой (табл. 3 и 4). Для этой смеси наблюдается практическое равенство величин Q_T/Q_r при смешении с немодифицированным и хлорированным каучуком.

У хлорированного СКЭПТ-40 (2 и 3.2 мас. % связанного хлора) объем межфазного слоя значительно ниже, чем у немодифицированного поли-

мера (рис. 2 и 3), и защита от воздействия озона слабее. В смеси с БНКС-28 при развитом межфазном слое 2 мас. % хлора недостаточно для сшивания компонентов и придания необходимой прочности сетке СКЭПТ ($\sigma^* = 0$ при $\varepsilon = 30\%$).

$v_p^{отн}$ и σ^* увеличиваются с ростом количества связанного хлора.

Хлорированный СКЭПТ-40 в совулканизатах с БНКС-40 (наименее развитый межфазный слой) вызывает снижение озоностойкости по сравнению с немодифицированным, несмотря на близкие значения Q_T/Q_r , и тем сильнее, чем выше содержание хлора (табл. 4). При большом содержании хлора увеличивается количество сшивок по межфазной границе вне зон взаимопроникновения сегментов цепей эластомеров. Это подтверждает практическое равенство отношения Q_T/Q_r при разном содержании хлора (рис. 2).

Таким образом, следует вывод об отрицательном влиянии введения полярных групп в СКЭПТ с высокой степенью изотактичности пропиленовых звеньев, которые, как установлено ранее, изначально совмещаются не только с бутадиеновыми, но и АН-звеньями [1–4] и обеспечивают лучшую защиту полидиеновой матрицы от озона.

Выше рассмотрены данные, полученные при введении вулканизирующей системы в БНК. Введение тех же сшивающих агентов в смесь эластомеров, содержащую модифицированный ускорителем с серой СКЭПТ, приводит к падению озоностойкости (табл. 3). Исключение составляет СКЭПТ-60(II) в смеси с БНКС-28. С общей вулканизирующей группой количество сшивок в межфазном слое ниже, чем при введении вулканизирующей системы в БНК, что отражается на озоностойкости совулканизатов (табл. 5). При этом снижается количество золь-фракции из-за роста поперечных сшивок в фазе СКЭПТ. Их увеличение при 30% деформации должно сопровождаться перераспределением напряжения на эти химические связи и снижением уровня напряжения на непределельных связях бутадиеновых участков цепей. Это приближает его к критическим величинам, при которых наблюдается максимальная скорость деструкции диеновой матрицы.

При модификации СКЭПТ меняются физико-механические свойства совулканизатов. На рис. 4 представлены зависимости условной прочности при растяжении σ_p для смесей с немодифицированными (а), модифицированными ускорителем с серой (б) и хлорированными СКЭПТ (в), то же для относительного удлинения при разрыве ε_p показано на рис. 5. Для немодифицированных СКЭПТ наблюдается незначительное увеличение σ_p с ростом суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена в БНК, что связано со структурой межфазного слоя, увеличением его объема, плотности и количества сшивок [1, 2, 11].

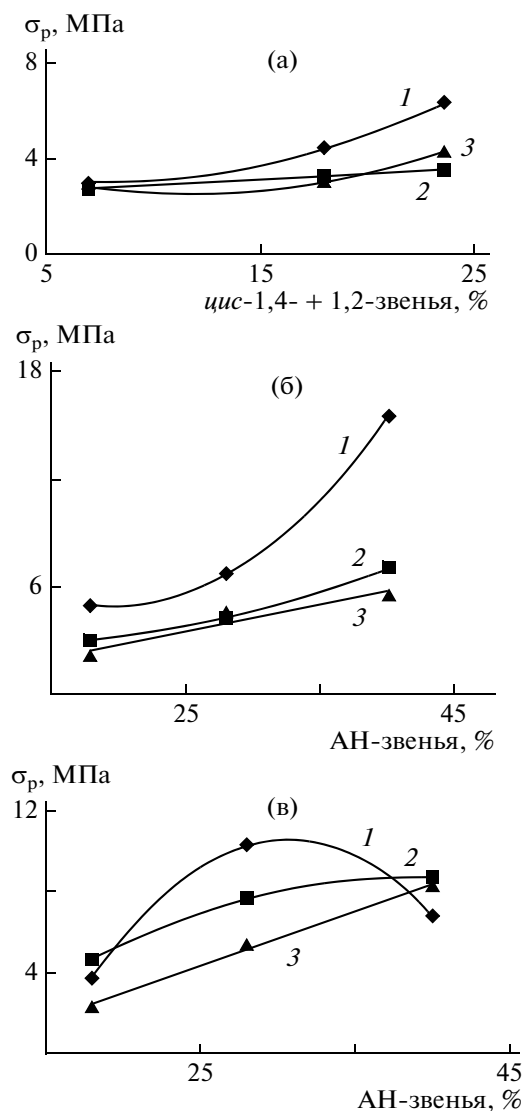


Рис. 4. Зависимость σ_p совулканизатов БНК от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (а) и АН-звеньев (б, в). а – немодифицированные Эластокам 6305 (1), СКЭПТ-60(1) (2) и СКЭПТ-40 (3); б – модифицированный ускоритель с серой; в – хлорированные Эластокам 6305 с 0.53 (1) и 1.0 мас. % Cl (2), СКЭПТ-60(1) с 1.27 мас. % Cl (3).

Это согласуется с представлением о том, что межфазный слой в смесях полимеров является наиболее ослабленным элементом структуры [7, 8].

С модифицированными СКЭПТ σ_p растет с повышением содержания АН-звеньев в БНК. Это подтверждает вывод об увеличении степени сшивания компонентов по границе фаз при присоединении к СКЭПТ радикалов ускорителя или атомов хлора, взаимодействующих с АН-звеньями. Максимальный рост условной прочности при растяжении наблюдается при смешении с модифицированным СКЭПТ с низкой степенью изо-

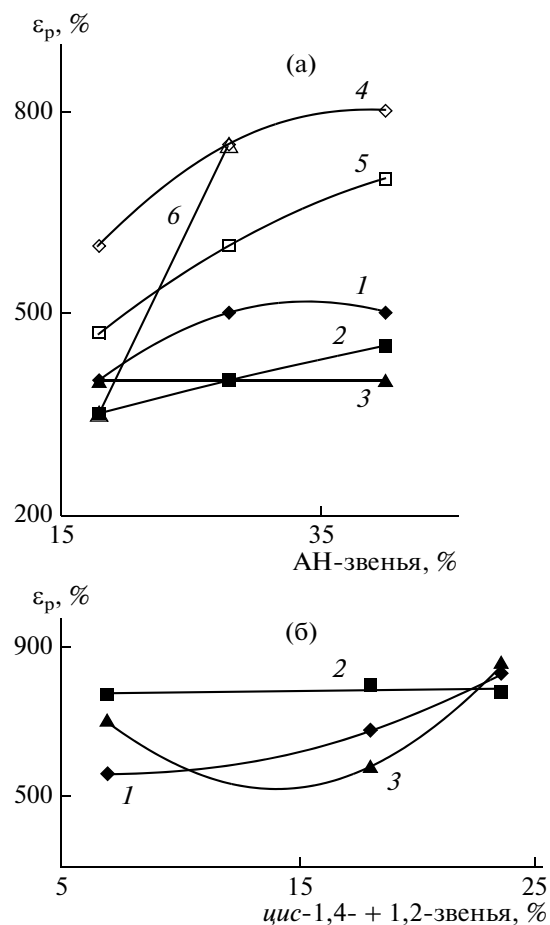


Рис. 5. Зависимость ϵ_p совулканизатов БНК с Эластокамом 6305 (1, 4), СКЭПТ-60(1) (2, 5) и СКЭПТ-40 (3, б) немодифицированными (1–3) и модифицированными ускорителем с серой (4–6) от содержания АН-звеньев (а), а также хлорированными СКЭПТ от содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев (номера кривых как на рис. 4) (б).

тактичности пропиленовых звеньев и повышенным содержанием диена (Эластокамом 6305).

Относительное удлинение при разрыве для смесей с немодифицированными СКЭПТ от содержания АН-звеньев практически не зависит. Со СКЭПТ, модифицированными ускорителем с серой, прослеживается увеличение ϵ_p с ростом содержания АН.

С хлорированными СКЭПТ ϵ_p также несколько выше, чем с немодифицированными. Для Эластокама 6305 с содержанием связанного Cl 0.53 мас. % ϵ_p увеличивается с ростом $\Sigma_{\text{цис-1,4- + 1,2-}}$ изомеров бутадиена, т.е. с увеличением объема переходного слоя. При количестве связанного Cl до 1 мас. % ϵ_p достигает максимальной величины. Для СКЭПТ-60(1) наблюдается минимум для БНКС-18 в связи, по-видимому, с лучшим совмещением с БНК с низким содержанием АН-звеньев.

Итак, влияние структуры СКЭПТ (табл. 1) на особенности формирования межфазного слоя в сшитых смесях с БНК, установленные при пероксидном сшивании, сохраняется при серной вулканизации и при модификации СКЭПТ. Лучшие результаты получены при модификации СКЭПТ с низкой стереорегулярностью пропиленовых звеньев при введении вулканизирующей системы в БНК. С общей вулканизирующей группой происходит ухудшение свойств. При высокой степени изотактичности пропиленовых последовательностей (СКЭПТ-40), высоком содержании диена (СКЭПТ-60(II)) и высокой вязкости по Муни (Эластокам 7505) повышения озоностойкости модификацией сополимера достичь не удается. Во многих случаях модификация дает улучшение высокоэластических свойств и повышение условной прочности при растяжении.

Таким образом, не только состав СКЭПТ, но и в значительной степени стереорегулярность пропиленовых звеньев влияют на эффективность модификации СКЭПТ при его серной вулканизации в смесях с БНК.

Модификация СКЭПТ с целью повышения озоностойкости сшитых смесей с БНК ведет к улучшению свойств совулканизатов только при использовании определенных марок СКЭПТ и способов введения вулканизирующей системы.

Авторы выражают благодарность И.А. Михайлову за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
2. Livanova N.M. Interfacial Interaction in Blends of Elastomers with Different Polarities. Chemical Physics and Physical Chemistry: Step into the Future. Ed. by G.E. Zaikov, G. Kirshenbaum. New York, 2007. Ch. 4. P. 25.
3. Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 79.
4. Ливанова Н.М., Лякин Ю.И., Попов А.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 465.
5. Zapp L. Multicomponent Polymer Systems / Ed. by R.F. Gold. Washington: Am. Chem. Soc, 1971.
6. Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
7. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
8. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2.
9. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
10. Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 1. С. 40.
11. Ливанова Н.М., Шершнев В.А., Дудник М.В., Карпова С.Г., Попов А.А. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 13.
12. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
13. Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
14. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
15. Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Производство шин, резино-технических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.
16. Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
17. Андреасян Ю.О., Попов А.А., Разумовский С.Д., Ронкин Г.М. // Каучук и резина. 2002. № 5. С. 6.
18. Андреасян Ю.О., Попов А.А., Ронкин Г.М., Корнев А.Е., Карпова С.Г. // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 13.
19. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 50. № 9. С. 1602.
20. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
21. Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 903.
22. Андреасян Ю.О. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004.
23. Ронкин Г.М. // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 8.
24. Ронкин Г.М. // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 7.
25. Берлин А.А., Ганина В.И., Каргин В.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1684.