

допустить образование твердого раствора макромолекул ПЭГ в матрице кристаллической соли. На это указывает увеличение значений межплоскостных расстояний кристаллических рефлексов LiClO_4 . Ранее [10, 11] аналогичное явление было обнаружено при изучении взаимодействия нитроцеллюлозы с низкомолекулярными веществами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чедабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. // Вестн. АН КазССР. 1984. № 10. С. 70.
2. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Ushanov V. Zh., Bakauova Z. Kh. Kanaryanova G. S. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 3. P. 81.
3. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Ushanov V. Zh., Saltybaeva S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. S. 515.
4. Чедабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Бектуров Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 580.
5. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Салтыбаева С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 169.
6. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. // Polymer. 1973. V. 14. № 11. P. 589.
7. Калягин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е. М., 1974. 407 с.
8. Parker J. M., Wright P. V., Lee C. C. // Polymer Commun. 1981. V. 22. № 10. P. 1305.
9. Lee C. C., Wright P. V. // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 681.
10. Свердлов А. Ф., Перчин А. И., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1553.
11. Свердлов А. Ф., Перчин А. И., Цванкин Д. Я. // Кристаллография, 1984. Т. 29. № 2. С. 247.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
22.III.1987

УДК 541.645:539.2

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ ВЫНОСЛИВОСТЬ

Антропова В. Н., Бородко Т. В., Вакорина М. В.,
Овруцкая Н. А.

Известно [1, 2], что структура полимеров определяет их физико-механические свойства. В равной степени это относится и к эластомерам, характеризующимся многообразием структурных образований. Надмолекулярная структура эластомеров из бутадиен-нитрильных каучуков (СКН) в отличие от неполярных включает в себя дополнительные стабильные узлы, образованные локальными диполь-дипольными связями. Наличие таких узлов обусловливает изменение линейного характера зависимости истинного напряжения при растяжении $lg \sigma_p$ и долговечности в режиме статического нагружения $lg \tau$ от температуры T [3; 4, с. 237]. Так, у СКН эти зависимости состоят из двух линейных участков, пересекающихся при $80-90^\circ$ [3]. В работе [5] было показано, что выдержка СКН в неизмененном состоянии при 100° приводит к направленному изменению структуры. В работе [5] было установлено, что при этом отмечается образование менее дефектных областей из акрилонитрильных звеньев, увеличение числа пар нитрильных групп, связанных взаимодействием, и происходит увеличение плотности. Закономерно ожидать, что особенности структуры полярных каучуков и структурные изменения, происходящие

при кратковременном температурном воздействии (термическая обработка), будут проявляться и в режиме динамического нагружения.

В связи с этим цель работы состояла в нахождении взаимосвязи между особенностями структуры и динамической выносливостью СКН и мембран на их основе.

Исследовали эластомеры на основе каучука СКН-40 без наполнителя, содержащие 2,0 вес. ч. серы; 0,8 вес. ч. сульфениамида II; 1,5 вес. ч. стеариновой кислоты; 5,0 вес. ч. оксида цинка; 50,0 вес. ч. тух углерода К-354. Количество компонентов в эластомере указано в расчете на 100 вес. ч. СКН-40. Структуру вулканизатов оценивали по параметрам дискретных и непрерывных спектров времен релаксации, рассчитанных по изотермам релаксации напряжения (ГОСТ 9982-76), температурной зависимости коэффициента внутреннего трения [6, с. 72], температурной зависимости истинной прочности при растяжении и густоте пространственной сетки. Динамическую выносливость эластомеров оценивали по методу многократного растяжения (ГОСТ 261-79) и по динамической выносливости резиновых конических мембран. Под величиной динамической выносливости мембран понимали число циклов, которое выдерживает мембрана до разрушения в условиях возвратно-поступательного движения поршня при заданной величине рабочего давления. Количество испытываемых мембран составляло не менее 10 штук на каждое испытание [7].

На рис. 1 приведена температурная зависимость $\lg \tau_i$. В исследованном температурно-временном диапазоне выделено шесть элементарных релаксационных процессов. Первые два процесса с энергией активации $U_1=U_2=50$ кДж/моль и $B_1=10^{-6}$ и $B_2=10^{-5}$ с соответствуют λ -процессам физической релаксации. Параметры третьего процесса $U_3=87$ кДж/моль и $B_3=4 \cdot 10^{-11}$ с означают принадлежность его к процессам физической релаксации, а именно к π -процессу. Значения $U_4=92$ кДж/моль и $B_4=5 \cdot 10^{-8}$ с позволяют классифицировать этот процесс как δ_1 -процесс, обусловленный кооперативным перемещением цепей, связанных между собой поперечными химическими связями. Пятый и шестой релаксационные процессы, для которых $B_5=6 \cdot 10^{-14}$ с, $U_5=128$ кДж/моль и $B_6=3 \cdot 10^{-14}$ с, $U_6=148$ кДж/моль, относятся к процессам химической релаксации и связаны с распадом связей S—S и C—C.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg \sigma_p$ от T^{-1} . Как видно, она нелинейна во всем исследованном диапазоне температур: при $85 \pm 5^\circ$ наблюдается излом. Такой характер зависимости $\lg \sigma_p - 1/T$ означает, что выше температуры излома сетка, образованная диполь-дипольным взаимодействием полярных групп, распадается. Температура излома T_π соответствует температуре π -процесса релаксации.

Анализ данных рис. 1 и 2 позволяет обоснованно определить режим направленного температурного воздействия, позволяющего вызвать перестройки в физических узлах, образованных диполь-дипольным взаимодействием полярных групп. Видно, что при $T > 90^\circ$ π -процесс отсутствует, поэтому эта температура должна превышать 90° . Время воздействия устанавливалось на основании соотношений: $\tau_{\delta_1} > t > \tau_\pi$ и $\exp(-t/\tau_\pi) = 0,05$. Было принято, что при 95%-ной завершенности π -процесса его вклад в общий релаксационный процесс незначителен. Исходя из сказанного, был установлен режим обработки — 2 ч при 110° , который должен привести к перестройке вторичной сетки, образованной взаимодействием полярных групп.

На рис. 1 также представлены времена релаксации $\lg \tau_i$ ненаполненного вулканизата после термической обработки в ненапряженном состоянии в воздушной среде, определенные при тех же температурах. Видно, что термическая обработка вызвала в вулканизате структурные изменения. В исследованном температурно-временном диапазоне вулканизат характеризуется пятью элементарными релаксационными процессами. В соответствии с определенными для каждого процесса значениями U_i и B_i они были классифицированы как λ_3 - π - δ_1 - δ_5 - δ_c -релаксационные процессы, т. е. изменения затронули только λ - и π -процессы физической релаксации: во-первых, выделяется один вместо двух λ -процессов, во-вто-

рых, наблюдается увеличение энергии активации π -процесса с 87 до 98 кДж/моль. Параметры процессов химической релаксации и δ_1 -процесса остались без изменения.

Аналогичный характер влияния термической обработки на физическую структуру получен и по данным непрерывного спектра времен релаксации (рис. 3, а) и спектра внутреннего трения (рис. 3, б). Наблюдаемое смещение значений $\lg \tau_\pi$ (рис. 3, а) и T_π (рис. 3, б) в сторону

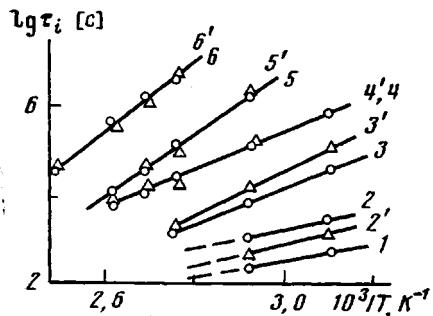


Рис. 1

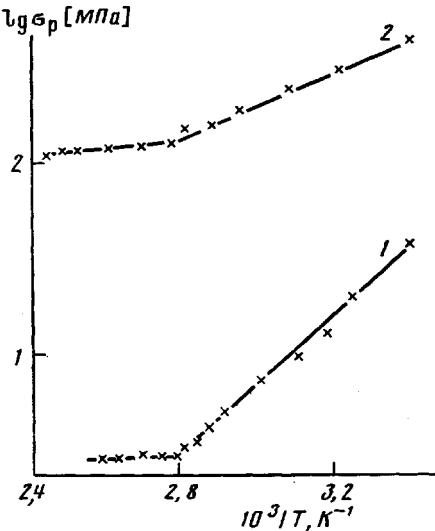


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость времен релаксации ненаполненного эластомера до (1-6) и после (2'-6') термической обработки для процессов λ_2 - (1), λ_3 - (2, 2'), π - (3, 3'), δ_1 - (4, 4'), δ_S - (5, 5') и $\delta_{S'}$ -релаксации (6, 6')

Рис. 2. Температурная зависимость истинного напряжения при разрыве ненаполненного (1) и наполненного (2) эластомеров при скорости перемещения зажимов 8,3 мм/с

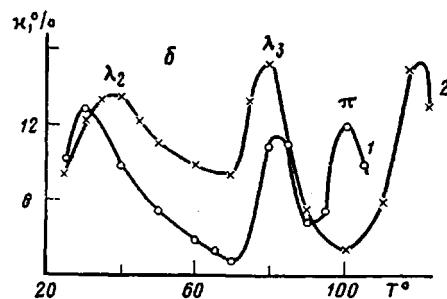
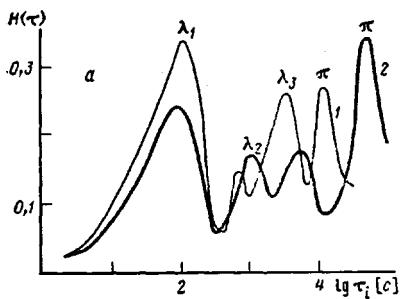


Рис. 3. Влияние термической обработки на непрерывный спектр $H(\tau)$ времен релаксации (а) и спектр внутреннего трения κ (б) ненаполненного эластомера до (1) и после термической обработки (2)

более высоких величин после термического воздействия объясняется возрастанием энергии активации π -процесса релаксации и количества связанных взаимодействием пар акрилонитрильных групп [5].

Полученные результаты показывают, что, как и предполагалось, термическое воздействие вызвало изменения только в характеристиках физических процессов релаксации. Параметры процессов химической релаксации остались при этом без изменений. Об отсутствии химических изменений в вулканизатах свидетельствует и постоянство густоты вулкани-

зационной сетки ненаполненного эластомера до и после термической обработки — $1,32 \cdot 10^{-3}$ и $1,31 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ соответственно.

В то же время термическая обработка способствует возрастанию динамической выносливости вулканизатов при многократном растяжении. Для ненаполненной резины динамическая выносливость в результате проведения термической обработки возросла в 2,4 раза, а для наполненной — в 1,5 раза. Аналогичные результаты получены и на мембранах, работающих в режиме динамического нагружения. Таким образом, наряду с λ - и φ -процессами физической релаксации [8] π -процесс также отвечает за динамическую выносливость резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 328 с.
2. Гуль В. Е., Кулезинев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. 320 с.
3. Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А. // Матер. XI Всесоюз. симп. по реологии. Сузdalь, 1982. С. 271.
4. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
5. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 314.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
7. Антропова В. Н., Вакорина М. В., Ерченков А. И. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1977. № 7. С. 20.
8. Акопян Л. А., Овручкая Н. А., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1705.

Ленинградский филиал
Научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
23.III.1987

УДК 541.64:532.72

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ СТОКСА — ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Вениаминов А. В., Казанникова А. В.

Уравнение Стокса — Эйнштейна [1]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

выведено из законов классической гидродинамики и, следовательно, не применимо к описанию движения объектов, меньших, чем кинетический элемент среды. Для формального использования уравнения в случае малых диффузантов вводится понятие микровязкости η_m , величина которой зависит от соотношения размеров диффузанта и кинетического элемента [2]. В полимерах роль кинетического элемента выполняет сегмент, объем которого составляет сотни кубических ангстрем. Объем V большинства молекул, диффузия которых доступна для измерения, существенно меньше. Зависимость коэффициента диффузии D от V определяется в этом случае не формулой (1) при $\eta = \text{const}$, а приближается к экспоненте [3]: $D = A \exp(-BV)$. Соответственно близка к экспоненциальной и зависимость

$$\eta_m(V) = kT / (6\pi D \sqrt[3]{3V/4\pi}) = C / \sqrt[3]{V} \exp(BV)$$