

Коэффициент Шершнева – базовая характеристика структуры сетчатого кристаллизующегося полимера

Shershnev coefficient is a basic characteristic of the structure of a crystallizing network polymer

В.В. КОВРИГА, Т.Ф. ОРЕШЕНКОВА, И.Н. ПЯТИН

V.V. KOVRIGA, T.F. ORESHENKOVA, I.N. PYATIN

Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО
Polymerteplo Group
kovriga@polyplastic.ru

Рассмотрены значения молекулярного веса между узлами в сшитом полиэтилене, полученные методом набухания и методом определения равновесного модуля. Показано, что не удаётся добиться единых значений молекулярного веса между узлами сетки при использовании этих двух методов. Соотношение между молекулярными массами, находящимися между узлами сетки, предложено называть «Коэффициентом Шершнева».

Ключевые слова: молекулярная масса между узлами в сетчатом полимере, равновесная степень набухания, равновесный модуль высокоэластичности, коэффициент Шершнева

The values of molecular weight between nodes in cross-linked polyethylene obtained by the method of swelling and the method of determining the equilibrium modulus are considered. It has been shown that it is not possible to achieve uniform values of molecular weight between mesh points using these two methods. The ratio between the molecular weights located between the nodes of the network, it is proposed to call the "Shershnev coefficient".

Keywords: molecular weight between nodes in a cross-linked polymer, equilibrium degree of swelling, equilibrium modulus of high elasticity, Shershnev coefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-4-5

Ранее [1] было предложено проводить определение равновесного модуля при сдвиге по величине максимального момента, полученного при оценке свойств сшивающейся системы на вулканметрах.

Оценка сетчатой структуры сшитого полиэтилена может быть осуществлена как на основе данных, полученных при механических испытаниях, так и по данным, полученным на основе равновесной степени набухания [2].

Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные величины моментов, полученные на безроторном вулканметре при различных температурах.

Температура, °С	M_c , г·моль		Коэффициент S
	По набуханию, $M_c(Q)$	По равновесному модулю, $M_c(E)$	
165	310	574	1,85
175	242	494	2,04
185	260	533	2,05
195	165	516	3,13
205	151	557	3,69
215	160	639	3,99

Как видно из приведённых в таблице данных, определение M_c двумя методами не позволяет получить не только одинаковых, но даже и близких значений молекулярной массы полиэтилена между узлами сетки.

Обсуждение этой проблемы с профессором В.А. Шершневым – ведущим специалистом в области вулканизации полимеров – показало необходимость введения двух типов M_c . При определении условий оценки M_c особые опасения вызывало неполное достижение равновесного состояния при частотах колебания подвижной полуформы вулканметра частотой около 1 Гц и зависимость модуля от амплитуды колебаний. Удалось выполнить измерение при частоте 0,01 Гц.

На наличие равновесного состояния указывает стабильно низкое значение тангенса угла механических потерь во всём интервале времён испытания.

В связи с этим были выполнены дополнительные экспериментальные работы, связанные с получением кривой моментов при частотах, более чем на 2 порядка ниже стандартных. Полученные кривые изменения момента приведены в таблице 2.

Таблица 2. Данные по оценке кинетики сшивания, полученные на безроторном вулканметре при различных частотах.

Наименование показателя	Частота, Гц			
	0,2	1	2,5	5
Минимальный крутящий момент M_L , дН·м	0,57	1,25	1,64	1,84
Максимальный крутящий момент M_H , дН·м	5,57	8,33	8,70	5,14
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM , дН·м	5	7	7	3
Время начала вулканизации t_{s1} , мин	0,58	0,63	0,61	0,77
Время увеличения крутящего момента на 50% t_{c50} , мин	1,09	1,08	1,03	1,09
Время достижения оптимума вулканизации t_{c90} , мин	3,70	2,93	2,65	3,34
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	32,0	43,5	49,0	38,9

Анализ данных по изменению условно равновесного модуля показывает, что для величин модуля, определённых по данным виброметрии, отсутствует явно выраженная зависимость от частоты колебаний.

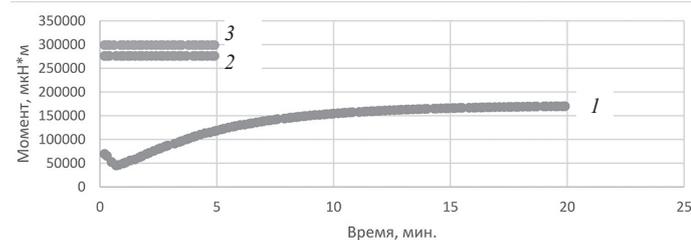
В таблице 3 показаны значения модуля при различных деформациях (амплитудах колебаний).

Отсутствие ярко выраженной частотной зависимости максимального крутящего момента, а также амплитудной зависимости модуля позволяет использовать значение крутящего момента для

расчёта равновесного модуля и густоты сетки. При этом не удаётся получить значения M_c , сопоставимые со значениями, получаемыми при набухании. Поэтому приходится говорить о двух типах связей, образующих узлы сетки, как это предложил В.А. Шершнева.

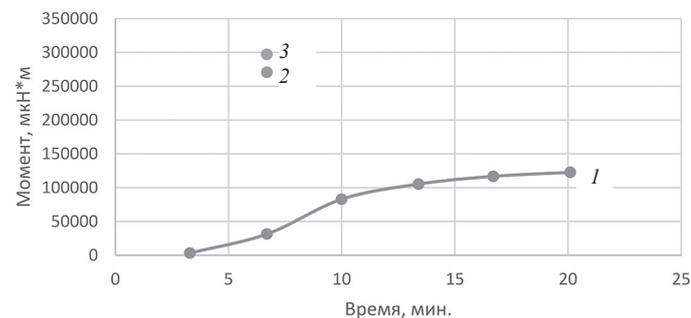
Таблица 3. Значения модуля при различных деформациях (амплитудах колебаний).

Время, мин	G' , Па	G^* , Па
Деформация 0,0175 рад		
3,3	1,12E + 05	1,20E + 05
6,7	3,80E + 05	3,85E + 05
10	5,07E + 05	5,11E + 05
13,4	5,73E + 05	5,76E + 05
16,7	6,07E + 05	6,10E + 05
20,1	6,27E + 05	6,29E + 05
Деформация 0,0873 рад		
6,7	6,46E + 05	6,49E + 05
Деформация 0,1750 рад		
6,7	6,53E + 05	6,56E + 05



1 — Деформация 0,0175 рад *2* — Деформация 0,0873 рад *3* — Деформация 0,1750 рад

Рис. 1. Изменение крутящего момента во времени при различных амплитудах деформации. Режим 1,7 Гц, 180°.



1 — Деформация 0,0175 рад *3* — Деформация 0,0873 рад
2 — Деформация 0,1750 рад

Рис. 2. Зависимость крутящего момента от времени при частоте 0,01 Гц, 180°.

Для характеристики структуры сетчатых кристаллизующихся полимеров необходимо проводить два расчёта значений M_c : по набуханию и по условно равновесному модулю. Отношение M_c по условно равновесному модулю к M_c по набуханию – коэффициент Шершнева – даёт полную характеристику структуры сетчатого кристаллизующегося полимера.

Литература

1. Коврига В.В., Орешенкова Т.Ф., Резниченко Д.С., Рахматулин Т.Т., Пятин И.Н., Евсеева К.А. Оценка равновесного модуля сшитого полиэтилена при испытаниях на вулканметрах. – Каучук и резина, 2020, с. 158–161.
2. Пятин И.Н., Арсеньева Л.В., Белкин Р.Ю., Курбатова Ю.В., Резниченко Д.С., Битт В.В., Наумова Ю.А., Орешенкова Т.Ф., Коврига В.В. Исследование кинетики сшивания полиэтилена на роторных и безроторных вулканметрах и ротационном вискозиметре системы плоскость–плоскость. – Полимерные материалы и технологии. Т.5 (2019), №1, с. 53–62.