

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім.Т.Г.ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЗАБОЛОТНИЙ ВОЛОДИМИР ФІДОРОВИЧ

УДК 541.64:539.2:536.63

РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУРОВАНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

01.04.14 - теплофізика і молекулярна фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ - 1994

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Українському державному педагогічному університеті ім.М.П.Драгоманова та Вінницькому державному педагогічному інституті.

Наукові керівники:

- доктор фізико-математичних наук, професор ШУТ М.І.
- кандидат фізико-математичних наук ЛАЗОРЕНКО М.В.

Офіційні опоненти:

- доктор фізико-математичних наук,
професор ЗАБАШТА В.Ф.
- доктор хімічних наук,
професор ШИЛОВ В.В.

Головна організація:

- інститут фізичної хімії Академії наук Росії, м. Москва

Захист дисертації відбудеться 12 квітня 1994р. о
14 год. 30 хв. на засіданні Спеціалізованої ради
Д 068.18 22 в Київському державному університеті
ім.Т.Г.Шевченка /252127, м.Київ-127, просп.акад.Глушкова, 6,
фізичний факультет КДУ ім.Т.Г.Шевченка/.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці КДУ.
Автореферат розіслано 11 березня 1994р.

Вчений секретар Спеціалізованої
ради

Верлан

/ Верлан Е.М. /

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00801555 (0)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність роботи. Лінійні еластomers - це високомолекулярні і високов'язкі рідини з більш складною і багатогранною структурою, ніж прості рідини. Зшиті еластomers втрачають текучість і являють собою низькомодульні тверді тіла. Еластomers займають особливе місце серед полімерів, відрізняючись широким температурним інтервалом високоеластичності. Структуру еластomers можна розглядати як складну систему, що складається з великого числа підсистем, утворених структурними елементами різного виду. Це приводить до великого набору різних форм молекулярного /теплого/ руху і відповідних їм релаксаційних процесів.

На практиці більше використовуються зшиті еластomers, що являють собою утворення просторово-структурної модифікації. Модифікація структури проводиться шляхом введення сірки або інших вулканізуючих агентів в каучукоподібні еластomers з подальшою вулканізацією - поперечним зшиванням /хімічне структурвання/ або шляхом іонізуючого опромінення /радіаційне структурвання/. При цьому утворюється просторова сітка різної густини.

Вивчення особливостей протікання релаксаційних процесів та зміни теплофізичних властивостей еластomers в залежності від густини просторової сітки являється актуальною задачею теплофізики і молекулярної фізики. З іншого боку науковий інтерес викликає порівняння характеру зміни молекулярної рухливості, теплофізичних та механічних властивостей зшитих еластomers, набір хімічних елементів сітки яких змінюється /хімічне структурвання/ та залишається незмінним /радіаційне структу-

рування, в залежності від густини просторової сітки. Розв'язання цієї задачі дозволить глибше зрозуміти молекулярний механізм протікання релаксаційних процесів, зміну теплофізичних властивостей і характеру теплопереносу в еластомерах з різною густиною просторової сітки.

Мета роботи полягає в вивченні впливу густини просторової сітки звитого еластомера на релаксаційні процеси, теплоперенос і теплофізичні властивості. Для досягнення цілей були поставлені такі задачі:

1. Вивчити молекулярну рухливість і природу релаксаційних переходів в незвитому еластомері, використовувачи комплекс теплофізичних і механічних методів експериментальних досліджень.

2. З'ясувати вплив ступеня поперечного звивання, отриманого різними способами, а саме хімічною вулканізацією і радіаційним промінням на механічні і теплофізичні властивості еластомера.

3. Встановити залежності між теплофізичними і релаксаційними властивостями при зміні густини просторової сітки в широких межах ступеня поперечного звивання.

Наукова новизна.

1. Методами релаксаційної спектроскопії вивчені релаксаційні процеси і відповідні їм форми молекулярного руху в звитих бутадієністирольних еластомерах в широких межах зміни густини хімічної сітки - від лінійного еластомера /каучука/ до гранично звитого /ебоніта/, та сітки радіаційного звивання при дозах опромінення від 0 до 10 МГр.

2. Проведено порівняння релаксаційних та теплофізичних властивостей звитих еластомерів, сітки в яких отримані шляхом сірчаного та радіаційного звивання.

ДНБ України ім. П.С.Поліщука



00601855 (0)

3. Досліджено новий Σ -процес релаксації, який спостерігається в зшитих еластомерах.

4. Детально вивчено процес сдування в зшитих еластомерах. Встановлена залежність температури сдування, енергії активації від числа вузлів в одиниці об'єму еластомера для d_1 , d_2 і d_3 процесів релаксації.

5. Запропоновано спосіб визначення вільної сірки яка не вступила в реакцію утворення поперечних хімічних зв'язків при вулканізації еластомера. Показано, що :

- біля 16% сірки, що введена в еластомер, не приймає участі в утворенні поперечних хімічних зв'язків;

- кількість сірки, яка не приймає участі в утворенні просторової сітки при вулканізації, не залежить від її вмісту в еластомері.

На захист виносяться такі положення.

1. Виявлений вплив густини вузлів просторової сітки еластомера на молекулярну рухливість і теплофізичні властивості.

2. Молекулярна природа і механізми виявлених процесів релаксації, а саме d_1 -процесу і Σ -процесу.

3. Встановлений функціональний взаємозв'язок між густиною вузлів просторової сітки і дозою опромінення, кількістю вмісту сірки в еластомері.

4. Спосіб визначення кількості вільної сірки в зшитих еластомерах теплофізичним методом.

5. Прогнозований вміст густини вузлів просторової сітки, який визначає область якісних змін властивостей при переході еластомера від лінійного до густозшитого.

Практична значимість роботи.

1. Аналіз проведених досліджень дозволяє кількісно списа-

ти релаксаційні процеси, характер зміни теплофізичних властивостей, що необхідно для розробки методів прогнозування властивостей еластомерів в умовах переробки і експлуатації.

2. Метод викірівання вільної і зв'язаної сірки в вулканізатах за теплофізичними даними, рекомендований для використання в технологічних і наукових лабораторіях.

3. Той факт, що кількість сірки, як не приймає участі при утворенні просторової сітки при вулканізації, не залежить від її вмісту в еластомері, має важливе значення для вибору інгредієнтів і наповнювачів з метою створення композицій, які мають необхідні фізичні властивості.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на III Всесоюзній конференції з проблем отримання і використання в народному господарстві даних про властивості матеріалів і речовин /Москва, 1987/, Всесоюзній науково-технічній конференції "Підвищення якості і надійності резино-металевих композиційних матеріалів" /Дніпропетровськ, 1988/, III Всесоюзній науково-технічній конференції "Удосконалення експериментальних методів досліджень фізичних процесів" /Миколаїв, 1989/, міжвузівській науково-практичній конференції "Розвиток наукової діяльності студентів на основі експериментальних досліджень в галузі теплофізики твердих дисперсних систем" /Київ, 1992/, I Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" /Львів, 1993/.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти глав висновків, списку літератури та додатків, викладених на 158 сторінках машинописного тексту, включаючи 60 рисунків, 122 найменування цитованої літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтовується актуальність роботи, формулюється мета дослідження.

Перша глава являє собою короткі зикладки сучасної теорії релаксаційної спектроскопії, стану даних про структуру, теплофізичні і релаксаційні властивості полімерів в залежності від ступеня звивання. Проведено аналіз взаємозв'язку структурної і механічної релаксації та приведена сучасна класифікація релаксаційних переходів.

Застосування теорії релаксаційної спектроскопії /РС/ як методу структурних досліджень полімерів показано на прикладах відомих літературних даних для механічної релаксації. Цим методом встановлено, що полімери /еластомери, зокрема/ характеризуються великою кількістю релаксаційних переходів, які відповідають різним формам молекулярної рухливості кінетичних одиниць. Серед механічних методів релаксаційної спектроскопії виділено метод внутрішнього тертя та метод релаксації механічного напруження.

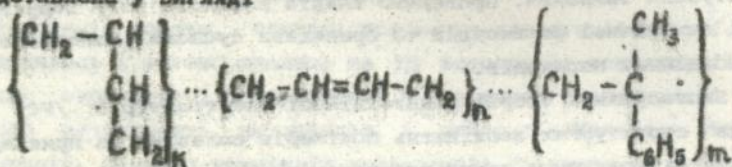
Релаксаційні переходи в полімерах спостерігаються і при дослідженні теплофізичних властивостей /ТФВ/ полімерів. За даними таких досліджень можна визначити енергію активації релаксаційного переходу і відповідне йому значення передекспоненційного множника в рівнянні Больцмана-Арреніуса.

В главі проведено короткий аналіз теплофізичних властивостей звитих полімерів, який приводить до висновку про те, що ТФВ еластомерів при сірчаній та радіаційній модифікації визна-

частяся, в основному, змінює структуру. Розглянуто основні відмінності в топології і структурі сіток радіаційних і термічних вулканізацій.

В другій главі обґрунтований вибір об'єкта дослідження, описана будова досліджуваного еластомеру і приведені деякі його фізичні характеристики. Наведено опис використаних методів досліджень, вимірвальних установок, зроблений розрахунок похибок при обробці експериментальних даних, проведена оцінка їх вірогідності.

Об'єктом дослідження вибрано сополімер бутадієна з метилстиролом - СКМС-10, хімічна формула якого може бути представлена у вигляді



Бутадієнові ланки зв'язані між собою як в положенні 1,4 / 77% від загального числа/, так і в положенні 1,2 / 23%/. Мономерна ланка досліджуваного об'єкта складається із 90% бутадієнових ланок і 10% метилстирольних. Тому процентний розподіл форм зв'язання такий: k = 42%, n = 48%, m = 10%. Структуру еластомера змінювали введенням хімічних поперечних зв'язків двома способами. Перший полягає в тому, що в еластомер вводили вулканізуючу групу з різним вмістом сірки (0-12%). Зшивання проводили в оптичній вулканізації для даного еластомера при стандартній температурі (150°С). До складу суміші, крім сірки, входить альтакс - 3,75 масових частин, активатор ZnO - 5,0 масових частин. В другу - зразки еластомеру СКМС-10, стабіліза-

ваного неозон, радіаційно вулканізовані в вакуумі. Дози опромінення складають від 0 до 10 МГр при потужності дози 0,8 Mr/год. Вулканізати відпресовані при температурі 150°С і тиску 15 МПа протягом 40 хвилин.

Для дослідження теплофізичних властивостей еластомерів вибрали динамічні методи досліджень. Виготовлений автором роботи динамічний калориметр дозволяє проводити експериментальні дослідження питомої теплоємності полімерів в діапазоні температур від -170°С до +300°С при швидкості розігріву зразка близько 2,5 К/хв. Експериментальна установка дозволяє реєструвати сигнали термопар цифровозаписувачки пристроєм, або вводити їх безпосередньо в ЕОМ. Значення питомої теплоємності визначається з похибкою 2% при довірчій ймовірності 0,95.

Дослідження теплопровідності проводились на модифікованій промисловій установці ИТ-А-400 (ГОСТ 230.30.1-79) в температурному діапазоні від -125°С до +400°С. Похибка вимірювань складала 7%.

Методи механічної релаксації реалізовані в вигляді оборотного вертикального крутильного маятника (ГОСТ 20812-75) та оборотного горизонтального крутильного маятника (ГОСТ 20812-74). Діапазони частот відповідно 0,02-1,5 Гц та 1-6 Гц. В роботі представлена оригінальна схема для визначення періоду і амплітуд коливань. Пристрій містить датчик, який перетворює механічні коливання в коливання електричного сигналу, підсилювач, діод, накопичувальний конденсатор і розрядний ключ.

Одні з основних методів РС - релаксація механічного напруження, здійснені в виді квазістатичного релаксометра одного розтяг, з автоматичним записом зусилля протягом всього експерименту. Похибка визначення релаксуючого модуля $E(t)$

складає 0,3%.

Для дослідження термомеханічних властивостей полімерів створена експериментальна установка, яка дозволяє вимірювати деформацію зразка в широкому інтервалі температур при одноосному розтягу під дією постійного навантаження.

В третій главі вивчена молекулярна рухливість і релаксацийні процеси в еластомері СКМС-10, зшитому сіркою. Ідентифікація релаксацийних переходів проведена за даними спектрів внутрішнього тертя, термомеханічних кривих, релаксації напруження, температурних залежностей теплоємності і теплопровідності з урахуванням взаємозв'язку між процесами структурної і механічної релаксації.

На спектрах внутрішнього тертя /рис.1/ спостерігається велика кількість максимумів, кожному з яких відповідає окремий релаксацийний перехід і певне значення температури T_i цього переходу. Ідентифікація релаксацийних переходів проводилась згідно рівняння

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2,3k}{U_i} \lg \frac{C_i}{2T B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg \nu \quad (1)$$

яке отримане із рівняння Больцмана-Арреніуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$ і умови спостереження максимуму $\omega \tau_i = C_i$

де C_i - безрозмірна константа, значення якої залежить від типу релаксацийного переходу. Обробка спектрів внутрішнього тертя в відповідності з рівнянням (1) дозволила отримати сімейство прямих, кожна з яких відповідає певному виду молекулярно-тепловому руху.

На температурній залежності питомої теплоємності незшитого еластомера СКМС-10 кожному релаксацийному переходу відповідає "стрибок" теплоємності. Для визначення найбільш

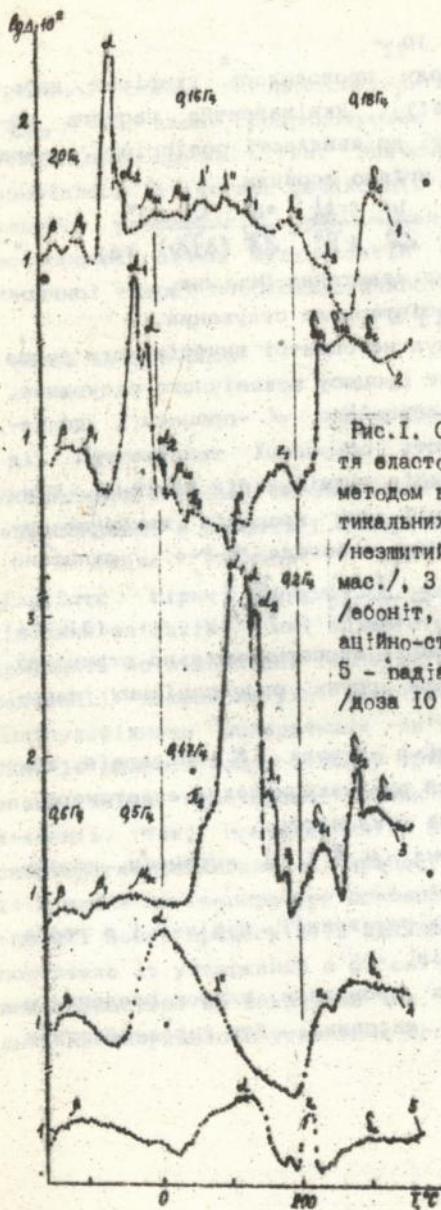


Рис. 1. Спектри внутрішнього гер-
тя еластомера СМС-10, отримані
методом вільних крутильних вер-
тикальних коливань: 1 - лінійний
/незшитий/, 2 - зшитий / $C_s = 1\%$
мас./, 3 - максимально зшитий
/ебоніт, $C_s = 30\%$ мас./, 4 - раді-
аційно-структурований /доза 5МГр/,
5 - радіаційно-структурований
/доза 10 МГр/.

ймовірної температури переходу проводилось графічне диференціювання залежності $C_p = f(1)$. Еквівалентна частота механічної дії у відповідності до швидкості розігріву зразка ($w = 2,5$ К/хв) розраховувалась згідно формули

$$\nu_{\text{ека}} = \frac{w}{2\pi} \frac{C_i}{C_0} = \frac{w}{2\pi} \frac{C_i U_i}{k T_i^2} = \frac{w}{2\pi} \frac{C_i}{(\Delta T/2)} \quad (2)$$

де $C_0 = kT^2/U_i$ - рівняння Волкенштейна-Птьїна,
 $\Delta T/2$ - напівширина інтервала склування.

Найбільш виражений максимум на спектрі внутрішнього тертя незшитого еластомера відповідає процесу механічного склування. Він спостерігається в вигляді основного α -процесу і додаткового α_2 -процесу. Залежність оберненої температури від логарифма частоти для цих процесів відмінна від лінійної. Тому для розрахунку енергії активації цих процесів використовувалось рівняння Фульчера-Таммана-Фогеля /Ф-Т-Ф/, записане у вигляді

$$\frac{1}{U_a} = \frac{1}{U_{\infty}} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3)$$

Такий підхід до інтерпретації експериментально отриманих спектрів дозволив виділити чотири групи релаксаційних переходів:

- нижче температури склування - група β -переходів, що відповідають за дрібномасштабний рух макромолекул еластомера;
- α -процеси, сегментальна рухливість;
- вище температури склування - μ , λ і λ -процеси, пов'язані з розпадом фізичних вузлів;
- δ -група - хімічні процеси релаксації, пов'язані з розпадом вуглецевих хімічних зв'язків.

Зміну структури еластомера проводили шляхом введення в каучук різної доли сірки (0-12% масових). Для характеристики

отриманні сітки використовували значення рівн. важного модуля E_{∞} , по якому розраховували число ефективних хімічних вузлів просторової сітки. Значення рівноважного модуля E_{∞} визначалось із ізотери релаксації напруження при $T=70^{\circ}$ С. Результати розрахунків представлені в таблиці 1. Число вузлів просторової сітки вулканізацій розраховувалось на основі класичної теорії високоеластичності за формулою

$$N = E_{\infty} / 3kT \quad (3.2.1)$$

а також за формулою

$$N = c \left(\frac{E_{\infty}}{T} \right)^{3/2} \quad (3.2.2)$$

що випливає з теорії високоеластичності полімерних сіток, яка запропонована в роботах Г.М.Бартенева із співробітниками.

Як видно (таблиця 1) при зшиванні еластомера різною кількістю сірки зменшується маса між вузлами поперечних хімічних зв'язків. Такі зміни структури вулканізацій СКМС-10 приводять до підвищення температури склування. В процесі вулканізації макромолекули з'єднуються між собою моно- і полісульфідними поперечними зв'язками. Сірчані вулканізати СКМС-10 являють собою сітчасту трьохмірну структуру. Суттєвий вплив зміна просторової сітки здійснює на α -процес релаксації. Так, при введенні в еластомер 5% S і більше чітко спостерігається новий α_1 -процес, температура прояву якого на 14 К нижча за температуру основного α -переходу. Енергія активації цього процесу 47,2 кДж/моль. Наявність його, очевидно, пов'язана із утворенням в об'ємі полімера більш пористих (рихлих) областей. Це викликано тим, що в об'ємі еластомера проходить неоднорідність утворення просторової сітки. Тому в тих

місцях, де утворились поперечні зв'язки, полімер має більшу молекулярну рухливість.

Зі збільшенням вмісту сірки в еластомері температура склування для всіх переходів зміщується в область більш високих температур. Спостережуваний нелінійний характер росту температур склування для α_1 , α , α_2 -процесів від вмісту сірки в вулканізатах при цьому залишається однаковим (рис. 2).

Аналіз спектрів внутрішнього тертя показує, що із збільшенням вмісту сірки в вулканізатах інтенсивність прояву α_1 процесу збільшується, а α_2 -процесу залишається практично незмінним. Значення константи c_0 в рівнянні Волькенштейна-Птицина, розраховане за експериментальними даними для α -процесів, залишається практично незмінним. Залежність температури механічного склування від числа ланцюгів для свитого еластомера можна поділити на три ділянки (рис. 3). На I ділянці, якій відповідає маса M_c від c_0 до $2,7 \cdot 10^3$ г/моль ($0 < N < 2,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), температура склування не залежить від числа ланцюгів і залишається практично незмінною. На II ділянці, де маса міжвузлової ділянки $M_c > 270$ г/моль ($N < 2,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), температура склування лінійно залежить від числа ланцюгів. III ділянка для $N < N_g$ ($M_c < 270$ г/моль) зростання температури склування відмінне від лінійного. Точка в графіка (N_g) - межа переходу до н-сегментального механізму склування.

Як показали дослідження, зміна густини сітки в досліджуваному діапазоні наповнення сіркою не впливає на перебіг дрібнонаштанбних процесів релаксації. На спектрах внутрішнього тертя свитих еластомерів при високих температурах проявляється два близько розташованих нових δ_{S1} і δ_{S2} максимума. Ці релаксаційні процеси не спостерігаються в лінійному.

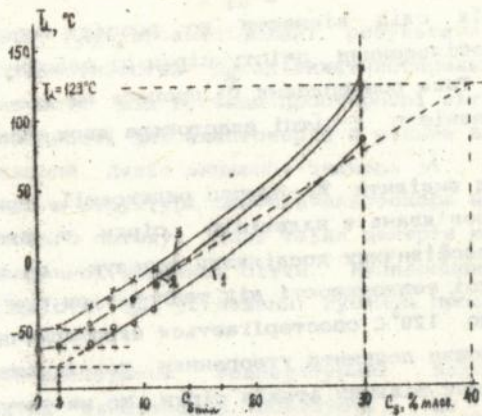


Рис. 2. Залежність температури механічного м'якшення T_m при $\dot{\gamma} = 1 \text{ Гц}$ зшитого СКМС-10 від вмісту сірки в вулканізаті: 1 - α_1 -процес, 2 - α -процес, 3 - α_2 -процес.

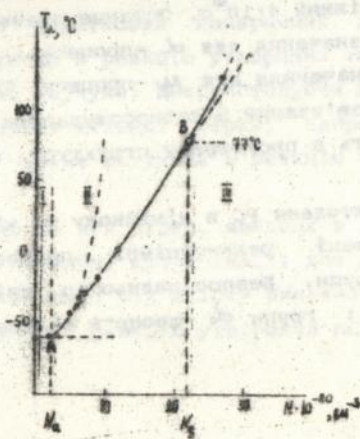


Рис. 3. Залежність температури механічного м'якшення T_m від числа ланок для зшитого еластомера СКМС-10.

еластомері і їх слід віднести до розпаду поперечних S-S зв'язків. Із збільшенням вмісту сірки ці максимуми проявляються чіткіше. Таке розщеплення δ_s процесу на два, очевидно, пояснюється наявністю в сітці еластомера двох типів хімічних зв'язків.

Окремо слід виділити Z_s -процес релаксації, природа якого безпосередньо пов'язана з наявністю сірки в вулканізатах. Аналіз даних теплофізичних досліджень показує, що на графіках залежності питомої теплоємності від температури при температурах близьких до 120°C спостерігається екзотермічний процес. Тепловиділення можна пояснити утворенням додаткових сірчаних зв'язків за рахунок вільних атомів сірки, що не вступили в реакцію зшивання при вулканізації еластомера. Тобто в вулканізатах існують групи атомів сірки, що не утворюють просторової трьохкірної структури. Це фактично дефекти структури у вигляді бокових доважків і циклічно замкнутого кільця сірки із восьми атомів. Графічні розрахунки дозволили визначити для Z_s -процеса енергію активації, яка рівна 110 кДж/моль і передекспоненційний множник, рівний $4 \cdot 10^{13}$ с. Останнє значення приблизно в десять разів менше значення для α -процесу і за порядком величини співпадає з значенням для μ -процесу. Тому можна твердити, що Z_s -процес зв'язаний з розморожуванням окремих атомів сірки, які не входять в просторову структуру вулканізованого еластомера.

Таким чином, методами РС в лінійному та хімічно зшитому еластомерах досліджені релаксаційні процеси, які можна об'єднати в чотири групи. Безпосередньо із вмістом сірки в еластомері пов'язані: група α -процеса склування, Z_s та δ_s -процеси.

В четвертій главі проаналізовані результати досліджень теплофізичних властивостей бутадієнметилстирольних еластомерів в залежності від густини просторової сітки. Характер зміни теплопровідності для еластомерів з різним вмістом сірки практично однаковий. Деяке зниження значень λ , очевидно, пояснюється появою в структурі зшитого еластомера нових центрів розсіяння теплового потоку. Роль таких центрів можуть виконувати вузли поперечної хімічної сітки. Експерименти показали, що теплопровідність при збільшенні густини просторової сітки зменшується.

Результати досліджень температурної залежності теплоємності зшитих еластомерів показують, що теплоємність зразків в склоподібному стані практично однакова (рис.4). Суттєвої зміни "стрибка" теплоємності для еластомерів з різним вмістом сірки /до 12% мас./ не спостерігається. Вище температури 120°C теплоємність вулканізаторів різко знижується, і це зниження, як видно із рис.4, залежить від вмісту сірки в вулканізатах. Виділення тепла проходить, найбільш ймовірно, за рахунок утворення додаткових поперечних зв'язків атомами сірки, які не вступили в реакцію утворення таких зв'язків в процесі вулканізації каучука. Використовуючи в якості критерію вулканізації розрахунок вільної сірки, запропоновано спосіб визначення сірки, що не вступила в реакцію зшивання при вулканізації.

Встановлено, що не вся сірка, введена в каучук, вступає в реакцію зшивання в оптимальній вулканізації для даного еластомера. Окрім того, незалежно від вмісту введеної в каучук сірки, біля 16% її не вступає в реакцію утворення поперечних хімічних зв'язків.

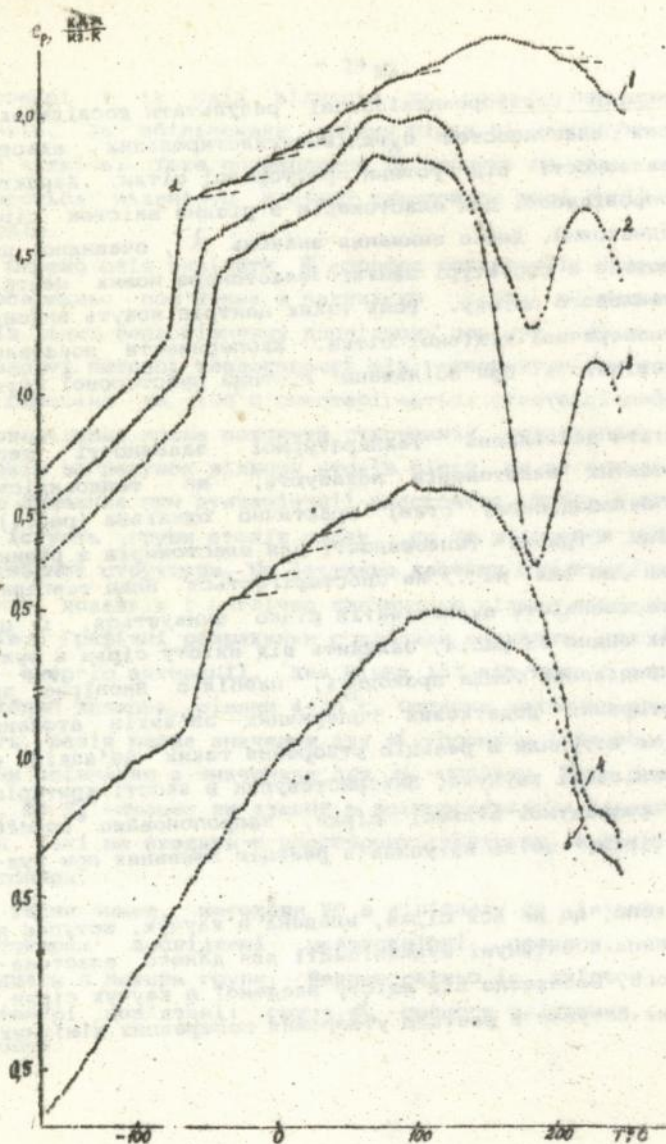


Рис.4. Температурна залежність питомої теплоємності вулканіза-
тів еластомера SKNC-10. 1 - незшитий /лінійний/,
2 - зшитий /5% сірки/, 3 - зшитий /9% сірки/, 4 - рад-
іаційно зшитий /5 МГр/, 5 - радіаційно зшитий /10 МГр/.

В п'ятій главі подані результати експериментальних досліджень впливу γ -опромінення на теплофізичні властивості і молекулярну рухливість в бутадієнметилстирольних еластомерах.

Методами РС з'ясована природа релаксаційних переходів в вулканізатах СКМС-10. В результаті опромінення каучука γ -променями макромолекули зв'язуються між собою поперечними С-С зв'язками. Зі збільшення дози опромінення густина радіаційно структурованого каучука збільшується, що свідчить про утворення поперечних зв'язків між макромолекулами еластомера. Як показують термомеханічні дослідження, збільшення дози радіаційного опромінення приводить до виродження області високоеластичності. Утворення просторової сітки підтверджують і дослідження релаксації механічного напруження. Розраховані значення модуля високоеластичності за ізотермами релаксації приведені в таблиці 2.

Суттєвий вплив зміна густини просторової сітки справляє на сегментальну рухливість λ -процес релаксації. Він добре розділяється на спектрах внутрішнього тертя до дози опромінення порядку 5 МГр. При більших дозах опромінення вулканізатів α -процес накладається на α_2 -процес і ряд λ -процесів, при цьому висота максимуму склування знижується, а ширина його по температурі значно зростає. Це свідчить про наявність великого набору сегментів різної довжини, а, значить, і молекулярної маси.

Процеси хімічної релаксації на спектрах внутрішнього тертя радіаційно-структурованих еластомерів представлені δ_c -процесом розпаду С-С зв'язків мономерних ланок. Вклад цього процесу у внутрішнє тертя із збільшення дози опромінення змен-

шується, про що свідчить висота піка. Такий висновок підтверджується появою нового E_g -процесу релаксації, температура прояву якого 200°C . Енергія активації, розрахована згідно рівняння $\phi-T-\phi$, рівна 131 кДж/моль . Релаксаційний максимум цього процесу при малих дозах опромінення проявляється у вигляді "затягування" переходу в область хімічної релаксації, а висота його збільшується. Найбільш чіткий він для зразків, опромінених дозою 10 Игр . Не виключено, що цей релаксаційний процес пов'язаний з утворенням в радіаційних вулканізатах С-С зв'язків, які були розірвані при опроміненні /деструктували/. При великих дозах опромінення еластомера кількість вільних С-зв'язків, що не утворили просторової сітки, збільшується. Нагрівання ж вулканізаторів до температури 200°C приводить до підвищення інтенсивності теплового руху, що дозволяє наближатись молекулам основного ланцюга на такі віддалі, що дозволяють утворювати нові поперечні зв'язки. Спостережуваний E_g процес, що відповідає за утворення нових С-С зв'язків, аналогічний процесу E_g утворення додаткових поперечних зв'язків вільними атомами сірки.

В результаті радіаційного структурування еластомера різниці дози опромінення відбувається збільшення його густини, зменшення маси ділянки ланцюга макромолекули між хімічними вузлами молекулярної сітки. Зменшення теплопровідності радіаційних вулканізаторів зі збільшенням дози опромінення підтверджує припущення про додаткове розсіювання тепла на вузлах сітки.

Експериментальні дослідження дозволили вивести емпіричну формулу для розрахунку числа ланцюгів N [діаційно-структурованого еластомера СКМС-10 в залежності від дози опромінення,



до нас вигляд

$$N = 72 \cdot 10^{18} R^{0.7} (\text{см}^{-3})$$

де R - доза опромінення в Мрад.

Результати дослідження температурної залежності тепловості радіаційно структурованих вулканізаторів представлені на рис.3 /криві 4,5/. Для зразків, опромінених дозою більшою за 500 Мрад, проходить виродження високоеластичного плато. Статистичне розкидання довжини сегментів настільки велике, що з підвищенням температури вони по чергово розморожуються відповідно до енергетичного вкладу кожного. На наведених залежностях $C_p = f(T)$ слабо розділяється виявлений на спектрах внутрішнього тертя χ_c -процес. На нашу думку це пояснюється тим, що температура його прояву близька до температури розриву хімічних зв'язків.

Таким чином, методами структурної і механічної релаксації в лінійному і радіаційно-структурованому СКМС-10 досліджені релаксаційні процеси. Встановлено, що з збільшенням дози опромінення α -процес релаксації проявляється при вищих температурах, вклад хімічного δ_c -процесу у внутрішнє тертя значно зменшується. Виявлено процес, прояв якого пояснюється утворенням атомами, які утворили вільні зв'язки в результаті деструкції при опроміненні, нових хімічних зв'язків.

Висновки.

Проведені систематичні дослідження впливу густини вузлів просторової сітки на релаксаційні процеси і теплофізичні властивості еластомерів на основі сополімера бугадієна з α -метилстиролом. Виявлено чотири групи релаксаційних процесів.

1. Запропоновано функціональні залежності густини вузлів просторової сітки, отриманої як шляхом сірчаної вулканізації еластомера, так і шляхом радіаційного опромінення, від вмісту сірки та дози опромінення.

2. Встановлена нелінійна залежність температури склування, енергії активації від числа вузлів в одиниці об'єму просторової сітки для α_1 , α_2 , α_3 - процесів релаксації. Це дозволило визначити оптимальні значення числа вузлів просторової сітки, при яких здійснюється перехід від лінійного сегмента до об'ємного.

3. Встановлена природа нового β -процесу релаксації, пов'язаного, найбільш ймовірно, з розпадом сірчаних зв'язків, які не утворюють просторової сітки вулканізата.

4. Запропоновано спосіб визначення вільної сірки в звитому еластомері за теплофізичними даними. Показано, що біля 16% сірки, яка введена в еластомер, не приймає участі в утворенні поперечних хімічних зв'язків в оптимальній вулканізації. Встановлено, що кількість сірки, яка не приймає участі в утворенні просторової сітки при вулканізації, не залежить від її вмісту в еластомері.

5. Встановлено, що зі збільшенням вузлів просторової сітки теплопровідність вулканізаців зменшується.

6. Показано, що залежність теплоємності еластомерів від густини вузлів просторової сітки проходить через мінімум в об-

даєті 2% вмісту сірки, що свідчить про оптимальну участь сірки в процесі звивання еластомера.

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Теплофизические свойства наполненных полимеров и оценка достоверности полученных результатов. /Лазоренко И.В., Шут Н.И., Баглык С.В., Валентик Н.И., Заболотный В.Ф., Иваницкий В.В. //В кн.:Тез.докл.Ш Всесоюз.конф. по проблемам получения и использования в народном хозяйстве данных о свойствах материалов и веществ, 25-28.08.1987г.-Москва.-С.116-117.

2. Лазоренко И.В., Заболотный В.Ф., Тарасенко С.А., Бабич И.Н., Шут Н.И. Оценка прочности связи резины с твердой поверхностью по содержанию эластомера в пограничном слое. //В кн.: Тез.докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. "Повышение качества и надежности резино-металлических композиционных материалов." - Днепропетровск.-1988.-с.144.

3. Влияние серной вулканизации на теплофизические свойства эластомеров. /Шут Н.И., Заболотный В.Ф., Баглык С.В., Лазоренко И.В. // Каучук и резина.-1989.-№2,-с.46-47.

4. Влияние серной вулканизации на термоэластические свойства эластомеров. /Заболотный В.Ф., Иваницкий В.В., Андрианов В.И. //В кн.:Тез. III Всес.научн.-техн. конф. "Совершенствование экспериментальных методов исследования физических процессов",-1989. -Ленинград.-С.25-26.

5. Метод ідентифікації релаксаційних переходів, одержаних за даними релаксації напруги та динамічними механічними методами. /Бартенев Г.И., Баглык С.В., Лазоренко И.В., Заболотный В.Ф. //В кн.:Тези допов. міжвузівської науково-практичної конферен-

ції "Розвиток наукової діяльності студентів на основі експериментальних досліджень в галузі теплофізики дисперсних систем" 9-10 червня 1992р.-Київ.-С.16.

6. Релаксаційні процеси в звитих еластомерах. /Заболотний В.Ф., Лазоренко М.В., Шут М.І., Бартенев Г.М.//Там же, -С.17-18.

7. Теплофізичні властивості вулканізаців полібутадієнма-тилстиролів СКМС-10 та СКМС-30 /Заболотний В.Ф., Шут М.І. //В кн.: Тези допов. міжвуз. практ. конф. -1992р. -Київ.-С.19.

8. Релаксаційні процеси та теплофізичні властивості аморфних полімерів з різною частотою сітки. /Лазоренко М.В., Січкара Т.Г., Заболотний В.Ф., Багляр С.В.//В кн.: Тези допов. 1 Української конф. "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". -Львів.-1993.-С:52.

Таблиця 1.2
 Значення модуля вискоеластичності E_{∞} ,
 числа ланцюгів в одиниці об'єму, маси міжву-
 зольної ділянки та температури склування
 вулканізаторів СКМС-10

а/ в різним вмістом сірки

Вміст сірки C_s , % масових	E_{∞} МПа	Розрахунок згідно 3.2.2		Значення темпе- ратури склування $T_g = 1$ Гц
		N, m^{-3}	M_c	
вихідний	0	-	-	- 60°C
0,5	0,8	$0,43 \cdot 10^{26}$	$14,1 \cdot 10^3$	
0,95	1,6	$1,2 \cdot 10^{26}$	$4,9 \cdot 10^3$	
1,6	2,1	$1,8 \cdot 10^{26}$	$3,3 \cdot 10^3$	
2	2,4	$2,2 \cdot 10^{26}$	$2,7 \cdot 10^3$	- 60°C
2,5	2,6	$2,5 \cdot 10^{26}$	$2,4 \cdot 10^3$	
3,9	3,5	$3,9 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^3$	
4,5	3,9	$4,6 \cdot 10^{26}$	$1,3 \cdot 10^3$	
5	4,17	$5,1 \cdot 10^{26}$	$1,2 \cdot 10^3$	- 38°C
7	4,8	$6,3 \cdot 10^{26}$	$0,96 \cdot 10^3$	- 32°C
9	5,35	$7,4 \cdot 10^{26}$	$0,8 \cdot 10^3$	- 28°C
12	6,1	$9 \cdot 10^{26}$	$0,7 \cdot 10^3$	- 16°C

б/ радіаційно-структурованих

Доза опро- мінення R , Мрад	E_{∞} МПа	Розрахунок згідно 3.2.2		Температура склування T_g
		N, m^{-3}	M_c	
0	0,1	$0,03 \cdot 10^{26}$	$242 \cdot 10^3$	- 71°C
5	0,6	$0,25 \cdot 10^{26}$	$39,8 \cdot 10^3$	
10	0,7	$0,4 \cdot 10^{26}$	$16,5 \cdot 10^3$	
20	1,1	$0,7 \cdot 10^{26}$	$8,4 \cdot 10^3$	
40	1,4	$1 \cdot 10^{26}$	$6,3 \cdot 10^3$	
132	2,7	$2,6 \cdot 10^{26}$	$2,3 \cdot 10^3$	- 68°C
250	3,5	$4 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^3$	- 59°C
500	4,2	$5,4 \cdot 10^{26}$	$1,1 \cdot 10^3$	- 15°C

Table 1

Temperature dependence of the rate of the reaction

Reaction: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Catalyst: Mn^{2+}

Concentration of H_2O_2 : 0.1 M

Concentration of Mn^{2+} : 0.01 M

Time of reaction: 10 min

Volume of O_2 evolved (ml):

Temperature (°C)	Volume of O_2 evolved (ml)
10	0.1
15	0.2
20	0.4
25	0.8
30	1.6
35	3.2
40	6.4
45	12.8
50	25.6
55	51.2
60	102.4

2) Calculation of activation energy

Temperature (°C)	Volume of O_2 evolved (ml)	Rate of reaction (ml/min)	$\ln(\text{Rate})$
10	0.1	0.01	-4.605
15	0.2	0.02	-3.912
20	0.4	0.04	-3.219
25	0.8	0.08	-2.526
30	1.6	0.16	-1.833
35	3.2	0.32	-1.140
40	6.4	0.64	-0.447
45	12.8	1.28	0.246
50	25.6	2.56	0.939
55	51.2	5.12	1.632
60	102.4	10.24	2.325

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

461040

AB 29.451
AB 29.451

10.03.94 р. ВДПІ. Зам 10. Т. 100.
Лабораторія фотоофсетного друку.