

ВНУТРИ- И МЕЖФАЗНОЕ СШИВАНИЕ В КОМПОЗИТАХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ И ИХ ОЗОНОСТОЙКОСТЬ

© 2019 г. Н. М. Ливанова^{1, *}, А. А. Попов^{1, 2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018;

после доработки 03.07.2018;

принята в печать 20.09.2018

Проведена оценка соотношения количества внутри- и межфазных сшивок в смесях бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием акрилонитрильных звеньев и поливинилхлорида по вкладу каждой из фаз в модуль упругости при растяжении. Показано, что решающее влияние на озонозащитное действие термопласта оказывает количество химических связей между компонентами. Степень сшивания каучуков роли не играет.

Ключевые слова: совместимость, межфазные границы, фаза, сшивки, озоностойкость.

DOI: 10.1134/S0207401X19020109

ВВЕДЕНИЕ

Предметом исследования являются наноструктурированные системы – вулканизаты бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с различным содержанием акрилонитрильных (АН) звеньев (СКН-18, СКН-26 и СКН-40 с 18, 26 и 40% звеньев АН соответственно) с поливинилхлоридом. Каучуки обладают различной полярностью и энергией когезии и адгезии к ПВХ.

Диеновые эластомеры смешивают с насыщенными полимерами для повышения их озоностойкости. Ранее установлено, что озонозащитным действием по отношению к бутадиен-нитрильным каучукам обладают лишь некоторые из них: ПВХ, перхлорвинил, СКЭПТ, СКЭП [1–6]. В работах [5–8] показано, что механизм защиты связан с фазовой структурой смеси и морфологическими особенностями областей контакта полимерных компонентов, т.е. структурой переходного слоя и его объемом. Защитное действие насыщенного компонента объясняется прекращением роста и слияния микротрещин в результате передачи напряжений с участков цепей диенового эластомера с их разгрузкой на озоностойкий компонент. Указанный механизм предполагает влияние количества межфазных сшивок в местах контакта разнородных цепей на эффективность защиты. При этом в смесях бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием акрило-нитрильных звеньев и поливинилхлорида после смешения компо-

нентов при 313 К с последующей вулканизацией при 438 К [5, 6]) возможно протекание различных конкурирующих процессов: взаимодействие атомов хлора ПВХ с нитрильными группами каучука и сшивание компонентов по межфазным слоям с образованием привитых сополимеров [9–12], термовулканизация БНК [1–3] и дегидрохлорирование ПВХ с возникновением двойных связей (полиеновых последовательностей) и сшиванием цепей [13, 14]. В условиях приготовления композита (наличие окиси цинка при 438 К) возможно сшивание цепей в фазе ПВХ [14].

Цель настоящей работы – выявление вклада межфазного сшивания в смесях бутадиен-нитрильных каучуков с различной полярностью и поливинилхлорида, различающихся термодинамическим сродством компонентов, в озонозащитный эффект. Проведено сопоставление скоростей физической (в инертной среде) и химической (в озоносодержащей среде) релаксации напряжений в растянутых образцах при температуре 363 К с морфологией смесей и полимерных фаз и природой превалирующих химических процессов. С целью выявления систем химических связей определен вклад компонентов смеси в величину неравновесного напряжения, возникающего при условно мгновенном растяжении образца на 30%. В основу расчета положен принцип суммирования Больцмана–Вольтерра [15–21]. Использован упрощенный метод оценки вклада

Таблица 1. Величина неравновесного напряжения $\sigma^{\text{физ}}$, скорости физической $V^{\text{физ}}$ и химической $V^{\text{хим}}$ релаксации напряжений в вулканизатах БНК с ПВХ различного состава

ПВХ, мас.ч.	СКН-18			СКН-26			СКН-40		
	$\sigma^{\text{физ}}$, МПа	$V^{\text{физ}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	$V^{\text{хим}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	$\sigma^{\text{физ}}$, МПа	$V^{\text{физ}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	$V^{\text{хим}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	$\sigma^{\text{физ}}$, МПа	$V^{\text{физ}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	$V^{\text{хим}} \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹
0	0.033	5.0	190	0.035	7.5	64.0	0.059	4.6	75.0
10	0.030	8.4	—	0.040	9.5	91.0	0.045	11.55	125.0
20	0.042	15.8	—	0.053	14.0	95.0	0.054	15.75	81.0
30	—	—	330	0.078	—	32.8	0.091	—	44.0
40	0.068	21.4	196	—	22.3	31.0	—	17.30	27.0

Таблица 2. Вклад фаз БНК и ПВХ в величину неравновесного напряжения $\sigma^{\text{физ}}$ (в МПа)

ПВХ, мас.ч.	СКН-18			СКН-26			СКН-40		
	$\sigma_{\text{исх}}^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{ПВХ}}$	$\sigma_{\text{исх}}^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{ПВХ}}$	$\sigma_{\text{исх}}^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{БНК}}$	$\sigma^{\text{ПВХ}}$
0	0.033	0.033	0	0.035	0.035	0	0.059	0.059	0
10	0.029	0.027	0.003	0.032	0.036	0.004	0.053	0.040	0.004
20	0.026	0.034	0.008	0.028	0.042	0.011	0.047	0.043	0.011
30	—	—	—	0.025	0.055	0.023	0.041	0.064	0.027
40	0.020	0.041	0.027	—	—	—	—	—	—

вязкоупругих свойств компонентов в вязкоупругие свойства смесевых композиций аналогично феноменологической модели, постулирующей функциональную связь между модулем упругости композита и модулями упругости и объемными долями компонентов в виде уравнения Сяо–Халпина [18–21]. Поскольку наличие термодинамически стабильных надмолекулярных структур влияет на релаксационные процессы и физико-механические свойства эластомеров и их смесей [22–25], испытания проводили при температуре, которая выше λ -релаксационных переходов, связанных с размораживанием подвижности бутадиеновых участков цепей в *транс*-1,4-конфигурации, образующих упорядоченные структуры [26], и выше температуры стеклования термопласта (353 К) [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали смеси бутадиен-нитрильных каучуков промышленных марок СКН-18, СКН-26, СКН-40 с содержанием АН звеньев 18, 26 и 40 мас.%, соответственно, и ПВХ эмульсионной полимеризации при содержании его 10, 20 и 30 или 40 мас.ч. Каучуки имели $M_n = (1 \div 3) \cdot 10^5$, жесткость по Дефо около 20 Н, вязкость по Муни — выше 70. ПВХ марки Е-6250-Ж имел величину $M_n = (7.0 \div 7.5) \cdot 10^4$. Смешение полимерных компонентов проводили на вальцах при 313 К в течение 20 мин. Полученную композицию смешива-

ли с вулканизирующей системой на вальцах при 313 К и вулканизовали 20 мин при 438 К. Вулканизирующая система состояла из тиурама (1.2 мас.ч.), сульфенамида Ц (1.2 мас.ч.), стеариновой кислоты (0.6 мас.ч.), оксида цинка (3 мас.ч.) и стеарата кальция (2 мас.ч.) [6, 7].

Скорость физической релаксации $V^{\text{физ}}$ в воздушной и химической $V^{\text{хим}}$ в озонсодержащей среде определяли методом релаксации напряжений при деформации растяжения образцов 30% и температуре 363 К на приборе ИХФ РАН при $[O_3] = 4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 1) [5, 6]. Деформация растяжения 30% близка к критической величине, при которой наблюдается максимальная скорость озонной деструкции каучуков [27].

Определена также величина условно мгновенного неравновесного напряжения, возникающего при растяжении образца на 30% в воздушной среде $\sigma^{\text{физ}}$ при 363 К (табл. 2) [5, 6]. Указанная величина деформации значительно меньше разрывной деформации эластомеров и ПВХ, находящегося в высокоэластичном состоянии (область линейной вязко-упругости) [22–25, 28–30]. Ошибка в измерении скорости релаксации и величины неравновесного напряжения $\sigma^{\text{физ}}$ по среднему значению из пяти опытов составляла $\pm 10\%$.

Совместимость смесей БНК с ПВХ повышается с ростом содержания полярных акрилонитрильных звеньев в каучуке. Методом ИК-фурье-спектроскопии установлено, что атомы Cl в ПВХ

и азота в БНК участвуют в диполь-дипольном взаимодействии; кроме того, между ПВХ и звеньями АН образуются водородные связи, что в совокупности обуславливает совместимость компонентов [10–12].

Совместимость БНК с ПВХ и фазовая структура смесей исследованы в работах [5, 6, 30–36]. В указанных работах изучены физико-механические свойства смесей, морфологию которых регулировали путем изменения концентрации компонентов и термообработкой в различных режимах охлаждения.

В работах [32, 33] исследовали морфологические особенности и физико-механические свойства смесей, прессованных при температуре (418 ± 5) К с последующим охлаждением. На стадии смешения в ПВХ вводили смесь из нескольких стабилизаторов и смазок. Образцы прогревали при 393 К в течение 2, 4 и 6 ч и охлаждали с различной скоростью. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь в смесях БНК различной полярности и ПВХ проявляются максимумы, связанные с процессами механического стеклования каучука и термопласта и промежуточный максимум, отвечающий ψ -процессу – реализации подвижности сегментов макромолекул в переходном слое [32, 33].

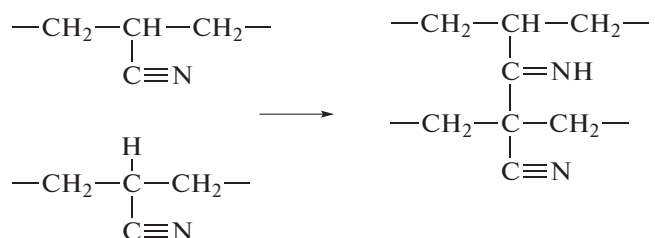
В настоящей работе и работах [5, 6] приготовление смесей проводили при более высокой температуре (438 К) без стабилизаторов. В этих условиях происходит не только дегидрохлорирование ПВХ и сшивание фаз, но и внутрифазное сшивание компонентов [1–3]. В работе [6] методом ЭПР-спектроскопии на температурных зависимостях вращательной подвижности нитроксильных радикалов ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) и БЗОНО (4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила), охарактеризованной временем корреляции, также наблюдали изломы, соответствующие релаксационным переходам в переходном слое (303–308 К), в мелких (323–333 К) и крупных (353 К) элементах пространственной сетки ПВХ.

По наличию переходов можно судить о структуре смеси и размере гомогенных участков каркаса термопласта. При невысоком содержании полярных звеньев (СКН-18) эластомер не совместим с ПВХ вследствие низкой энергии адгезии фаз. Такие смеси характеризуются очень низкой озоноустойчивостью (высокой скоростью релаксации напряжений в озоносодержащей среде $V^{\text{хим}}$) из-за легкости межфазного расслоения (табл. 1). В этих смесях гетерогенность настолько велика, что ПВХ находится в виде не только мелких, но и крупных образований, обладающих свойствами макрофазы, о чем свидетельствует переход в области стеклования блочного ПВХ при 353 К [6, 13].

Более гомогенные и озоностойкие смеси на основе СКН-26 и СКН-40 не имеют изломов в этой области, что свидетельствует о более высокой степени диспергирования ПВХ. Наличие переходов зависит не только от термодинамической совместимости компонентов, но и температуры термообработки смесей [5, 6].

Наличие структуры с двухкомпонентной переходной областью и сегментальной растворимостью в ней является необходимым условием защитного действия насыщенного компонента смеси (табл. 1). При этом немаловажное значение должно иметь образование межфазных сшивок в местах диффузионного взаимопроникновения компонентов. В процессе пластикации БНК с ПВХ при 443–448 К образуются привитые сополимеры вследствие химического взаимодействия активных групп каучука и термопласта [10–12]. Наличие химических связей между компонентами обеспечивает высокую прочность межфазным контактам, препятствующим микрорасслоению фаз при увеличении растягивающих напряжений.

Наряду с этим в каучуке с достаточным большим содержанием звеньев АН при 423 К и выше происходит термовулканизация [1–3]. Сшивание эластомеров происходит с участием атома Н при третичном атоме углерода в акрилонитрильном звене на соседнем участке цепи:



С целью оценки количества внутри- и межфазных сшивок в смесях БНК с ПВХ по их составу проведен расчет вклада фаз БНК ($\sigma^{\text{БНК}}$) и ПВХ ($\sigma^{\text{ПВХ}}$) в экспериментально определенную величину неравновесного напряжения $\sigma^{\text{физ}}$ при деформации растяжения $\epsilon = 30\%$ и $T = 363$ К в воздушной среде (табл. 2) в соответствии с моделью вязкоупругости композиционного материала, предполагающей функциональную связь между модулем упругости композита и модулями упругости и объемными долями компонентов (уравнения Больцмана–Вольтерры, Халпина и др. [15–21]). Модель дает количественную характеристику межфазного взаимодействия в смеси.

Величина неравновесного напряжения $\sigma^{\text{физ}}$ определяется структурой вулканизатов – структурой фаз и их деформационными свойствами, наличием в них химических связей, интенсивностью межфазного взаимодействия и количеством межфазных сшивок. Полученные данные сопо-

Таблица 3. Соотношение вкладов $\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$ в величину $\sigma^{Физ}$

ПВХ, мас.ч.	СКН-18	СКН-26	СКН-40
	$\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$	$\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$	$\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$
10	1.08	0.88	1.32
20	0.78	0.67	1.09
30	—	0.46	0.68
40	0.48	—	—

ставлены с эффективностью торможения озонной деструкции смесей (табл. 1).

Проведено сравнение вклада фазы БНК в смесевых композициях ($\sigma^{БНК}$) с вкладом каучуков первоначальной структуры, которая была бы у них в отсутствие второго компонента и, следовательно, межфазного взаимодействия ($\sigma_{исх}^{БНК}$). Вклад фазы БНК с исходной структурой, степенью сшивания и деформационными свойствами в величину $\sigma^{Физ}$. ($\sigma_{исх}^{БНК}$) оценен по величине неравновесного напряжения $\sigma^{Физ}$ в вулканизатах СКН-18, СКН-26 и СКН-40 и количеству каучука — см. табл. 2. В этой таблице приведен также вклад ПВХ в величину $\sigma^{Физ}$, рассчитанный аналогично по экспериментальным данным $\sigma^{Физ}$ смесевых композиций и составу смеси ($\sigma^{ПВХ}$).

Данные по соотношению $\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$ позволяют провести количественную оценку степени отклонения структуры фазы БНК вследствие межфазного взаимодействия от первоначальной в смесях различного состава (табл. 3). Из сравнения приведенных в табл. 2 и 3 данных по величинам $\sigma_{исх}^{БНК}$ и $\sigma^{БНК}$ следует, что при содержании ПВХ 10 мас.ч. в гетерогенной смеси с каучуком СКН-18 наблюдается незначительное отличие во вкладе БНК в величину модуля смеси от вулканизата каучука ($\sigma^{БНК}$ и $\sigma_{исх}^{БНК}$). Это свидетельствует о сохранности структуры БНК вследствие слабого взаимодействия фаз и минимального влияния на величину $\sigma^{Физ}$ крупных изолированных включений ПВХ, которые можно рассматривать в данном случае как инертный наполнитель. При низком содержании активных акрилонитрильных звеньев межфазное взаимодействие, приводящее к образованию некоторого количества межфазных сшивок, происходит только при значительном увеличении поверхности контакта фаз (содержание ПВХ 40 мас.ч.). По соотношению $\sigma_{исх}^{БНК} / \sigma^{БНК}$ степень сохранности первоначальной структуры СКН-18, т.е. количество не участвовавших в химическом взаимодействии звеньев АН в вулканизатах смеси составляет 48% (табл. 3).

Таким образом, из 18% звеньев АН в межфазном сшивании участвуют 9.2%. При этом снижение скорости озонной деструкции незначительное и на порядок превышает скорость деструкции каучуков с более высоким содержанием АН (табл. 1).

В смесях с СКН-26 с содержанием полярных звеньев в 1.4 раза выше, (которого, однако, также недостаточно для сшивания фаз) при содержании ПВХ в количестве 10 мас.ч, наблюдается незначительное превышение $\sigma^{БНК}$ по сравнению с $\sigma_{исх}^{БНК}$. С увеличением количества термопласта до 20 мас.ч. и с образованием его непрерывной структуры при 30 мас.ч. ПВХ $\sigma^{БНК} > \sigma_{исх}^{БНК}$ (табл. 2). При увеличении содержания ПВХ до 30 или 40 мас.ч. значения $\sigma^{БНК}$ возрастают в 1.5 раза. Рост диффузионного взаимопроникновения полимерных цепей благоприятствует возникновению большего количества межфазных сшивок. Количество не участвовавших в сшивании звеньев АН в смеси на основе СКН-26 составляет 45% (табл. 3). Таким образом, из 26% звеньев АН в межфазном сшивании участвуют 14.2%, что в 1.54 раза больше, чем в СКН-18 (несколько больше, чем соотношение звеньев АН в этих каучуках, равное 1.44). Это сопровождается значительным снижением скорости озонной деструкции диенового эластомера в композиционной смеси (табл. 1). При этом количество внутрифазных сшивок в СКН-26 незначительно превышает их число в СКН-18: величина $\sigma_{исх}^{БНК}$ составляет соответственно 0.025 и 0.020 МПа (табл. 2).

В наиболее гомогенных смесях с СКН-40 уменьшение его вклада в величину $\sigma^{БНК}$ по сравнению с $\sigma_{исх}^{БНК}$ при 10 и 20 мас.ч. ПВХ объясняется увеличением степени внутрифазного сшивания БНК вследствие высокой концентрации в единице объема эластомера полярных звеньев АН с высокой реакционной способностью [1–3]. В условиях термомеханического воздействия в процессе вулканизации ($T = 438$ К, давление 20 МПа) вероятность сшивания с участием звеньев АН достаточно высока. В результате этого увеличивается доля эластомера с неизменной структурой $\sigma_{исх}^{БНК}$ (табл. 2). Повышенная степень внутрифазного сшивания приводит к формированию стабильной структуры с уменьшенной химической активностью, сниженной долей активных групп АН, с участием которых происходит сшивание с ПВХ. Вклад СКН-18 и СКН-26 в величину условного напряжения $\sigma^{БНК}$ при содержании ПВХ 30 или 40 мас.ч. с образованием его непрерывной сетки увеличивается по сравнению с вкладом эластомера с исходной структурой $\sigma_{исх}^{БНК}$ в 2.1 и 2.2 раза, а для смеси с СКН-40 в 1.5 раза (табл. 2). Количество не участвовавших в сшивании с ПВХ звеньев АН в вулканизатах на основе СКН-40 со-

ставляет 68% от общего содержания звеньев АН в 40% (табл. 3). Рост $\sigma_{исх}^{БНК}$ в СКН-40 по сравнению с СКН-26 вследствие термовулканизации в $0.041/0.021 = 1.95$ раза (табл. 2). Количество межфазных сшивок ($\sigma^{БНК} - \sigma_{исх}^{БНК} = 0.023$) от величины $\sigma^{БНК} = 0.064$ составляет 35.9%. Таким образом, из 40% звеньев АН в межфазном сшивании участвуют 14.4% — практически столько же, сколько в СКН-26. Этим объясняется близость озонозащитного действия ПВХ в смесях с этими эластомерами (табл. 1).

Вклад ПВХ в величину условного напряжения $\sigma^{ПВХ}$ (табл. 2) при содержании его 10 и 20 мас.ч., когда он находится в виде изолированных частиц, невелик во всех вулканизатах. При обращении фаз и возникновении непрерывной пространственной сетки ПВХ (30 и 40 мас.ч.) вклад его в величину неравновесного напряжения значительно возрастает: в 9 раз в смесях с СКН-18 и в ~ 6 раз в остальных смесях.

Это согласуется с данными работ [5, 6] по величине модуля при деформации 300% (σ_{300}) для вулканизатов состава 70 : 30, прошедших предварительную термообработку при 393 К для повышения степени гомогенизации смесей. Скачкообразное повышение модуля в 6–7 раз при содержании термопласта 30 мас.ч. соответствует величине, свойственной ПВХ-компоненте. Формирование тяжелой цепей ПВХ, находящегося в высокоэластичном состоянии при температуре 363 К, способствует росту модуля. Вклад ПВХ в вулканизатах одного состава со всеми БНК, независимо от их полярности, одинаков в пределах ошибки эксперимента.

Удвоение вклада фазы БНК $\sigma^{БНК}$ (табл. 2) объясняется образованием пространственной сетки ПВХ с химическими связями с ней, т.е. образованием привитых сеток полимеров. При этом влияние фазы ПВХ на деформационные свойства смесевых композиций при содержании 30 или 40 мас.ч. оказывается значительно меньше, чем фазы БНК: в смесях с СКН-18 — в 1.5 раза, СКН-26 и СКН-40 — в 2.3 раза.

Формирование межфазных химических сшивок придает фазе БНК дополнительную прочность. Таким образом, с образованием привитых сополимеров повышается вклад фазы БНК в величину $\sigma^{Физ}$. Свободные (несшитые) цепи ПВХ дают свой вклад в модуль смеси.

Вклад БНК в величину неравновесного напряжения $\sigma^{БНК}$ в смеси при содержании ПВХ 30 и 40 мас.ч. и каучука с неизменной структурой ($\sigma_{исх}^{БНК}$) пропорционален доле звеньев АН: для $\sigma^{БНК} 0.041/0.18 = 0.23$; $0.054/0.26 = 0.21$; $0.061/0.40 = 0.15$ и для $\sigma_{исх}^{БНК}$ соответственно $0.020/0.18 = 0.11$, $0.025/0.26 = 0.09$ и $0.041/0.40 = 0.10$. Этот расчет наглядно показы-

вает участие звеньев АН в сшивании. Увеличение вклада БНК $\sigma^{БНК}$ относительно $\sigma_{исх}^{БНК}$ коррелирует с увеличением вклада 1 мас.ч. ПВХ: $9/40 = 0.23$; $5.81/30 = 0.19$; $5.84/30 = 0.20$ (табл. 2). Образование привитых сеток полимеров по границе контакта фаз приводит к повышению модуля эластомеров.

Правильность примененного подхода и расчета вклада фаз БНК и ПВХ в величину условно мгновенного неравновесного напряжения подтверждены данными метода МНПВО ИК-спектроскопии. Количество прореагировавших нитрильных групп $-C=N-$ в процессе термовулканизации эластомеров и сшивания с ПВХ определено по величине оптической плотности полосы поглощения 1603 см^{-1} , отнесенной к полосе 1450 см^{-1} , принятой за стандарт [37]. Для смеси на основе СКН-18 это соотношение равно 0.77, СКН-26 — 1.03, СКН-40 — 1.29.

Соотношение нормированной оптической плотности полосы поглощения 1603 см^{-1} в вулканизатах на основе СКН-26 и СКН-18 при содержании ПВХ 30 мас.ч. составляет $1.03/0.77 = 1.34$. В композиционных смесях с СКН-26 и СКН-18 с непрерывной структурой ПВХ соотношение вкладов этих эластомеров с минимальным внутрифазным сшиванием в неравновесное напряжение $\sigma^{БНК}$ также составляет $0.055/0.041 = 1.34$ (табл. 2).

Соотношение вкладов СКН-40 и СКН-26 в $\sigma^{БНК}$ равно $0.064/0.055 = 1.17$ (табл. 2), а оптических плотностей полосы 1603 см^{-1} : $1.29/1.03 = 1.25$. Разница между этими соотношениями составляет ~7%, т.е. находится в пределах ошибки эксперимента (10%).

Таким образом, в смесях соблюдается соответствие расчетных данных по величине $\sigma^{БНК}$ и полученных методом ИК-спектроскопии соотношений прореагировавших звеньев АН. Полученные данные подтверждают предположение о сшивании компонентов смеси с участием звеньев АН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом релаксации напряжений в воздушной и озоносодержащей среде вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков с поливинилхлоридом определена скорость озонной деструкции диеновых эластомеров; рассчитан вклад каждой из фаз в неравновесное напряжение, возникающее при деформации растяжения 30% и температуре 363 К, т.е. выше λ -релаксационных переходов, связанных с распадом упорядоченных структур *транс*-1,4-звеньев бутадиена, и выше температуры стеклования ПВХ (353 К) для предотвращения влияния указанных структурных факторов на величину модуля образцов. Рассчитана доля исходной и измененной структуры

фазы БНК в смесях. Установлено удвоение вклада фазы БНК в неравновесное напряжение $\sigma^{\text{БНК}}$ в смесевых композициях, связанное с образованием в областях взаимодиффузии компонентов привитых сополимеров. Расчетом показано, что величина вклада фазы БНК пропорциональна содержанию звеньев АН в эластомере. Участие в сшивании фаз и внутрифазном сшивании эластомеров звеньев АН подтверждается корреляцией расчетных данных по величине вклада фазы БНК в неравновесное напряжение $\sigma^{\text{БНК}}$ и содержания прореагировавших звеньев АН, определенном методом МНПВО ИК-спектроскопии. Рассчитано среднее количество звеньев АН в цепях эластомеров, участвующих в сшивании: в смесях с СКН-18 их в 1.54 раза меньше, чем с СКН-26 и с СКН-40, чем объясняется резкое снижение скорости озонной деструкции последних. Сшиванием цепей полимеров с участием, как минимум, двух звеньев АН с передачей напряжений с участка цепи БНК на макромолекулу ПВХ и распределением напряжений по двум параллельным участкам макромолекул каучука и термопласта, находящегося в высокоэластичном состоянии, можно объяснить удвоение вклада БНК $\sigma^{\text{БНК}}$. Некоторое снижение защитного действия ПВХ в смеси с СКН-40, характеризующейся ростом внутрифазного сшивания эластомера, показывает, что степень сшивания фазы диенового каучука в защите от озонной деструкции существенной роли не играет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
2. Девирц Э.Я. Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972.
3. Мамедов Ш.М., Ядрев Ф.И., Ривин Э.М. Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе. Баку: ЭЛМ, 1991.
4. Jorgensen A.H., Fraser D.Y. // Rubber. World. 1968. V. 157. № 6. P. 57.
5. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
6. Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Богаевская Т.А., Фармаковская М.П. // Там же. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 661.
7. Ливанова Н.М. // Там же. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
8. Livanova N.M., Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Characterization and Development Novel Materials. 2015 V. 7. № 1. P. 99
9. Morrel S. // Rubber. J. 1972. V. 154. № 12. P. 19, 56.
10. Берлин А.А., Ганина В.И., Каргин В.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1964. Т. 6. № 9. С. 1684.
11. Берлин А.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М., Каргин В.А. // Там же. 1964. Т. 6. № 9. С. 1688.
12. Кронман А.Г., Каргин В.А. // Там же. 1966. Т. 8. № 10. С. 1703.
13. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992.
14. Каргин В.А., Соголова Т.И. // ЖФХ. 1957. Т. 31. Вып. 6. С. 1328.
15. Boltzmann L. Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. Wiener Ber. 1874. B. 70. S. 275.
16. Boltzmann L. // Pogg. Ann. Phys. u. Chem. 1876. B. 7. S. 624.
17. Volterra V. Theory of functionals and of integral and integro-differential equations. London—Glasgow: Blackie & Son Ltd. 1930.
18. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
19. Ashton I.E., Halpin J.C., Petit P.H. Primer on composite materials analysis. Connecticut: Technomic Publ. Stamford, 1969. Ch 5.
20. Halpin J., Kardos J.L. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 344.
21. Аскадский А.А. Принцип аддитивности в физико-химии полимеров. М.: Знание, 1987.
22. Бартнев Г.М., Бартнева Ф.Г. Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
23. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Пер. с англ. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978.
24. De S.K., Bhowmick A.K. Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends. London: Ellis Horwood, 1990. P. 102.
25. Пол Д., Бакнелл С. Полимерные смеси. В 2-х томах. Пер. с англ. / Под ред. Кулезнева В.Н. СПб: НОТ, 2009.
26. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2011. V. 53. № 12. С. 2043.
27. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
28. Бартнев Г.М., Микитаев А.К., Тхакахов Р.Б. // ДАН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1406.
29. Оганесов Ю.Г., Кулезнев В.Н., Волюцкий С.С. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 691.
30. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. М.: Химия, 1979.
31. Zheng Xiaojiang, Pu Henry H., Yang Yanheng, Zin Junfeng // J. Polym. Sci. C. 1989. V. 27. № 7. P. 223.
32. Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Гукеншева Л.М., Тхакахов Э.Р., Карамурзов Б.С. // Пласт. массы. 2006. № 8. С. 23.
33. Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б., Ошхунов М.М. // Пласт. массы. 2013. № 9. С. 54.
34. Colombini D., Merle G., Martinez-Vega J.J., Girard-Reydet E., Pascault J.P. et al. // Polymer. 1998. V. 40. № 4. P. 935.
35. Deporter J.K., Baird D.G., Wilkes G.L. // Polym. Rev. 1993. V. 33. № 1. P. 1.
36. Kaplan D.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 10. P. 2615.
37. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.