

УДК 541.64:532.132:536.7

РЕОКИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ, СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИХЛОРОПРЕНА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ

© 2005 г. В. Е. Древаль*, С. В. Емельянов**, В. А. Шершнев**, В. Г. Куличихин*, А. Е. Чалых***, А. Д. Алиев***, М. В. Вокаль***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

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

***Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Принята в печать 12.01.2005 г.

Исследована реокинетика вулканизации, совместимость и морфология смесей полихлоропрена и полибутадиена. Методом малоамплитудного циклического деформирования установлены зависимости времени наступления гелеобразования и времени завершения вулканизации от состава смеси. Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа определены пределы совместимости полихлоропрена и полибутадиена и температурно-концентрационное положение области обращения фаз. Эффект совулканизации и взаимодействия на границе раздела полихлоропрена и полибутадиена оценен по величинам сопротивления расслаиванию вулканизированных дублированных пластин каучуков. Показано, что на зависимости кинетических параметров от состава влияет морфология смеси каучуков, их частичная совместимость, а также перераспределение вулканизирующих компонентов между каучуками в процессе вулканизации. В результате наблюдаются разные по характеру зависимости времен начала и завершения процесса вулканизации от соотношения каучуков в смеси.

Среди эластомерных композиций весьма распространены резины на основе смесей каучуков. Кинетика вулканизации и свойства вулканизатов из смесей каучуков определяются сходством или различием механизмов сшивания, возможностью миграции компонентов вулканизирующих агентов из одной фазы в другую, структурой смеси (в которой ее компоненты в зависимости от состава образуют дисперсные или сосуществующие непрерывные фазы), а также взаимной растворимостью полимеров.

В связи с этим большой интерес представляла бы реализация ситуации, когда процесс образования сетчатой структуры в одной из полимерных фаз достигает определенной стадии, а в другой только начинается. Если термин “определенная стадия” означает момент формирования непрерывной сетки, то вулканизация второго каучука

будет протекать в стесненных условиях наличия системы химических узлов.

Для ранее изученной системы СКИ–ПБ разной микроструктуры реокинетика серной вулканизации характеризовалась одинаковым механизмом в обоих каучуках, хотя скорость процесса в СКИ и ПБ различалась [1]. Вулканизаты на основе смесей каучуков, которые сшиваются по разным механизмам, представляют интерес с точки зрения создания композиций “сетка в сетке”. К таким системам можно отнести, в частности, смеси полихлоропрена (ПХП) с диеновыми каучуками. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики вулканизации смесей ПХП с ПБ и влиянию на реокинетические закономерности структуры, морфологии и фазового состояния смесей.

Заметим также, что в общем случае скорость вулканизации ПХП значительно выше скорости вулканизации диеновых полимеров [2]. Поэтому исследование вулканизации смесей ПХП с ПБ

E-mail: ved@ips.ac.ru (Древаль Вадим Евгеньевич).

представляется важным и для более глубокого понимания особенностей формирования сетчатых структур в смесях каучуков даже с близкими механизмами вулканизации, но резко различающимися по кинетике процесса.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали ПХП марки Neoprene WRT, полученный методом эмульсионной полимеризации, регулированный меркаптаном, с $M = 3 \times 10^5$, а также ПБ ($M = 3 \times 10^5$), приготовленный методом анионной полимеризации. Этот образец каучука содержал в цепи 78% 1,2-звеньев, 10% 1,4-цис- и 12% 1,4-транс-звеньев. ПХП вулканизовали оксидами металлов (ZnO, MgO) и серой с ускорителями тетраметилтиурамдисульфидом и дифенилгуанидином. Для вулканизации ПБ использовали серно-сульфенамидную систему и замедлитель подвулканизации N-циклогексилтиофталимид с длительным индукционным периодом. Состав вулканизирующих групп для ПБ и ПХП приведен в таблице. На основе каждого каучука предварительно готовили маточную смесь, содержащую вулканизирующие компоненты. Ингредиенты вулканизирующих групп вводили в каучуки на необогреваемых лабораторных вальцах. Маточные смеси ПБ и ПХП затем совмещали друг с другом в тех же условиях в разных соотношениях. Общее время смешения не превышало 15 мин и было одинаковым для всех составов.

Изучение кинетики вулканизации осуществляли по изменению динамических модулей накопления G' и потерь G'' при 140°C на ротационном вискозиметре ПИРС-1 [3] с рабочим узлом конус-плоскость при амплитуде деформации 10%. Из предварительно проведенных исследований следует, что при амплитудах деформирования до 30% сохраняется линейное вязкоупругое поведение смесей каучуков.

Взаимодействие каучуков на границе раздела фаз оценивали методом расслаивания дублированных образцов-вулканизатов [4]. С этой целью предварительно заготовленные подпрессованные пластины (25 × 100 × 1.2 мм) полимеров, содержащих вулканизирующую группу, дублировали между собой под давлением и затем вулканизовали при 140°C в течение 120 мин. Испытания проводили в режиме расслаивания при скорости перемещения подвижного зажима 500 мм/мин.

Состав маточных смесей

Компоненты вулканизирующих групп	Содержание компонентов смеси, мас. ч.	
	ПБ	ПХП
Стеариновая кислота	1	1
ZnO	5	5
MgO	–	4
Сульфенамид Ц	1	–
Тетраметилтиурамдисульфид	–	1
Дифенилгуанидин	–	1
Сера	2	1
N-Циклогексилтиофталимид (Santogard PVI)	0.5	–

Примечание. Содержание компонентов приведено из расчета на 100 мас. ч. каучука.

Морфологические и фазовые исследования смесей осуществляли методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа [5] на растровом электронном микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженном энергодисперсионным микроанализатором WinEds с детектором EUMEX. Использовали две методики микроанализа: с поверхности образца (изучение морфологии смесей) и вдоль линии, перпендикулярной поверхности контакта индивидуальных полимеров. Фазовые исследования проводили на образцах, которые получали, приводя предварительно в контакт пленки ПХП и ПБ в течение 10 мин при 140°C и давлении 0.5 МПа. Сдублированные пленки отжигали в диапазоне 100–180°C при 60–120 мин. Состав сосуществующих фаз определяли по скачкам концентрации на диффузионных профилях. Фазовую диаграмму строили по традиционной методике [5]. Смесей полимеров для исследования их морфологии готовили на лабораторных вальцах при тех же условиях, что и системы, использованные для реокинетических исследований. Содержание ПБ в смесях составляло 20, 30, 50, 70 и 80%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые равновесия и морфология смесей

На рис. 1 приведен фрагмент фазовой диаграммы смеси каучуков, полученный в диапазоне 100–180°C. Фазовая диаграмма характеризуется наличием ВКТС. Как показывает расчет [6], верхняя критическая температура смешения

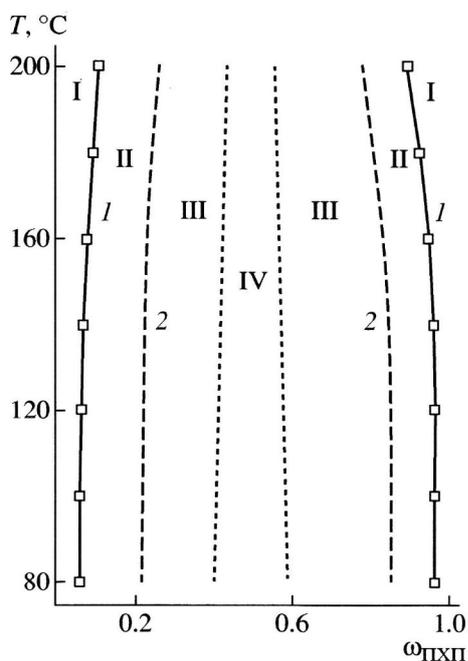


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния для системы ПХП–ПБ: 1 – бинодали, 2 – спинодали; I – области истинных растворов, II – области метастабильного состояния, III – области лабильного состояния, IV – область обращения фаз.

ПХП и ПБ равна 414°C. Она лежит в области термодеструкции обоих полимеров. Из диаграммы следует, что в диапазоне температур смешения и вулканизации ПХП и ПБ частично растворимы друг в друге: растворимость ПБ в ПХП и ПХП в ПБ составляет 4–10%.

Рассчитанный из фазовой диаграммы с помощью уравнений, приведенных в работе [6], параметр Флори–Хаггинса χ_{12} , характеризующий взаимодействие полимеров в исследуемом интервале температур, оказался равным ~ 0.003 . Толщина межфазного слоя Δ , вычисленная с помощью параметра χ_{12} по формуле, предложенной в монографии [7], составила при тех же условиях 10 нм. Такое повышенное значение Δ по сравнению с толщиной межфазного слоя для многих несовместимых полимеров [7] обусловлено, очевидно, частичной растворимостью ПХП и ПБ.

На рис. 2 также приведены микрофотографии поверхностей смесей ПХП–ПБ, не содержащих вулканизующие компоненты. Светлые области соответствуют фазе ПХП, а темные – фазе ПБ¹.

¹ Фазы идентифицированы по линии характеристического излучения хлора.

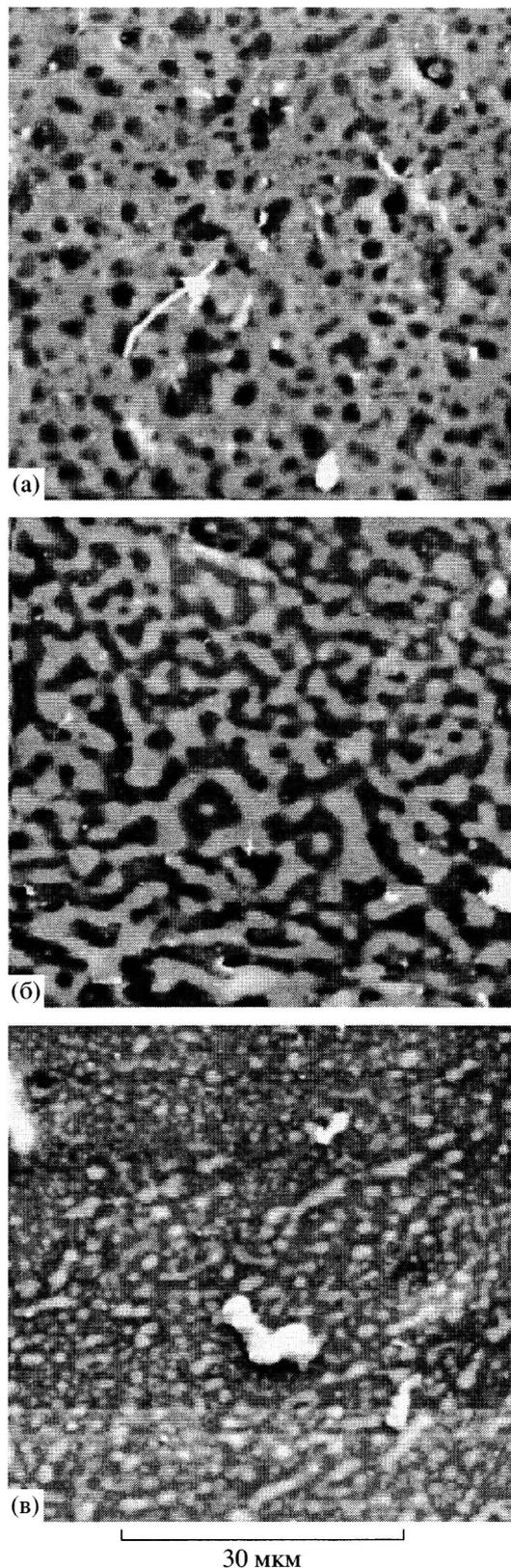


Рис. 2. Микрофотографии поверхности смесей ПХП–ПБ с содержанием ПБ 30 (а), 50 (б) и 70% (в).

Видно, что при содержании одного из компонентов 30% смеси имеют вид матрица–дисперсные включения со средним размером частиц порядка 1.8 мкм. Такую же картину наблюдали и для смесей ПХП : ПБ = 20:80 и 80 : 20. Экспериментально установлено, что при содержании ПБ в смеси 40–60% наблюдается структура, состоящая из двух непрерывных фаз каучуков со средним поперечным размером “лентообразных” структур, равным 2 мкм.

Характер полученных структур подтверждает общий вид диаграммы фазового состояния, представленных для смеси ПХП–ПБ.

Морфология вулканизатов смесей ПХП и ПБ практически идентична морфологии сырых каучуков, т.е. возможная совулканизация и присутствие частиц ZnO и MgO существенно не влияют на размеры фазовых образований. Однако их присутствие приводит к сильному рассеянию электронного пучка.

Реокинетика вулканизации

Для определения начала гелеобразования был использован широко распространенный подход [8, 9]. Он основан на изучении частотных зависимостей динамических модулей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, где ω – частота деформирования, от времени t образования сетчатой структуры в материале. При этом исходят из того, что еще до образования трехмерной сетки система содержит набор отдельных кластеров. В момент золь-гель-перехода t_r критический гель может быть интерпретирован как бесконечный кластер. Было установлено, что при временах, меньших или больших t_r , в логарифмических координатах наблюдается нелинейное возрастание G' и G'' с частотой. Однако при $t = t_r$ $G' = k_1\omega^n$ и $G'' = k_2\omega^m$ (k_1 и k_2 – параметры, характеризующие состояние системы и не зависящие от ω , n и m – показатели степени, которые равны друг другу). Последнее подтверждено результатами экспериментов, а также следует из проведенного теоретического анализа на основе принципа самоподобия [8, 9]. Очевидно, что в этот момент времени тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta = G''/G'$ перестает зависеть от частоты деформирования. Отсюда следует, что времени t_r отвечает точка пересечения кривых $\text{tg } \delta(t)$, полученных при разных частотах.

Данный способ определения начала гелеобразования успешно использовали при изучении различных композиций, в которых происходит образование химических [10–13] или физических [14–16] сеток. Однако авторы цитируемых работ изучали преимущественно процессы формирования сеток во времени в индивидуальных олигомерных (реже полимерных) системах.

Ранее [1] была показана правомерность использования критерия $\text{tg } \delta \neq f(\omega)$ для определения начала гелеобразования в ряде эластомеров (полиизопрен, полибутадиины различной микроструктуры) и смесей на их основе. Было установлено, что для изученных систем в гель-точке $\text{tg } \delta = 1$. Аналогичные результаты получены и для ПДМС [8]. В связи с этим исследования вулканизации композиций на основе ПХП и ПБ проводили при одной низкой частоте $\omega = 0.40 \text{ с}^{-1}$, лежащей в области текучего состояния невулканизованных каучуков, предполагая, что и в данном случае моменту начала гелеобразования соответствует условие $G' = G''$. Время завершения вулканизации определяли как время достижения постоянных значений модуля накопления. Эта величина, как следует из дополнительно проведенных экспериментов, несущественно зависит от ω при ее изменении на два десятичных порядка.

На рис. 3 представлены типичные зависимости модулей накопления и потерь от времени вулканизации t . S-образные кривые отражают начало и завершение сшивания, причем последнему процессу отвечает достижение постоянных значений G' и G'' . В связи с очень быстрым нарастанием во времени G' и G'' в случае ПХП и его смесей, содержащих 10 и 20% ПБ, когда непрерывной фазой является ПХП, их экспериментальное исследование осуществить не удалось. Поэтому зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$ для этих систем были получены расчетным путем, исходя из данных по $G'(t)$ и $G''(t)$, измеренных для смесей с более высоким содержанием ПБ. На их основе строили зависимости $\lg G'$ и $\lg G''$ от концентрации этого каучука в широком диапазоне составов при разных фиксированных временах t . Кривые экстраполировали на нулевое содержание ПБ, затем из них рассчитывали $G'(t)$ и $G''(t)$ для ПХП и смесей ПХП : ПБ = 20 : 80 и 10 : 90 при малых временах вулканизации. В случае проводимого ниже рассмотрения концентрационной зависимости G' в

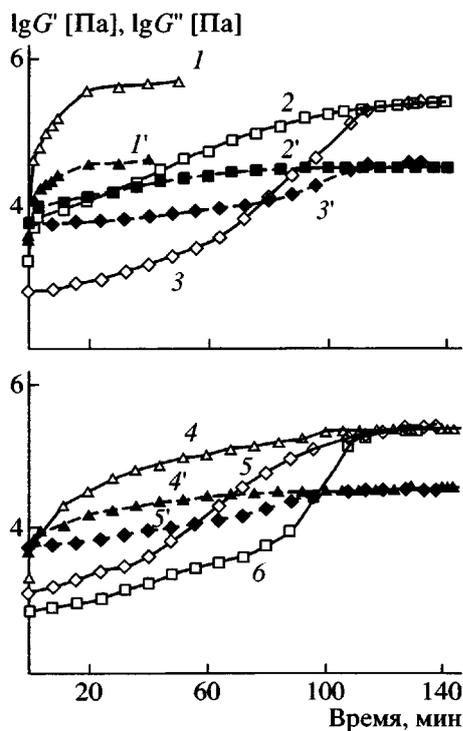


Рис. 3. Зависимость модулей накопления G' (1–6) и потерь G'' (1'–5') от продолжительности вулканизации при 140°C и $\omega = 0.40 \text{ c}^{-1}$ для ПХП (1, 1'), смесей ПХП : ПБ = 50 : 50 (2, 2'), 10 : 90 (3, 3'), 70 : 30 (4, 4'), 30 : 70 (5, 5'), а также ПБ (6).

широком диапазоне составов смеси данные при содержании ПБ меньше 30% использовали лишь в качественном плане.

На рис. 4 приведены зависимости t_r и t_b от состава исследуемых смесей каучуков. Заметим, что достижение предельного значения G' происходит не в точке, а в небольшом временном интервале; это вносит неоднозначность в определение величины t_b . Однако указанный интервал невелик – погрешность в определении t_b составляет $\pm 4\text{--}5\%$, что достаточно для проводимого далее анализа.

При содержании ПБ в смеси менее 30% значения t_r мало и равно нескольким минутам. При больших концентрациях ПБ эта величина монотонно, практически линейно возрастает вплоть до $t_r \approx 90$ мин для чистого ПБ. Величина t_b в области содержания ПБ ниже 20% в первом приближении также постоянна и равна 30 мин. При более высоких концентрациях ПБ происходит значительный рост t_b , который однако замедляется при приближении к ПБ, для которого $t_b = 120$ мин.

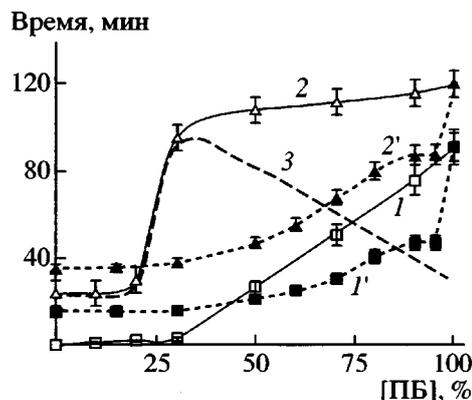


Рис. 4. Зависимость кинетических параметров от состава смесей ПХП–ПБ (1–3), СКИ–ПБ (1', 2'): 1, 1' – время начала (t_r), 2, 2' – время завершения вулканизации (t_b), 3 – $t_b - t_r$. $T = 140^\circ\text{C}$.

Различный характер изменения параметров t_r и t_b от состава смеси связан как с разной кинетикой и механизмом вулканизации в каждой из фаз, так и с морфологией смеси и взаимодействием ее полимерных компонентов. В начальной области при содержании в смеси до 20–30% ПБ, который в данном случае находится в виде дискретных частиц, определяющую роль в кинетике формирования пространственной сетки играет быстро вулканизирующийся ПХП, образующий матрицу системы. Однако при более высоких концентрациях ПБ перестает быть дискретной фазой, и его роль в формировании химической сетки смеси постепенно возрастает. При содержании ПБ 40–60% в системе существуют две непрерывные фазы; тогда можно ожидать значительного влияния на кинетику вулканизации и свойства смеси процессов, происходящих на границе раздела каучуковых фаз. Как показывает оценочный расчет, проведенный на основе полученных микрофотографий смесей, в указанной области удельная поверхность раздела полимеров составляет более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ смеси. Учитывая большую величину межфазной границы, а также повышенную толщину на границе раздела ПХП и ПБ из-за их частичной взаимной растворимости, можно ожидать влияние совулканизации на разные стадии формирования сетчатых структур в смесях.

Эффект совулканизации был изучен методом сопротивления расслаиванию σ вулканизованных дублированных образцов ПХП и ПБ при скорости растяжения 500 мм/мин .

Величина σ составляет в этом случае 0,7 кН/м. В то же время для исследованной ранее системы СКИ с ПБ, использованной в настоящей работе, при вулканизации одинаковой сшивающей группой, значение σ достигает 3 кН/м. Полученные результаты свидетельствуют о более слабой совулканизации в системе ПХП–ПБ по сравнению с системой СКИ–ПБ. Возможная совулканизация ПХП с ПБ связана, очевидно, как с частичной растворимостью этих каучуков на границе раздела фаз, так и с наличием в фазах обоих каучуков одинаковых ускорителей.

Приведенные результаты показывают, что, несмотря на развитый межфазный слой на границе раздела ПХП и ПБ, их возможная совулканизация в этом слое сравнительно слабо влияет на прочность связи на границе контакта. Вместе с тем, учитывая высокую дисперсность микрофаз в средней области составов, можно предположить влияние процессов, протекающих на границе раздела фаз, на начало образования сетки в смеси.

Помимо рассмотренных факторов на кинетику вулканизации смесей ПХП с ПБ должно влиять перераспределение вулканизирующих ингредиентов в процессе приготовления и вулканизации смесей. Большое значение этого фактора хорошо известно для смесей других каучуков [7, 17]. Исключение здесь составляют сравнительно крупные частицы оксидов цинка и магния, диффузия между фазами которых практически исключена. Движущей силой миграции вулканизирующих компонентов в смеси является их разная растворимость в каучуках, которая проявляется на стадиях смешения и вулканизации. В первом случае концентрационное равновесие в распределении вулканизирующих ингредиентов устанавливается за короткое время из-за значений их коэффициентов диффузии порядка 10^{-7} – 10^{-8} см²/с и микронных размеров частиц каучука в смеси. Во втором случае перераспределение обусловлено разной скоростью расходования ингредиентов в ходе вулканизации в полимерных фазах.

В настоящей работе не изучали изменение распределения вулканизирующих агентов в смесях ПХП с ПБ в процессах приготовления и вулканизации. Это является предметом отдельного исследования. Наличие развитой границы раздела между фазами ПХП и ПБ в средней области состава

смеси должно способствовать перераспределению вулканизирующих агентов между каучуками.

Кроме миграции на кинетику вулканизации, особенно на время начала гелеобразования в смесях, оказывают влияние реакции, протекающие на границе контакта фаз. Наличие в одной из фаз ингредиентов, с которыми может взаимодействовать второй полимер, приводит к тому, что он вовлекается в процесс формирования химической сетки. Глубина вулканизации второй фазы в данном случае зависит от количества мигрировавших в него из первой фазы ингредиентов и от величины поверхности контакта. Наличие в ПХП ингредиентов, ускорителей и серы, с которыми взаимодействует ПБ, приводит к более раннему, чем следовало ожидать, исходя из сведений о кинетике и механизме действия вулканизирующих агентов (таблица), времени начала сшивания ПБ и смеси в целом. Однако вулканизации всей фазы ПБ ожидать сложно, так как тетраметилтиурамдисульфид и дифенилгуанидин в первую очередь расходуются в фазе быстросшивающегося ПХП. В результате того, что в большей части ПБ вулканизация еще не протекает, общая скорость сшивания смеси невысока. По-видимому, указанные выше причины ответственны за то, что продолжительность главного периода вулканизации t_b – t_r изменяется по кривой с максимумом (рис. 4).

Помимо параметров t_b и t_r данные, приведенные на рис. 3, позволяют оценить глубину протекания процесса вулканизации смесей на разных стадиях. Описать полученные результаты можно с помощью реологической степени превращения β [18]. При этом

$$\beta = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0}, \quad (1)$$

где G' , G'_0 – текущее и начальное значение модуля накопления, а G'_∞ – величина этого модуля на плато. Значение $\beta = 1$ соответствует завершению процесса сшивания.

Данный подход широко используют при изучении формирования сетчатых структур в случае как реакционноспособных олигомеров, так и каучуков. В работе [10] таким способом описана кинетика вулканизации полиизопрена.

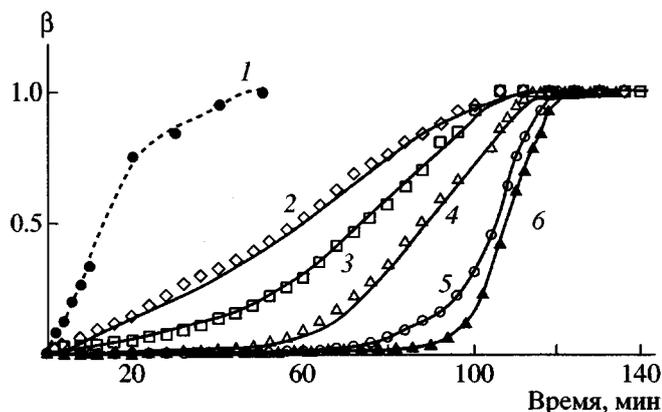


Рис. 5. Зависимость реологической степени превращения β от продолжительности вулканизации при 140°C ПХП (1), смесей ПХП : ПБ = 70 : 30 (2), 50 : 50 (3), 30 : 70 (4), 10 : 90 (5), а также ПБ (6).

Рисунок 5 демонстрирует зависимость β от времени вулканизации для смесей разного состава. Видно, что кривые $\beta(t)$ имеют S-образный характер и резко сдвигаются в область больших времен при концентрациях ПБ ≥ 20 –30%, отражая общее замедление вулканизации, очевидно, из-за изменения морфологии смеси, совулканизации на границе раздела фаз и миграции между фазами компонентов вулканизирующей группы.

Для анализа хода процесса вулканизации представляет интерес сопоставить изменение с составом смеси параметра G' при фиксированных временах вулканизации (по рис. 3) с расчетной зави-

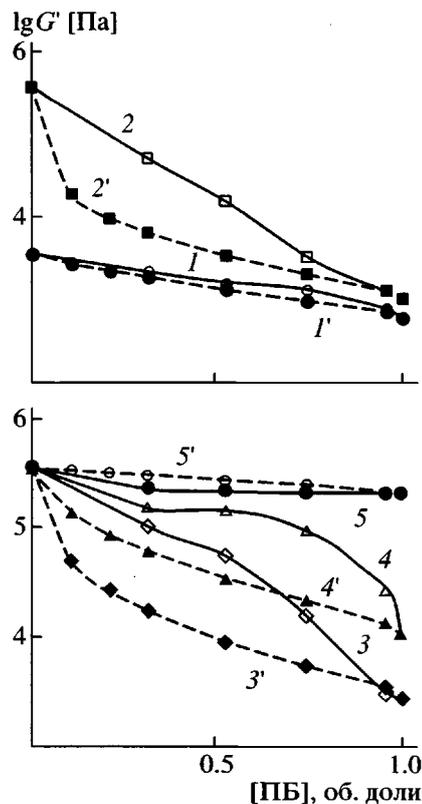


Рис. 6. Зависимость от состава смеси ПХП–ПБ модуля накопления G' при времени сшивания 0 (1, 1'), 30 (2, 2'), 60 (3, 3'), 90 (4, 4') и 120 мин (5, 5'). Экспериментальные данные (1–5) и расчет (1'–5') по модели Такаянаги в предположении, что матрицей является ПБ, а дискретной фазой – ПХП.

симостью G'' от состава, исходя из модельных представлений Такаянаги [19]. В данном случае

$$G' = G'_m \frac{(7 - 5\nu_m)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f - (7 - 5\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f}{(7 - 5\nu_m)G'_m + (8 - 10\nu_m)G'_f + (8 - 10\nu_m)(G'_m - G'_f)\phi_f}, \quad (2)$$

где индексы m и f относятся к матрице и дисперсной фазе; G' , ν и ϕ – модуль накопления, коэффициент Пуассона и объемная доля фазы. В случае эластомеров $\nu = 0.5$.

В широко известной модели Такаянаги рассматривается вязкоупругое поведение системы, состоящей из дискретных частиц одной фазы в непрерывной матрице второй. При этом не учитывается взаимодействие фаз друг с другом. Существуют и другие подходы для описания концентрационной зависимости вязкоупругих характеристик полимерных смесей, в которых более или менее формально пытаются учесть это взаимо-

действие. Как уже упоминалось, в нашем случае взаиморастворимость ПБ и ПХП друг в друге составляет 4–10%. Однако из анализа литературных данных [17] следует, что при этом происходит незначительное изменение упругости полимерных композиций, и данным фактором можно пренебречь.

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость экспериментальных и расчетных значений модуля G' при разных временах вулканизации. Принимая во внимание недостаточную точность определения модулей в области составов менее 30% ПБ в смеси, расчет теоретических

значений G' проводили только при условии, что непрерывной фазой является ПБ, а дискретной – ПХП. Последнее, согласно рассмотренным данным, справедливо по крайней мере при содержании ПБ > 60%.

Величины G' даны при нескольких характерных временах вулканизации. Во-первых, для невулканизованных смесей при $t = 0$ мин; во-вторых, при $t = 120$ мин, когда эластомеры и их бинарные композиции полностью свулканизованы; в-третьих, представлены результаты при временах $0 < t < t_r$ для ПБ (≈ 90 мин). Видно, что экспериментальные и расчетные кривые при $t = 0$ мин практически совпадают. То же происходит и при $t = 120$ мин. При промежуточных временах, экспериментальные и расчетные зависимости G' от состава смеси в большинстве случаев расходятся, хотя есть и зона их совпадения. Экспериментальные кривые имеют S-образный вид, а расчетные вогнуты в сторону начала координат. Следует отметить тот факт, что область составов смеси, в которой указанные кривые совпадают, реализуется при малых временах процесса. Она тем шире, чем больше содержится в смеси ПБ и, напротив, сокращается при увеличении времени вулканизации (рис. 6). Так, при $t = 30$ мин этот интервал составляет ~30%, при $t = 60$ мин – ~10%, а при $t = 90$ мин (т.е. при t_r ПБ) расчетные и экспериментальные данные для смесей уже не совпадают. Такое изменение значений G' отражает протекание в смеси процессов вулканизации полимерных компонентов, не учитываемое при расчете, в котором используются данные для исходных ПХП и ПБ.

В заключение отметим, что рассмотренные зависимости t_r и t_b от состава для смесей ПХП–ПБ значительно отличаются от аналогичных зависимостей для смесей, в которых каучуки вулканизируются по одинаковому механизму. Сказанное иллюстрируется данными для смесей СКИ с ПБ [1], приведенными в качестве примера на рис. 4. Для этих систем характерен практически параллельный ход кривых t_r –состав и t_b –состав. В данном случае величина сдвига рассматриваемых кривых вдоль оси времени определяется главным образом разностью величин t_r для индивидуальных каучуков СКИ и ПБ, содержащих вулканизирующие агенты, а кривые t_r – состав и t_b – состав значительно отличаются по виду от соответствующих кривых для смесей ПХП с ПБ. Это объясняется

общностью механизма вулканизации СКИ и ПБ, и различия в получаемых кривых (рис. 4) обусловлены только кинетическими факторами (индукционным периодом, скоростью в главном периоде).

В целом рассмотренные данные свидетельствуют о том, что реокинетический метод исследования процессов формирования сетчатых структур в эластомерах и их смесях является весьма информативным инструментом оценки механизма и кинетики их создания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянов С.В., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е., Куличихин В.Г. // Каучук и резина. 2002. № 1. С. 5.
2. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины. М.: Химия, 1978.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Кулапов А.К., Богомолов В.Н., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
4. Резниковский Н.Н., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. М.: Химия, 1968.
5. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
7. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980.
8. Winter Н.Н., Mours М. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 134. P. 167.
9. Слонимский Г.Л., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 994.
10. Донской А.А., Куличихин С.Г., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 62.
11. Raghavan S.R., Li A.C., McDowell C., Khan S.A., Hwang R., White S. // Polymer. 1996. V. 26. № 37. P. 5869.
12. Vlassopoulos D., Chira I., Loppinet B., McGrail P.T. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 6. P. 614.
13. Tsang C.F., Hui H.K. // Thermochim. Acta. 2001. № 367–368. P. 93.

14. Rodd A.B., Cooper-White J.J., Dunstan D.E., Bonger D.V. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 8. P. 3923.
15. Kwon K.-W., Park M.J., Bae Y.H., Kim H.D., Char K. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 11. P. 3353.
16. Sugiyama M., Nakamura A., Maeda Y., Hayakawa Y., Hiramatsu N., Yuasa C., Hara K. // *Physica. B*. 1997. № 241–243. P. 999.
17. Dutta S. // *Polymer Blends* / Ed. by Paul D.R., Buckuall C.B. New York: Wiley, 2000. V. 2. Ch. 34.
18. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
19. Uemura S., Takayanagi M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1966. V. 10. № 1. P. 113.

Rheokinetics of Vulcanization, Structure, and Phase State of Polychloroprene–Polybutadiene Blends

V. E. Dreval^{*}, S. V. Emel'yanov^{}, V. A. Shershnev^{**}, V. G. Kulichikhin^{*},
A. E. Chalykh^{***}, A. D. Aliev^{***}, and M. V. Vokal'^{****}**

^{}Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

*^{**}Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

*^{***}Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The rheokinetics of vulcanization, compatibility, and morphology were studied for polychloroprene–polybutadiene blends. The time of the onset of gelation and the time of the completion of vulcanization were examined in relation to the blend composition by the method of small-amplitude cyclic deformation. The technique of electron-probe X-ray microanalysis was used to determine the polychloroprene–polybutadiene compatibility range and the temperature–concentration position of the region of phase inversion. The effect of covulcanization and interaction at the polychloroprene–polybutadiene interface was estimated by measuring the peeling strength of vulcanized doubled rubber plates. The dependences of the kinetic parameters on the composition were shown to be affected by the morphology of the rubber blend, their partial compatibility, and the redistribution of vulcanizing components between the rubbers during vulcanization. As a result, the times of the onset and completion of vulcanization depend on the ratio of the rubbers in the blend according to different patterns.