

На правах рукописи

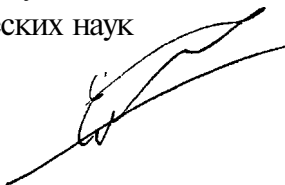
ЕМЕЛЬЯНОВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В
ПОЛИБУТАДИЕНАХ РАЗЛИЧНОЙ
МИКРОСТРУКТУРЫ И ИХ СМЕСЯХ С ДРУГИМИ
ЭЛАСТОМЕРАМИ

02.00.06 -высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes, positioned to the right of the text 'кандидата химических наук'.

Москва-2004

Работа выполнена в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова на кафедре химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина и в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН в лаборатории реологии полимеров.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Шершнев Владимир Андреевич,

Официальные оппоненты:
наук, профессор

доктор химических

Папков Владимир Сергеевич,

кандидат технических наук, профессор

Буканов Александр Михайлович

Ведущая организация:

ФГУП «Научноисследовательский
институт резиновых и латексных изделий»

Защита диссертационной работы состоится 28 декабря на заседании Диссертационного совета Д212.120.04 в МИТХТ им. М.В.Ломоносова по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, ауд. Т-410

Отзывы на автореферат направлять по адресу:

119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ
им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке по адресу:

119831, Москва, малая Пироговская, д.1, МИТХТ
им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан 26 ноября

Ученый секретарь:

Диссертационного совета Д212.120.04
доктор химических наук, профессор

Грицкова — Грицкова И.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

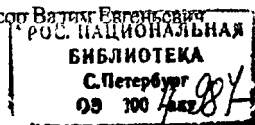
Получение эластомерных композиций на основе бинарных смесей эластомеров представляет собой многоплановую задачу, связанную с проблемами реологии полимеров, химии процессов переработки и особенно главного из них - сшивания макромолекул смешиваемых полимеров. Последняя задача распадается на ряд подзадач: определение механизма и кинетики сшивания (вулканизация) индивидуальных эластомеров, определение аналогичных параметров брутто-процесса вулканизации композиции, определение вклада кинетических параметров процесса сшивания индивидуальных эластомеров в формирование общей структуры сетки совулканизата. Очень важным параметром этих процессов, особенно для смесей эластомеров, является время до начала химического сшивания (индукционный период) и скорость в главном периоде формирования пространственной сетки. Плодотворность применения реокинетических методов исследования формирования полимерных сеток показана на примерах отверждения реакционно-способных олигомеров и высокомолекулярных эластомеров, где было установлено, что реокинетический метод позволяет по характеру получаемых кривых оценить особенности механизма образования химической сетки, а также надежно определить положение точки гелеобразования и описать достаточно простым уравнением кинетику изменения вязкоупругих характеристик в процессе сшивания. Актуальность данной работы заключается в выявлении взаимосвязи вязкоупругих характеристик исходных полимеров, степени совместимости компонентов, механизма образования пространственной сетки в каждой из фаз и в композиции в целом с кинетикой вулканизации (определение начала гелеобразования, формирование химической сетки в главном периоде (время от начала гелеобразования до завершения процесса формирования химической сетки) и завершения вулканизации) смесей эластомеров с целью создания материалов с заданным комплексом свойств.

Цель работы заключается в исследовании влияния на кинетику процесса вулканизации смесей эластомеров механизма сшивания, взаимной растворимости полимерных компонентов и структуры системы реологическими методами.

Научная новизна

1. Установлен критерий начала гелеобразования в высокомолекулярных каучуках, разного строения и их бинарных смесях, соответствующий времени, при котором тангенс угла механических потерь не зависит от частоты деформирования, а модули накопления и потерь в этом случае равны между собой.

* В руководстве работой принимал участие д.х.н., профессор В.А.И.Евгеньевич Древалъ



2. Показано, что время начала гелеобразования в существенной степени определяется составом и структурой смеси. Предложенные параметры вулканизации смесей: время завершения сшивания и разница между временем начала и завершения процесса сшивания определяются общностью или различием механизма образования химических сеток и совместимостью каучуков.
3. Определены закономерности изменения реологических и реокинетических параметров при формировании сетчатых структур в смесях полиизопрена с иолибутадиенами в зависимости от доли 1,2-звеньев в полибутадиенах и повышения взаимной растворимости компонентов.
4. Установлено, что введением в бинарную смесь полиизопрен/полибутадием малого количества других полимеров, подобранных с учетом параметров растворимости, совместимости, поверхностного натяжения, возможно существенно повысить механические свойства ненаполненных композиций.

Практическая значимость работы

Предложенные пути оценки структурных параметров сетчатых систем составляют основу нового методического подхода для разработки режимов вулканизации смесей эластомеров с целью оптимизации структуры и свойств материалов на их основе. Отдельные положения работы использованы в учебном процессе в курсах лекций по реологии и методам оценки механических свойств полимерных композиций.

Автор защищает

1. Данные по реологическим критериям начала и завершения образования сеток при вулканизации смесей каучуков.
2. Взаимосвязь реологических параметров в процессе формирования сетчатых структур в смесях ПБ разной структуры с другими эластомерами, главным образом 1,4-цис-полиизопреном, а также с полихлоропреном.
3. Влияние механизма вулканизации полимерных компонентов смеси, их родства и морфологии смеси на характер изменения с составом кинетических параметров: времени начала гелеобразования, завершения процесса и продолжительности главного периода,
4. Данные по влиянию структуры полибутадиенов на реологические, физико-механические свойства смесей на их основе с другими эластомерами.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались и обсуждены на VI международной конференции «Научно-технические химические технологии» (Москва, 1999 г.), II и IV Всероссийских каргинских симпозиумах (Черноголовка, 2000 г., Москва 2004 г.), XX, XXI и XXII симпозиумах по реологии (Карачарово, 2000 г., Осташков, 2002 г., Валдай, 2004 г), научном семинаре по проблемам реологии полимерных и биомедицинских систем

(Саратов, 2001 г.), VII, VIII, IX научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технология» (Москва 2000, 2001, 2002 гг.), Международной конференции «Каучук и резина» «IRC 04» (Москва 2004 г.). Результаты работы опубликовано в двух статьях в журнале «Каучук и резина»: 2000 г. № 2. стр.45., 2002 г. № 1. стр.5-8.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 6 глав, заключения, выводов, библиографического списка. Обзор литературы посвящен вопросам изучения кинетики формирования сетчатых структур в системах различной природы. Рассмотрены современные подходы и методики для изучения данной проблемы. В главе 2 приведено описание объектов и методов исследования. Глава 3 посвящена исследованию совместимости полиизопрена и полибутадиенов, а также высоковинильного полибутадиена и полихлоропрена. В главе 4 изложены результаты по изучению реологических свойств серии индивидуальных полибутадиенов различной микроструктуры и их смесей с полиизопреном. В главе 5 приведены результаты работы по изучению образования трёхмерных сетчатых структур в смесях полибутадиенов с другими эластомерами. В главе 6 рассмотрен способ улучшения физико-механических свойств бинарных эластомерных композиций путем введения специально подобранного компонента полимерной или неполимерной природы.

Материал диссертации изложен на 153 страницах машинописного текста и содержит 30 рисунков и 9 таблиц. Библиография содержит 145 наименований отечественных и зарубежных авторов.

Объекты и методы исследования

В работе использованы полибутадиены, произведённые на ОАО «Ефремовский завод СК». Исходные характеристики представлены в таблице 1. Также использовали образцы серийно выпускаемых каучуков: синтетический цис-1,4-полиизопрен (СКИ-3, $M_w = 10^6$), цис-1,4-полибутадиен (СКД, $M_w = 3 \cdot 10^5$), полихлоропрен (Неопрен WRT) $M_w = 1,2 \cdot 10^5$ (ПХП). Для проведения исследований были взяты полиизопрен и пролибутадиены меньшей молекулярной массы и полиизобутилен: СКИ марки «Isolin 400» $M_w = 9 \cdot 10^4$; полиизобутилен $M_w = 5 \cdot 10^4$ (ПИБ).

Получение смесей полимеров, введение ингредиентов вулканизирующих групп в индивидуальные каучуки и смешение полученных маточных смесей проводили на лабораторных вальцах (диаметр валков 4 см, скорость вращения 25 об/мин, фрикция 1:1,5). Рецептуры вулканизирующих групп приведены в таблице 2.

Реологические свойства полимеров и их смесей исследовали с помощью сдвигового пластометра, капиллярного вискозиметра МВ-2, ротационного вискозиметра ПИРСП-2 (рабочий узел типа - конус-плоскость) в интервале температур 20-140 °С. Изучение изменения реологических свойств композиций в процессе формирования сетчатых структур проводили на ротационном вискозиметри ПИРСП-2 при 140 °С в

двух режимах испытания. Следили за изменением а) вязкости, б) модулей накопления и механических потерь.

Совместимость СКИ и ПБ оценивали методом оптической интерферометрии при 20 — 160°C. Морфологические и фазовые исследования смесей ПБ с ПХП проводили с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-Ш (Япония), снабженном энергодисперсионным микроанализатором WinEds с детектором "EUMEX".

Табл. 1

Исходные характеристики полибутадиенов.

Полимер	ПБ-11	ПБ-32	ПБ-53	ПБ-78	1,4ПБ-н	ПБ-60-н
1,2-, %	11,1	32,7	53,4	77,6	10	60
1,4-транс, %	40,4	27,8	23,4	11,7	45	20
1,4-цис, %	48,5	39,5	23,2	10,7	45	20
$M_w \cdot 10^{-3}$	148	240	211	195	50	50
$M_n \cdot 10^{-3}$	94	173	131	121	—	—
M_w / M_n	1,51	1,39	1,61	1,61	—	—

Примечание: «н» — низкомолекулярный

Табл. 2

Рецептура смесей.

	I	II	III
Полибутадиены	100 м. ч.	----	----
СКИ	----	100 м. ч.	----
ПХП	----	----	100 м. ч.
Стеариновая кислота	1 м. ч.	1 м. ч.	1 м. ч.
ZnO	5 м. ч.	5 м. ч.	5 м. ч.
MgO	----	----	4 м. ч.
Сульфенамид Ц	1 м. ч.	1 м. ч.	----
ТМТД	----	----	1 м. ч.
дифенилгуанидин	----	----	1 м. ч.
сера	2 м. ч.	2 м. ч.	1 м. ч.
N-циклогексилтиофталимид	0,5 м. ч.	----	----

Примечание: м. ч. — массовая часть.

Использовали две методики микроанализа: микроанализ с поверхности образца (изучение морфологии смесей) и микроанализ вдоль линии, перпендикулярной границе контакта индивидуальных полимеров. Физико-механические свойства смесей и взаимодействие каучуков на границе раздела оценивали методом сопротивления расслаиванию дублированных образцов на разрывной машине Instron. Состояние материала на разных стадиях сшивания, а также плотность вулканизационной сетки оценивали по методу равновесного набухания образцов в толуоле и смеси этанол-толуол.

Для решения поставленной реокинетической задачи представляло интерес проследить этапы образования сетчатых структур в смесях эластомеров разного типа.

- Смеси *несовместимых* полимеров, образование сетчатых структур в которых обусловлено *общим* механизмом. Основываясь на общеизвестных данных о механизмах вулканизации, о сродстве каучуков, были выбраны смеси на основе цис-1,4-полиизопрена и цис-1,4-полибутадиена.
- Смеси *совместимых* полимеров, образование сетчатых структур в которых обусловлено *общим* механизмом. В данном случае взяты цис-1,4-полиизопрен и 1,2-полибутадиен, сродство которого к полиизопрену, по литературным данным, тем выше, чем больше содержится в цепи 1,2-звеньев.
- Смеси *несовместимых* полимеров, образование сетчатых структур в которых *отличается* по кинетике и механизму. На примере смесей полихлоропрена и высоковинильного 1,2-полибутадиена.
- Смесей, в которых вулканизуется только один полимерный компонент. Смесей на основе полиизопрена и полиизобуталена.

Исследование совместимости каучуков

Совместимость СКИ и ПБ

В работе была проанализирована по литературным данным и экспериментально изучена совместимость каучуков, смеси которых потом подвергали вулканизации. Ряд источников свидетельствует о несовместимости СКИ и СКД. Однако результаты этих исследований проводились, по большей части, в неравновесных условиях. Используемый в данной работе метод оптической интерферометрии позволяет проводить исследования в равновесных условиях. Для этого две пластины полимеров приводили в контакт и по изменению формы интерференционных полос на границе контакта делали выводы о диффузии одного полимера в другой. В данной работе изучали совместимость СКИ с цис-1,4- и высоковинильным ПБ в области температур $\approx 20 \div 150^\circ \text{C}$. Были взяты каучуки с разными молекулярными массами (ММ). Использовали полиизопрены марки СКИ-3 с $\text{ММ} \approx 3 \cdot 10^5$ (после механодеструкции на вальцах) и Isolín, цис-1,4-ПБ марки СКД и 1,4ПБ-н. Исследовали совместимость пар СКИ-3 - СКД и Isolín - I^hFDS-Н. На рис. 1 а) представлены интерферограммы для указанных систем. Для пары Isolín -

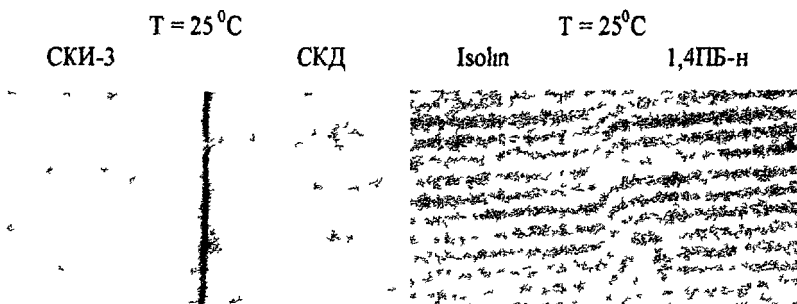
1,4ПБ-2 отсутствует фазовая граница. Причем, она исчезает уже при комнатной температуре через несколько минут после приведения каучуков в контакт.

Таким образом, можно говорить о термодинамической совместимости полиизопрена и цис-1,4-полибутадиена в зависимости от ММ. На интерферограммах для пар высокомолекулярных каучуков (СКИ-3/СКД) наблюдается фазовая граница даже после длительного контакта и повышения температуры до 150°C . Проведенные расчеты показывают, что взаимная растворимость каучуков в данном случае составляет $\approx 0,5\%$. Таким образом, исследования показали, что данные каучуки при высоких молекулярных массах не могут образовывать однофазную композицию вплоть до температур их переработки ($\approx 80\text{--}160^{\circ}\text{C}$).

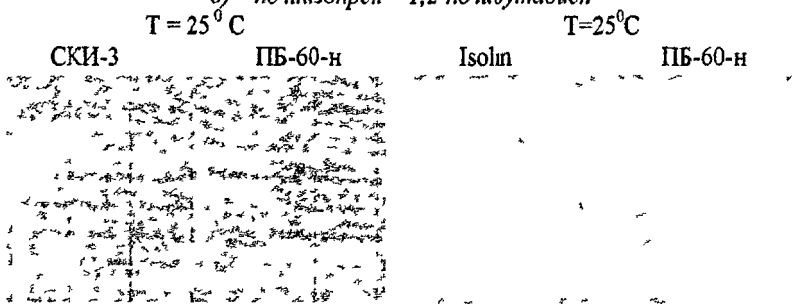
Рис 1

Интерферограммы систем полиизопрен - полибутадиены

а) полиизопрен – цис-1,4-полибутадиен



б) полиизопрен – 1,2-полибутадиен



Аналогичным образом получены интерферограммы и для системы полиизопрен - высоковинильный полибутадиен. Исследованы пары СКИ-3 - ПБ-60-н и Isolm - ПБ-60-н. В обоих случаях (рис 1 б)) граница раздела исчезала уже при 20°C через несколько минут после приведения образцов в контакт. При изменении температуры до 150°C наблюдаемая картина не изменялась, что указывает на полную совместимость данных каучуков.

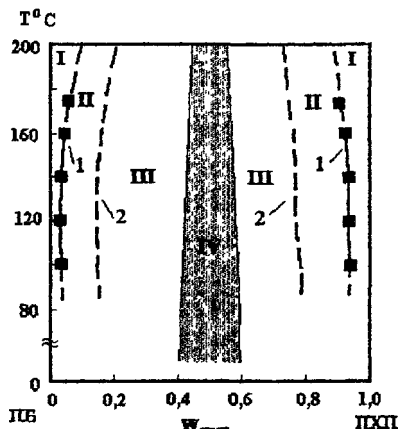
Представленные результаты позволяют судить о совместимости полиизопрена и 1,2-ПБ в условиях их переработки.

Совместимость каучуков ПХП и ПБ-78

На рис. 2 приведен фрагмент фазовой диаграммы смеси каучуков, полученный в диапазоне температур 100 - 160°C. Фазовая диаграмма характеризуется наличием ВКТС. При этом, как показывает расчёт, верхняя критическая температура смешения ПХП и ПБ равна 414 °С. Она находится 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%.

Рис.2

Фазовая диаграмма системы ПХП-ПБ-78. 1 - бинсдали, 2 - спинодали; I - области истинных растворов, II - области метастабильного состояния, III - области лабильного состояния, IV - область обращения фаз



Рассчитанный из фазовой диаграммы параметр Флори-Хаггинса χ_{12} , характеризующий взаимодействие полимеров в исследуемом интервале температур, оказался равным $\sim 0,003$. Вычисленная с его помощью толщина межфазного (Л) слоя равна 10 нм. Такое повышенное значение А по сравнению с тем, что известно для несовместимых полимеров, очевидно, обусловлено частичной взаиморастворимостью ПХП и ПБ.

По данным микрофотографий поверхностей смесей ПХП/ПБ, не содержащих вулканизующих компонентов установлено, что при содержании одного из компонентов до 30% смеси имеют вид матрица - дисперсные включения со средним размером частиц порядка 1,8 мкм. Показано, что в области составов 40-60% ПБ в смеси эластомеров наблюдается структура

взаимопроникающих сеток со средним поперечным размером "лентообразных" структур, равным 2 мкм.

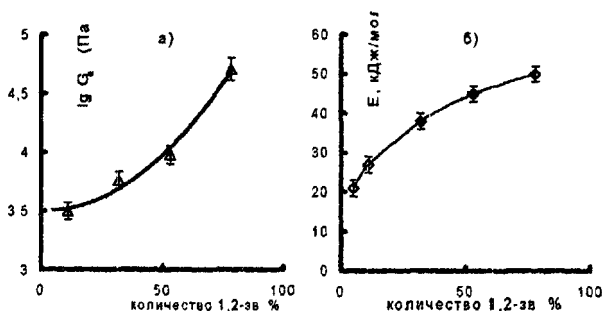
Характер полученных структур подтверждает общий вид диаграммы фазового состояния, представленных для смеси ПХПШБ.

Исследование ВЯЗКОУПРУГИХ свойств полибутадиенов разной микроструктуры и смесей с СКИ-3.

В ходе изучения вязкоупругих свойств ПБ с разным содержанием 1,2-звеньев в цепи и близким индексом полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1,4 \div 1,6$) показано, что модуль высокоэластичности G_e каучуков (рис. 3 а) при установившемся течении в области небольших напряжений сдвига $\tau \approx 10^3 \div 10^4$ Па возрастает с увеличением содержания 1,2-звеньев в цепи полимера.

Рис.3

Зависимость модуля высокоэластичности (а)) и энергии активации вязкого течения (б)) от содержания 1,2-звеньев в линейном полибутадиене.



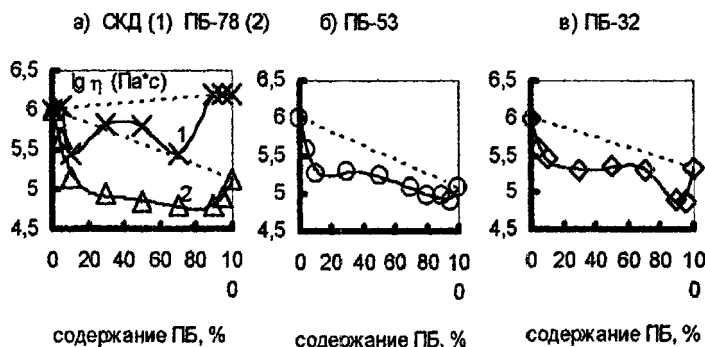
Такое поведение свидетельствует о повышении жесткости цепей ПБ. Вторым фактором является повышение плотности флуктуационной сетки зацеплений с ростом доли винильных звеньев в цепи ПБ. Результаты исследования течения ПБ в температурном диапазоне от 60 до 140° С показали, что энергия активации вязкого течения (E_a) (рис. 3 б) значительно возрастает с увеличением содержания 1,2 групп в цепи каучука. Так же, как и в случае модуля высокоэластичности, такое изменение E_a обусловлено увеличением жесткости цепи полимера, что находится в соответствии с данными о повышении температуры стеклования ПБ при увеличении содержания 1,2-звеньев.

Исследование вязкости смесей СКИ-3 с ПБ разной микроструктуры (рис. 4) показало, что они ведут себя как неньютоновские жидкости, вязкость которых убывает с повышением напряжения сдвига. Зависимости вязкости смесей от содержания в них ПБ демонстрирует отрицательное отклонение величины вязкости от предсказываемого правилом логарифмической аддитивности. Согласно литературным данным, при прочих равных условиях, такое отрицательное отклонение свидетельствует о

гетерогенном состоянии смеси полимеров, которое по разному проявляется в зависимости от содержания 1,2 звеньев в ПБ.

Рис.4

Зависимость вязкости от состава смесей СКИ/ПБ при 100°C и $\tau = 7,76 \cdot 10^3$ Па.



Исследование изменения реологические параметров при образовании химической сетки в индивидуальных полимерах и их смесях.

Изменение вязкости в процессе сшивания

Наиболее простой и доступный способ изучения процессов формирования сетчатых структур - наблюдение за изменением вязкости в ходе этого процесса. Непрерывное измерение вязкости каучуков и их смесей в процессе вулканизации проводили на ротационном вискозиметре ПИРСП при 140°C и постоянной скорости сдвига, равной $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Поскольку вязкости исследуемых систем, изменяющиеся со временем нагревания t заметно отличались то для удобства их сравнения ниже будут рассматриваться не абсолютные, а относительные вязкости η/η_0 , где η_0 вязкость в первый момент времени (вязкость при $t = 0$ мин). Следует заметить, что рассматриваемый в данном случае параметр η/η_0 может именоваться вязкостью только до достижения геле-точки. При больших временах он является эквивалентной величиной, отражающей релаксационные процессы, которые связаны с диссипацией энергии и накоплением эластичности сетчатой структуры материала.

Предварительные исследования каучуков, не содержащих вулканизирующую группу, показало, что их вязкость возрастает со временем прогрева. Так для СКИ происходит увеличение относительной вязкости в 1,5 раза через 10-15 минут после начала прогрева и далее существенных изменений не происходит. В случае СКД η/η_0 возрастает в 2-2,5 раза за 80 минут, а для ПБ-78 такое изменение вязкости происходит за 120 мин. Все

рассмотренные каучуки после длительного нагрева сохраняли способность к растворимости в толуоле, что свидетельствует об отсутствии в них в этом случае пространственной сетки за счёт химических превращений. Рассмотренное повышение вязкости полиизопрена и полибутадиенов находится в соответствии с литературными данными и обусловлено образованием разветвлённых макромолекул, а также некоторым увеличением молекулярной массы полимера.

Принципиально по иному меняется при нагревании η/η_0 для систем, содержащих вулканизующие агенты. Как видно из рис. 5 для использованных каучуков и их смесей на первом этапе вулканизации происходит незначительное повышение η/η_0 , сравнимое с изменением η/η_0 каучуков без вулканизирующей группы. Однако вслед за этим наблюдается быстрое нарастание вязкости, которое на заключительном этапе носит скачкообразный характер. При этом процесс деформирования завершается тем, что происходит отрыв исследуемой системы от поверхности измерительного узла вискозиметра и спад крутящего момента до нулевого значения. Именно этому моменту отвечает максимальное значение $(\eta/\eta_0)_{\max}$ на кривых, приведенных на рис. 5. Анализ образцов исследуемого материала, взятого из рабочего узла вискозиметра при $(\eta/\eta_0)_{\max}$ показал, что он нерастворим и ограниченно набухает в толуоле. Иными словами, исследуемые системы в этом случае находятся в завулканизованном состоянии.

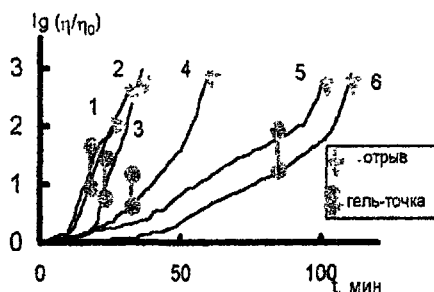
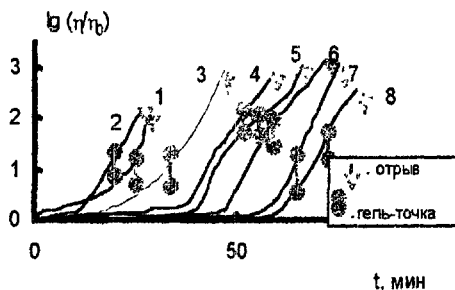
По приведенным зависимостям были найдены времена достижения гель-точки $t_{гв}$ (начало гелеобразования по данным деформирования при постоянной скорости сдвига) определены по точке пересечения касательных к начальной пологой и конечной крутой, близкой к прямой, ветвей кривой η/η_0 - время. В случае смесей СКИ/СКД (рис. 5 а)) после некоторого начального периода наблюдается значительное возрастание $\lg(\eta/\eta_0)$ во времени. Однако, если для СКИ и СКД возрастание близко к линейному, то для их смесей в большинстве случаев происходит немонотонное изменение $\lg(\eta/\eta_0)$. По-видимому, они отражают сложный характер гелеобразования при вулканизации смесей несовместимых каучуков, происходящее как в фазе каждого из них, так и на границе раздела фаз. При этом в процессе деформирования структура смеси и образующаяся в ней пространственная сетка могут претерпевать изменения под влиянием механического поля, особенно на начальных стадиях вулканизации. В частности, редкая сетка может, по крайней мере, частично разрушаться под влиянием напряжения сдвига.

Вместе с тем, в случае смесей СКИ с ПБ-78, которые могут существенно растворяться друг в друге при смешении и вулканизации, а также в значительной степени склонны к совулканизации, во всех случаях наблюдается монотонное изменение $\lg(\eta/\eta_0)$ со временем (рис. 5 б)), что обусловлено более однородной структурой смеси и образующейся в ней

вулканизационной сеткой. В целом рассмотренные данные свидетельствуют о том, что характер изменения $\lg(\eta/\eta_0)$ со временем отражает неоднородность на микроуровне структуры и вулканизационной сетки смеси, которые в свою очередь зависят от состава, и сохраняются в конечном материале. Кроме того, анализ полученных данных показал, что время отрыва вулканизуемых смесей разного состав от поверхности измерительного узла вискозиметра отвечают близкие значения модуля высокоэластичности, что свидетельствует о близкой степени их сшивания, и может быть использовано для контроля процесса вулканизации.

Рис.5

Зависимость вязкости от продолжительности вулканизации смесей при 140°C и $\gamma = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. а) СКИ СКД: 1. СКИ, 2. 80/20, 3. 60/40, 4. 40/60, 5. 30/70, 6. 20/80, 7. 10/90, 8. СКД, б) СКИ/ПБ-78: 1. СКИ, 2. 70/30, 3. 50/50, 4. 30/70, 5. 5/95, 6. ПБ-78



Таким образом, метод измерения вязкости может быть применен для оценки времени достижения гель-точки в случае вулканизации эластомеров и их смесей.

*Реокинетические исследования вулканизации смесей каучуков при
периодическом малоамплитудном деформировании
Установление критериев начала и завершения формирования сеток в смесях
каучуков*

Положение гель-точки оценивали методом малоамплитудного периодического деформирования материала, который не приводит к изменению его структуры. Для нахождения времени начала формирования трёхмерной сетки, времени начала гелеобразования (t_r), использовали подход, описанный в литературе для индивидуальных эластомерных систем с ММ до $30 \cdot 10^4$, а также для рассматриваемый при отверждении олигомеров. О завершении процесса вулканизации (t_v) судили по временам достижения постоянных значений по зависимости $G'(t)$. На ротационном вискозиметре ПИРСП в режиме малоамплитудного периодического деформирования были изучены зависимости G' и G'' от времени вулканизации (t) при частотах деформирования $\omega = 0,40 - 6,30 \text{ с}^{-1}$ и 140°C для СКИ, ПБ-78 и ряда смесей СКИ с ПБ-78, СКД и ПИБ.

СКИ, ПБ-78 и СКД вулканизовали с помощью серы. Рецептуры вулканизирующих групп приведены в табл. 2. ПИБ не вулканизуется в этих условиях, и образование пространственной сетки в смесях с СКИ происходило за счёт сшивания последнего.

На рис. 6 представлены зависимости $G'(t)$ и $G''(t)$, типичные для всех изученных систем. Это S-образные кривые, и со временем модули достигают постоянных значений $G'_{пл}$ и $G''_{пл}$ из-за завершения процесса вулканизации при времени $t = t_{пл}$, отвечающему появлению плато (т.е. достижения постоянных значения модулей), которое более четко проявляется в случае кривых $G'(t)$.

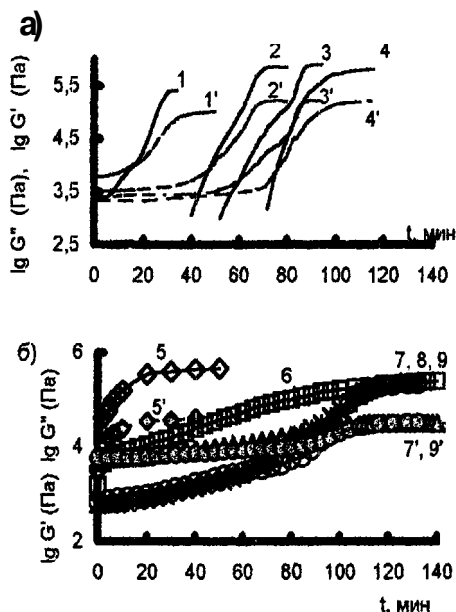
На начальном этапе вулканизации при всех использованных частотах $G'' > G'$, что обусловлено нахождением в этом случае каучуков и их смесей в вязко-текучем состоянии; в главном периоде вулканизации, когда происходит формирование химической сетки в материале, наблюдается интенсивное увеличение значений обоих модулей; на заключительном этапе процесса $G'' < G'$. Для нахождения времени начала образования сетки в исследуемых системах t_r , по аналогии с индивидуальными полимерами, использовали зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от времени t при разных частотах, что и было сделано при изученных системах. На рис. 7 представлены зависимости $\text{tg } \delta(t)$ для СКИ, ПБ-78-л их смесей. Для других полимеров и смесей получены аналогичные кривые.

Видно, что кривые $\text{lg tg } \delta - t$, полученные при разных частотах и имеющие Z - образный характер, пересекаются в одной точке, что согласно литературным данным, должно соответствовать времени начала образования трёхмерной сетки t_r . Важно подчеркнуть, что этой точке для рассматриваемых систем отвечает равенство $\text{tg } \delta = 1$, т.е. совпадение

величин G' и G'' при пересечении кривых $\lg G'(t)$ и $\lg G''(t)$ в процессе вулканизации.

Рис. 6

Зависимость модулей упругости (G') (1-8) и потерь (G'') (1'-8') от продолжительности вулканизации при 140°C и $\omega = 0,40 \text{ с}^{-1}$ для смесей разного состава а) СКИ/СКД: 1,1' СКИ, 2,2' 40/60, 3,3' 20/80, 4,4' СКД; б) ПХП/ПБ-78: 5,5' ПХП, 6 50/50, 7' 30/70, 8 10/90, 9,9' ПБ-78.



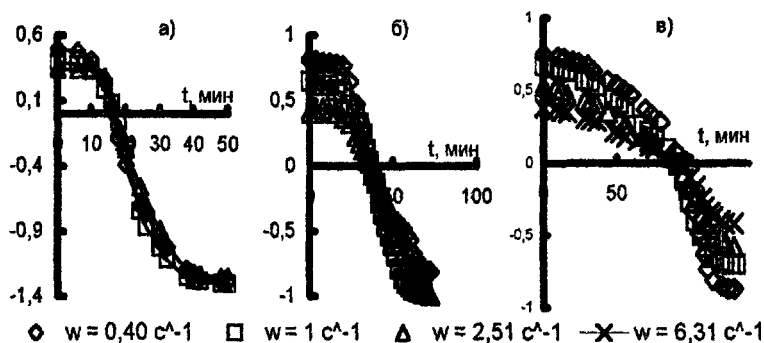
Помимо реологических измерений формирование сетчатой структуры в каучуках и смесях изучалось путем контроля растворимости или ограниченного набухания исследуемых систем после быстрой остановки реологического эксперимента при разных временах вулканизации. В случае смесей СКИ с полибутадиенами использовали термодинамически хороший растворитель - толуол. Однако, для контроля гелеобразования, чтобы избежать чрезмерного набухания и разрушения редких сеток, к толуолу добавляли этанол (13 % в 0,1 % раствор ПБ), в котором данные полимеры нерастворимы.

Было найдено, что образцы, полученные при временах $t < t_r$, полностью растворимы в бинарной смеси, при $t \sim t_r$ отмечалось образование устойчивого геля, при $t \geq t_{пл}$ обладали одинаковой степенью вулканизации, т.е. одинаковой плотностью сетки. Эксперименты по растворению и набуханию подтверждают применимость рассмотренных реологических подходов к определению начала и завершения формирования

вулканизационной сетки в смесях каучуков. Таким образом, полученные данные позволяют принять предложенные реологические критерии для определения времен начала и завершения вулканизации не только каучуков, но и их смесей при периодическом малоамплитудном деформировании. Учитывая изложенное, все остальные эксперименты по изучению кинетики сшивания смесей каучуков проводили методом динамического деформирования при одной частоте $\omega = 0,40 \text{ с}^{-1}$, а в качестве времени достижения геле-точки t_r принималось время, отвечающее точке пересечения кривых $G'(t)$ и $G''(t)$.

Рис.7

Зависимость тангенса угла механических потерь от продолжительности сшивания. $T=140^\circ\text{C}$. а) СКИ, б) СКИ/ПБ-78 30/70, в) ПБ-78



Реокинетика вулканизации смесей каучуков

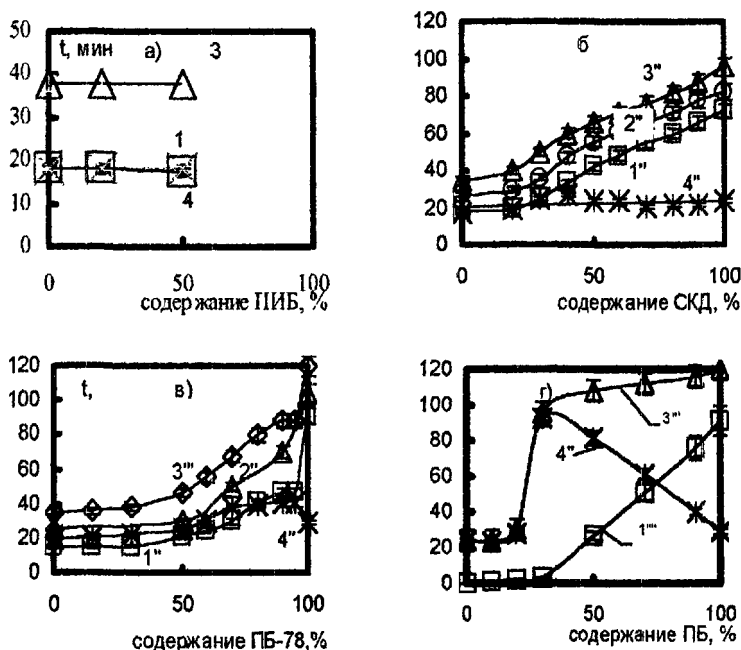
На рис. 8 представлены зависимости от состава изученных смесей: времени до начала гелеобразования (t_r), времени завершения процесса формирования химической сетки (t_s), а также разности времен завершения и начала процесса ($t_s - t_r$), характеризующей продолжительность главного периода сшивания. Здесь же приведена концентрационная зависимость времени отрыва ($t_{отр}$) от поверхности рабочего узла вискозиметра при непрерывном деформировании материала в процессе его вулканизации.

В простейшем случае для смесей полиизопрена с полиизобутиленом, в которых вулканизуется только один полимер, изменения рассматриваемых кинетических параметров с составом смеси, не наблюдается (рис. 8 г). Они проявляются, причем по-разному, в смесях, в которых образование сетчатых структур проходит в обоих полимерах. Различный характер изменения кинетических параметров с составом смеси

каучуков связан как с разной кинетикой и механизмом вулканизации в каждой из фаз, так и со структурой смеси и взаимодействием ее полимерных компонентов.

Рис.8

Зависимость времени до начала (t_r) (1-1'''), завершения процесса вулканизации (t_s) (3-3'''), "отрыва от поверхности рабочего узла" ($t_{\text{отр}}$) (2-2''') и ($t_s - t_r$) (4-4''') от состава смесей при 140°C и $\alpha = 0,40 \text{ с}^{-1}$: а) СКИ/ПИБ; б) СКИ/СКД; в) СКИ/ПБ-78; г) ПХП/ПБ-78



Так в случае систем на основе практически нерастворимых друг в друге СКИ и СКД, вулканизирующихся по одинаковому механизму, в начальной области составов, приблизительно до 20-30% СКД, когда последний образует в смеси дискретную фазу величины t_s , $t_{\text{отр}}$, t_r отвечают их значениям для быстросшивающегося СКИ. Однако при больших концентрациях (рис. 8 б), когда в СКД начинает возникать собственная непрерывная структура, его роль в формировании химической сетки смеси возрастает. При этом в области содержания в смеси 40-60% СКД, когда в системе существуют две взаимонепрерывные фазы и развитая поверхность контакта, можно ожидать влияния на кинетику вулканизацию и свойства смеси процессов, происходящих на границе раздела каучуковых фаз. В целом же, при содержании СКД свыше 30% происходит близкое к

линейному нарастание t_r , $t_{отр}$, t_b , а продолжительность главного периода остается постоянной.

В случае смесей каучуков СКИ и ПБ-78 (рис. 8 в), также имеющий общий механизм вулканизации, зависимости t_r , $t_{отр}$, t_b , $t_b - t_r$ от состава их смесей претерпевает, в основном, количественные изменения по сравнению с соответствующими зависимостями для систем СКИ/СКД. Такое поведение связано как с меньшей скоростью вулканизации ПБ-78, содержащего 78% 1,2-звеньев по сравнению с СКД, так и с взаимной растворимостью СКИ и ПБ-78, которая в условиях приготовления смесей имеет ограниченный характер. В целом концентрационные зависимости t_r , $t_{отр}$, t_b от состава имеют более сложный, чем для смесей СКИ/СКД, характер. Одновременно наблюдается увеличение значений $t_b - t_r$ при повышении содержания ПБ-78 в смеси. Такое поведение обусловлено увеличением поверхности контакта между каучуками, образующими смесь, из-за их взаимной растворимости.

Для смесей ПХП/ПБ-78, сшивание которых проводили различными вулканизирующими группами (табл. 2), в начальной области составов, до 30% ПБ-78, кинетика образования химической сетки определяется быстрым сшиванием ПХП (рис. 8 г). При больших концентрациях ПБ-78, когда он перестает быть дискретной фазой, также, как и в случае смесей СКИ/СКД происходит линейное возрастание t_r . Однако t_b в области составов 20-30% ПБ-78 сначала резко повышается, а затем, при дальнейшем увеличении содержания полибутадиена, нарастание происходит с меньшей интенсивностью. В целом, различие механизмов и скорости вулканизации ПХП и ПБ-78, а также изменение с составом структуры их смесей, приводит к изменению продолжительности главного периода по кривой с максимумом. В этом случае играет роль и обмен вулканизирующими ингредиентами на границе раздела фаз каучуков.

Параллельный ход кривых $t_{отр}$ - состав и t_b - состав на рис. 8 открывает дополнительную возможность контролировать время достижения определенной степени сшивания по данным непрерывного деформирования в ходе вулканизации смесей каучуков.

Наряду с изучением кинетических параметров сшивания в работе предпринята попытка оценить глубину протекания процесса вулканизации в смесях каучуков на разных стадиях с помощью реологической степени превращения.

$$(18) \beta = \frac{G' - G'_0}{G'_\infty - G'_0}$$

где G' , G'_0 , - текущее и начальное значение модуля накопления, а G'_∞ величина этого модуля на плато. Было найдено, что временная зависимость β изученных каучуков может быть удовлетворительно описана формальным уравнением первого порядка. Однако для смесей это уравнение может быть применимо лишь полуколичественно, что связано с общим усложнением процессов вулканизации в первых (протеканием реакций в межфазной

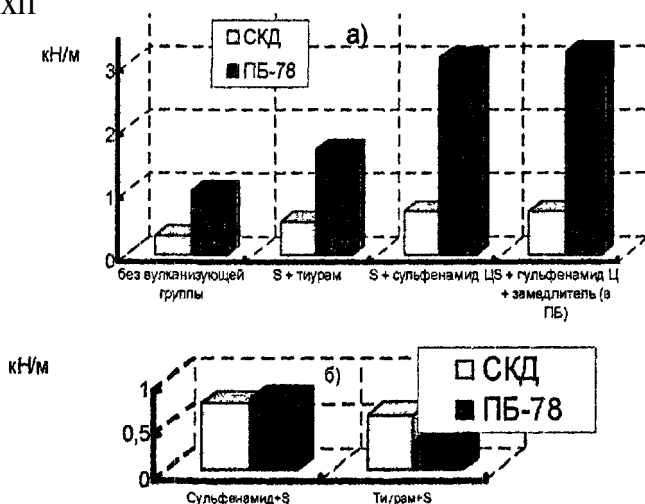
области или на границе раздела, миграция компонентов вулканизирующих групп из фазы в фазу)

Оценка взаимодействия на границе раздела фаз ПБ - СКИ, ПБ - ПХП.

Эффект совулканизации был изучен методом сопротивления расслаиванию σ вулканизованных дублированных образцов полибутадиенов с полиизопреном и полихлоропреном при скорости растяжения 500 мм/мин. Для систем полиизопрена с полибутадиенами величина сопротивления расслаиванию зависит как от содержания винильных звеньев в цепи полибутадиена, так и от типа вулканизирующей группы. Увеличение доли 1,2-звеньев и рост продолжительности индукционного периода приводят к тому, что величина сопротивления расслаивания возрастает, что наглядно проиллюстрировано на рис 9. Для пары полиизопрен - цис-1,4-полибутадиен (рис 9 а) эта величина не превышает 1 кН/м, что указывает на слабое взаимодействие на границе контакта. В тоже время для пары полиизопрен - 1,2-полибутадиен эта величина изменяется от 2 до 3,5 кН/м при переходе от серно-тиурамной к сорно-сульфенамидной вулканизирующей группе. То увеличение времени пребывания этой композиции в вязкотекучем состоянии до начала гелеобразования способствует созданию более прочной связи на границе контакта.

Рис 9

Влияние структуры полибутадиенов и состава вулканизирующей группы на сопротивление расслаиванию дублированных образцов а) ПБ с СКИ, б) ПБ с ПХП



Для систем полибутадиены - полихлоропрен (рис 9 б)) σ составляет случае 0,7 кН/м. Полученные результаты свидетельствуют о более слабой совулканизации в системе ПХП-ПБ по сравнению с системой СКИ-ПБ.

Возможная совулканизация полихлоропрена с полибутадиеном связана, очевидно, как с частичной растворимостью этих каучуков на границе раздела фаз, так и с наличием в фазах обоих каучуков одинаковых ускорителей.

Эти результаты показывают, что, несмотря на развитый межфазный слой на границе раздела цис-1,4-полибутадиена с полиизопреном и полихлоропреном, их возможная совулканизация в этом слое сравнительно слабо влияет на прочность связи на границе контакта. Тогда как для ПБ-78-л на границе раздела с СКИ отмечен рост сопротивления расслаиванию.

**Физическая модификация бинарных смесей на основе СКИ и ПБ
введением малого количества третьего полимерного компонента.**

Снижения межфазного натяжения в таких системах, улучшения диспергирования одного эластомера в среде другого, повышения адгезии между фазами и в целом стабилизации структуры смесей можно добиться введением малого количества третьего полимерного компонента. Критериями подбора добавки были его молекулярная масса и параметр растворимости, величина которого должна была находиться в диапазоне параметр растворимости полиизопрена - параметр растворимости высоковинильный полибутадиен.

Таким образом, были выбраны промышленные высокомолекулярные хлорбутилкаучук (ХБК), бутадиеннитрильные каучуки (БНК-18 и БНК-40) и олигомерный эпоксидированный по концевым группам сополимер цис-1,4-бутадиена и пипирелена (СКДПНЭ). Полимер-добавка вводился в количестве 5 м.ч. Для исследования выбран состав, в котором одна из фаз дискретна. В данном случае это смеси СКИ-3/ПБ состава 70/30 и соответствующие им тройные композиции СКИ-3/ПБ/полимер-добавка 65/30/5. В соответствии с расчетами параметров растворимости (5) индивидуальных каучуков и параметра совместимости (χ) бинарных смесей наиболее термодинамически устойчивы должны быть пары каучуков с близкими значениями параметров растворимости (5), такие как СКИ-3 с ХБК, цис-1,4- полибутадиен с ХБК, ПБ-78 с БНК-40.

При исследовании прочностных свойств показано следующее. Наибольшие значения прочности достигаются в двух случаях. Во-первых, введение полярной добавки в смеси неполярных каучуков, таких как СКИ-3/СКД, по литературным данным, способствует повышению дисперсности композиции. В данном случае это ведет к восстановлению ориентационной способности при деформировании полиизопрена. Во-вторых, наибольшие значения прочности наблюдаются для смесей СКИ-3 с 1,2-ПБ (50+80 % 1,2-звеньев), если параметр растворимости 3-го компонента смеси близок значениям параметра растворимости полимера дисперсной фазы. Это связано не только с повышением дисперсности системы, но также с улучшением взаимодействия на границе раздела.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение вязкости смесей полибутадиенов с другими каучуками при непрерывном деформировании и вязкоупругих характеристик этих смесей в процессе их вулканизации при разных частотах деформирования. Показано, что исследования в динамическом режиме позволяют установить время достижения гель-точки и завершения процесса вулканизации бинарных смесей.
2. На примере бинарных смесей полибутадиенов с полиизопреном или полихлоропреном, а также смесей полиизопрена с полиизобутиленом проведено комплексное реологическое исследование кинетики вулканизации смесей каучуков в зависимости от механизма их вулканизации, совместимости и структуры смеси.
3. Показано, что в случае смесей несовместимых каучуков, обладающих одинаковым механизмом вулканизации (смеси 1,4-цис-полиизопрена и 1,4-цис-полибутадиена) продолжительность индукционного периода и время завершения вулканизации одинаково изменяются с составом смеси. Увеличение взаимной растворимости каучуков (при замене 1,4-цис-полибутадиена на 1,2-полибутадиен в их смесях с полиизопреном) качественно не влияет на характер изменения времени начала и завершения вулканизации от состава смеси.
4. Для смесей мало растворимых друг в друге каучуков, механизмы вулканизации которых отличаются (смеси полихлоропрена с 1,2-полибутадиеном), наблюдается различие в характере изменения времени начала и завершения вулканизации от состава смеси. При этом продолжительность главного периода (время от начала гелеобразования до завершения процесса формирования химической сетки) достигает наибольшей величины в области образования каучуками взаимопроникающих фаз и наибольших значений удельной поверхности раздела между фазами.
5. Установлено, что введением в смесь полиизопрена с полибутадиенами третьего полимерного компонента, обладающего высоким значением параметра растворимости, препятствует заметному снижению прочности смесей при содержании полибутадиена до 40 %.
6. Совокупность полученных данных можно рассматривать как новый подход к составлению режимов вулканизации с целью оптимизации структуры и свойств материалов на их основе.

Публикации по результатам диссертационной работы:

1. Емельянов С.В., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е., Куличихин В.Г. «Реокинетика сшивания бинарных смесей на основе полиизопрена с 1,2-полибутадиенами» (крат. сообщение) // «Каучук и резина». 2000 г. № 2. стр.45.
2. Емельянов С.В., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е. «полиизопрен / полибутадиен на реокинетике процесса их сшивания» // «Каучук и резина», 2002 г. №1. стр.5-8.

3. Древаль В.Е., Емельянов С.В., Шершняев В.А., Куличихин В.Т., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В. «Реокинетика вулканизации, структура и фазовое состояние смесей полихлоропрена с полибутадиеном» //Высокомолек. соед. (статья принята в печать)
4. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е., Куличихин В.Г. «Реокинетическое исследование сшивания полидиеновых эластомеров и их бинарных смесей», VI Международная конф. «Научно-технологические технологии», Москва, 1999, Тезисы докладов, стр.275-277.
5. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Юловская В.Д., Древаль В.Е., Куличихин В.Г. «Влияние состава смеси полиизопрен / полибутадиен на реокинетический процесс их сшивания», VII Российская науч.-практич. конф. «Сырьё и материалы резиновой промышленности», Пушкино, 2000, Тезисы докладов стр.88-89.
6. Емельянов С.В., Древаль В.Е., Юловская В.Д., Шершнева В.А. «Реокинетика вулканизации смесей каучуков», XX симпозиум по реологии, Карачарово, 2000, Тезисы докладов, стр.43.
7. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Древаль В.Е., Куличихин В.Г., Юловская В.Д. «Реокинетика сшивания бинарных смесей каучуков», II Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века», Черноголовка, 2000, Тезисы докладов, стр.С2-6.
8. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Юловская В.Д., Ковыряева О.В. «Влияние природы третьего компонента на свойства смесей СКИ-3 с 1,2-полибутадиенами», VIII Российская науч.-практич. конф. «Сырьё и материалы резиновой промышленности», Пушкино, 2001, Тезисы докладов, стр. 68-69.
9. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Юловская В.Д. «Реокинетические закономерности вулканизации смесей полиизопренового и полибутадиенового каучуков», Науч. семинар по проблемам полимер, и биомед. систем, Саратов, 200, Межвузовский сборник трудов, стр.26-28.
10. Емельянов С.В., Древаль В.Е., Шершнева В.А., Юловская В.Д., Куличихин В.Г. «Реокинетический подход к оценке сшивания в бинарных смесях диеновых каучуков», 21 Симпозиум по реологии, Осташков, 2002, стр.44-45.
- П. Емельянов С.В., Вокаль М.В., Алиев А.Д., Древаль В.Е., Шершнева В.А. «Фазовое состояние, структура и реокинетика вулканизации смесей полихлоропрена с полибутадиеном», IV Всероссийский Каргинский симпозиум, Москва, 2004, Тезисы докладов, Т.1, стр. 261.
12. Емельянов С.В., Шершнева В.А., Древаль В.Е., Юловская В.Д., Куличихин В.Г. «Оценка сшивания в бинарных смесях диеновых каучуков реокинетическими методами», Международная конф. по каучуку и резине «IRC 04», Москва, 2004, Тезисы докладов, стр. 95.
13. Емельянов С.В., Древаль В.Е., Макарова В.В., Вокаль М.В., Алиев А.Д., Шершнева В.А., Юловская В.Д. «Влияние состава, структуры бинарных

Особую благодарность автор выражает д.х.н. проф. В.Е. Древалю за постоянное внимание к работе, обсуждение её результатов и ценные советы по их оформлению.

За предоставленную возможность проведения исследований выражаю благодарность заведующему лабораторией реологии полимеров ИНХС РАН чл.-корр. В.Г. Куличихину, а также сотрудникам лаборатории за помощь и поддержку в ходе проведения работы. Выражаю благодарность д.х.н. проф. А.Е. Чалых, сотрудникам возглавляемой им лаборатории М.В. Вокаль, А.Д. Алиеву за содействие в оценке взаиморастворимости исследованных полимеров.

#24661

Подписано в печать 24.11.04. Формат 60x84/16. Бумага писчая. Отпечатано на ризографе. Уч. изд. листов 1,6. Тираж 100 экз. Заказ № 235

Лицензия на издательскую деятельность
ИД № 03507 (рег. № 003792) код 221

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Издательско-полиграфический центр.

119571 Москва, пр. Вернадского, Э. 86