

УДК 541(64+127):536.7

**О СВЯЗИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ  
КАУЧУК-ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ СМЕСЕЙ  
С УСТАНОВЛЕНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В  
СИСТЕМЕ**

**Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е.**

Исследована кинетика отверждения смесей каучуков СКИ-3 и СКН-26 с тетраметилендиметакрилатом и показана зависимость начальной скорости отверждения от времени установления термодинамического равновесия в системе. Кинетические данные свидетельствуют о том, что равновесие в каучук-олигоэфиракрилатных смесях достигается в два разделенных во времени этапа: вначале устанавливается равновесие по составу компонентов, а затем по надмолекулярной и фазовой организации структуры. Показано, что независимость начальной скорости отверждения каучук-олигомерных смесей от временной предыстории исходной системы может служить критерием достижения термодинамического равновесия.

В литературе [1–4] неоднократно отмечалось, что процессы фазовых превращений, происходящие при переходе «реакционноспособный олигомер — сетчатый полимер», во многом ответственны за кинетические особенности полимеризации полифункциональных олигомеров в массе. В случае отверждения реакционноспособных полимер-олигомерных систем, которые характеризуются ограниченной совместимостью компонентов [5], роль термодинамических факторов в кинетике полимеризации возрастает, так как фазовое расслоение в таких системах может происходить не только на стадии сеткообразования, но и изначально.

Сведения о кинетике полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) в полимерных средах ограничены [6–9], а влияние фазового состояния исходных систем полимер — ОЭА на процесс их отверждения до сих пор не учитывалось. Однако для понимания механизма формирования структуры композитов полимер — ОЭА и разработки методов регулирования их свойств первостепенное значение имеет решение двух вопросов: влияет ли фазовое состояние исходных систем на скорость полимеризации, и какое влияние оказывает на кинетику отверждения систем полимер — ОЭА термодинамическая неравновесность (или равновесность) исходных смесей.

Данное сообщение посвящено второму вопросу. Целью работы было изучить влияние на кинетику отверждения систем полимер — ОЭА и прежде всего на такую структурно-чувствительную характеристику, как начальная скорость полимеризации  $w_0$ <sup>1</sup>, термодинамических параметров смешения компонентов, а также показать, как зависит скорость отверждения от времени установления термодинамического равновесия в исходной системе (до начала отверждения) при разной фазовой организации.

Ранее [10] мы сообщали о том, что воспроизводимость кинетических кривых отверждения однотипных растворов ОЭА в высоковязкой среде цис-полиизопрена достигается только при условии, если время, прошедшее от момента получения образцов до начала процесса полимеризации, названное временем экспозиции  $\tau_e$ , превышает некоторое критическое

<sup>1</sup> Известно [3, 11–15], что для ассоциированных жидкостей  $w_0$  зависит от взаимного расположения реагирующих функциональных групп в исходном состоянии и, следовательно, может являться характеристикой структурной организации системы.

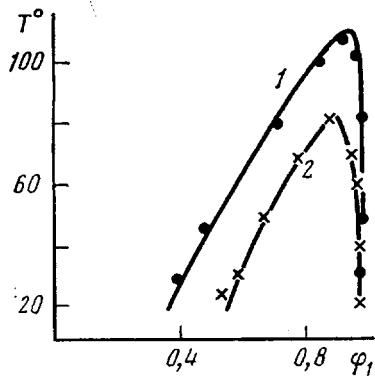


Рис. 1

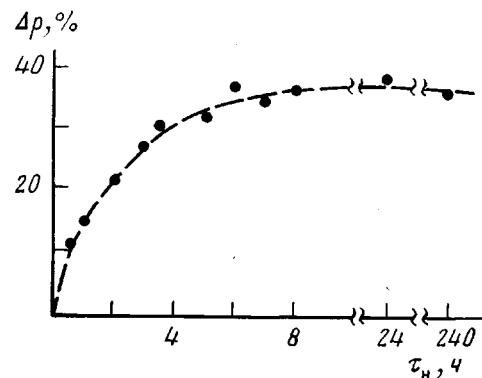


Рис. 2

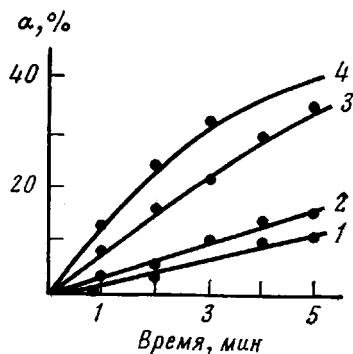


Рис. 3

значение  $\tau_n^{cr}$ . Отсюда следовало, что по характеру изменения  $w_0$  как функции  $\tau_n$  можно судить о достижении термодинамического равновесия в системах полимер — ОЭА.

В данной работе изучали зависимость кинетики отверждения от  $\tau_n$  для двух типов систем каучук — ОЭА: с хорошим и плохим средством компонентов в широком интервале составов.

Исследовали смеси тетраметилен- $\alpha,\omega$ -ди-метакрилата (ТМДМ) с цис-полиизопреновым каучуком СКИ-3 ( $M \approx 5 \cdot 10^5$ ) и бутадиен-нитрильным каучуком СКН-26 ( $M \approx 2,5 \cdot 10^5$ ).

На рис. 1 приведены диаграммы состояния для этих систем. Можно видеть, что обе системы имеют верхнюю критическую температуру растворения, их диаграммы асимметричны и сильно смещены в область малых концентраций полимера, но интервал протяженности двухфазного состояния у выбранных систем существенно разный. Фазовую структуру систем в обоих случаях задавали, варьируя состав смеси при  $T = \text{const}$ .

В соответствии с представленными диаграммами образцы смесей готовили трёх способами: набуханием пленок каучука в жидким ОЭА (рис. 2), смешением компонентов на вальцах и из совместных растворов с последующим удалением растворителя. По первому способу образуются только гомогенные системы. Дозировку ОЭА  $\varphi_1$  в двух последних методиках варьировали в пределах, позволяющих получать системы в одно- и двухфазном состояниях.

ТМДМ синтезировали способом, описанным в работе [16], очищали от ингибиторов и осушали по известной методике [17]. Каучуки освобождали от стабилизаторов деструкции 30–40-часовым кипячением в аппарате Сокслета и последующим пересаждением в метанол. Затем образцы высушивали при  $80^\circ$  до постоянного веса. Содержание летучих продуктов в осущенных образцах олигомеров, каучуков и их смесей, по данным ТГА, не превышало 0,3–0,5% (при  $T \leq 125^\circ$ ). Концентрация ингибиторов в очищенных образцах каучуков, согласно анализу, выполненному<sup>2</sup> по методу работы [18], составляла  $\approx 8 \cdot 10^{-5}$ , а в ТМДМ  $< 1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Инициатор радикальной полимеризации (0,5 вес.% ДАК) вводили в каучук-олигомерную смесь либо предварительным завальцовыванием в каучук, либо растворяя

<sup>2</sup> Авторы благодарят В. А. Цепалова, выполнившего анализы.

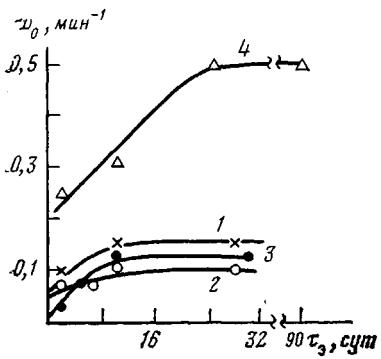


Рис. 4

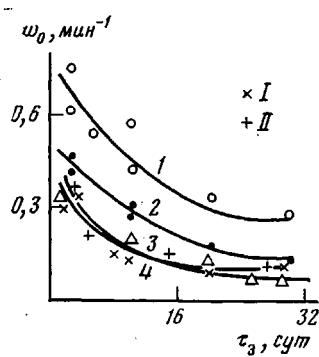


Рис. 5

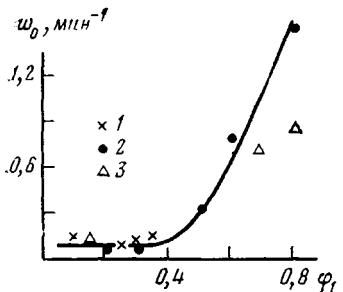


Рис. 6

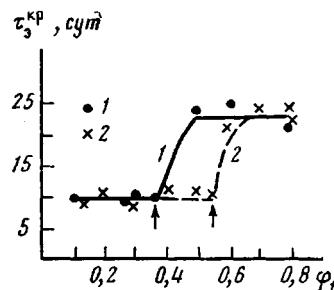


Рис. 7

Рис. 4. Зависимость  $w_0$  от  $\tau_3$  для системы СКИ-3 – ТМДМ при содержании олигомера 10 (1), 26 (2), 36 (3) и 50% (4)

Рис. 5. Зависимость  $w_0$  от  $\tau_3$  для системы СКН-26 – ТМДМ при содержании олигомера 70 (1), 60 (2), 50 (3) и 30% (4). 1–3 – образцы получены из совместных растворов, 4 – из растворов (I) и набуханием (II)

Рис. 6. Зависимость  $w_0$  от  $\varphi_1$  для системы СКИ-3 – ТМДМ при  $t=10$  сут и разных способах приготовления образцов: 1 – набухание, 2 – раствор, 3 – вальцевание

Рис. 7. Зависимость  $\tau_3^{kp}$  от  $\varphi_1$  для систем СКИ-3 – ТМДМ (1) и СКН-26 – ТМДМ (2) (стрелками показаны концентрации фазового расслоения исходных смесей)

его в ОЭА. При разных способах введения инициатора существенных различий в характере кинетических кривых процесса отверждения изучаемых систем обнаружено не было.

Кинетику полимеризации изучали термометрическим методом на установке УП-3 [16] в изотермических условиях. Для примера на рис. 3 приведены начальные участки кинетических кривых отверждения смеси СКИ-3 – ТМДМ при постоянной концентрации олигомера ( $\varphi_1=0,36$ ), но разных значениях  $\tau_3$ .  $w_0$  определяли экстраполяцией начального участка кинетической кривой к нулевому значению  $t$  или  $\alpha$  ( $\alpha$  – степень превращения,  $t$  – продолжительность реакции). Подробно методика эксперимента описана в работе [10]. За начало отсчета  $\tau_3$  принимали время окончания приготовления образца. Обычно это был момент, когда набухшую пленку вынимали из ОЭА и удаляли с ее поверхности остатки олигомера, или момент срезания смеси с валков, или время окончания вакуумирования, когда образец получали из совместных растворов. Иные способы фиксации  $\tau_3$  оговориваются в тексте.

Анализ экспериментальных данных, касающихся зависимости  $w_0$  от  $\tau_3$  и  $\varphi_1$  (рис. 3–7), позволяет говорить о следующих эффектах влияния концентрационно-временных условий приготовления образцов на кинетику отверждения изучаемых систем.

1. Характер изменения  $w_0$  как функции  $\varphi_1$  в гомогенных и гетерогенных системах полимер – ОЭА существенно разный (этот вопрос будет рассмотрен отдельно).

2. Для всех исследованных систем  $w_0$  сначала возрастает (рис. 4) или уменьшается (рис. 5) с ростом  $\tau_3$ , затем при  $\tau_3=\tau_3^{kp}$   $w_0$  достигает предельного значения и в дальнейшем при  $\tau_3>\tau_3^{kp}$   $w_0=\text{const}$ .

3. Для всех гомогенных систем  $\tau_s^{kp}$  составляет величину 10 сут и не зависит от природы компонентов (рис. 7) и способа их смешения (набухание, из раствора, вальцы) (рис. 6), а для гетерогенных систем  $\tau_s^{kp} \approx 20-25$  сут (рис. 7) и зависят от способа приготовления смеси (рис. 6).

4. Для системы СКИ-3 – ТМДМ в интервале  $\tau_s < \tau_s^{kp}$   $w_0$  возрастает с ростом  $\tau_s$  (рис. 4), а для системы СКН-26 – ТМДМ проявляется противоположная зависимость (рис. 5).

Причины, обусловливающие зависимость  $w_0$  от  $\tau_s$  в общем случае могут быть связаны как со структурными особенностями систем полимер – ОЭА, так и с собственно кинетическими эффектами. В качестве последних можно предположить, например, вклад протекающих во времени процессов перераспределения инициатора полимеризации в объеме систем; изменение содержания неконтролируемых перекисных соединений<sup>3</sup>, активирующих полимеризацию ОЭА; накопление концентрации кислорода, ингибирующего сеткообразование [19]; протекание первичных актов гелеобразования, маскирующих последующую кинетическую картину, и им подобных процессов, которые, возможно, происходят в период  $0 < \tau_s < \tau_s^{kp}$ .

Конечно, полностью исключить роль этих факторов нельзя, однако мы полагаем, что их вклад в обнаруженные эффекты, по-видимому, маловероятен, поскольку следствия, вытекающие из предположения об их главенствующей роли, противоречат экспериментам. Так, специальными опытами было показано, что способ введения ДАК в смесь полимер – ОЭА не влияет на характер кинетических кривых отверждений и характер зависимости  $w_0$  от  $\tau_s$  определяется природой компонентов, чего в принципе не должно было бы быть, если бы кинетика полимеризации определялась только (при прочих равных условиях) изменением содержания инициатора, неконтролируемых примесей или преждевременной полимеризацией.

Наиболее вероятной причиной существования зависимости кинетики полимеризации систем полимер – ОЭА от их временной предыстории является, по-видимому, изменение структурной организации смесей, связанное, как мы предполагаем, с установлением термодинамического равновесия в данных системах в период  $0 < \tau_s < \tau_s^{kp}$ .

Проанализируем рассмотренные выше эффекты с этой точки зрения.

Если принять, что использованные в работе методы приготовления образцов не обеспечивают образования термодинамически равновесной структуры на стадии смешения компонентов и что структура, соответствующая равновесному состоянию, формируется только за время  $\tau_s = \tau_s^{kp}$ , то во-первых, экспериментально установленный факт независимости  $w_0$  от  $\tau_s$  при  $\tau_s > \tau_s^{kp}$  может быть использован в качестве критерия, свидетельствующего о том, что в системе полимер – ОЭА достигнуто истинное термодинамическое равновесие с точки зрения формирования неизменной во времени фазовой и надмолекулярной организации системы и раствора; во-вторых, этот же факт определяет выбор граничных условий приготовления образцов, соблюдение которых необходимо для проведения корректного сравнительного анализа кинетических закономерностей отверждения разных смесей полимер – ОЭА. В частности, отсюда следует, что со-поставление данных о кинетике отверждения гомогенных и гетерогенных систем каучук – ОЭА может быть корректным только при условии, что для первых  $\tau_s \geq 10$  сут, а для вторых  $\tau_s \geq 20$  сут.

Однако наиболее существенный результат из всех приведенных выше данных состоит, по нашему мнению, в установлении самого факта существования зависимости  $w_0$  от  $\tau_s$  при  $\tau_s < \tau_s^{kp}$  и в том, что характер этой зависимости определяется фазовым состоянием смеси и термодинамическим средством компонентов.

**Зависимость  $w_0$  от  $\tau_s$  в гомогенных системах.** На рис. 3 приведены кинетические кривые, а на рис. 4 зависимость  $w_0$  от  $\tau_s$  для образцов одно-

<sup>3</sup> Известно [3, 16], что в процессе длительного хранения в ОЭА накапливаются перекиси.

фазных систем каучук – ОЭА, полученных набуханием пленки каучука в ОЭА до постоянного веса ( $\pm 10\%$ ) (рис. 2). Сам факт существования зависимости  $w_0$  от  $\tau_s$  при  $\tau_n < \tau_n^{kp}$  для этих образцов свидетельствует о том, что за время набухания  $\tau_n$ , достаточное для насыщения данного образца полимера жидким олигомером по массе  $\tau_n^{kp}$ , не обеспечивается завершение процессов структурно-морфологической перестройки системы как целого и получения неизменной во времени (равновесной, с точки зрения флуктуационно-ассоциативного состояния) структуры раствора, которая может гарантировать независимость  $w_0$  от  $\tau_s$ ; т. е. время  $\tau_n^{kp}$  не обеспечивает в данных системах достижения термодинамического равновесия, и лишь в сочетании с  $\tau_n^{kp}$  можно говорить об установлении истинного термодинамического равновесия.

Естественно было предположить, что такая равновесная структура будет формироваться за время  $\tau_n = \tau_n^{kp}$ . Однако, как показал эксперимент, даже при условии  $\tau_n = 10$  сут (что соответствует  $\tau_n^{kp}$  для однофазных систем каучук – ОЭА) зависимость  $w_0$  от  $\tau_s$  точно такая же, как при  $\tau_n = \tau_n^{kp} = 8$  ч, т. е.  $w_0$  не зависит от  $\tau_n$  при  $\tau_n > \tau_n^{kp}$ .

Непротиворечивое объяснение этому комплексу необычных фактов можно дать, если принять, что структура однофазных систем полимер – ОЭА микронеоднородна, что эти неоднородности в полимер-олигомерных растворах обусловлены образованием ассоциатов молекул ОЭА с повышенной концентрацией в них двойных связей, что формирование такой ассоциативной структурной организации протекает во времени и, наконец, что скорость полимеризации ОЭА в полимер-олигомерных растворах зависит от степени ассоциации жидкости (от числа и размеров ассоциатов ОЭА).

Обоснованность этих предпосылок подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Существование ассоциатов олигомерных молекул в гомогенных системах полимер – ОЭА показано методами электронной микроскопии [20, 21], ЯМР широких линий [22], малоуглового рентгеновского рассеяния [23], светорассеяния [8], термодинамическими измерениями [24] и т. п. Зависимость же кинетики полимеризации ОЭА от степени их ассоциации подтверждена в работах [3, 11–13, 25].

Таким образом, можно предположить, что в гомогенных системах полимер – ОЭА после установления концентрационного равновесия в макроскопическом приближении (в данном объеме полимера достигнуто насыщение олигомером по массе, его критерием является достижение  $\tau_n^{kp}$ ) продолжаются локальные изменения концентрации реакционноспособного компонента, приводящие к реорганизации структуры раствора в «микроскопическом» – флуктуационно-ассоциативном приближении, критерием равновесия которого является достижение  $\tau_s^{kp}$ . Естественно, что эта микроскопическая реорганизация структуры раствора происходит без изменения параметров состояния макроскопической системы.

Начальная скорость полимеризации, как характеристика, наиболее чувствительная к структурообразованию [3, 11] в жидкости, в первую очередь фиксирует эту протекающую во времени перестройку структуры склонных к ассоциации систем.

Дополнительным подтверждением вывода о том, что вторая стадия термодинамического равновесия в системах полимер – ОЭА устанавливается в результате усреднения (по числу и размерам) долгоживущих (соизмеримых со временем элементарного акта полимеризации) флуктуаций концентрации ОЭА в объеме образца, может служить экспериментально обнаруженный в данной работе противоположный характер зависимости  $w_0$  от  $\tau_s$  для систем с хорошим и плохим средством компонентов. Как отмечалось (рис. 4 и 5), для смеси СКН-26 – ТМДМ ( $\chi=0,012$  [26])  $w_0$  уменьшается с ростом  $\tau_s$ , а для смеси СКИ-3 – ТМДМ, характеризующейся худшим термодинамическим средством компонентов ( $\chi=0,136$  [5]),  $w_0$  растет по мере роста  $\tau_s$  (естественно, что в обоих случаях только в интервале  $0 < \tau_s \leq \tau_s^{kp}$ ).

Такие тенденции в характере зависимостей  $w_0$  от  $\tau_s$  для разных систем могут проявляться лишь в том случае, если протекающие во времени процессы формирования равновесной структуры жидкости в одном случае приводят к улучшению кинетически выгодного порядка [11] (самоорганизации системы [27]), а в другом к его ухудшению.

В рассматриваемой ситуации в процессе достижения равновесия ( $0 < \tau_s < \tau_{s^{kp}}$ ) для систем с плохим сродством компонентов отклонение от «идеальности» раствора выражается в повышении числа и размеров ассоциатов ОЭА, а для систем с хорошим сродством, напротив, в их уменьшении. Поскольку скорость полимеризации в исследуемых системах тем выше, чем выше степень ассоциации и чем больше времена жизни ассоциатов [3, 11, 12], в первом случае (плохое сродство) скорость полимеризации должна увеличиваться с ростом времени экспозиции, а во втором (хорошее сродство) уменьшаться. Именно такая зависимость и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, есть достаточно косвенных оснований принять, что, по-видимому,  $\tau_{s^{kp}}$  — время, за которое в растворах полимер — ОЭА устанавливается истинное термодинамическое равновесие, причем условие минимума свободной энергии обеспечивается не только усреднением по концентрации при заданной температуре, как это принято для низкомолекулярных растворов, но и усреднением по числу и размерам ассоциатов молекул ОЭА.

**Зависимость  $w_0$  от  $\tau_s$  в гетерогенных системах.** В гетерогенных системах полимер — ОЭА фазовое и структурное равновесие устанавливается более сложно. Можно полагать, что в отдельных фазах (в дисперсной фазе и в фазе раствора олигомера в полимере) процессы установления равновесия не отличаются от описанного выше. Однако в системе они осложняются массообменными процессами, приводящими к диффузионной коалесценции частиц дисперской фазы и изменению их распределения по размерам. Это обстоятельство и обуславливает тот факт, что в гетерогенных полимер-олигомерных системах  $\tau_{s^{kp}}$  вдвое больше, чем в гомогенных (рис. 7).

Отметим также, что зависимость величины  $\tau_{s^{kp}}$  от способа приготовления образцов, наблюдаемая в гетерогенных системах полимер — ОЭА (рис. 6), связана, по-видимому, с тем, что скорость установления концентрационного равновесия в каждой из фаз определяется скоростью диффузии компонентов, которая в гетерогенных системах зависит не только от температуры и состава, но и от площади поверхности раздела между фазами [28]. Последняя же во многом определяется степенью «гомогенизации» системы к моменту начала отсчета  $\tau_s$ , т. е. способом смешения<sup>4</sup>. Отсюда появляется неопределенность в выборе начала отсчета  $\tau_s$  для гетерогенных систем, полученных разными способами смешения компонентов. Сравнение абсолютных значений  $\tau_{s^{kp}}$ , и сопоставление кинетических данных разных образцов с одинаковыми  $\tau_s$ , если  $\tau_s < \tau_{s^{kp}}$  не имеет, таким образом, смысла для этих систем.

Тем не менее как для полимер-олигомерных растворов, так и для гетерогенных смесей полимер — ОЭА независимость кинетики отверждения от  $\tau_s$  (естественно, для последних без учета абсолютной величины  $\tau_s$ , так как есть неопределенность в выборе начала отсчета) может служить доказательством того, что в данной системе достигнуто термодинамическое равновесие.

В заключение отметим, что в принятом в данной работе изложении термин термодинамическое равновесие — понятие неопределенное. Использование двух методов исследования (набухания и начальной скорости отверждения) позволило выявить две стадии в установлении равновесия в системах каучук — ОЭА — стадию установления равновесия по макросоставу и стадию установления равновесия по надмолекулярной

<sup>4</sup> Абсолютные величины  $\tau_s$  зависят от природы растворителя, скорости его удаления, а также от интенсивности перемешивания компонентов на вальцах. Роль этих факторов, важных в методическом отношении, здесь не рассматривается.

(ассоциаты) и фазовой организации структуры. Сравнение показывает, что при выбранных температурах временные интервалы этих стадий существенно различаются ( $\tau_a^{kp}/\tau_b^{kp} \approx 30$ ). Однако следует сказать, что окончательный вывод о том, что наблюдаемые в эксперименте две стадии установления равновесия в полимер-олигомерных системах обусловлены только термодинамическими причинами, пока преждевременен и требует дополнительных подтверждений.

Тем не менее уже сейчас совершенно ясно, что судить о том, что в системе достигнуто термодинамическое равновесие только по данным равновесного набухания, по-видимому, нельзя. Начальная скорость полимеризации ОЭА в полимерной матрице — очень чувствительная характеристика ко всем возможным изменениям в структуре растворов и смесей полимер — ОЭА. Эти структурные перестройки протекают в высоковязких средах во времени и во многом связаны с предысторией системы. Кроме того, проведенным исследованием обоснованы граничные условия ( $\tau_a \geq \tau_b^{kp}$ ), при соблюдении которых возможна корректная постановка эксперимента по изучению кинетических особенностей отверждения систем полимер — ОЭА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
2. Иржак В. Н., Розенберг Б. А., Ениколовов Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979, с. 250.
3. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983, с. 232.
4. Липатова Т. Э. Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, с. 207.
5. Чалых А. Е., Абдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 4, с. 893.
6. Аркина С. Н., Берлин А. А., Кузьминский А. С., Сивергин Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1211.
7. Френкель Р. Ш., Панченко В. И. Модификация резин олигоэфиракрилатами. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981. 68 с.
8. Межиковский С. М. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 2, с. 362.
9. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1969.
10. Берлин А. А., Жильцова Л. А., Межиковский С. М. Коллоид. журн., 1978, т. 46, № 3, с. 595.
11. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2313.
12. Берлин А. А., Смирнов Б. Р. Теор. и эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 93.
13. Булатов М. А., Спасский С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 600.
14. Кабанов В. А. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 25.
15. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А., Константинов И. И. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 5, с. 1097.
16. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
17. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Морозова Л. А. М.: Химия, 1972, с. 169.
18. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1261.
19. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 176.
20. Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. И., Прозоровская Н. В., Френкель Р. Ш., Тугов И. И., Кузьмина Э. А., Евстратов В. Ф., Чуракова И. К. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2719.
21. Bair H. E., Matsumoto M., Salmon W. A., Kwei T. K. Macromolecules, 1972, v. 5, № 2, p. 114.
22. Мальчевская Т. Д., Аркина С. Н., Кузьминский А. С., Берлин А. А., Бухина М. Ф., Гальперина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 289.
23. Овчинников Ю. К., Аркина С. Н., Мальчевская Т. Д., Маркова Г. С., Берлин А. А., Бакеев Н. Ф., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 613.
24. Котова А. В., Чалых А. Е., Абдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 460.
25. Ali-Mirafab S., Chapiro A., Mankowski Z. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, p. 259.
26. Чалых А. Е., Абдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.

27. Френкель С. Я. В кн.: Физика сегодня и завтра. Л.: Наука, 1973, с. 176.  
28. Панков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 360.

Институт химической физики АН СССР  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
21.VII.1983

ON RELATION OF KINETICS OF CURING OF RUBBER-OLIGOESTER  
ACRYLATE BLENDS WITH ATTAINING OF THERMODYNAMIC  
EQUILIBRIUM IN A SYSTEM

*Zhil'tsova L. A., Mezhikovskii S. M., Chalykh A. Ye.*

S u m m a r y

The kinetics of curing of blends of SKI-3 and SKN-26 rubbers with tetramethylene dimethacrylate has been studied, and the dependence of initial rate of curing on the time of attaining of thermodynamic equilibrium in a system has been shown. The equilibrium in rubber-oligoester acrylate blends is attained in two stages separated in time: at first the components composition equilibrium, then the equilibrium of supermolecular and phase organization of the structure. The independence of the initial rate of curing on the time prehistory is shown to be a criterion of attaining of thermodynamic equilibrium.