

УДК 541.64:542.943.5

ОЗОНОСТОЙКОСТЬ СОВУЛКАНИЗАТОВ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО И ТРОЙНОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКОВ

© 2002 г. Н. М. Ливанова*, А. А. Попов*, С. Г. Карпова*,
В. А. Шершнева**, В. Б. Ивашкин**

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

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

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.

Принята в печать 28.05.2001 г.

Методом релаксации напряжений, ЭПР-спектроскопии, ИК-спектроскопии МНПВО исследована озоностойкость, структура и состав поверхностного слоя совулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием акрилонитрильных звеньев и тройных этилен-пропиленовых сополимеров (СКЭПТ). Показано, что озоностойкость систем зависит от сродства компонентов друг к другу, развитости переходного слоя, которая определяет степень совулканизации каучуков, и степени сшивания пространственной сетки СКЭПТ.

Для защиты непредельных каучуков от разрушения озоном их смешивают с насыщенными термoplastами и каучуками. Существуют различные точки зрения о механизме озонозащитного действия: поверхностная защита нестойкого каучука за счет обогащения поверхности вулканизата озоностойким компонентом [1] и объемный механизм защиты, связанный с фазовой структурой и структурой переходного слоя. В работах [2, 3] объемный механизм исследован на примерах систем на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с ПВХ. В его пользу свидетельствуют данные работы [3], в которой методом электронной микроскопии установлено, что озоностойкий компонент не препятствует образованию на поверхности вулканизата первичных озонных микротрещин, по которым озон проникает вглубь образца.

В настоящей работе исследован механизм озонозащитного действия каучука с малой ненасыщенностью в смеси с ненасыщенным каучуком на примере совулканизатов БНК с различным содержанием полярных акрилонитрильных звеньев (НАК) с тройным этилен-пропиленовым каучуком (СКЭПТ). Изучена роль сродства различающихся по полярности компонентов в формировании фазовой структуры и структуры переходного слоя и обеспечении высокой озоностойкости совулканизатов, а также влияния на нее степени вулканизации СКЭПТ и совулканизации его с БНК.

E-mail: popov@sky.chph.ras.ru (Попов Анатолий Анатольевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись совулканизаты смесей БНК марок СКН-18, СКН-26М высокотемпературной (30–50°C) и БНКС-28А и БНКС-40А низкотемпературной (5–8°C) полимеризации с содержанием НАК 18, 26, 28 и 40% соответственно с тройным этилен-пропиленовым каучуком японской фирмы "Mitsui" ЕРТ-3045 или отечественного производства марки СКЭПТ-50. СКН-18 и СКН-26М характеризуются $M_n = (1-3) \times 10^5$, вязкостью по Муни – выше 70 и 55, жесткостью по Дефо – 20 и 10 Н соответственно. БНКС-28А имеет вязкость по Муни 80–120. Жесткость по Дефо БНКС-28А составляет 17.2–21.1 Н, БНКС-40А – 8 Н. Сополимер ЕРТ-3045 содержит 30% звеньев пропилена, в качестве третьего сомономера 4% этилиденнорборнена и характеризуется вязкостью по Муни 45. СКЭПТ-50 содержит третий сомономер – дициклопентадиен в количестве 1.3%, пропилен – 37%, имеет плотность 0.87 г/см³ и вязкость по Муни 46–55. Содержание каучука с малой ненасыщенностью варьировали в пределах 15–45 мас. ч. Состав вулканизирующей системы для БНК в мас. ч.: стеариновая кислота 2.0, сульфенамид Ц 1.5, оксид цинка 5.0, сера 0.75. СКЭПТ вулканизовали пероксимоном F-40 в количестве 5.5 мас. ч. Смешение каждого из каучуков со своей вулканизирующей системой производили отдельно на вальцах при 40–60°C в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию смесей осуществляли при 160 или 170°C в течение 15 мин. В процессе смешения ка-

учуков и вулканизации происходило перераспределение вулканизирующих агентов и частичная совулканизация каучуков [4, 5].

Структуру и озоностойкость смесей исследовали с помощью метода релаксации механических напряжений в озono-воздушной среде при концентрации озона 10^{-5} моль/л, 30°C и различных деформациях растяжения на релаксметре ИХФ-2 [2].

Структуру поверхности совулканизатов исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО (кристалл KRS-5 с углом отражения 45° и числом отражений 20) на спектрофотометре "Specord M-80". Содержание каучуков в поверхностном слое совулканизатов характеризовали оптической плотностью полос поглощения 920 см^{-1} (БНК) и 1380 см^{-1} (СКЭПТ) [6].

Молекулярную динамику в совулканизатах исследовали методом ЭПР с помощью нитроксильного радикала-зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) [7] при 20°C в трехсантиметровом диапазоне на радиоспектрометре ЭПР-В. Радикал вводили в образцы из газовой фазы в течение 1–2 суток при комнатной температуре и выдерживали их в течение недели. Вращательную подвижность радикала характеризовали временем корреляции.

Определение прочностных свойств при растяжении производили по ГОСТ 270-75 на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем РМИ-60 со скоростью движения нижнего зажима 500 мм/мин. Равновесное набухание в бензине АИ-92 в течение 1 суток определяли весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные бутадиен-нитрильные каучуки и неполярный этилен-пропилен-диеновый эластомер являются термодинамически несовместимыми [1, 4, 8–17]. В СКН-40 растворимость этилен-пропиленового эластомера (СКЭП) при смешении на вальцах и в растворе в общем растворителе (хлортолуоле) – менее 0.1 мас. % [13]. Для таких систем возможна лишь локальная диффузия сегментов молекул неполярных полимеров в микробъемы полярных сополимеров, в которых сгруппированы неполярные участки макромолекул [8–13]. Микронеоднородность структуры сополимеров бутадиена с акрилонитрилом установлена в работах [18–22].

В разбавленном растворе СКН-18 обнаружены блоки из звеньев бутадиена длиной в среднем 4,5 звена [18]. В сшитых [19] и несшитых [20] бутадиен-нитрильных эластомерах (СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-50) проявляются релаксационные переходы, обусловленные наличием в ма-

кромолекулах гибкоцепного *транс*-1,4-ПБ отдельных звеньев и(или) блоков жесткоцепного ПАН. В рассмотренном ряду БНК наиболее длинные бутадиеновые блоки содержатся в СКН-18М. В СКН-26М и СКН-40М сосуществуют блоки обоих видов [20]. Степень ассоциации в системе возрастает с увеличением содержания нитрильных групп [21].

Отмечают две причины структурной неоднородности: микроблочное распределение звеньев полярного компонента в цепи и композиционную неоднородность [23]. Образование химических поперечных связей не приводит к вырождению ни одного из релаксационных переходов [19, 20].

Из этих данных следует вывод о том, что с увеличением содержания НАК в БНК возрастает микроблочность нитрилакрильных звеньев и уменьшается – бутадиеновых. Следствием этого должно являться снижение взаимопроникновения сегментов разнородных молекул.

Подтверждением снижения термодинамического сродства БНК к СКЭП с повышением содержания НАК являются данные по параметрам растворимости δ [17, с. 184, 185] и параметру взаимодействия χ сополимеров с различными растворителями [17, с. 267, 268].

В процессе смешения образуются гетерогенные смеси, структура и объем переходного слоя в которых определяются соотношением компонентов и способностью к взаимопроникновению сегментов молекулярных цепей [4, 8–10]. Представляло интерес исследовать влияние полярности БНК на структуру смесей и их озоностойкость.

Одним из путей повышения совместимости является проведение реакций сшивания компонентов [4, 10]. Использование в работе тройных этилен-пропиленовых каучуков с неодинаковыми диеновыми сомономерами, содержащимися в различном количестве, позволяет установить влияние степени совулканизации смесей каучуков на структуру и их озоностойкость. Образование химических сшивок между разнородными макромолекулами на границе раздела фаз и в переходном слое рассматривается ниже как условие повышения озоностойкости совулканизатов.

На рис. 1а представлена зависимость степени набухания совулканизатов в бензине Q от состава смеси каучуков. В рассмотренных ниже системах использован тройной этилен-пропиленовый сополимер марки ЕРТ-3045 фирмы "Mitsui". Температура вулканизации 160°C , вулканизаты ненаполненные.

Из рис. 1а следует, что с увеличением содержания полярных групп в БНК степень набухания вулканизатов в бензине АИ-92 уменьшается в 2 раза. С введением неполярного каучука происходит рост степени набухания в 2–3 раза, в связи с

чем практический интерес представляют смеси с содержанием СКЭПТ не более 25%. При достижении количества неполярного эластомера 45% набухание совулканизатов становится близко к набуханию индивидуального СКЭПТ. Следовательно, при возникновении хорошо развитой пространственной структуры СКЭПТ [1] набухание совулканизатов определяется стойкостью к растворителю этого компонента. Чем выше содержание бутадиеновых звеньев в БНК, тем ниже концентрация СКЭПТ, при которой происходит образование непрерывной сетки.

Физико-механические свойства совулканизатов определяются фазовой структурой, прочностью переходного слоя, структурой вулканизационной сетки (количеством и строением поперечных связей, функциональностью узлов), значением ММ и характером ММР каучуков [4, 24, 25]. Неполненные вулканизаты СКН-18, СКН-26М имеют в 1.5 раза более низкую прочность на разрыв, чем БНКС-28А и БНКС-40А (рис. 16). Различия в разрывной прочности вулканизатов БНК и их совулканизатов со СКЭПТ может быть связано с особенностями полимеризации бутадиенитрильных каучуков различных марок [26]. Увеличение прочности при введении СКЭПТ можно объяснить усиливающим действием диспергированных в матрице БНК частиц СКЭПТ при содержании его 15% и синергическим эффектом от совместного действия двух совулканизованных сшитых непрерывных пространственных сеток, когда СКЭПТ содержится в количестве 25% [4, 24, 25]. При большем содержании СКЭПТ разрывная прочность перестает зависеть от состава. Таким образом, можно заключить, что при соотношении БНК и СКЭПТ, равном 75 : 25, происходит обращение фаз и образуется система из двух частично совулканизованных сшитых взаимопроникающих сеток, что соответствует имеющимся в литературе данным [1, 4].

Существенное влияние на эти закономерности оказывают кинетические параметры вулканизации и совулканизации, в частности длительность индукционных периодов сшивания фаз бинарных эластомерных смесей [4, 5, 25, 27].

При образовании непрерывной пространственной сетки СКЭПТ достигается максимальная озоностойкость, равная озоностойкости индивидуального СКЭПТ (рис. 2), аналогично смесям БНК с ПВХ [2, 3]. Уже при содержании СКЭПТ 15% снижается скорость озонной деструкции БНК. Следовательно, и изолированные включения СКЭПТ, соединенные химическими сшивками с матрицей, тормозят рост трещин и их слияние. Следует отметить зависимость скорости релаксации напряжений в озono-воздушной среде от содержания акрилонитрильных звеньев в БНК. В связи с этим исследована озоностойкость

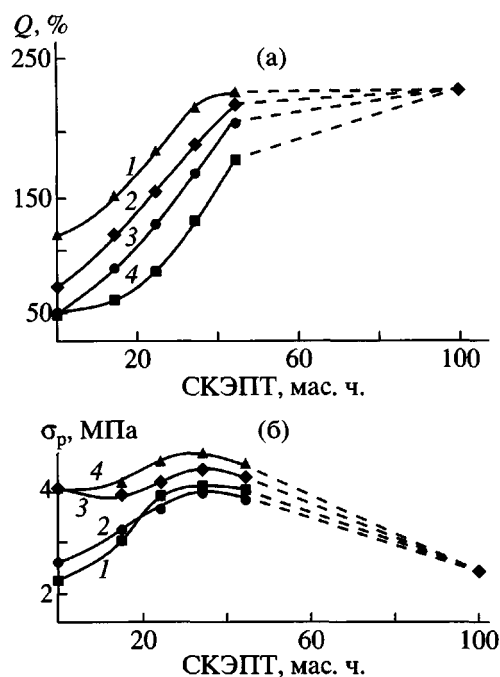


Рис. 1. Зависимость степени набухания Q (а) и разрывного напряжения σ_p (б) от содержания СКЭПТ (ЕРТ-3045) в совулканизатах с СКН-18 (1), СКН-26М (2), БНКС-28А (3) и БНКС-40А (4).

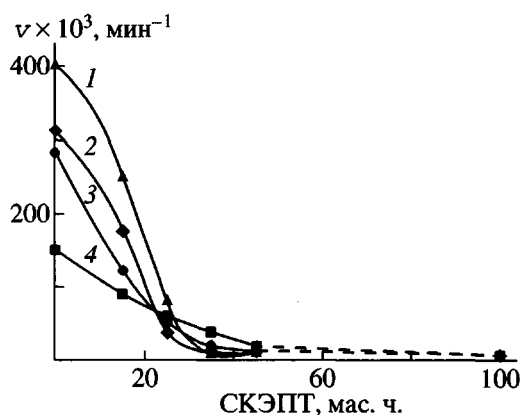


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации в озono-воздушной среде при 30°С и деформации 30% от состава совулканизатов на основе СКН-26М (1), СКН-18 (2), БНКС-28А (3) и БНКС-40А (4).

вулканизатов индивидуальных БНК при различных деформациях (рис. 3а). Деформация растяжения, равная 30%, близка к критической величине [28], в результате чего скорость озонного трещинообразования в непределельных каучуках максимальна.

Из рис. 3а следует, что скорость озонной деструкции индивидуальных БНК меняется в очень широких пределах в зависимости от содержания

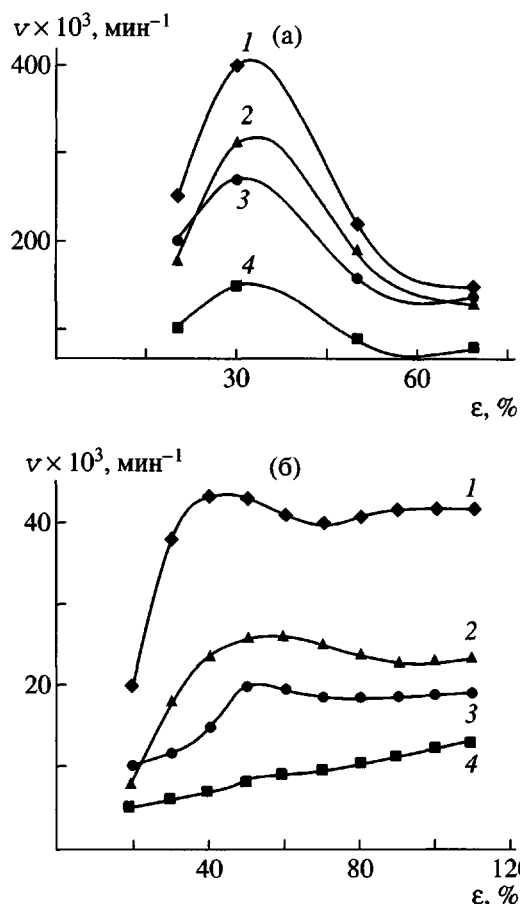


Рис. 3. Деформационная зависимость скорости релаксации в озono-воздушной среде при 30°C индивидуальных БНК (а) СКН-26М (1), СКН-18 (2), БНКС-28А (3), БНКС-40А (4) и совулканизатов БНК : СКЭПТ = 65 : 35 (б) на основе БНКС-40А (1), СКН-26М (2), БНКС-28А (3) и СКН-18 (4).

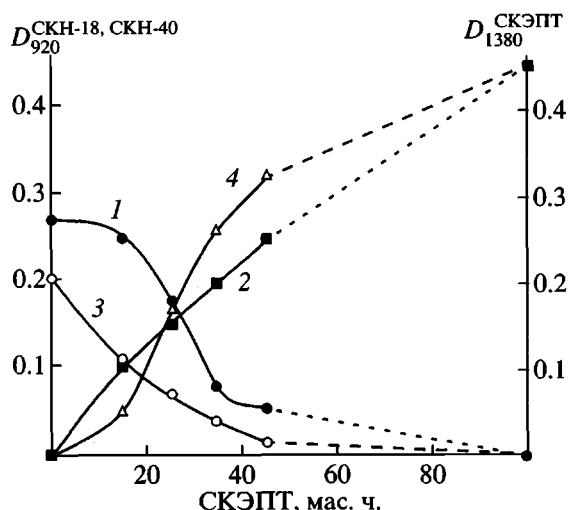


Рис.4. Зависимость оптической плотности полос поглощения БНК (920 см^{-1}) (1, 3) и СКЭПТ (1380 см^{-1}) (2, 4) от состава совулканизатов на основе СКН-18 (1, 2) и БНКС-40А (3, 4).

двойных связей. Вулканизаты СКН-18 имеют значительно меньшую озоностойкость, чем БНКС-40А. При практически одинаковом содержании нитрильных групп в СКН-26М и БНКС-28А различие в скорости релаксации можно объяснить неодинаковым распределением звеньев НАК по цепи, более линейной структурой БНКС-28А, регулируемой молекулярной массой СКН-26М – факторами, влияющими на сегментальную подвижность [19].

Из рис. 2 следует, что при содержании СКЭПТ 15% последовательность кривых скорости релаксации та же, что на рис. 3а, т.е. СКН-26М > СКН-18 > БНКС-28А > БНКС-40А. Это свидетельствует о том, что скорость озонного трещинообразования в указанных смесях определяется стойкостью к озонному окислению ненасыщенной матрицы. При образовании непрерывной пространственной структуры СКЭПТ с содержанием его в смеси 25% относительное положение кривых меняется. Наиболее озоностойким становится совулканизат на основе СКН-18, лучшая совместимость которого со СКЭПТ приводит к большей гомогенности смеси и росту озоностойкости.

Наиболее отчетливо эта закономерность проявляется на деформационной зависимости скорости релаксации напряжений в озono-воздушной среде при содержании СКЭПТ 35% (рис. 3б). При образовании двух взаимопроникающих вулканизационных сеток каучуков происходит смещение критической деформации с 30 до 40–50% (ср. с рис. 3а). Таким образом, как и в случае смесей каучуков с термопластами [2, 3], озоностойкость совулканизатов каучуков определяется сродством компонентов и способностью сегментов разнородных макромолекул к взаимопроникновению.

Методом ИК-спектроскопии МНПВО определен состав поверхностного слоя совулканизатов и степень обогащения поверхности СКЭПТ (рис. 4, табл. 1). На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости оптических плотностей полос БНК (920 см^{-1}) и СКЭПТ (1380 см^{-1}) [6] от состава совулканизатов для смесей с наибольшим (СКН-18) и наименьшим (БНКС-40А) сродством компонентов. Полученные данные указывают на то, что поверхность вулканизатов обогащена озоностойким каучуком СКЭПТ и обеднена БНК (отклонение от аддитивности в сторону больших или меньших значений), что согласуется с данными других авторов [1]. Однако соотношение оптических плотностей полос СКЭПТ и БНК (табл. 1) не коррелирует с озоностойкостью совулканизатов (рис. 2 и 3б).

Методом ЭПР-спектроскопии исследована молекулярная динамика в совулканизатах различного состава (рис. 5, табл. 2). В спектрах ЭПР для вулканизата БНКС-40А, наименее совместимой

Таблица 1. Отношение оптических плотностей полос поглощения СКЭПТ (1380 см⁻¹) и БНК (920 см⁻¹) при различном содержании СКЭПТ

Марка БНК	D_{1380}/D_{920}	
	25% СКЭПТ	35% СКЭПТ
СКН-18	0.8	2.5
СКН-26М	0.8	2.5
БНКС-28А	2.0	4.5
БНКС-40А	2.4	6.8

системы на основе БНКС-40 с содержанием СКЭП 15–35% и для смесей с БНКС-28А состава 65 : 35 наблюдаются признаки двухкомпонентности (рис. 5), отсутствующие у индивидуальных СКН-18, СКН-26М и БНКС-28А, а также у других смесей, что свидетельствует о гетерогенности системы, увеличивающейся с ростом полярности БНК. Для вулканизата индивидуального БНКС-40А в спектре ЭПР наблюдается широкий первый пик (рис. 5, спектр 4), что указывает на неоднородность структуры. Для образца 3 (рис. 5) произведено разделение медленной и быстрой компонент спектра, расстояние между которыми составляет 63.7 Э. В табл. 2 приведены данные по времени корреляции τ_c для вулканизатов индивидуальных БНК (СКН-18, СКН-26М, БНКС-28А) и их смесей со СКЭПТ, ЭПР-спектры которых представляют собой классический триплет. В случае возможности разделения двух налагающихся сигналов от более рыхлой и более плотной областей рассчитано время корреляции для наиболее подвижной фракции. Жесткость бутадиен-нитрильной матрицы растет с увеличением содержания НАК (табл. 2). При соотношении БНК : СКЭПТ = 55 : 45 значения τ_c для всех совулканизатов сближаются. По-видимому, по мере увеличения содержания СКЭПТ радикал все в большей степени сорбируется им, как компонентом с более высокой сегментальной подвижностью.

Использование в смесях отечественного СКЭПТ-50 приводит к значительному падению стойкости к озонной деструкции. При 25%-ном содержании СКЭПТ-50 скорость релаксации совулканизатов такая же, как при содержании ЕРТ-3045 15% ($\sim 200 \times 10^{-3}$ мин⁻¹). Это объясняется малым количеством диена (не более 1.3%) в отечественном СКЭПТ и низкой скоростью вулканизации вулканизирующими системами, содержащими серу, при наличии дициклопентадиена в качестве третьего сомономера [27]. В соответствии с работами [4, 25, 27] равенство скоростей вулканизации компонентов может быть одним из факторов получения резин с оптимальными свойствами. Полученные данные свидетельствуют о роли со-

Таблица 2. Время корреляции τ_c нитроксильного радикала ТЕМПО в вулканизатах индивидуальных БНК и их смесей со СКЭПТ различного состава

Марка БНК	$\tau_c \times 10^{-10}$ (с) при содержании СКЭПТ, %				
	0	15	25	35	45
СКН-18	10.1	8.6	8.6	8.3	6.8
СКН-26М	12.5	9.8	8.5	6.4	5.2
БНКС-28А	21.7	16.1	13.0	–	8.3
БНКС-40А	–	–	11.2	–	6.4

вулканизации каучуков в укреплении межфазных контактов. Химические сшивки в межфазном слое, как и в случае защиты БНК от окисления озоном с помощью ПВХ [2], являются важнейшим условием получения озоностойких систем. При большом различии в химической природе каучуков слой сегментальной растворимости мал для образования флуктуационной сетки разнородных молекул и степень совулканизации недостаточна [4, 26].

При серной вулканизации ЕРТ-3045 и перекисной вулканизации СКН-26М напряжение при разрыве вулканизатов индивидуальных каучуков возрастает до 3 и 5 МПа соответственно в сравнении с данными рис. 16. Следовательно, перераспределение вулканизационных систем в процессе смешения и вулканизации может способствовать возрастанию прочности вулканизационных сеток каждого из компонентов и прочности сшивания их друг с другом.

Метод релаксации напряжений “визуализирует” процесс разрушения совулканизата каучуков под действием озона. На рис. 6 приведены кривые релаксации для совулканизатов СКН-26М с ЕРТ-3045 в количестве 15, 25 и 35%, различающихся озоностойкостью. При содержании СКЭПТ 15% происходит полное разрушение образца в течение 3–5 мин (рис. 6а); при содержании 35% озоностойкость совулканизата так же высока, как и индивидуального СКЭПТ (участок I на рис. 6в отвечает физической релаксации). Спектр релаксации во втором случае (25% СКЭПТ, рис. 6б) сильно отличается от прочих наличием двух четко выраженных участков равномерного спада усилия с резким переходом от одного к другому. Первый участок отражает скорость озонной деструкции в матрице непределного каучука. Когда трещины прорастают, происходит разгрузка матрицы и процесс прекращается. Макроскопического разрушения образца при этом не наблюдается. Вулканизационная сетка СКЭПТ предотвращает потерю сплошности образца (участок II). Второй участок соответствует физической релаксации вулканизированной сетки СКЭПТ. Таким образом, при содержании СКЭПТ 25% в СКН-26М созда-

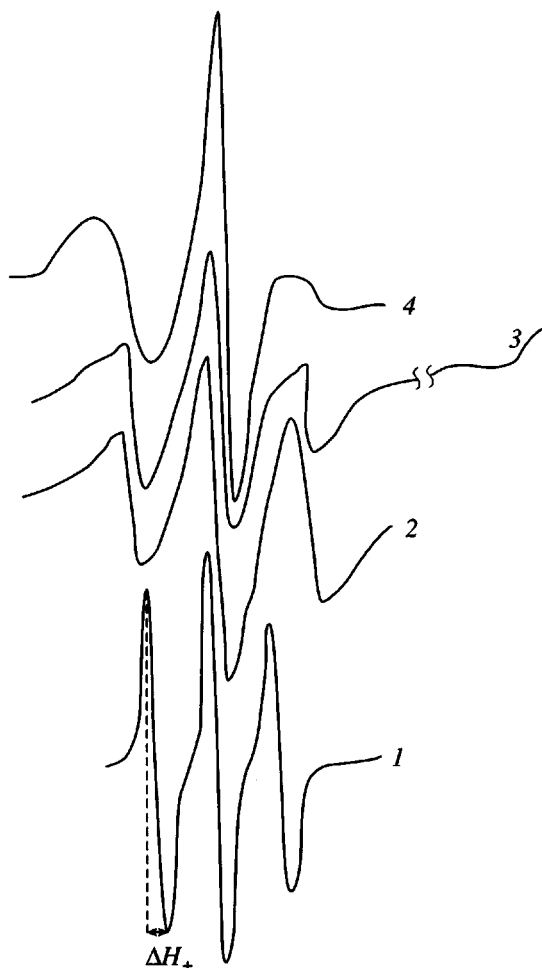


Рис. 5. Спектры ЭПР для совулканизатов БНК : СКЭПТ состава 75 : 25 на основе СКН-18 (1) и БНКС-40А (3), состава 65 : 35 с БНКС-28А (2). Спектр вулканизата БНКС-40А (4). Скорость записи $\nu = 20$ (1) и 10 мм/с (2–4); ширина компоненты спектра ΔH_+ 4,62, 5,28, 3,63 и 10 Э соответственно.

ется непрерывная сетчатая структура первого компонента в матрице второго, что и обеспечивает повышенную озоностойкость по сравнению с системой, где СКЭПТ содержится в количестве 15%. Очевидно, чем выше модуль вулканизационной сетки СКЭПТ, зависящий от количества поперечных швов и определяемый по величине остаточного напряжения (рис. 6б), тем выше ее прочность и способность противостоять деформирующим усилиям.

В работе [2] на примере вулканизатов БНК с ПВХ установлено, что выше температуры стеклования ПВХ защитный эффект снижается. Каучуки имеют низкую температуру стеклования и в обычных условиях находятся в эластичном состоянии. В связи с этим образование поперечных химических швов в каждой фазе и между ними в

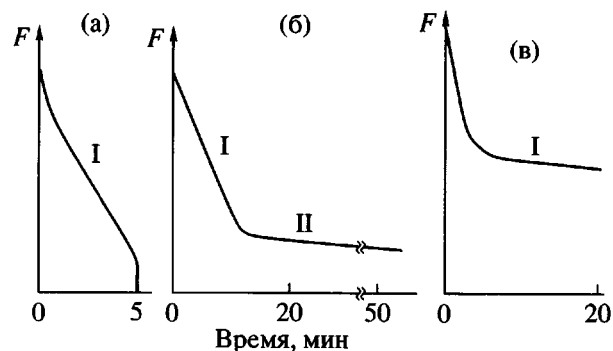


Рис. 6. Кривые релаксации напряжений (спада усилия F во времени) в озono-воздушной среде совулканизатов СКН-26М со СКЭПТ (ЕРТ-3045) в количестве 15 (а), 25 (б) и 35% (в).

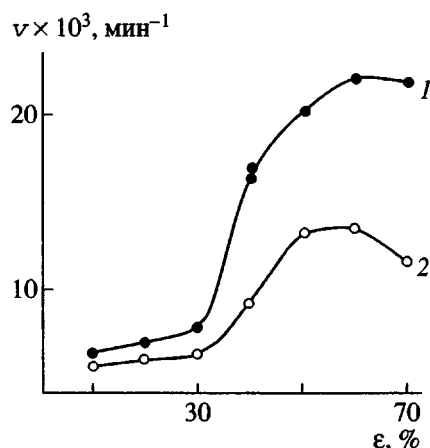


Рис. 7. Деформационная зависимость скорости релаксации в озono-воздушной среде наполненных совулканизатов СКН-26М со СКЭПТ (ЕРТ-3045) состава 75 : 25, полученных при температуре вулканизации 160 (1) и 170°С (2).

переходном слое особенно важно для обеспечения высокой озоностойкости смесей каучуков.

Скорость перекисной вулканизации увеличивается с ростом температуры вулканизации. Вулканизация БНК проводится при температуре не ниже 150°С [29]. При повышении температуры вулканизации СКН-26М в смеси с 25% ЕРТ-3045 со 160 до 170°С озоностойкость наполненных углеродом марки П-324 совулканизатов увеличивается, что видно из деформационных зависимостей скорости релаксации образцов в озono-воздушной среде (рис. 7). При этом скорость релаксации вулканизата СКН-26М, полученного серной вулканизацией при 160 и 170°С, практически одинакова (270 и $290 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответственно). Рост озоностойкости совулканизатов при повышении температуры вулканизации можно

объяснить увеличением степени перекисной вулканизации СКЭПТ и степени его совулканизации с БНК, что является еще одним подтверждением высказанных взглядов на механизм защиты от озонной деструкции в смесях каучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханин С.Е. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИШП, 1984.
2. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
3. Затеев В.С. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1972.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 272.
5. Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
6. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarot-spektroskopische untersuchungen an polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
7. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
8. Воюцкий С.С., Вакула В.Л. // Механика полимеров. 1969. № 3. С. 455.
9. Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 1. С. 40.
10. Тагер А.А., Блинов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
11. Орехов С.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.
12. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1981.
13. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 547.
14. Мирошников Ю.П., Волошина Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 253.
15. Hoffman W. // Kautschuk und Gummi – Kunststoffe. 1984. В. 37. № 9. S. 753.
16. Schuster R.H., Schmidt R., Pampus G., Abendroth H., Umland H. // Kautschuk und Gummi – Kunststoffe. 1989. В. 42. № 7. S. 583.
17. Нестеров А.Е. // Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
18. Поддубный И.Я., Подалинский А.В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 400.
19. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
20. Соколова Л.В., Данченко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2713.
21. Гришин Б.С., Туторский И.А., Юровская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
22. Соколова Л.В., Коновалова О.А., Шершнев В.А. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 716.
23. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972.
24. Догадкин Б.А., Тарасова З.Н., Гольберг И.И., Куаньшиев К.Г. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 2. С. 141.
25. Догадкин Б.А., Шершнев В.А. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 8. С. 1013.
26. Лысова Г.А., Морозов Ю.Л. // Каучук и резина. 1993. № 6. С. 7.
27. Плеханова А.Л., Чеканова А.А., Захаров Н.Д. // Каучук и резина. 1980. № 2. С. 12.
28. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
29. Девириц Э.Я. Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. Тематич. обзоры. М.: ЦНИИТЭ-Нефтехим, 1972.

Ozone Resistance of Butadiene–Acrylonitrile Rubber and Ethylene–Propylene Terpolymer Covulcanizates

N. M. Livanova*, A. A. Popov*, S. G. Karpova*, V. A. Shershnev**, and V. B. Ivashkin**

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

**Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—The ozone resistance, surface layer structure, and composition of covulcanizates of butadiene–acrylonitrile rubbers containing different amounts of acrylonitrile units with ethylene–propylene terpolymers (EPDM) were studied using the stress relaxation and FMIR IR spectroscopy techniques. The ozone resistance of the materials was shown to depend on the compatibility of the components with one another, the development of the interphase layer that determines the degree of covulcanization of the rubbers, and the EPDM network density.