

Параметры проводимости наполненных кремнийорганических резин

Содержание техуглерода ПМЭ-80В (на 100 вес. ч. СКТВ)	Содержание графита (на 100 вес. ч. СКТВ)	Тип носителя	ρ_v , Ом·м	Подвижность $\alpha \cdot 10^4$, м ² /В·с	Концентрация носителей $N \cdot 10^{-2}$, м ⁻³
45	—	<i>p</i>	0,4	1,4	11,5
20	30	<i>n</i>	0,02	20	16,0
20	20	<i>n</i>	0,2	2,5	12,5
—	80 (сырая)	<i>n</i>	0,6	0,5	20,0
—	80 (вулканизат)	<i>n</i>	22,0	0,06	4,5

но исследовать параметры проводимости материалов, характеризующихся наличием эффекта отрицательного магнитосопротивления.

Измерение э.д.с. Холла позволило определить подвижность, тип и концентрацию носителей тока в резине при $B=1,0$ Тл (таблица). Очевидно, полученная холловская подвижность μ_h и ее связь с дрейфовой подвижностью μ_d нуждаются в специальной интерпретации. Значения этих параметров отличаются от таких же параметров кристаллических материалов с высокой подвижностью. Однако результаты, представленные в таблице, отражают тенденцию изменения механизма переноса электрического заряда с прыжкового на проводимость по разрешенным зонам с изменением типа наполнителя и отношения концентрации наполнителей при их совместном использовании, что выражается в существенном росте холловской подвижности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. С. 239.
2. Аниели Д. Н., Топчишвили Г. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 147.
3. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Овчинников А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1386.
4. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. И. Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 6. С. 1404.
5. Дорофеева Т. В., Шклярова Е. И., Галашина Н. М., Григоров Л. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
7. Топчишвили Г. М., Киреев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 29. № 1. С. 3.
8. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. С. Графит и его кристаллические соединения. М. 1965. С. 256.

Грузинский научно-исследовательский
институт энергетики
и гидротехнических сооружений

Поступила в редакцию
27.III.1988

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СШИТЫХ НАТУРАЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Волынский А. Л., Уколова Е. М., Ярышева Л. М.,
Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.

Исследование взаимодействия деформируемого полимера с окружающей физически агрессивной жидкой средой имеет важное научное и практическое значение. В последние годы в этой области сделаны значительные успехи, и основополагающие достижения обобщены в ряде обзоров и монографий [1–4]. В результате исследований созданы фундаменталь-

ные представления о механизме деформации и структуре деформированных в этих условиях полимеров. Однако успехи в данной области связаны главным образом с изучением деформации в агрессивных средах стеклообразных и кристаллических полимеров.

В то же время деформация в жидких средах полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, изучена в меньшей степени, хотя успехи в теоретическом исследовании деформации каучукоподобных материалов общезвестны. Имеется ряд исследований влияния как химически агрессивных [5], так и физически активных жидкых сред [6–8] на механические свойства и прочность каучуков.

В настоящей работе на примере классической системы натуральный каучук – линейный низкомолекулярный углеводород (додекан) изучено

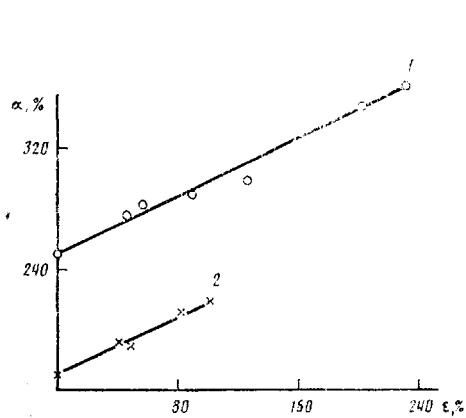


Рис. 1

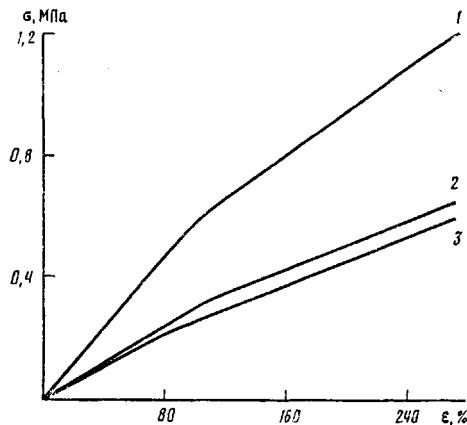


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины равновесного набухания НК-1 (1) и НК-2 (2) от степени деформации в додекане

Рис. 2. Кривые растяжения исходного образца НК-1, деформированного на воздухе (1), а также образца, набухшего до равновесия в додекане (2, 3). 2 – деформация на воздухе, 3 – деформация в додекане

влияние объемно набухающего компонента на механическое поведение полимера.

Исследование проведено на пленках НК двух степеней спшивания толщиной 1,0 мм с $M_c = 7090$ г/моль (НК-1) и 2680 г/моль (НК-2). В качестве спивающего агента использовали перекись дикумила. Условия вулканизации описаны в работе [9]. Образцы НК вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части $4,2 \times 10$ мм. Набухание НК в додекане изучали объемным методом. Образцы НК подвергали одноосной вытяжке, после чего выдерживали до равновесия в додекане. Равновесную степень набухания определяли по формуле

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_0 – исходный объем, V – объем набухшего образца НК. Механические испытания НК проводили на динамометре модели «Instron».

Изучение набухания в додекане двух образцов НК, имеющих различную степень спшивания, при комнатной температуре показало, что в обоих случаях имеет место фиксовский диффузионный процесс, практически полностью заканчивающийся за 4 ч. В полном соответствии с существующими представлениями величина равновесного объемного набухания зависит от степени спшивания и равна 250 (НК-1) и 170% (НК-2).

Рассмотрим теперь, что же происходит при растяжении равновесно набухших образцов НК в среде той же жидкости – додекане.

На рис. 1 представлена зависимость величины равновесного набухания от степени растяжения образцов НК в додекане. Хорошо видно, что равновесная степень набухания растет прямо пропорционально степени растяжения НК в додекане. Величина этого возрастания практически не зависит от степени сшивания НК, и его растяжение на 100% увеличивает равновесную степень набухания на ~50%. Этот процесс обратим, так как освобождение образца из зажимов растягивающего устройства приводит к его усадке и практически полностью выделению дополнительного включенного при растяжении растворителя в окружающее пространство. Такого рода явление увеличения равновесного набухания растягиваемого каучука предсказывает теория Флори [10]; его неоднократно наблюдали ранее [11, 12], в связи с чем мы не будем рассматривать подробно этот механизм. Отметим только, что механизм транспорта совместимой жидкости в каучук является, очевидно, диффузионным при набухании как исходного, так и деформированного НК.

Поскольку в процессе растяжения в жидкой среде в полимер непрерывно поступают дополнительные порции растворителя, рассмотрим, как это отражается на механическом отклике НК. На рис. 2 представлены кривые растяжения ненабухшего образца НК-1 на воздухе (кривая 1), равновесно набухшего образца НК-1 на воздухе (кривая 2) и равновесно набухшего образца НК-1 в среде додекана при комнатной температуре (кривая 3). Хорошо видно, что введение в НК совместимой с ним жидкости понижает напряжение растягиваемого каучука в соответствии с предсказаниями статистической теории высокомодульности [11]¹. В то же время видно, что деформация НК в среде додекана приводит к дополнительному уменьшению напряжения в полимере. Разумно предположить, что это понижение связано с дополнительным включением додекана в объем НК, которое представлено на рис. 1. Так как экспериментальная проверка сделанного предположения крайне затруднительна, воспользуемся для этой цели выводами статистической теории высокомодульности. Равновесное напряжение в деформированном набухшем каучуке

$$\sigma = G \left(\epsilon - \frac{1}{\epsilon^2} \right) \alpha^{1/2}, \quad (2)$$

где $G=1/3E$ — модуль сдвига ненабухшего каучука, ϵ — степень растяжения и α — равновесная степень набухания каучука. Зная напряжение в каучуке (рис. 2), деформированном на воздухе и в среде додекана, а также величину равновесного набухания недеформированного каучука, по формуле (2) легко найти дополнительное количество додекана, включенное в НК при его растяжении на величину ϵ . Такой расчет был выполнен для образца НК-1, растянутого на 200%. Оказалось, что понижение напряжения в растянутом в додекане равновесно набухшем образце НК соответствует увеличению его степени набухания на ~100%, что находится в хорошем соответствии с данными прямых измерений набухаемости НК при растяжении, представленными на рис. 1.

Из изложенного выше следует, что деформация НК в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью 500 мм/мин в среде додекана близка к равновесию, поскольку додекан успевает эффективно проникать в объем НК и понижать в нем напряжение за время растяжения. Хотя время контакта жидкости с растягиваемым полимером составляет всего 3 с, система успевает достичь равновесной степени набухания. В то же время, в случае ненапряженного полимера равновесие достигается за несколько часов. Такое несоответствие в скоростях диффузии додекана в НК объясняется тем, что в жидкой среде подвергается растяжению поли-

¹ Поскольку напряжение в деформированном НК очень мало зависит от скорости растяжения, можно считать его близким к равновесному и поэтому использовать выводы статистической теории высокомодульности.

мер, имеющий равновесную степень набухания в ненапряженном состоянии, т. е. уже содержащий 250% растворителя. Дело в том, что скорость диффузии нормального углеводорода в НК сильнейшим образом зависит от состава системы [13]. В зависимости от концентрации углеводорода коэффициент диффузии может возрастать в такой системе на 2 десятичных порядка. Это обстоятельство и определяет высокую скорость сорбции жидкого углеводорода при растяжении в его среде равновесно набухшего НК.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при растяжении равновесно набухшего НК в среде ограниченно совместимой с ним жидкости происходит включение дополнительных количеств растворителя по диффузионному механизму. Скорость такой диффузии достаточно высока, чтобы поддерживать в процессе растяжения полимера с постоянной скоростью величину набухания, близкую к равновесной. Понижение механического напряжения в растягиваемом каучуке соответствует увеличению его степени набухания при растяжении, следующему из статистической теории высокомодульности.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. И. Дащевскому за предоставление образцов для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Kramer E. J. // Develop. Polymer. Fract. 1. 1979. P. 55.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
4. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
5. Зуев Ю. С. Растворение эластомеров в условиях характерных для эксплуатации. М., 1980. 288 с.
6. Курбаналиев М. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983. 32 с.
7. Догадкин Б. А., Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 6. С. 1017.
8. Гуль В. Е. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958. 312 с.
9. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 29. № 10.
10. Dusek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. P. 1.
11. Трилер Л. Введение в науку о полимерах. М., 1973. С. 240.
12. Кузьминский А. С., Сурдугович Л. И., Губеладзе К. М., Тихонова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2217.
13. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 40.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.III.1988

УДК 541.64:536.7

ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ИОНОГЕННЫЕ ГРУППЫ, С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Зверев М. П., Зенков И. Д., Папков С. П.,
Захарова Н. Н.

В последние годы для поглощения вредных технологических выбросов в окружающую среду наряду с зернистыми сорбентами широко применяются волокнистые материалы, которые благодаря высокоразвитой удельной поверхности обеспечивают высокую скорость и полноту улавливания веществ [1]. В качестве исходного материала для формования волокон