

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СИСТЕМЫ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЙ
КАУЧУК–ХЛОРИРОВАННЫЙ ПОЛИИЗОПРЕН–РАСТВОРИТЕЛЬ
НА СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА**

© 2019 г. С. Г. Карпова^{а,*}, Ю. А. Наумова^б, Л. Р. Люсова^б,
Э. Г. Милюшкина^б, А. А. Попов^а

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^бРоссийский технологический университет. Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

* e-mail: karpova@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2018 г.

После доработки 24.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Рассмотрены структура и свойства пленочных материалов, получаемых из растворов бутадиен-нитрильного каучука и хлорированного полиизопрена с соотношением полимеров 100 : 0, 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80, 0 : 100%. Применены методы ДСК и ЭПР, вискозиметрия разбавленных растворов полимеров, ИК-фурье-спектрометрия, комплекс измерений упруго-прочностных свойств. В качестве растворителей выступали метилацетат, этилацетат, бутилацетат, ацетон и метилэтилкетон. Показано, что введение в смесь полимеров хлорированного полиизопрена до 50 мас. % слабо влияет на температуру стеклования, модуль упругости, степень озонного окисления и молекулярную подвижность, в то время как более высокая концентрация хлорированного полиизопрена обуславливает значительные изменения указанных параметров. Термодинамическое качество растворителя определяет структурно-динамические параметры изучаемых пленочных материалов.

DOI: 10.1134/S2308112019010176

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ни одна область промышленности не обходится без эластомерных адгезионных материалов, вмещающих целый комплекс уникальных свойств, присущих эластомерной основе клея [1–4]. Подавляющая часть растворных клеев “холодного отверждения” имеет в качестве эластомерной основы полихлоропрен, что обусловлено его высокими адгезионными характеристиками и способностью к кристаллизации, обеспечивая высокие показатели прочности связи для широкого спектра субстратов [5, 6]. Однако на сегодняшний момент полимер попал в категорию дорогостоящих импортных материалов. Вместе с тем, потребность в адгезионных материалах постоянно растет, что требует создания отечественных конкурентоспособных клеевых композиций. Альтернативой импортному полихлоропрену в адгезионных композициях можно признать синтетический бутадиен-нитрильный каучук [7, 8]. Наличие нитрильных групп обеспечивает высокую прочность связи клеевых пленок на его основе с субстратами различной природы

при достаточно высокой теплостойкости. Тем не менее этот полимер не может использоваться в качестве полноценной замены полихлоропрену в связи с низкой когезионной прочностью клеевой пленки, так как бутадиен-нитрильный каучук относится к некристаллизующимся полимерам.

Перспективным решением этой проблемы может быть применение смесей азот- и хлорсодержащих полимеров [5, 7–9]. В качестве замены полихлоропрену для клеев холодного отверждения предложена и опробована смесь бутадиен-нитрильного каучука с хлорированным полиизопреном.

Для создания клеев, волокон, нетканых, лакокрасочных и пленочных материалов активно применяется способ переработки эластомеров и их смесей через раствор, при этом самостоятельной задачей является исследование совместимости полимеров в растворе и изучение взаимодействия отдельных полимеров между собой в зависимости от природы растворителя. Изучение свойств концентрированных растворов полимеров представляет большой интерес как для пони-

мания процессов получения и переработки растворов полимеров, так и для наиболее рационального их использования в различных изделиях [1, 10].

Цель данной работы – установление закономерностей влияния соотношения полимеров и природы растворителя в системе хлорированный полиизопрен–бутадиен–нитрильный каучук, позволяющих целенаправленно создавать адгезионные композиции с улучшенными характеристиками. Для достижения этой цели поставлены задачи, связанные с изучением роли природы растворителя и соотношения полимеров в формировании структуры и свойств полимерных композиционных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбрали пленки, полученные на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) марки СКН-26СМНТ ($M_w = 1.8 \times 10^5$), хлорированного изопренового каучука (ХПИ) марки “Pergut S-20” ($M_w = 0.6 \times 10^5$) и их смесей при соотношении компонентов БНК : ХПИ = 0 : 100, 20 : 80, 50 : 50, 80 : 20, 100 : 0%. Полимеры растворяли в органических растворителях таких химических классов, как сложные эфиры – метилацетат, этилацетат, бутилацетат – и кетоны – ацетон, метилэтилкетон. Для проведения вискозиметрических исследований готовили разбавленные растворы в диапазоне концентрации 0.1–2.0 г/100 мл. Пленки получали в чашках Петри из концентрированных 15%-ных растворов полимеров с последующим полным удалением растворителя при постоянных показателях температуры и влажности.

Калориметрические исследования материалов проводили с использованием термоанализатора “DSC-204 F1 Phoenix” фирмы “NETZSCH” в температурном интервале от –50 до 140°C; скорость нагревания 10 град/мин. Точность измерения температуры составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum 100” фирмы “Perkin Elmer” в проходящем свете в диапазоне 4000–450 cm^{-1} и в отраженном свете на приставке “NATR Sampling Accessory” с использованием “Flat Plate System with 45° ZnSe” в диапазоне 4000–650 cm^{-1} . Расчет осуществляли по площади пиков, нормированных на толщину образца.

ЭПР-спектры (X-диапазона) регистрировали на автоматизированном спектрометре ЭПР-В (Институт химической физики РАН). Значение микроволновой мощности в резонаторе во избежание эффектов насыщения не превышало 7 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции всегда была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0.5 Гс. В качестве зон-

да использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО, который вводили в пленки из газовой фазы при 65°C. Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Экспериментальные спектры спинового зонда в области медленных движений ($\tau > 10^{-10}$ с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения с помощью программы, описанной в работе [11]. При моделировании спектров использовали главные значения g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала: $g_{xx} = 2.0096$, $g_{yy} = 2.0066$, $g_{zz} = 2.0025$; $A_{xx} = 7.0$ Гс, $A_{yy} = 5.0$ Гс, $A_{zz} = 35.0$ Гс. Величину A_{zz} определяли экспериментально из спектров ЭПР нитроксильного радикала в полимере при –216°C (она не сильно отличалась от значения, приведенного в работе [12]).

Значения времени корреляции вращения зонда τ в области быстрых вращений ($5 \times 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [13]

$$\tau = \Delta H_+ \times [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] \times 6.65 \times 10^{-10}, \quad (1)$$

где ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_+/I_- – отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле соответственно. Ошибка определения τ составляла $\pm 5\%$.

Вязкость разбавленных растворов измеряли на вискозиметре Оствальда ВПЖ-2 в органических растворителях. В качестве растворителей выбрали два класса органических жидкостей, представленных гомологическими рядами сложных эфиров (метилацетат, этилацетат, бутилацетат) и кетонов (ацетон, метилэтилкетон). Исследуемые значения концентрации растворов лежали в диапазоне 0.1–2.0 г/100 мл.

Изучение физико-механических показателей осуществляли путем испытаний на разрывной машине марки “Instron” в диапазоне скорости от 10 до 50 мм/мин по трем показателям: модуль упругости, условная прочность при растяжении, относительное удлинение. Образцы вырубали из приготовленных пленок штанцевым ножом на вырубном прессе с рычажным приводом. Длину рабочего участка обозначали метками, она составляла 25 мм, ширина рабочего участка 6.5 мм; скорость растяжения 50 мм/мин. За прочность полимерной пленки принимали среднее арифметическое значений результатов всех испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования характеристической вязкости растворов полимеров

Взаимодействие макромолекул полимера с растворителем в растворах определяется природой используемого растворителя. При этом одной из основных причин структурных различий

Таблица 1. Влияние природы растворителя и соотношения БНК : ХПИ на значения характеристической вязкости разбавленных растворов $[\eta]$ и константы Хаггинса

| Растворитель | Соотношение полимеров БНК : ХПИ, % | | | | |
|----------------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 100 : 0 | 80 : 20 | 50 : 50 | 20 : 80 | 0 : 100 |
| Метилацетат | 0.144/1.3 | 0.260/0.90 | 0.387/0.62 | 0.246/0.33 | 0.042/0.17 |
| Этилацетат | 0.055/1.2 | 0.320/0.79 | 0.033/0.65 | 0.177/0.46 | 0.281/0.29 |
| Бутилацетат | 0.443/0.95 | 0.170/0.93 | 0.280/0.83 | 0.215/0.53 | 0.318/0.38 |
| Ацетон | 0.088/1.15 | —/— | —/— | —/— | —/— |
| Метилэтилкетон | 0.333/1.12 | 0.502/1.07 | 0.265/0.90 | 0.108/0.56 | 0.089/0.35 |

Примечание. Константа Хаггинса K_X — числитель, $[\eta]$ — знаменатель.

материалов, получаемых переработкой через раствор, на макро- и микроуровнях является различие в термодинамическом сродстве между растворителем и растворенным веществом [4, 14–18].

Межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами полимеров и молекулами растворителя определяет способность полимерных цепей к конформационным переходам, т.е. влияет на их равновесную гибкость. Это влечет за собой изменение комплекса свойств растворов полимеров.

В более “плохом” растворителе внутреннее взаимодействие преобладает над взаимодействием макромолекул полимера с молекулами растворителя, и макромолекула стремится свернуться в сравнительно плотный клубок.

Количественная оценка термодинамического качества применяемых растворителей по отношению к ХПИ и БНК и их смесям была проведена по характеристической вязкости растворов полимеров $[\eta]$ и константы Хаггинса (табл. 1). Отличия в значениях характеристической вязкости растворов гибкоцепных полимеров обусловлены тем, что в разных растворителях молекулярные клубки имеют и разные размеры [14, 16]. Так, хлоркаучук ограниченно растворим в ацетоне, поэтому определить данные значения для всего спектра соотношений полимеров в данном растворителе не представляется возможным.

Из данных табл. 1 видно, что качество растворителей по отношению к индивидуальным полимерам БНК и ХПИ существенно различается. Характер изменения термодинамического качества растворителей для ХПИ меняется от “хорошего” с термодинамической точки зрения к “плохому” следующим образом: бутилацетат > метилэтилкетон > этилацетат > метилацетат > ацетон. Порядок расположения органических жидкостей для БНК: метилацетат > этилацетат > ацетон > метилэтилкетон > бутилацетат. Так, для БНК самым “хорошим” растворителем с термодинамической точки зрения является метилацетат, а самым “плохим” — бутилацетат. Для ХПИ бутилацетат, напротив, является наиболее “хорошим” раство-

рителем, а наиболее “плохим” — ацетон. Однако в виду ограниченной растворимости хлоркаучука в ацетоне мы его исключили из ряда растворителей. Тогда наиболее “плохим” растворителем для ХПИ можно считать метилкетон. Переходя от одного члена гомологического ряда исследуемых растворителей к другому, при увеличении степени неполярности, связанной с увеличением углеводородного радикала, тенденции характера изменения термодинамического качества хлорированного ХПИ и БНК противоположны.

В смесевых составах БНК–ХПИ в исследованном диапазоне соотношений уже метилэтилкетон и этилацетат демонстрируют большее сродство к полимерной основе.

Термофизические характеристики стеклообразной фазы композиций ХПИ–БНК разного состава

Одна из поставленных в работе задач — определение влияния природы растворителя и соотношения полимеров БНК–ХПИ на их термодинамическую совместимость. Изучение релаксационных переходов, характерных для полимерных пленок, сформированных из 15%-ных растворов полимеров в этилацетате, бутилацетате, метилэтилкетоне и ацетоне, проводили с использованием метода ДСК, на предмет установления температуры и областей стеклования изучаемых полимеров. Результаты определения температуры релаксационных переходов приведены в табл. 2.

Результаты анализа ДСК термограмм пленок, сформированных в бутилацетате, в зависимости от соотношения полимеров представлены в виде графика (рис. 1), отражающего зависимость температуры стеклования от состава образцов.

На ДСК-термограмме, полученной для пленки, сформированной из растворов индивидуального БНК в органических растворителях, наблюдается один S-образный участок в области отрицательных значений температуры. Согласно работе [19], для БНК характерно два типа упорядоченных образований — последовательности

Таблица 2. Влияние природы растворителя и соотношения БНК : ХПИ на температуру релаксационных переходов

| Растворитель | $T_{с\text{ БНК}}, ^\circ\text{C}$ | Соотношения БНК : ХПИ | | | $T_{с\text{ ХПИ}}, ^\circ\text{C}$ |
|----------------|------------------------------------|--|--|---|------------------------------------|
| | | 80 : 20 | 50 : 50 | 20 : 80 | |
| | | $T_{с\text{ БНК-ХПИ}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{с\text{ БНК-ХПИ}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{с\text{ БНК}}/T_{с\text{ ХПИ}}, ^\circ\text{C}$ | |
| Метилацетат | -33.3 | -31.1 | -13.9 | 4.1/57.3* | 85.0 |
| Этилацетат | -32.0 | -22.1 | 26.2 | 15.1/64.0* | 81.4 |
| Бутилацетат | -35.3 | -25.3 | 28.6 | 47.1*/98.6 | 78.8 |
| Ацетон | -34.0 | -24.9 | -14.6 | 16.5/45.8* | 83.0 |
| Метилэтилкетон | -28.0 | -18.3 | 11.0 | -18.0/83.5 | 80.7 |

* Температура стеклования смесового композита, демонстрирующего термодинамическую совместимость между статистически распределенным сополимером и ХПИ.

статистически случайно расположенных чередующихся *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев и звеньев нитрила акриловой кислоты и микроблоков *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев. Изомерный состав БНК включает наряду с *транс*- и *цис*-1,4-бутадиеновыми звеньями и бутадиен, присоединенный в положении 1, 2. Однако согласно данным ДСК, отмечается один перегиб на *S*-образном участке при значениях температуры от -35 до -28°C , который обусловлен наличием последовательности статистически случайно расположенных чередующихся *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев и звеньев нитрила акриловой кислоты.

На ДСК-термограммах для пленок, сформированных из раствора индивидуального хлорированного полиизопрена, в области положительных

значений температуры наблюдается один *S*-образный участок, отвечающий температуре стеклования данного полимера в диапазоне $75\text{--}85^\circ\text{C}$. Данные значения ниже результатов определения температуры стеклования исходного ХПИ, не подвергнутого процедуре растворения, для которого $T_{с}$ составила 120°C .

Для пленок, сформированных из растворов на основе смесей БНК : ХПИ = 80 : 20 и 50 : 50%, выявлено, что независимо от природы применяемых растворителей они имеют один *S*-образный участок, где точка перегиба отвечает температуре стеклования сформированного смесового полимерного композита. Это свидетельствует об их термодинамической совместимости (табл. 2).

В работах [7, 9, 19, 20] показано, что хлорсодержащие полимеры хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными каучуками. Важнейшими условиями совмещения этих полимеров можно назвать межмолекулярные взаимодействия и реализации между каучуком БНК и ХПИ взаимодействия по типу кислота–основание, где нитрильные группы каучука, выступая в качестве акцепторов протона, несут функцию основания, а хлорполимер являясь донором протона, выполняет функцию кислоты. Данные полимеры при их переработке при температуре выше 100°C взаимодействуют с образованием иона нитрилия [19].

Обращает внимание существенное различие температуры стеклования для смесового композита с соотношением БНК : ХПИ = 50 : 50% в зависимости от природы применяемых растворителей. Влияние растворителя на эффект совместимости и диапазон температуры стеклования обусловлен двумя основными факторами – термодинамическим качеством растворителя и его летучестью.

Для бутилацетата характерна значительно меньшая летучесть по сравнению с другими применяемыми в работе растворителями, он дольше

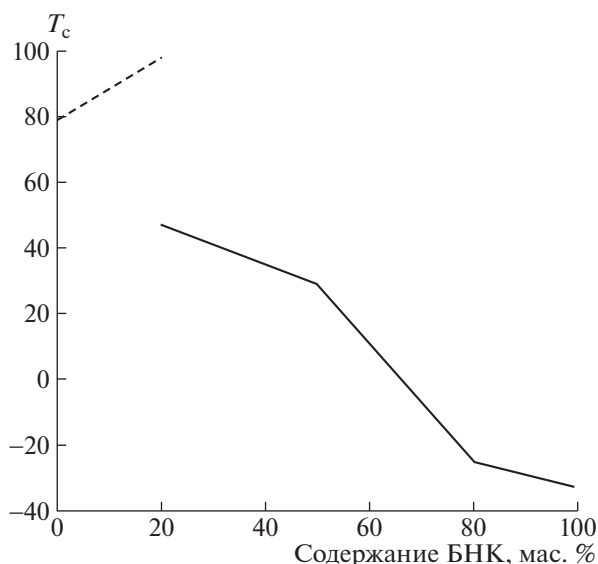


Рис. 1. Влияние соотношения БНК : ХПИ на температуру стеклования пленок, сформированных из растворов в бутилацетате.

сохраняется в пленке в процессе ее формирования, что обеспечивает более благоприятные условия для взаимодействия функциональных групп совмещаемых полимеров друг с другом. Бутилацетат, считаясь более “хорошим” растворителем для ХПИ, способствует повышению доступности его протоннодонорных групп для нитрильных групп БНК. Высокие значения температуры стеклования при использовании этилацетата по сравнению с метилацетатом, при достаточно близких значениях летучести этих жидкостей (массовая относительная летучесть на фильтровальной бумаге у метилацетата 5.16, у этилацетата 4.09) по сравнению с бутилацетатом (массовая относительная летучесть на фильтровальной бумаге 1.0 [20]), определяются, прежде всего, характером межмолекулярного взаимодействия растворителя с полимерами. Как показали данные ИК-спектроскопии, поверхность пленок, полученных на основе индивидуальных полимеров при использовании этилацетата, обогащена хлорсодержащими группами для ХПИ, нитрильными группами для БНК. Для смесей БНК : ХПИ можно предположить, что в растворе этилацетата в результате сольватационного взаимодействия макромолекул и молекул данного растворителя способность полимерных цепей к конформационным переходам приводит к самой высокой интенсивности взаимодействия совмещаемых полимеров по функциональным группам и, как следствие, самой высокой температуре стеклования. Данная тенденция прослеживается и для полимерных пленок с соотношением БНК : ХПИ = 20 : 80%.

В смесевой композиции БНК : ХПИ с соотношением 20 : 80%, полученных из растворов в бутилацетате (табл. 2; рис. 1), возникает сложная гетерогенная система, в которой дисперсионная среда представлена ХПИ, а дисперсная фаза – это композит, сформированный термодинамически совместимыми ХПИ и БНК. Применение таких растворителей как ацетон и метилацетата также приводит к образованию гетерогенной системы, однако в данном случае дисперсионная среда представлена совмещенным композитом ХПИ и БНК, а дисперсная фаза – БНК.

Метилацетат и этилацетат являются более “хорошими” растворителями для БНК и, учитывая тот факт, что молекулярная масса бутадиев-нитрильного каучука в 2 раза выше, чем для ХПИ, несмотря на высокую летучесть эфиров, в их растворе клубки макромолекулы каучука набухают больше, создавая благоприятные условия для взаимодействия с ХПИ.

Совершенно иная картина вырисовывается для пленок, сформированных из растворов БНК : ХПИ с соотношением полимеров 50 : 50 и 20 : 80% в ацетоне, который обладает самой высокой летучестью. Температура стеклования данного смесе-

вого композита с соотношением 50 : 50% находится в области отрицательных значений температуры, а для 20 : 80% в смеси себя проявляют БНК, ХПИ и смесевой композит, что напрямую связано с наименьшим сродством ацетона к ХПИ.

Таким образом, данные ДСК позволили установить соотношение полимеров ХПИ и БНК, при которых наблюдается их термодинамическая совместимость. Также показано влияние растворителя на T_c изучаемых полимеров, если судить о роли растворителя в совместимости полимеров, следует отметить, что наиболее ярко характер влияния растворителя на температуру стеклования проявляется при соотношении полимеров 50 : 50%.

Динамические характеристики аморфной фазы полимеров БНК, ХПИ и их смесей

Молекулярную динамику аморфных областей наиболее удобно исследовать методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. Спектры ЭПР радикала ТЕМПО в матрице ХПИ и смесей ХПИ–БНК имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с различающимися временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_2 характеризует молекулярную подвижность в менее плотных, а τ_1 – в более плотных аморфных областях. На рис. 2 представлены спектры ЭПР пленок, полученных с использованием растворителя этилацетата. Видно, что спектры БНК имеют простой триплет, свидетельствуя о гомогенной структуре полимера, в то время как добавление всего 20% ХПИ приводит к возникновению сложного спектра, что, в свою очередь, подразумевает гетерогенную структуру полимеров. В ацетоне спектры ЭПР имеют простой вид для всех смесей, только спектры ХПИ и смесевой композиции ХПИ : БНК = 80 : 20% сложного вида, что свидетельствует о гетерогенной структуре в этих полимерах. При использовании растворителей метилацетата и метилэтилкетона сложный спектр имеет место при соотношении ХПИ : БНК = 50 : 50, 80 : 20 и в 100%-ном ХПИ, а для этилацетата – при добавлении уже 20, 50 и 80% ХПИ.

Таким образом, характер спектров свидетельствует о наиболее жесткой структуре смесевых композиций, сформированных в растворителе этилацетат и наиболее подвижной в растворителе ацетон.

Растворитель оказывает достаточно сильное влияние на молекулярную динамику в смесевых композициях, а именно на вращательную подвижность зондов τ , следовательно, и на молекулярную подвижность цепей полимера. На рис. 3 представлена зависимость молекулярной по-

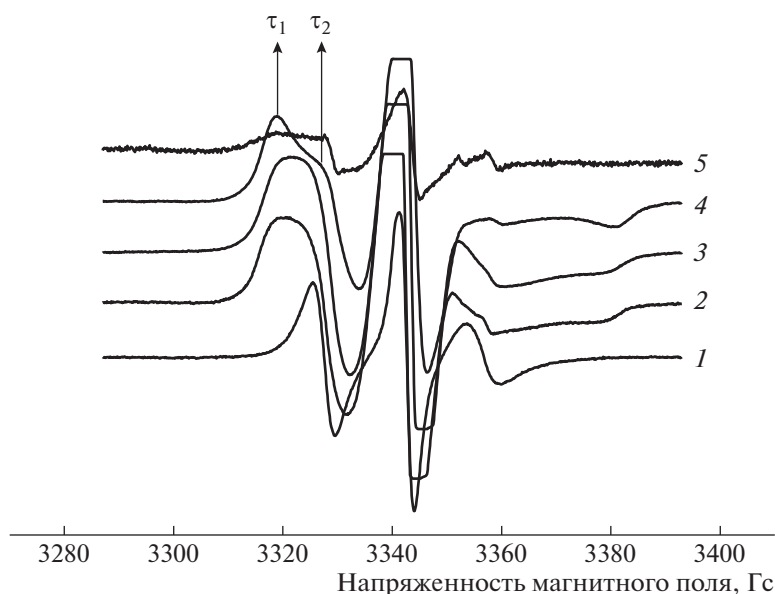


Рис. 2. Спектры ЭПР для композиций БНК–ХПИ, полученных из растворов в этилацетате, с содержанием ХПИ 0 (1), 20 (2), 50 (3), 80 (4) и 100% (5).

движности от концентрации ХПИ в смеси, имеет место экстремальный характер независимо от растворителя, однако форма кривых определяется типом растворителя. В пленках, сформированных в растворителе ацетон, кривая изменения молекулярной подвижности зонда имеет максимум в области ХПИ : БНК = 80 : 20%, в то время как в других растворителях излом наблюдается в

области 50 : 50%. Важно также отметить, что значения максимального τ при соотношении 50 : 50% на представленных зависимостях возрастает по следующей схеме: ацетон < метилацетат < метилэтилкетон < этилацетат. Особенностью полученных закономерностей для образцов, сформированных из растворов в этилацетате, является значительный рост τ при введении уже 20% ХПИ в смесь полимеров, в то время как в образцах, сформированных из растворов полимеров в растворителях метилацетат, метилэтилкетон, ацетон, бутилацетат, τ при этом меняется чрезвычайно слабо. Во всех смесевых композициях, образованных с использованием этилацетата, время корреляции имеет наиболее высокие значения, что объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием. Наблюдаемый эффект можно объяснить сделанным в предыдущем разделе выводом – этилацетат является более “хорошим” растворителем для БНК и, учитывая, что молекулярная масса БНК в 2 раза выше, чем для ХПИ, в его растворе клубки макромолекул каучука сильно набухают, что создает благоприятные условия для взаимодействия с ХПИ. Молекулярная подвижность в ХПИ сильно заторможена, поэтому τ в композиции имеет наиболее высокие значения.

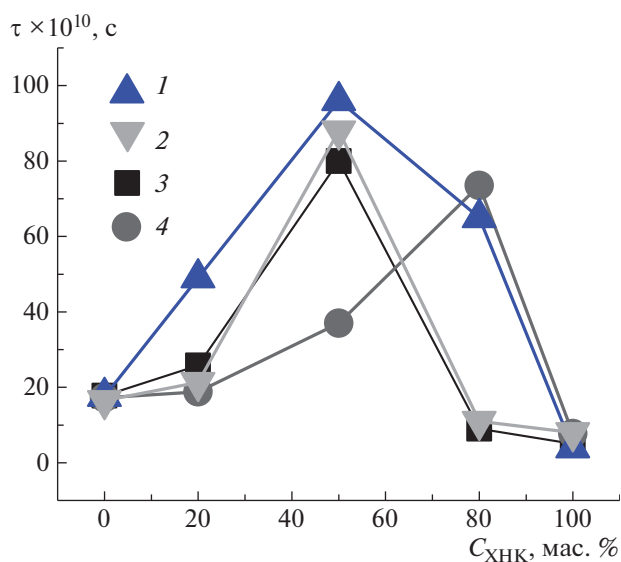


Рис. 3. Зависимость времени корреляции от состава композиций, сформированного из растворов в этилацетате (1), метилэтилкетоне (2), метилацетате (3) и ацетоне (4).

Для составов ХПИ : БНК = 20 : 80 и 50 : 50% (для всех растворителей) имеет место высокая совместимость полимеров (табл. 2). Именно в растворителе этилацетат η наблюдаются высокие значения τ для смесевых композиций ХПИ : БНК = 20 : 80 и 50 : 50%, что свидетельствует о наиболее сильном межмолекулярном контакте между полимерами и, как результат, наиболее высокие

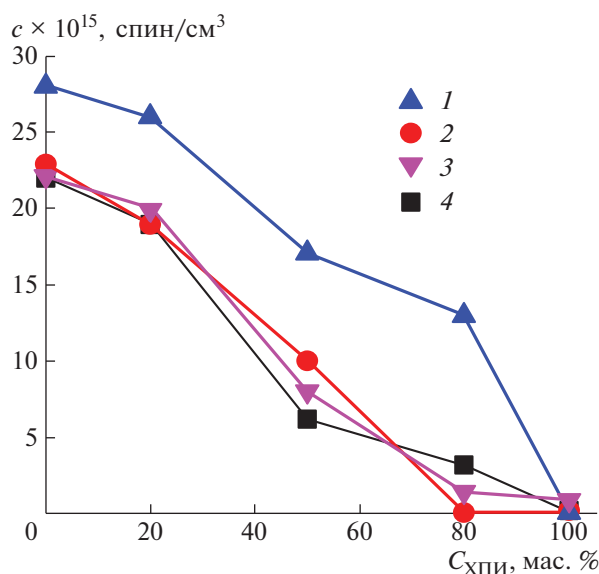


Рис. 4. Изменение концентрации радикала от состава композиций, полученного из растворов в ацетоне (1), метилэтилкетоне (2), метилацетате (3), этилацетате (4).

времена корреляции, а следовательно молекулярная подвижность. В смешанной композиции, сформированной в растворителе этилацетат, при соотношении полимеров 50 : 50% структура имеет наиболее высокую T_c (также и в бутилацетате), что свидетельствует о наиболее замедленном молекулярном движении (спектры получены при комнатной температуре) по сравнению с молекулярным движением в смесях, полученных в растворителях метилацетат, ацетон, метилэтилкетон. Состав ХПИ : БНК = 80 : 20% характеризуется уже двумя значениями температуры стеклования 15.1 и 64.0°C, что свидетельствует о гетерогенной структуре полимера. Аналогичные закономерности зафиксированы для смешанных композиций в растворителе бутилацетат, с той лишь разницей, что этот растворитель более “хороший” для ХПИ, так как в его растворе клубки макромолекул каучука сильно набухают, что создает благоприятные условия для взаимодействия с БНК, и структура становится эластичнее, радикал проникает в такие области и фиксирует достаточно высокое время корреляции.

В пленках, сформированных из растворов с применением растворителей ацетон, метилацетат и метилэтилкетон, молекулярная подвижность зонда и подвижность цепей полимеров характеризуется более плавным изменением с ростом одного из компонентов. В этих полимерах температура стеклования достаточно низкая, а значит, молекулярная подвижность при комнатной температуре имеет достаточно высокие значения, поэтому изменения τ от состава композиции не столь ярко выражены.

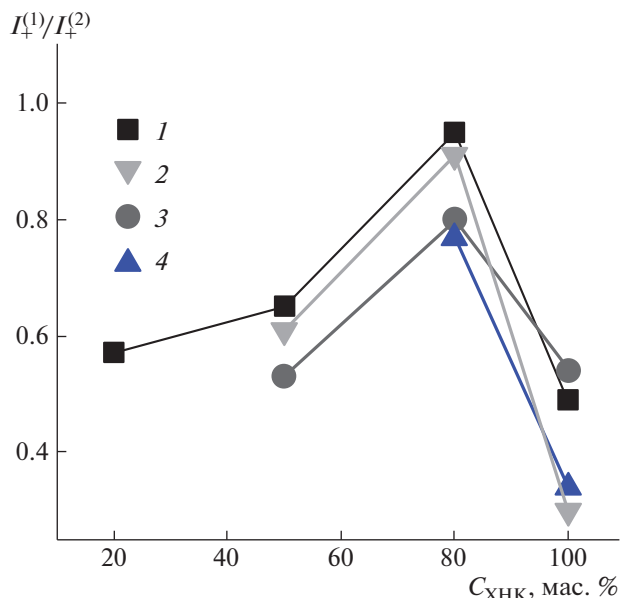


Рис. 5. Зависимость $I_+^{(1)}/I_+^{(2)}$ от состава смешанной композиции в растворителях этилацетат (1), метилэтилкетон (2), метилацетат (3), ацетон (4).

Используя программное обеспечение Winer и Simfonia фирмы “Bruker”, были рассчитаны значения равновесной концентрации радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах ХПИ–БНК (рис. 4). Видно, что наиболее высокая концентрация радикала в пленках на основе БНК и в смешанных композициях ХПИ : БНК = 20 : 80%. При более высоком содержании ХПИ в смеси наблюдается излом на этих зависимостях. В пленках на основе 100% ХПИ, эта концентрация практически на порядок меньше.

В образцах, сформированных в растворителе ацетон, концентрация радикала более высокая, чем в пленках, сформированных в остальных растворителях, свидетельствуя о наиболее рыхлой упаковке цепей полимеров в образцах. Можно полагать, что ацетон способствует формированию такой полимерной структуры, в которой преобладает влияние эластомерной составляющей (БНК).

Из спектров ЭПР был рассчитан параметр $I_+^{(1)}/I_+^{(2)}$, который характеризует долю плотных к доле рыхлых областей в полимере. На рис. 5 представлены зависимости этого параметра от состава смеси для ряда растворителей. Видно, что в пленках, полученных из раствора в этилацетате, уже при концентрации ХПИ 20% спектры ЭПР в смешанной композиции представляют собой наложение двух спектров, при использовании растворителей метилацетат и метилэтилкетон сложный вид спектра имеет место с ХПИ : БНК = 50 : 50%, и только в ацетоне наложение двух спектров по-

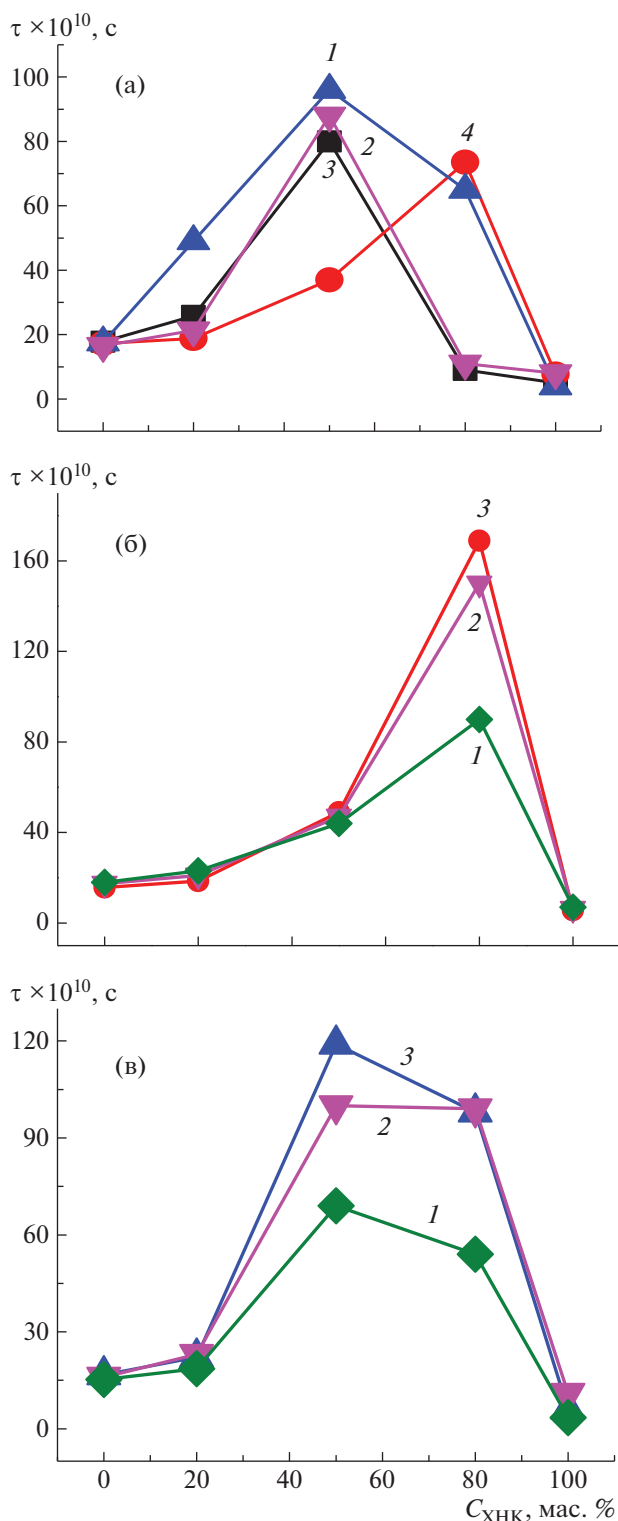


Рис. 6. Зависимости времени корреляции от состава композиции, полученного из растворов в этилацетате (а), ацетоне (б), бутилацетате (в) при отжиге 140°C ; время отжига на рис. (а): 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 3 ч (4); на рис. (б), (в): 0 (1), 1 (1), 3 ч (3).

является в смесевой композиции лишь при соотношении ХПИ : БНК = 80 : 20 и в 100% ХПИ. Представленные данные также свидетельствуют о наиболее рыхлой структуре полимеров, полученных из растворов в ацетоне, и о наиболее плотной — в этилацетате.

Воздействие отжига на структурно-динамические параметры в смесевых композициях ХПИ : БНК

Для перевода структуры полимеров в более равновесное состояние, образцы подвергали отжигу при 140°C .

На рис. 6 представлены зависимости τ от состава композиции после отжига в течение разного времени для образцов, полученных из растворов в этилацетат, бутилацетат и ацетон. В пленках на основе БНК и ХПИ, независимо от растворителя, время корреляции не меняется от продолжительности процедуры отжига. В образцах БНК : ХПИ с соотношением компонентов 80 : 20 и 50 : 50%, сформированных из раствора этилацетат, и в образцах 50 : 50 и 20 : 80% из раствора бутилацетат, время корреляции увеличивается с ростом времени отжига. В образцах, полученных из раствора в ацетон, также наблюдается значительный рост времени корреляции в пленках в смеси БНК : ХПИ = 20 : 80%.

При воздействии температуры 140°C на образцы между макромолекулами ХПИ и БНК возникают химические связи [21–23] и, как результат, молекулярная структура образцов становится более жесткой. В тех случаях, когда отжиг обуславливает снижение τ , структура после сшивания становится недоступна для радикала, и он сосредотачивается в основном в более рыхлых областях. Чтобы подтвердить выдвигаемое предположение были получены ИК-спектры.

При отжиге протекают два процесса: доориентация цепей с высокой степенью выпрямленности и сшивка между макромолекулами ХПИ и БНК. Природа доориентации цепей заключается в том, что часть сегментов с высокой степенью выпрямленности β больше критического значения $h/L = \sqrt{2}/k$ (h — расстояние между концами цепей, L — длина цепи, k — длина сегмента) и при отжиге стремится принять предельно выпрямленную конформацию, поэтому при повышенных значениях температуры наблюдается увеличение доли выпрямленных цепей [24]. Еще один аспект — сшивка между макромолекулами ХПИ и БНК, и, как результат, структура образцов становится более жесткая и молекулярная подвижность замедляется. В тех случаях, когда отжиг приводит к снижению τ , структура после отжига становится недоступной для радикала, и он сосредотачивается в основном в более рыхлых обла-

Таблица 3. Время корреляции и доля аморфных областей (α^1, α^2) в пленках БНК–ХПИ, полученных из растворов в этилацетате

| БНК, % | $\tau \times 10^{-10}$ с | | $\alpha^1, \%$ | $\alpha^2, \%$ |
|--------|--------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | плотная структура | рыхлая структура | плотная структура | рыхлая структура |
| 0 | 150 | 4.6 | 99.4 | 0.6 |
| 20 | 203 | 4.3 | 95.3 | 4.7 |
| 50 | 180 | 4.3 | 93.0 | 7.0 |
| 80 | 120 | 4.0 | 90.0 | 10.0 |

Таблица 4. Влияние соотношения БНК : ХПИ и продолжительности отжига на концентрацию нитрильных групп (2237 см^{-1}) в этих композициях

| Растворитель | Время отжига 140°C , ч | соотношение БНК : ХПИ, % | |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------|---------|
| | | 80 : 20 | 50 : 50 |
| Ацетон | 0 | 4.0 | 1.9 |
| | 1 | 3.8 | 1.6 |
| | 3 | 3.5 | 1.54 |
| Метилэтилкетон | 0 | 3.2 | 1.28 |
| | 1 | 2.6 | 1.20 |
| | 3 | 2.6 | 1.20 |
| Этилацетат | 0 | 2.0 | 1.18 |
| | 1 | 1.6 | 1.04 |
| | 3 | 1.6 | 1.0 |

стях. Чтобы подтвердить это предположение, были получены ИК-спектры.

При изучении ИК-спектров пленок, сформированных из растворов индивидуальных полимеров и их смесей в этилацетате и ацетоне, был проведен анализ полосы в области поглощения 2237 см^{-1} [25]. Полоса при 2237 см^{-1} характеризует концентрацию “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ в БНК. Расчет изменения концентрации “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ в области поглощения 2237 см^{-1} представлен в табл. 3. Концентрация “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ в композициях ХПИ : БНК = 80 : 20%, отлитых из раствора в ацетоне, в 2 раза выше, чем в этилацетате, что свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии в композициях сформированных в этилацетате. В композициях 50 : 50% концентрация “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ практически в 2 раза меньше, чем в пленках 80 : 20%, что объясняется большой спутанностью цепей вследствие инверсии фаз. При температуре 140°C интенсивность сшивки возрастает, и поэтому концентрация “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ уменьшается. Аналогичные закономерности выявлены для полимеров, полученных из раствора в метилэтилкетоне.

Таким образом, в пленках ХПИ : БНК = 80 : 20 и 50 : 50% концентрация “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ возрастает при переходе от этилацетата к метил-

этилкетону и к ацетону. Если рассмотреть такие изменения в смесевых композициях, сформированных в одном растворителе (табл. 4), видно, что концентрация “свободных” групп $\text{N}\equiv\text{C}$ закономерно возрастает по мере роста содержания БНК в смеси. Наблюдаемые изменения указывают на рост плотности аморфной фазы с ростом концентрации ХПИ и, как следствие, на замедление молекулярной подвижности, как было показано выше (см. рис. 3, 4).

Упруго-прочностные свойства полимерных пленок БНК–ХПИ

Оценку упруго-прочностных показателей осуществляли по трем параметрам: модуль упругости, условная прочность при растяжении, относительное удлинение (табл. 5).

По показателю условной прочности видно, что с уменьшением содержания эластической составляющей смесей БНК значения условной прочности возрастают.

Характер изменения модуля упругости демонстрирует, что независимо от отношения полимеров БНК : ХПИ в смеси, наибольшие значения достигаются при формировании пленок при использовании в качестве растворителя этилацетата (рис. 7). Самые низкие значения модуля упруго-

Таблица 5. Влияние соотношения полимеров БНК : ХПИ и природы растворителя на модуль упругости, условную прочность $\sigma_{\text{усл}}$ и относительное удлинение пленок

| Соотношение БНК : ХПИ | E , МПа | $\sigma_{\text{усл}}$, МПа | ϵ , % |
|-----------------------|-----------|-----------------------------|----------------|
| Метилацетат | | | |
| 100 : 0 | 0.55 | 0.26 | 510.0 |
| 80 : 20 | 0.82 | 0.24 | 1187.0 |
| 50 : 50 | 107.2 | 3.5 | 266.0 |
| 20 : 80 | 1387.0 | 21.5 | 6.0 |
| Этилацетат | | | |
| 100 : 0 | 0.96 | 0.35 | 570.0 |
| 80 : 20 | 1.23 | 0.89 | 1705.0 |
| 50 : 50 | 348.6 | 12.6 | 283.4 |
| 20 : 80 | 1845.0 | 23.4 | 2.1 |
| Бутилацетат | | | |
| 100 : 0 | 0.5 | 0.6 | 510.0 |
| 80 : 20 | 1.14 | 1.02 | 890.0 |
| 50 : 50 | 215.0 | 11.03 | 411.0 |
| 20 : 80 | 1415.0 | 21.0 | 15.0 |
| Метилэтилкетон | | | |
| 100 : 0 | 0.68 | 0.25 | 546.0 |
| 80 : 20 | 1.21 | 0.49 | 1110.0 |
| 50 : 50 | 95.2 | 14.9 | 513.5 |
| 20 : 80 | 1208.0 | 20.7 | 15.2 |
| Ацетон | | | |
| 100 : 0 | 0.4 | 0.5 | 456.0 |
| 80 : 20 | 0.82 | 0.34 | 804.0 |
| 50 : 50 | 1.36 | 0.47 | 432.7 |
| 20 : 80 | 971.0 | 15.2 | 2.6 |

сти наблюдались в пленках, сформированных из концентрированных растворов, с применением в качестве растворителя ацетона, независимо от соотношения БНК : ХПИ. На рис. 7 видно, что показатели модуля упругости возрастают с увеличением содержания хлорированного полиизопрена Pergut S-20 в смесях БНК–ХПИ, причем наиболее резко этот показатель увеличивается при переходе от соотношения 50 : 50 к соотношению 20 : 80%. Значения E располагаются, в зависимости от растворителя, в следующей последовательности ацетон < метилэтилкетон < метилацетат < < бутилацетат < этилацетат. Таким образом, данные по модулю упругости и условной прочности при растяжении (табл. 5) также указывают на то, что самый лучший для системы БНК : ХПИ комплекс упруго-прочностных показателей достигается при использовании этилацетата и бутилаце-

тата. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по температуре стеклования.

Влияние механических нагрузок на молекулярную динамику полимеров

Смоделируем наиболее распространенную ситуацию, когда материал подвергается механическим воздействиям с последующим изменением структуры и молекулярной подвижности. На рис. 8 представлены зависимости времени корреляции вращения зонда τ от степени деформации ϵ для образцов, сформированных из растворов в метилэтилкетоне и метилацетате. Видно, что на начальном этапе растяжения (до 40–50%) величина τ уменьшается, проходит минимум и затем возрастает.

На начальном этапе растяжения увеличивается молекулярная подвижность в полимере независимо от растворителя, при более глубоких степенях деформации имеет место рост времени корреляции радикала, что свидетельствует о замедлении молекулярной подвижности в полимере. При деформации полимера протекают одновременно два процесса – структура разуплотняется, часть цепей ориентируется и уплотняется. На начальном этапе растяжения образца преобладает первый процесс, структура разуплотняется вследствие “раздвижения” цепей при наложении нагрузки и в дальнейшем цепи ориентируются и уплотняются. По мере роста деформации доля выпрямленных цепей возрастает, и процесс уплотнения структуры при этом преобладает над процессами разуплотнения. Во всех случаях при достаточно больших деформациях наблюдается существенный рост τ , что свидетельствует о снижении молекулярной подвижности и росте жесткости макромолекул. Особенностью полученных закономерностей является более эффективное уменьшение τ на начальном этапе растяжения в образцах 50 : 50%. В таких полимерах, вследствие высокой перепутанности цепей, процессы “раздвижения” цепей проявляются в большей степени.

Воздействие озонлиза на динамику вращения радикала в композиции БНК–ХПИ

Одновременно с механическим воздействием на изделия оказывает влияние экспозиция в атмосфере озона. Во-первых, озон образуется при работе мощных электрических приборов, во-вторых, в некоторых частных случаях озон используется при стерилизации изделия. Несмотря на достаточно распространенную ситуацию воздействия озона на материал, его влияние на структурные и динамические характеристики остается мало исследованным.

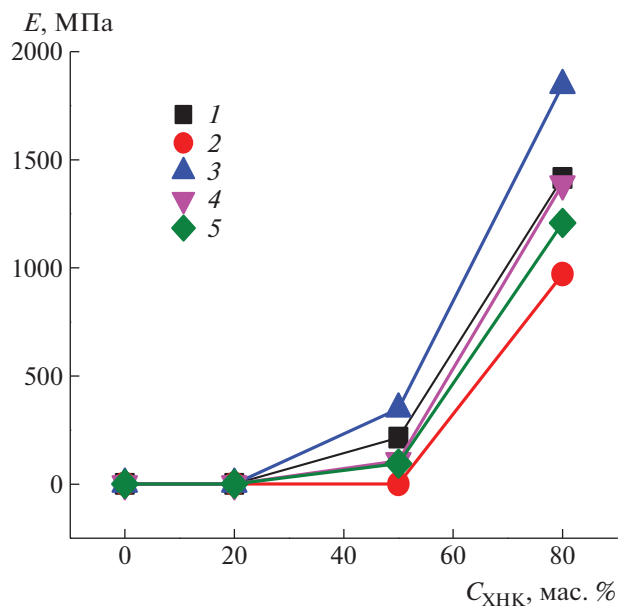


Рис. 7. Влияние соотношения полимеров БНК : ХПИ и природы растворителя на модуль упругости полимерных пленок: 1 – бутилацетат, 2 – ацетон, 3 – этилацетат, 4 – метилацетат, 5 – метилэтилкетон.

Изучено влияние озонлиза на полимерные пленки, сформированные из растворов в этилацетате, бутилацетате и ацетоне. В образцы предварительно вводили радикал, который затем был

подвергнут озонному окислению. На рис. 9 видно, что на начальном этапе озонлиза (до 60 мин) в полимерах ХПИ : БНК = 80 : 20% в ацетоне и в этилацетате ХПИ : БНК = 50 : 50, 80 : 20% имеет место резкий рост времени корреляции зонда. При более длительном озонлизе прослеживается снижение τ . При окислении протекают два процесса: первый, накопление полярных кислородсодержащих групп, продуктов озонлиза, которые приводят к усилению межмолекулярного взаимодействия между цепями; второй, разрыв цепей. На начальном этапе окисления преобладает первый процесс, что и приводит к росту τ . При более глубоких степенях окисления процессы деструкции начинают играть все большую роль, что и влечет более плавный рост τ и его уменьшение. Характерно, что для всех полимеров БНК и с высоким его содержанием в смесевой композиции озонлиз не оказывает заметного воздействия на молекулярную подвижность радикала, а следовательно, и на молекулярную подвижность цепей; и только в образцах пленок с высоким содержанием ХПИ этот эффект проявляется в полной мере. Особенностью полученных зависимостей является наиболее сильный рост τ на начальном этапе окисления в образцах, сформированных из раствора в ацетоне при соотношении БНК : ХПИ = 20 : 80% (рис. 9). По-видимому, данный эффект обусловлен наиболее рыхлой упаковкой цепей в данном полимере, когда молекулы озона достаточно легко сорбируются в структуре. Структура

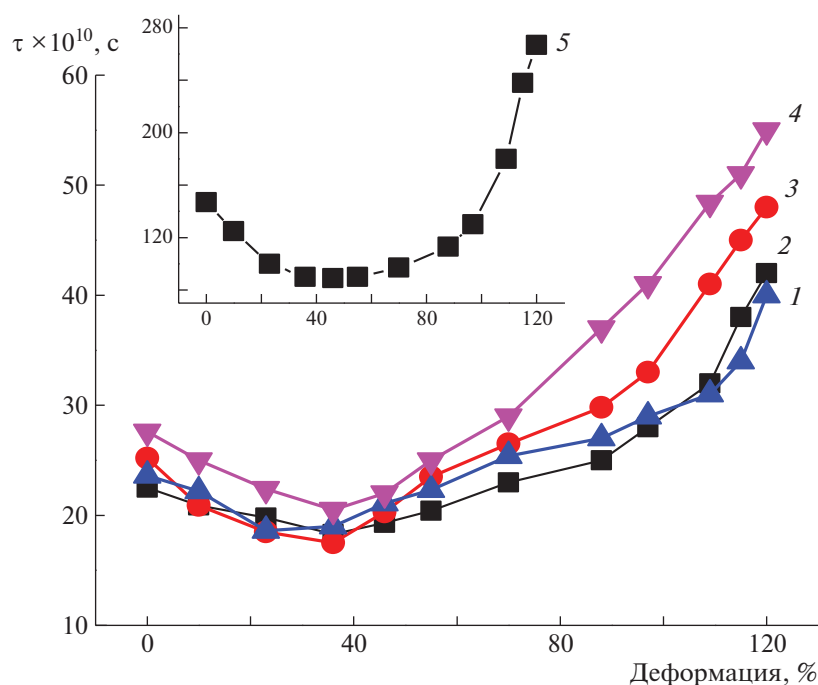


Рис. 8. Зависимость времени корреляции вращения зонда τ от степени деформации ϵ для образцов, сформированных в растворителях метилацетат (1, 2, 5) и метилэтилкетон (3, 4) при содержании БНК 100% (1, 3) и соотношении БНК : ХПИ = 80 : 20 (2, 4) и 50 : 50% (5).

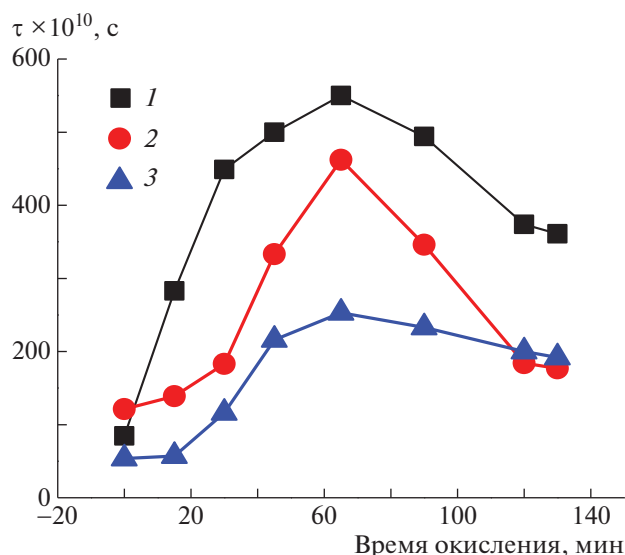


Рис. 9. Зависимость времени корреляции от времени озонлиза для смесевых композиций БНК : ХПИ = 20 : 80 и 50 : 50%, полученных из растворов в ацетоне (1) и этилацетате (2, 3).

образцов, сформированная при использовании этилацетата, имеет более плотную упаковку, и процессы окисления затрагивают не столь большой объем образца. Прослеживается еще одна особенность окисления – это экстремальная зависимость τ от времени озонлиза только для смесевой композиции ХПИ : БНК = 80 : 20% в растворителе ацетон. В образцах, сформированных с использованием этилацетата экстремальная зависимость τ от времени окисления наблюдается для образцов БНК : ХПИ = 20 : 80 и 50 : 50%, когда доступность озона к молекулам ХПИ (непрерывная фаза в смеси) высокая. Аналогичные закономерности были получены для образцов, сформированных из раствора бутилацетат. Можно сделать вывод, что ХПИ окисляется с гораздо более высокой скоростью, чем БНК, интенсивный процесс деструкции цепей имеет место после 60 мин окисления озонм. Следует отметить, что аналогичные закономерности были получены ранее в работе [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, растворитель и состав композиции сильно влияет на структуру и молекулярную подвижность в полимерах. На основании результатов ДСК показано, что независимо от природы растворителя при введении хлорированного полиизопрена в смесь полимеров до 50 мас. % формируется смесевой композит с одной температурой стеклования. При содержании хлорированного полиизопрена более 50 мас. % в смеси при “дефиците” активных функциональных

групп БНК, участвующих в межмолекулярном взаимодействии с хлорсодержащими функциональными группами ХПИ, фазовый портрет полимерного материала определяется природой растворителя.

Сопоставительный анализ данных, полученных методами ДСК и ЭПР, показал, что наряду с термодинамическим качеством растворителя, огромную роль в формировании структуры материалов на основе смесей БНК–ХПИ играет летучесть растворителя. Применение легколетучих растворителей, таких как метилацетат и ацетон, которые демонстрируют большее термодинамическое сродство к бутадиен-нитрильному каучуку, чем к хлорированному полиизопрену, позволяет получать композиты, в которых высокоэластические свойства БНК определяют температуры релаксационных переходов, молекулярную динамику и комплекс упруго-прочностных свойств, особенно при соотношении полимеров 50 : 50 мас. %. Внешние воздействия на смесевые композиции показали, что отжиг при 140 °С, озонлиз и деформация оказывают значительное влияние на структурно-динамические характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pocius V.* Adhesion and Adhesives Technology. Munich: Carl Hanser, 2012.
2. *Петрова А.П.* Клеящие материалы: Справочник / Под ред. Е.Н. Каблова, С.В. Резниченко. М.: Каучук и резина, 2002.
3. *Мясоедова В.В., Щеголихин А.Н., Котова С.В., Люсова Л.Р.* // Вестн. МИТХТ. 2007. Т. 2. № 3. С. 87.
4. *Небрятенко М.Ю., Наумова Ю.А., Филатов Ю.Н.* // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 31.
5. *Зуев А.А., Люсова Л.Р., Борейко Н.П.* // Каучук и резина. 2016. № 4. С. 24.
6. *Треггер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С., Фролова А.К.* // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 4. С. 26.
7. *Зуев А.А., Люсова Л.Р., Борейко Н.П.* // Промышленное производство и использование эластомеров. 2017. № 2. С. 30.
8. *Milyushkina E.G., Lyusova L.R., Monakhova T.V., Faleev A.G., Petrogradskii A.V.* // Polymer Science D. 2018. V. 11. № 3. P. 284.
9. *Котова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Карпова С.Г., Ливанова Н.М.* // Вестн. МИТХТ. 2007. Т. 2. № 3. С. 38.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
11. *Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H.* // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.
12. *Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В.* // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
13. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.

14. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
15. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
16. *Карпова С.Г., Наумова Ю.А., Луканина Ю.К., Люсова Л.Р., Попов А.А.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 5. С. 89.
17. *Мацевич Т.А., Курская Е.А., Коврига О.В., Аскадский А.А.* // Пласт. массы. 2016. № 3–4. С. 35.
18. *Vudtov V.P., Bel'nikovich N.G., Litvinova L.S.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 4. P. 362.
19. *Берлин А.А., Ганина В.И., Каргин В.А., Кронман А.Г., Яновский Д.М.* // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 9. С. 1684.
20. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Кудрякова Г.Х., Стоянов О.В.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 16. С. 55.
21. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003.
22. *Maņoj N.R., De P.P.* // Polymer. 1998. V. 39. P. 733.
23. *Maņoj N.R., De P.P.* // Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl. 1995. V. 23. P. 103.
24. *Озерин А.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1977.
25. *Баранова Н.В., Пашина Л.А., Косточко А.В.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 15. С. 172.
26. *Карпова С.Г., Попов А.А., Хватов А.В., Клемина Н.С., Иорданский А.Л.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 2. С. 80.
27. *Карпова С.Г., Попов А.А., Заиков Г.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 931.
28. *Карпова С.Г., Ольхов А.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Шилкина Н.Г., Попов А.А.* // Хим. физика. 2018. № 2. С. 1.