

УДК 535.71

ДОЛЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ДЕФЕКТНЫХ СТРУКТУРАХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. Н. М. Ливанова^{1*}, Е. С. Правада¹, Л. А. Ковалева², А. А. Попов^{1, 3}

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

²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
Российского технологического университета МИРЭА, Москва, Россия

³Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 16.03.2022;

после доработки 28.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

В работе показано, что количество сорбированных растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептана, метилацетата и толуола) по величине равновесного набухания сшитых бутадиен-нитрильных эластомеров различного сомономерного состава по аналогии с вращательной подвижностью нитроксильного радикала ТЕМПО зависит от доли свободного объема в дефектных структурах сополимеров и их общего свободного объема.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, микроструктура, сорбция, набухание, параметр растворимости.

DOI: 10.31857/S0207401X23050072, **EDN:** GERQQQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование абсорбционных свойств полимеров имеет большое практическое значение и представляет теоретический интерес, поскольку дает информацию о природе центров сорбции, их структуре, величине свободного объема в них, надмолекулярной структуре сорбента [1–10]. Эти проблемы особенно важны для такого класса полимеров, как эластомеры, в процессе изготовления которых используют компоненты сшивающих систем, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и эксплуатация которых происходит в условиях контакта с различными растворителями, бензинами и маслами. Полярные каучуки (бутадиен-нитрильные, хлоропеновые и фторкаучуки), относящиеся к классу маслостойких, должны обладать повышенной стойкостью к действию растворителей. Находясь в среде растворителей, сшитый эластомер, поглощая их, набухает и происходит вымывание части ингредиентов из резиновой смеси. Совмещение эластомеров с пластификаторами и другими низкомолекулярными добавками рассмотрено в ряде работ [11–18].

Характер распределения (статистический или микроблочный) полярных звеньев в бутадиен-нитрильных каучуках (БНК) и микроструктура бутадиеновых звеньев влияют на структуру де-

фектных областей, свободный объем в них и абсорбцию низкомолекулярных соединений. В работах [1–6] установлена природа дефектных областей, сорбирующих низкомолекулярные соединения, и их структура. Получены корреляционные зависимости вращательной подвижности радикалов-зондов и равновесной степени набухания Q_p в н-гептане, толуоле и метилацетате от содержания полярных акрилонитрильных (АН) звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена и характера распределения полярных звеньев по цепи. Показана идентичность центров сорбции в несшитых и сшитых эластомерах.

На основании анализа экспериментальных данных по содержанию акрилонитрильных и изомеров бутадиеновых звеньев и ЯМР-спектроскопии [19–22] установлен состав дефектных структур. В работах [2–5] проведена оценка доли свободного объема, f_c , в дефектных структурах в сополимерах различного состава по индивидуальному вкладу каждой структурной единицы с использованием правила Бойера–Симхи [23–25], по величине температурного коэффициента объемного расширения $\alpha_{ж}$ в высокоэластическом состоянии и температуре стеклования T_g .

В работе [2] методом ЭПР-спектроскопии установлены корреляция величины быстрой ком-

Таблица 1. Изомерный состав звеньев бутадиена в сополимерах бутадиена с АН различных марок [2]

Сополимер	Содержание звеньев бутадиена, %		
	<i>транс</i> -1,4-	<i>цис</i> -1,4-	1,2-
СКН-18	83.2	6.7	10.1
СКН-26	86.8	6.0	7.2
СКН-40	78.8	16.2	5.0
БНКС-18	82.0	9.8	8.2
БНКС-28	76.4	9.2	14.4
БНКС-40	93.0	2.6	4.4

Примечание: коэффициенты поглощения (л/см · моль) для полос при 910 см⁻¹ – 195.5 (1,2-звенья), при 967 см⁻¹ – 77.7 (*транс*-1,4-звенья), при 730 см⁻¹ – 32.2 (*цис*-1,4-звенья) [12].

поненты вращательной подвижности нитрок- сильных радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) и 4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (БЗОНО) с долей свободного объема в дефектах структуры бутадиен-нитрильных каучуков и резин и ее изменение при повышении температуры.

В настоящей работе исследована зависимость величины $1/Q_p$ растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептан, толуол и метилацетат) от доли свободного объема в дефектах структуры статистических (марки СКН) и микроблочных (марки БНКС) сополимеров бутадиена с акрилонитрилом с различным содержанием АН-звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – промышленные БНК марок СКН-18, СКН-26, СКН-40 и БНКС-18 АМН, БНКС-28 АМН, БНКС-40 АМН с содержанием АН-звеньев 18, 26, 28 и 40 мас.% соответственно, полученные методом высокотемпературной (30–50 °С) или низкотемпературной (5 °С) эмульсионной сополимеризации бутадиена и акрилонитрила с использованием некалевых (СКН) и экологически чистых парафинатных (БНКС) эмульгаторов. Показатели каучуков соответствовали ТУ. Каучуки марок СКН имели $M_n = (1 \div 3) \cdot 10^5$, жесткость по Дефо – около 20 Н, вязкость по Муни – выше 70. Вязкость по Муни

марок БНКС при 100 °С составляла 40–50, 45–65, 45–70 усл. ед. В пленках БНК, полученных из раствора в ССl₄ или хлороформе, методом ИК-спектроскопии определено содержание бутадиеновых звеньев в *транс*-1,4, *цис*-1,4- и 1,2-конфигурации (табл. 1) по полосам при 967, 730 и 911 см⁻¹, соответственно [26–29], с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [27] (табл. 1).

Состав вулканизующей системы для БНК в мас. ч.: стеариновая кислота – 2.0, сульфенамид Ц – 1.5, оксид цинка – 5.0, сера – 1.5. Смешение каучуков с вулканизующей системой проводили на вальцах при 313–333 К в течение 15 мин. Вулканизацию смесей БНК осуществляли при 423 К в течение 30 мин.

Для определения количества абсорбированного растворителя определяли равновесную степень набухания, предварительно измерив кинетику процесса. Сравнение абсорбционных характеристик систем проводили по величине, обратной равновесной степени набухания Q_p ($1/Q_p$), которую рассчитывали следующим образом [30]:

$$Q_p = [(W_n - W_c) \rho_{\text{к-ка}} / P W_c \rho_{\text{р-ля}}] \cdot 100\%,$$

где W_n и W_c – масса набухшего и высохшего образца, P – массовая доля каучука в вулканизате, $\rho_{\text{к-ка}}$ и $\rho_{\text{р-ля}}$ – плотности каучука и растворителя.

Величина $1/Q_p$ зависит от параметра термодинамического взаимодействия сополимера с растворителем [31], структуры сополимера и растворителя, количества дефектных структур в полимере и величины свободного объема в них, количества химических сшивок и физических узлов. Величины равновесной степени набухания резин в н-гептане, метилацетате и толуоле приведены в табл. 2.

Каучуки марок СКН и БНКС с одинаковым содержанием АН-звеньев различаются характером распределения последних по цепи, конфигурацией бутадиенового сомономера (табл. 1) и степенью его упорядоченности [24, 25, 32–34]. Каучуки марки СКН являются статистическими сополимерами, а эластомеры марки БНКС характеризуются микроблочным распределением акрилонитрильных звеньев. Следствием этого является склонность нитрильных групп к образованию линейных и циклических сопряженных структур,

Таблица 2. Величины степени равновесного набухания резин разных марок (Q_p) на основе БНК в н-гептане, метилацетате и толуоле

Растворитель	Q_p					
	СКН-18	СКН-26	СКН-40	БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
н-Гептан	18.1	5.67	1.74	25.2	6.22	2.69
Метилацетат	177.4	182.5	197.4	173.9	211.2	202.9
Толуол	364.4	218.8	157.6	352	236	150

стабилизированных примесью солей жирных кислот из-за повышенного содержания в них остатков эмульгатора [35, 36]. Кроме того, эластомеры марок БНКС имеют повышенную разветвленность полимерных цепей. Переход от марки СКН к марке БНКС сопровождался снижением морозо- и термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред, ухудшением совместности с другими эластомерами [17, 35, 36].

Помимо микробоков АН в БНК формируются упорядоченные образования *транс*-1,4-звеньев бутадиена (табл. 1) [18, 24, 25]. Методом ЭПР-спектроскопии в БНК определены λ -релаксационные переходы, обусловленные размораживанием подвижности цепей в упорядоченных *транс*-1,4-структурах [24, 32–34]. Их размер зависит от характера распределения АН-звеньев по цепи и стереоизомерии бутадиенового компонента. В СКН распределение упорядоченных структур по размерам шире и максимальный размер их больше, чем в БНКС, в которых упорядочивание неполярных звеньев затруднено формированием АН-блоков, распадающихся при температурах более 90 °С [24, 31].

Поскольку сорбция низкомолекулярных веществ в упорядоченных структурах затруднена, низкомолекулярные соединения сорбируются дефектами, образованными АН-звеньями и *цис*-1,4- и 1,2-звеньями бутадиена с необходимым для сорбции свободным объемом [1–6].

Структура дефектных областей в сополимерах бутадиена и акрилонитрила установлена путем анализа данных по соотношению количества АН-звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-конформеров бутадиена и данных ЯМР-спектроскопии по длине последовательностей чередующихся АН- (А) и *транс*-1,4-звеньев бутадиена (В) [20]. В блочных сополимерах с содержанием АН 40% альтернативные блоки АВ увеличиваются до 7–8 единиц (количество блоков ВВВ снижается до нуля) [20]. В статистических сополимерах имеются триады ВВВ, ВВА, АВА. Показано наличие также последовательностей АВ, АСВ, СВ, АС, АСС, СС, где А – АН, С – *цис*-1,4- и V – винильные звенья бутадиена [20–22]. Находясь по соседству друг с другом, они определяют локальный свободный объем и кинетическую гибкость полимерных цепей. Единичные боковые нитрильные группы и тем более их микробоки способствуют раздвижению цепей [37] и снижают молекулярную подвижность наиболее интенсивно при возникновении сильного диполь-дипольного взаимодействия между ними [35–37].

Данные рентгенодифракционных исследований показывают, что введение уже 18% АН в СКН приводит к существенному увеличению расстояния между молекулами по всему объему полимера [37]. С помощью рентгено-структурного анализа

в больших и малых углах показано, что среднестатистические межмолекулярные расстояния в БНКС больше, чем в СКН, при одном и том же содержании звеньев АН [38]. В СКН-40 и СКН-53 выявлено усиление взаимодействия между группами CN, затрудняющее возможность взаимной упаковки молекул. При этом гибкость цепей снижается [36, 37].

Влияние на гибкость полимерных цепей различных изомеров бутадиеновых звеньев рассмотрено в ряде работ [39–42]. Соседство с АН *цис*-1,4-звеньев бутадиена при температурах, близких к 300 К, приводит к разрыхлению структуры сополимера. С ростом содержания 1,2-звеньев локальная кинетическая гибкость цепей БНК снижается [40]. Наличие объемной боковой группы приводит к раздвижению цепей при снижении доли свободного объема. Значительное снижение локальной гибкости не предотвращает сорбцию низкомолекулярных веществ дефектами указанной структуры [1–6]. По данным ЯМР-спектроскопии [19–22] структура дефектных областей представлена следующим образом: $(\text{TA})_n\text{V}$, $(\text{TA})_nC$, $(\text{TA})_n\text{VC}$ [1–5].

С использованием правила Бойера–Симхи $(\alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}})T_{\text{с}} \sim 0.113$, $\alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ж}}T_{\text{с}} \sim 0.16$, где $\Delta\alpha = \alpha_{\text{ж}} - \alpha_{\text{с}}$ имеет смысл температурного коэффициента расширения свободного объема (упрощенная модель теплового расширения), по величине температурного коэффициента объемного расширения $\alpha_{\text{ж}}$ (K^{-1}) в высокоэластическом состоянии и температуре стеклования $T_{\text{с}}$ рассчитана доля свободного объема $f_{\text{с}}$ при комнатной температуре по упрощенному уравнению [23–25]:

$$f_{\text{с}} = 0.025 + \alpha_{\text{ж}} (294 - T_{\text{с}});$$

здесь 0.025 ± 0.003 – величина свободного объема при $T_{\text{с}}$ (при этой температуре свободный объем оказывается слишком малым для движения молекул или сегментов). Проведена оценка доли свободного объема при комнатной температуре в полибутадиенах (ПБ): в *транс*-1,4-, *цис*-1,4-, 1,2-ПБ – это соответственно 0.04732, 0.1447, 0.03975. Из полученных данных следует, что доля свободного объема в 1,2-ПБ меньше, чем в *цис*-ПБ, в 3.6 раза, несмотря на значительное раздвижение цепей вследствие наличия громоздкой боковой группы. Максимальный свободный объем в *цис*-ПБ подтверждает разрыхляющее влияние этих звеньев. Доля свободного объема АН-звеньев в значительной степени зависит от их содержания: в СКН-18 – 0.1240, в СКН-26 – 0.0583, в СКН-40 – 0.02179, в БНКС-18 – 0.0990, в БНКС-28 – 0.0174, в БНКС-40 – 0.0167. Из приведенного расчета следует, что в СКН-40 наблюдается сильное диполь-дипольное взаимодействие между нитрильными группами, приводящее к значительному уменьшению свободного объема.

Аналогично оценена доля свободного объема f_c при комнатной температуре в бутадиен-нитрильных эластомерах: в СКН-18 — 0.0754, в СКН-26 — 0.0678, в СКН-40 — 0.0540, в БНКС-18 — 0.07406, в БНКС-28 — 0.0601, в БНКС-40 — 0.0562. В работах [2–6] приведен расчет доли свободного объема в дефектах структуры (согласно данным ЯМР):

в СКН-18 структура I(ATAVC) $\cdot 0.067 = 0.0321$; структура II(AV) $\cdot 0.034 = 0.0056$; $\Sigma = 0.0377$;

в СКН-26 I(AT)₃AVC) $\cdot 0.06 = 0.0336$; II(ATAV) $\cdot 0.011 = 0.0022$; $\Sigma = 0.0358$;

в СКН-40 I(AVC) $\cdot 0.05 = 0.0081$; II((AT)₂AC) $\cdot 0.112 = 0.0195$; $\Sigma = 0.0276$;

в БНКС-18 I(ATAVC) $\cdot 0.082 = 0.0352$; II(ATACC) $\cdot 0.008 = 0.0043$; $\Sigma = 0.0395$;

в БНКС-28 I(ATAVC) $\cdot 0.092 = 0.0245$; II(AT-AVTATAV) $\cdot 0.026 = 0.007567$; $\Sigma = 0.0321$;

в БНКС-40 I((AT)₈AVC) $\cdot 0.026 = 0.0185$; II((AT)₈AV) $\cdot 0.018 = 0.01024$; $\Sigma = 0.0288$.

Состав дефектных структур сильно различается из-за характера распределения АН-звеньев и изомерии бутадиеновых звеньев (табл. 1). Суммарная доля свободного объема в дефектах структуры составляет примерно половину от доли всего свободного объема в сополимере. Свободный объем в дефектах БНКС больше, чем в дефектах СКН той же полярности, за исключением сополимеров с содержанием АН 26 и 28 мас.%. От структуры дефектных областей, величины свободного объема в них и их относительного количества зависят распределение низкомолекулярных соединений и величина измеренной с помощью ЭПР быстрой компоненты вращательной подвижности радикалов-зондов [2].

Далее рассмотрены сорбционные свойства сополимеров по отношению к растворителям с различной структурой и полярностью. Приведены результаты и проведено их обсуждение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав БНК влияет на параметр растворимости $\delta = \text{ПЭК}^{1/2}$, где ПЭК — плотность энергии когезии [31]. Для сополимеров бутадиена с акрилонитрилом величина $\delta \cdot 10^{-3} = 8.7$ (кал/м³)^{1/2} для состава 82 : 18, 9.38 (кал/м³)^{1/2} для состава 75:25, 9.64 (кал/м³)^{1/2} для состава 70 : 30 и 70 : 30 (кал/м³)^{1/2} для состава 61:39. Параметр растворимости δ для н-гептана равен 7.4.

Влияние различий в свободном объеме полимера и растворителя было введено в теорию растворов Брюссельской группой [43, 44]. Теория Пригожина в модификации Паттерсона [43, 44] учитывает не только различие в силовых полях и размерах сегментов молекул полимера и растворителя, но и “структурный вклад” в параметр термодинамического взаимодействия χ_1 в уравнении

Флори–Хаггинса, обусловленный разностью свободных объемов полимера и растворителя.

Свободный объем цепи молекулы жидкости зависит от того, каким образом сегменты связаны в цепи, т.е. от ее длины и гибкости цепи [43–45]. На изменение свободного объема должно влиять относительное число различных вращательных конформаций молекулярных цепей.

В работе [2] показано увеличение вращательной подвижности нитроксильных радикалов ТЕМПО (снижение времени корреляции τ_c) в каучуках марок СКН и БНКС пропорционально росту суммарной доли свободного объема Σf_c в дефектных структурах БНК. Аналогичные зависимости были получены и в резинах марок СКН. В резинах марок БНКС в абсорбции радикала ТЕМПО и каучуках марок БНКС в абсорбции радикала БЗОНО участвуют дефекты, содержащие *цис*-1,4-звенья бутадиена (AVC и ACC в БНКС-18, AVC в БНКС-28 и БНКС-40), с добавлением в БНКС-28 к f_c дефектов свободного объема разупорядоченных областей в *транс*-1,4-конфигурации в междефектных зонах матрицы БНК. В работе [5] установлено наличие локализации неупорядоченных сегментов *транс*-1,4-цепей в междефектных областях в непосредственной близости от дефектов структуры. Исходя из этого, объем неупорядоченных областей оценен по количеству дефектов в каждой марке БНК [5]. Согласно приведенному выше расчету количество дефектов в сополимерах следующее: в СКН-18 — 0.101, в СКН-26 — 0.071, в СКН-40 — 0.162, в БНКС-18 — 0.090, в БНКС-28 — 0.118, в БНКС-40 — 0.044. В БНКС-40 размеры дефектов значительно больше, чем в остальных марках, чем объясняются особенности его свойств. Из приведенных данных о количестве дефектов следует, что в БНКС-28 содержание разупорядоченных структур в междефектных областях в ~1.7 раза больше, чем в СКН-26.

В работе [1] на рис. 3 приведены зависимости $1/Q_p$ в н-гептане от содержания АН и конфигурации бутадиеновых звеньев в тех же координатах, что и для τ_c зонда ТЕМПО в каучуках и резинах БНК (рис. 1 и 2 из [1]). Из полученных данных следует, что для резин на основе СКН наблюдается рост величины $1/Q_p$ в н-гептане с увеличением содержания полярных звеньев и *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиена пропорционально уменьшению вращательной подвижности зонда в резинах марок СКН (рис. 4 из [1]).

Для эластомера БНКС $1/Q_p$ в н-гептане увеличивается пропорционально росту полярности сополимеров, т.е. содержанию АН (рис. 3 из [1]). При этом величина $1/Q_p$ для каучуков марок БНКС-28 и БНКС-40 ниже, чем для соответствующих марок СКН. Чем выше содержание полярных звеньев в БНКС, тем выше сорбционная спо-

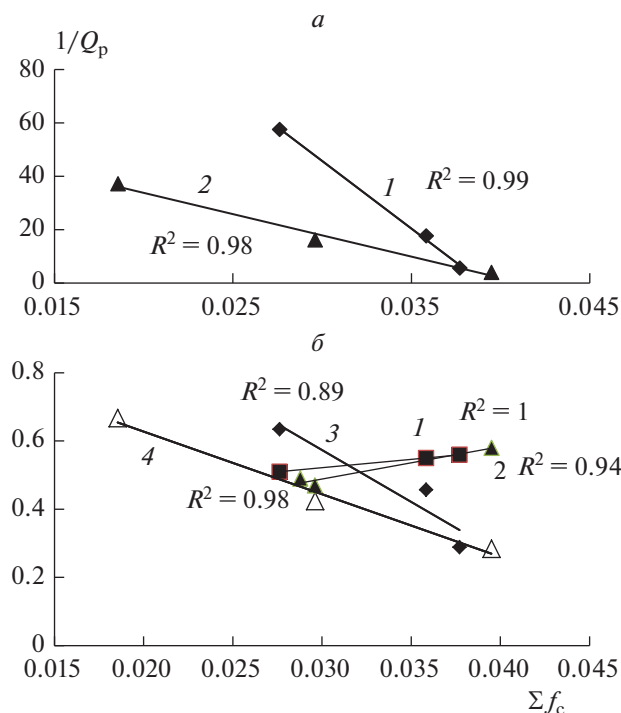


Рис. 1. а – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании эластомеров в н-гептане от суммарной величины доли свободного объема Σf_c в дефектах структуры СКН (1); в блочных сополимерах БНКС-18 и БНКС-40 (2) от доли свободного объема в дефектах структуры, содержащих АВС, а в БНКС-28 также в разупорядоченных междефектных областях. б – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании вулканизатов СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4).

способность Q_p по отношению к неполярному растворителю н-гептану по сравнению с СКН. Более высокую величину равновесной степени набухания Q_p полярного сополимера БНКС-28 в неполярном растворителе н-гептане можно объяснить сорбцией низкомолекулярных соединений в разупорядоченных междефектных областях матрицы этого БНК. По данным ЭПР-спектроскопии БНКС-28 характеризуется низкой температурой релаксационного перехода, связанного с распадом упорядоченных структур *транс*-1,4-участков цепей [32–34]. При этом τ_c радикала ТЕМПО в нем ниже, чем в СКН-26, что также объясняется повышенной разупорядоченностью междефектных областей [2].

Аналогично объясняется еще более высокая абсорбционная способность БНКС-40 с дефектными структурами очень большого размера с длинными последовательностями АТ, которые способствуют усилению взаимодействия между группами CN, затрудняющему возможность взаимной упаковки молекул. Кроме того, среднестатистические межмолекулярные расстояния в

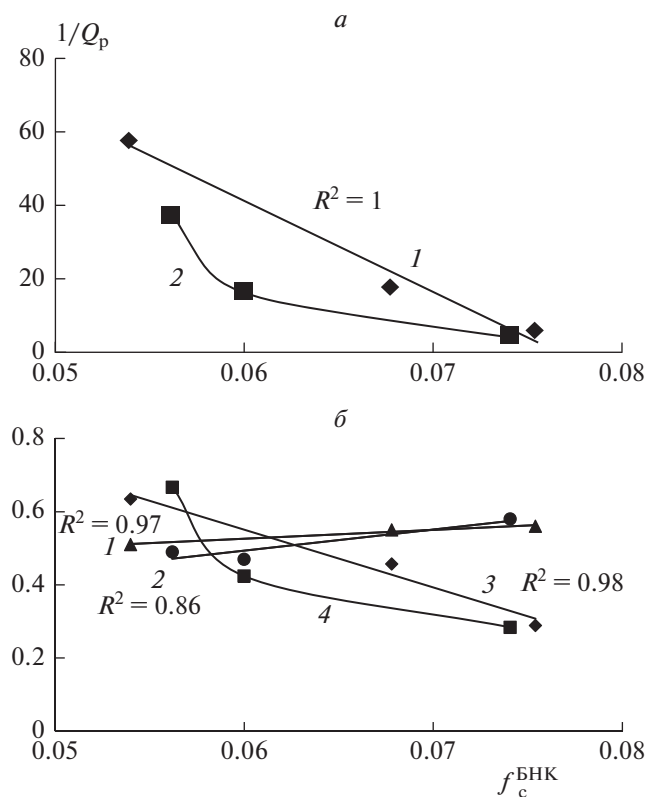


Рис. 2. а – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании эластомеров в н-гептане от суммарного свободного объема БНК f_c^{BNC} в СКН (1) и БНКС (2). б – Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4) от суммарного свободного объема вулканизата f_c^{BNC} .

БНКС больше, чем в СКН, при одном и том же содержании звеньев АН [37, 38]. В совокупности эти факторы способствуют увеличению сорбционных свойств междефектных разупорядоченных структур. Этим можно объяснить более низкое время корреляции нитроксильного радикала ТЕМПО в каучуках БНКС-40 (вращательная подвижность зондов больше), чем в СКН-40 [2].

На рис. 1а приведены зависимости величины $1/Q_p$ в н-гептане от суммарной доли свободного объема Σf_c во всех дефектах СКН. Для БНКС пропорциональная зависимость $1/Q_p$ получена только от суммарного свободного объема в БНКС-18 и доли свободного объема в дефектах структуры, содержащих *цис*-1,4-изомеры бутадиеновых звеньев в БНКС-40, а в БНКС-28 – с добавлением еще величины свободного объема в разупорядоченных *транс*-1,4-звеньях бутадиена в междефектных областях матрицы: $f_c = 0.051$ [2], в подтверждение ранее сказанного.

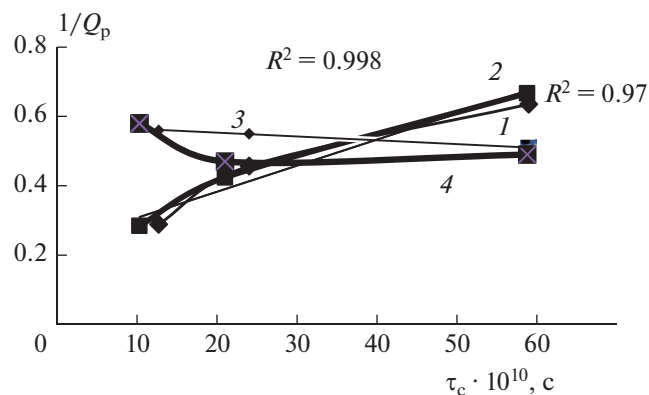


Рис. 3. Зависимость $1/Q_p$ при равновесном набухании резин марок СКН (1, 3) и БНКС (2, 4) в метилацетате (1, 2) и толуоле (3, 4) от времени корреляции τ_c нитроксильного радикала ТЕМПО в них.

Увеличение $1/Q_p$ в н-гептане (снижение равновесного набухания) пропорционально росту времени корреляции τ_c нитроксильного радикала ТЕМПО (снижению его вращательной подвижности) при незначительной разнице в молекулярном объеме (молекулярный объем радикала ТЕМПО составляет 169, а н-гептана — 146.5 см³/моль) свидетельствует о том, что сорбция этих низкомолекулярных соединений происходит в одних и тех же центрах сорбции сшитых эластомеров СКН и БНКС (рис. 4 из [1]).

Для метилацетата параметр растворимости $\delta \cdot 10^{-3}$ (кал/м³)^{1/2} в приближении Хансена состоит из трех компонент: $\delta_d = 7.56$ (кал/м³)^{1/2}, $\delta_p = 2.9$ (кал/м³)^{1/2}, $\delta_h = 4.9$ (кал/м³)^{1/2}, характеризующихся дисперсионными, полярными взаимодействиями и образованием водородных связей [31]. Вследствие этого метилацетат является хорошим растворителем для БНК (табл. 2). Взаимодействия той же природы происходят и между молекулами растворителя. Вследствие этого наблюдается пропорциональная зависимость величины $1/Q_p$ метилацетата от суммарного свободного объема сополимеров $f_c^{\text{БНК}}$ (рис. 2б). Аналогичная зависимость $1/Q_p$ в н-гептане имеет место только для статистических сополимеров СКН в отличие от БНКС с микроблочным распределением полярных АН-звеньев (рис. 2а).

При малом удельном мольном объеме (78.9 см³/моль), меньшем, чем у н-гептана в 1.86 раза, метилацетат растворяется во всех дефектах СКН: чем больше величина суммарного свободного объема в дефектных структурах, тем больше $1/Q_p$, т.е. меньше равновесное набухание (рис. 1б). Вследствие содержащихся в метилацетате полярных групп происходят не только дисперсионные, но и полярные взаимодействия и образо-

вание водородных связей с нитрильными группами каучука. В результате наблюдается увеличение равновесной степени набухания Q_p резин с ростом содержания полярных АН-звеньев при уменьшении доли свободного объема в дефектах структуры (рис. 1б). Поскольку удельный молярный объем метилацетата невелик, уменьшение свободного объема в дефектах не влияет на сорбционную способность БНК по отношению к этому растворителю.

При набухании в метилацетате наблюдается незначительное снижение величины $1/Q_p$ пропорционально росту τ_c радикала ТЕМПО в сшитых эластомерах СКН (рис. 3), что объясняется снижением доли свободного объема в дефектах структуры с увеличением содержания в БНК АН-звеньев в отличие от н-гептана (рис. 4 из работы [1]). Аналогичной зависимости для резин марок БНКС не получено. Сорбция радикала и растворителей в СКН определяется величиной свободного объема во всех дефектных структурах, а в БНКС вследствие особенностей его структуры сорбция низкомолекулярных соединений происходит в БНКС-28 и БНКС-40 с участием структур АВС, а в БНКС-28 — с участием еще и разупорядоченных последовательностей *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы БНК. В сорбции радикала ТЕМПО каучуками участвуют все дефектные структуры БНКС [1].

При набухании в толуоле резин марок СКН и БНКС величины $1/Q_p$ возрастают с ростом содержания полярных звеньев примерно с одинаковой интенсивностью (в БНКС больше, чем в СКН, в 1.1 раза) (табл. 2). В эластомерах СКН также снижается равновесное набухание с увеличением содержания звеньев АН и 1,2-звеньев суммарно по аналогии со снижением вращательной подвижности радикала БЗОНО в каучуках СКН (рис. 6 из [1]) и радикала ТЕМПО в резинах (рис. 2 из [1]). В резинах марок БНКС толуол с меньшим молекулярным объемом, чем у радикала БЗОНО, сорбируется дефектами, содержащими *цис*-1,4-звенья, оказывающие разрыхляющее действие, чем отличаются от СКН и сходны с радикалом ТЕМПО, сорбированным сшитым БНКС.

На рис. 1б приведена зависимость $1/Q_p$ в толуоле от доли свободного объема в дефектах структур СКН и БНКС в тех же координатах, что и при набухании в н-гептане и метилацетате: в СКН — от Σf_c , а в БНКС-28 — от f_c в дефектах с *цис*-1,4-звеньями бутадиена (АВС) и разупорядоченными последовательностями *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы БНК. Корреляция величины $1/Q_p$ в толуоле и τ_c радикала ТЕМПО наблюдается в сшитых эластомерах СКН и не наблюдается в БНКС по аналогии с набуханием в н-гептане (рис. 2а и рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, количество сорбированных растворителей различной полярности, структуры и удельного мольного объема (н-гептана, метилацетата и толуола), охарактеризованное величиной равновесной степени набухания в них сшитых бутадиен-нитрильных эластомеров различного сомономерного состава, зависит не только от параметра растворимости δ , но и от величины свободного объема f_c в дефектных структурах и общего свободного объема сополимеров $f_c^{\text{БНК}}$. Полученные данные по равновесному набуханию эластомеров коррелируют с зависимостями вращательной подвижности нитроксильных радикалов от доли свободного объема f_c в дефектных структурах [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 2. С. 121; <https://doi.org/10.7868/S2308112016020127>
2. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 4. С. 345; <https://doi.org/10.7868/S2308112016040088>
3. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 67; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17040136>
4. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020109>
5. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 542–547; <https://doi.org/10.7868/S2308112017060074>
6. Ливанова Н.М., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S1990793120030215>
7. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Рошин А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 45; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010088>
8. Назит Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л., Казаков А.И., Набатова А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
9. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 1; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120153>
10. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020133>
11. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n01ABEH003629>
12. Сорокин Г.А., Куценко А.И., Абрамова Р.А., Максименко Е.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 402.
13. Сорокин Г.А., Варфоломеева Э.А., Куценко А.И., Мерзликина В.П. // Каучук и резина. 1979. № 7. С. 17.
14. Чалых А.Е., Авгонов А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1291; <http://polymsci.ru/index.php>
15. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974; <https://doi.org/10.1063/1.1700585>
16. Гришин Б.С., Тютюрский И.А., Юровская И.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
17. Чеснокова О.А. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1985.
18. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984; <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?page=Search>
19. Markovitz I.H. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 5. P. 868; <https://doi.org/10.1063/1.1700585>
20. Katritzky A.R., Weiss D.E. // Chem. Brit. 1976. № 2. P. 45.
21. Kuzay P., Hoffman W., Sauer W., Rimmer W. // Faserforschung und Textiltechnik. Zeitschrift für Polymerforschung. 1975. B. 26. № 5. S. 219.
22. Fang T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2145.
23. Simha R., Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. 1008; <https://doi.org/10.1063/1.1733247>
24. Бартенева Г.М., Бартенева Ф.Г. Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992; <https://www.studmed.ru/search?g=DOI>
25. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007; http://elibrary.ru/query_results.asp
26. Dechant J., Danz R., Kimmer W. et al. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972; <<http://hdl.handle.net/2027.42/38788>>
27. Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
28. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соединения. А. 1968. Т. 10. № 2. 1092.
29. Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М. и др. // Производство шин, резино-техн. и асбесто-техн. изд. 1966. № 7. С. 22.
30. Юловская В.Д., Шершнев В.А. Сетчатые эластомеры. Учебно-метод. пос. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1998.
31. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984; https://litgu.ru/knigi/estesstv_nauki/377523-spravochnik-po-fizicheskoy-himii-polimerov-v-treh-tomah-tom-1-svoystva-rastvorov-i-smesey-polimerov.html
32. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2009. Т. 51. № 9. P. 1602; <https://doi.org/10.1201/b18859>
33. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 238; <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=14673820>
34. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2011. Т. 53. № 12. С. 2043.
35. Моисеев В.В., Есина Т.И. Старение и стабилизация бутадиен-нитрильных каучуков. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978.

36. *Девирц Э.Я.* Бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства и применение. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972.
37. *Бохян Э.Б., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 376; http://polymsci.ru/static/Archive/1978/VMS_1978_T20_1/VMS_1978_T20_1_106-113.pdf
38. *Соколова Л.В., Матухина Е.В.* // Структура и динамика молекулярных систем. Уфа: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 2008. Вып. XV. Т. 1. С. 105.
39. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959; <https://e-catalog.nlb.by/Record/BY-NLB-rr389>
40. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул / Под ред. М.В. Волькенштейна. М.: Наука, 1964; <https://in.aulib.org/g/Бирштейн%20Т.М>
41. *Mark J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 26. P. 6829; <https://doi.org/10.1021/ja01001a067>
42. *Коршак В.В.* Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977.
43. *Prigogine I., Trappeniers N., Mathot V.* // Discus. Faraday Soc. 1953. V. 15. P. 93; <https://doi.org/10.1039/DF9531500093>
44. *Patterson D.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 6. P. 672.
45. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980; <https://doi.org/10.4236/ojapps.2013.31B1017>