

УДК 678.7:536.63

Влияние серной вулканизации на теплофизические свойства каучуков

Шут Н. И., Заболотный В. Ф., Баглюк С. В., Лазоренко М. В.

Анализ работ по исследованию теплофизических свойств линейных и сшитых эластомеров [1—5] показывает, что данные, касающиеся влияния на них серной вулканизации, противоречивы. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая статья.

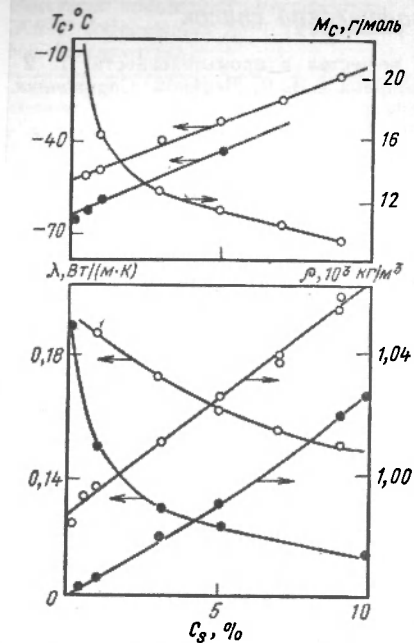
Объектами исследования были смеси на основе натурального каучука (НК), содержащие 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты, 0,7 мас. ч. каптакса, 5 мас. ч. оксида цинка, и смеси на основе бутадиен-метилстирольного каучука марки СКМС-30АРКМ-15, содержащие 1,5 мас. ч. каптакса, 0,3 мас. ч. дифенилгуанидина, 5 мас. ч. оксида цинка, 2 мас. ч. стеариновой кислоты. Вулканизацию проводили в присутствии 0,5—10 % (мас.) серы.

Для исследования удельной теплоемкости (C_p) была создана экспериментальная установка (динамический калориметр) [6] с использованием метода диатермической оболочки, теоретически разработанного Барским и Годовским [7]. Измерение C_p проводили с погрешностью $\pm 0,03$ кДж/(кг·К) через каждые 2—3 град при непрерывном повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Коэффициент теплопроводности (λ) измеряли на приборе ИТ-λ-400 (ГОСТ 236 30.1—79, стационарный метод) и приборе ИТ-3 (стационарный метод)* с погрешностью соответственно 7 и 3 % при доверительной вероятности 0,95. Для определения C_p и λ при низких температурах охлаждение проводили со скоростью 5—6 град/мин.

Температуру стеклования (T_g) оценивали по максимуму на кривой dC_p/dT , получаемой методом численного дифференцирования температурной зависимости теплоемкости [6, 8]. Значения физических характеристик вулканизатов при 20 °С представлены на рисунке.

Увеличение количества серы в смеси приводит к образованию более густой химической сетки, о чем свидетельствует уменьшение молекулярной массы (M_c) участков между узлами сетки (см. рисунок); M_c определяли по формуле $M_c = 3RT\rho/E_{\infty}$, в которой R и ρ — соответственно универсальная газовая постоянная и плотность, а E_{∞} — равновесный модуль, полученный

* Прибор разработан в Институте технической теплофизики АН УССР.



Зависимость температуры стеклования (T_g), молекулярной массы участков между узлами сетки (M_c), коэффициента теплопроводности (λ) и плотности (ρ) вулканизатов СКМС-30 (○) и НК (●) от содержания серы при вулканизации.

по данным релаксации напряжения. Одновременно существенно изменяются λ , ρ (метод гидростатического взвешивания), T_g и C_p . При этом λ уменьшается во всем исследованном диапазоне содержания серы, а ρ возрастает. Согласно фоновой теории, увеличение ρ обуславливает рост λ , поскольку

$$\lambda = \rho C_V v_{зв} \langle l \rangle / 3$$

где C_V — теплоемкость при постоянном объеме; $v_{зв}$ — скорость звука; $\langle l \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов.

В то же время дополнительное рассеяние фононов на различных неоднородностях (так называемое структурное рассеяние) может вызвать уменьшение λ . Поэтому уменьшение λ с ростом содержания серы, по видимому, связано с дополнительным рассеянием тепла на поперечных химических связях. По нашим данным, этот фактор является преобладающим в изменении λ .

Значения T_g вулканизатов (см. рисунок) по мере увеличения содержания серы возрастают, а абсолютное значение C_p уменьшается на 5—8 % по сравнению с C_p исходных эластомеров: для НК $C_p = 1,99$ кДж/(кг·К), для СКМС-30 $C_p = 1,81$ кДж/(кг·К). Эти данные свидетельствуют о том, что вулканизация приводит к уменьшению подвижности сегментов, а последнее влияет на теплопроводность эластомеров.

Уменьшение λ наблюдалось нами также при вулканизации смеси на основе СКД. Так, для каучука $\lambda = 0,35$ Вт/(м·К), а для вулканизата (при содержании серы 2 мас. ч.) $\lambda = 0,20$ Вт/(м·К). Следовательно, при серной вулканизации каучуков с увеличением степени сшивания коэффициент теплопроводности уменьшается.

Полученные данные о зависимости теплофизических характеристик резин от содержания серы необходимо учитывать как при конструировании РТИ, так и при их эксплуатации.

Библиографический список

1. *Беляева В. А.* Влияние состава резин на их тепловые свойства: Дис. ... канд. техн. наук, защищена 15.07.77. М.: НИИШП, 1977.
2. *Савичева З. М.* Исследование теплофизических свойств эластомеров: Дис. ... канд. техн. наук, защищена 5.01.73. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
3. *Напарьин Ю. А., Ефимов И. Н., Вдовин Н. А.* // Каучук и резина. 1981. № 12. С. 29—30.
4. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.— 280 с.
5. *Бухина М. Ф.* Техническая теплофизика эластомеров. М.: Химия, 1984.— 224 с.
6. *Лазоренко М. В.* Взаимосвязь процессов структурной и механической релаксации и молекулярная подвижность в эластомерах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук, защищена 16.12.86. Киев: КГУ им. Т. Г. Шевченко, 1986.
7. *Годовский Ю. К., Барский Ю. П.* // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 12—18.
8. *Лазоренко М. В., Баглюк С. В., Рокочий Н. В., Шут Н. И.* // Каучук и резина. 1988. № 11. С. 17—20.