

УДК 678.04:

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
С.Г. Тихомиров, д-р техн. наук, проф.; М.А. Кулигина, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

МЕТОД РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

Последние достижения в области полимерной химии позволяют заключить, что процессом создания сетки поперечных связей можно управлять. Количественный анализ параметров вулканизационной сетки проводят различными методами, например, авторами [1] предложен метод, основанный на совместном применении теории высокоэластичности и теории строения полимерных сеток.

Одной из важнейших структурных характеристик сетчатых полимеров является степень поперечного сшивания, которую можно определить из выражения [1]:

$$v = \rho / M_c = N_c / N_A, \quad (1)$$

где ρ – плотность полимера; M_c – молекулярная масса среднего участка цепи между двумя соседними узлами пространственной сетки; N_c – число цепей сетки в единице объема; N_A – число Авогадро.

Степень поперечного сшивания (плотность пространственной сетки) характеризует число молей цепей сетки в единице объема. Плотность пространственной сетки можно определить по данным равновесного набухания вулканизата в растворителе.

Молекулярную массу цепей сетки определяют по уравнению Флори-Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = -\frac{V_r + \chi \cdot V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_k \cdot V_0 \cdot (V_r^{1/3} - 0,5 \cdot V_r)}, \quad (2)$$

где V_0 – молярный объем растворителя, м³/моль; V_r – объемная доля каучука в набухшем вулканизате, м³/моль; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие между каучуком и растворителем определяется как $(0,37 + 0,52 \cdot V_r)$.

Объемную долю каучука в набухшем образце можно рассчитать по уравнению [2]:

$$V_r = \frac{P_0 F}{\rho_k} / \left(\frac{P_0 F}{\rho_k} + \frac{P_H - P_C}{\rho_p} \right) \cdot (a \cdot e^{-z} + b), \quad (3)$$

где P_0 – исходная масса образца, г; F – массовая доля сухого каучука в вулканизате; ρ_k и ρ_p – плотности каучука и растворителя, соответствен-

но, г/см³; P_н – масса набухшего образца, г; P_с – масса образца, высушенного после набухания, г; a и b – константы, характеризующие систему (a=0,56, b=0,44); z – массовая доля наполнителя в вулканизате.

Таким образом, используя данный подход можно количественно определить плотность пространственной сетки получаемого вулканизата. Однако при оценке пространственной структуры вулканизата после его деградации (например, после старения или направленной деструкции) следует учитывать, что часть разрушенной структуры полимера в ходе набухания будет вымываться. Поэтому для таких случаев нами предложено ввести формулу поправки:

$$V_r = \frac{P_0 F}{\rho_k} / \left(\frac{P_0 F}{\rho_k} + \frac{P_n - P_c}{\rho_p} \right) \cdot \frac{P_c}{P_0} \cdot (a \cdot e^{-z} + b), \quad (4)$$

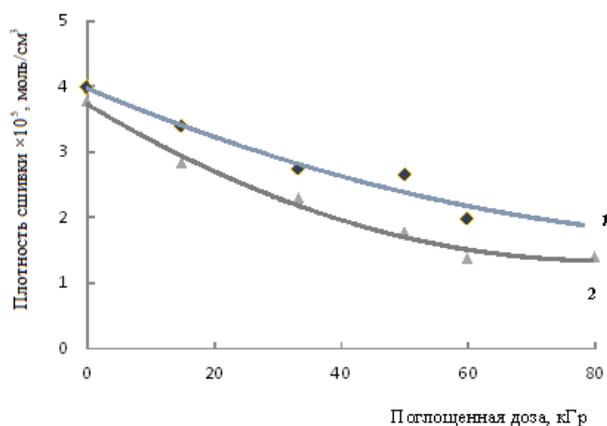
Резины на основе бутилкаучука могут быть регенерированы под влиянием излучений высоких энергий, источником которых являются, в частности ускорители электронов [3]. Проведены исследования по влиянию облучения на изменение структурных параметров резин на основе бутилкаучука смоляной вулканизации. В качестве объектов исследования использовали образцы диафрагменных резин: 1 – до эксплуатации; 2 – после эксплуатации при заданном ресурсе работы [4]. Обработку ионизирующим излучением осуществляли на ускорителе электронов «УЭЛВ-10-10-70-С-«Электроника» в диапазоне поглощенных доз от 15 до 80 кГр.

Плотность поперечного сшивания в образцах определяли в соответствии с формулой (3). В таблице приведены данные расчетов структурных параметров полученного радиационного бутилрегенерата. На рисунке представлены зависимости изменения плотности поперечного сшивания исследуемых образцов от поглощённой дозы.

Таблица – Плотность пространственной сетки (остаточной) образца 1 после облучения

Доза облучения, кГр	Плотность сшивки ×10 ⁵ , моль/см ³	
	формула (1)	формула (2)
0	4,12	3,76
15	3,09	2,82
30	2,51	2,29
50	1,94	1,77
60	1,49	1,36
80	1,51	1,38

Анализ зависимостей рисунка показал, что резина, бывшая в эксплуатации (образец 2) характеризуется меньшими значениями плотности поперечного сшивания и в ходе облучения более интенсивно происходит разрушение пространственной структуры.



**Рисунок – Зависимости изменения плотности сшивки от поглощенной дозы диафрагменных резин на основе бутилкаучука:
1 – до эксплуатации; 2 – после эксплуатации**

Значения плотности пространственной сетки, полученные по уточненной формуле (4) меньше ~ на 10 %, чем полученные по формуле (3). Если использовать формулу (3) при анализе изменения параметров пространственной структуры резин, подвергшихся направленной деструкции (например, получение радиационного регенерата при малых поглощённых дозах), в тех случаях, когда снижение плотности поперечного сшивания может быть незначительным, для интерпретации результатов потребуется проведение дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лежнев Н. Н., Курылев В. В, Цыганкова Э. И. Структурные характеристики и упруго-релаксационные свойства наполненных резин. Тематич. обзор. Сер «Производство шин». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 67 с.
2. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ. 2002. 604 с.
3. Пономарев А. В., Ершов Б. Г. Применение ускоренных электронов для модифицирования полимеров и получения композиционных материалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. Т. 54. № 6. С. 566–571.
4. Rresearch into kinetics of radiation destruction of elastomers Tikhomirov S. G., Karmanova O. V., Podvalny S. L., Khvostov A. A., Karmanov A. V. // Advanced Materials and Technologies. 2018. № 2. С. 9–17.