ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 1

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СШИВАНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Петрова С. Б., Присс Л. С.

Исследованы особенности свойств вулканизатов (упругие константы C_1 и C_2 и модуль потерь E''), полученных при различных степенях растяжения λ_0. Показано, что C_1 возрастает, а C_2 уменьшается с увеличением λ_0, при этом модуль Юнга при малых деформациях остается постоянным. Значения E'' вулканизатов, полученных при $\lambda_0>1$, меньше, чем вулканизатов, полученных в недеформированном состоянии. Особенности свойств вулканизатов обсуждены на основе теории высокоэластичности, учитывающей стерические взаимодействия между цепями сетки.

Упругие свойства резин в существенной степени определяются их предысторией, т. е. совокупностью тепловых и механических воздействий, предшествующих испытанию. Наиболее известным примером влияния предыстории на свойства вулканизатов является так называемый «каландровый эффект» — возникновение анизотропии механических свойств вулканизата из каландрованной смеси.

В литературе описаны результаты ряда теоретических и экспериментальных исследований вулканизатов, полученных сшиванием в растянутом состоянии [1—5]. В этих работах на основе классической теории высокоэластичности развита теория упругих свойств таких вулканизатов, исследована анизотропия их свойств, а также оценен вклад в их равновесные свойства химических поперечных связей и «пойманных» зацеплений.

Отмечая различия в структуре вулканизационных сеток, полученных в недеформированном и растянутом состояниях, большинство авторов [3—5] связывают их с вкладом в равновесные свойства сетки «пойманных» зацеплений, полагая, что их меньше в образцах, сшитых в растянутом состоянии.

К сожалению, исследованные в этих работах системы охарактеризованы неполно — отсутствуют данные по золь-гель анализу, упругим константам вулканизатов и их динамическим свойствам.

В настоящей работе, поставленной с целью устранения указанных недостатков, исследовались равновесные упругие и некоторые другие механические свойства вулканизатов каучука СКМС-30 АРК, сшитого при различных степенях растяжения λ_0.

Слабоструктурированный в недеформированном состоянии вулканизат (C_1=0,022 и C_2=0,056 МПа; γ=1,12) растягивали при комнатной температуре до различных λ_0 (от 1 до ~2,8), после чего образцам давали возможность релаксировать в течение нескольких часов, а затем их вулканизовали облучением в вакууме различными дозами. По окончании облучения и снятия деформации образцы «отдыхали» в течение нескольких дней, после чего для них определяли упругие константы C_1 и C_2 в уравнении Муни — Ривлина, остаточную кратность растяжения λ_s, объемную долю каучука в набухшем в бензоле вулканизате V_r и содержание золь-фракции s, на основании которого рассчитывали степень сшивания γ.

Как и следовало ожидать, число поперечных связей, приходящихся на одну молекулу исходного каучука, не зависит от степени растяжения при сшивании и определяется только дозой облучения (рис. 1, *а*). Эти данные указывают также на то, что в выбранных условиях эксперимента не наблюдается деструкция молекулярных цепей полимера под действием деформации. Столь же естественно, что величина λ_s, характеризующая отношение длины образца после снятия деформации и отдыха к исходной

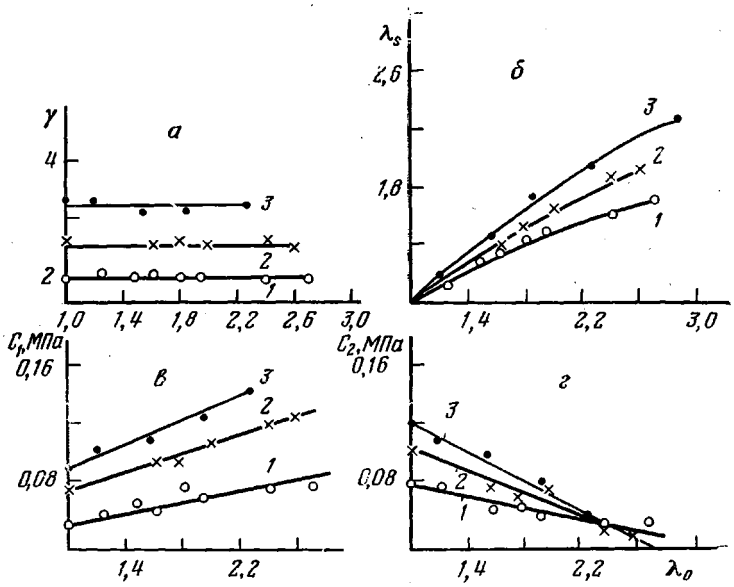

Рис. 1. Зависимости степени сшивания γ (*а*), остаточной кратности деформации λ_s (*б*) и упругих констант C_1 (*в*) и C_2 (*г*) от степени растяжения при сшивании λ_0. V_r=0,1 (*1*), 0,13 (*2*) и 0,15 (*3*)

длине, возрастает с увеличением как λ_0, так и дозы облучения (рис. 1, *б*).

Значительно сложнее поведение упругих констант C_1 и C_2 [1]. При данной дозе облучения первая из них возрастает с увеличением λ_0 (рис. 1, *в*), а вторая уменьшается (рис. 2, *г*).

Зависимость C_1 от λ_0 можно попытаться объяснить следующим образом. Константу C_1 обычно отождествляют с выражением для упругой постоянной в классической теории высокоэластичности, т. е.

$$C_1=\frac{\nu kT}{2}\cdot\frac{\langle h^2\rangle}{\langle r_0^2\rangle},$$

где ν — число цепей в единице объема, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, $\langle h^2\rangle$ и $\langle r_0^2\rangle$ — среднеквадратичные расстояния между концами цепей в сетке и в свободном состоянии соответственно.

После сшивания в растянутом состоянии и последующего сокращения цепи, образовавшиеся при предварительном сшивании, оказываются дополнительно растянутыми в λ_s раз, а цепи, образовавшиеся при дополнительном сшивании, сжаты в λ_s/λ_0 раз. Вследствие этого $\langle h^2\rangle$ для вулканизатов, полученных в растянутом состоянии, должны возрасти в $(\lambda_s/\lambda_0)^2\cdot\left(\frac{\lambda_0^2R_0+R_1}{R_0+R_1}\right)$ раз по сравнению с вулканизатом, полученным в недеформированном состоянии (R_0 — предварительная доза облучения при $\lambda_0=1$, R_1 — доза облучения при $\lambda_0>1$). Здесь было использовано следующее предположение: число образовавшихся цепей пропорционально дозе облучения. Вычисленные таким образом значения C_1 (таблица) достаточно хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми величинами.

Однако этот расчет нужно рассматривать как сугубо ориентировочный, поскольку нельзя рассчитать фронт-фактор для какого-то одного направления, а следовало бы рассматривать общую задачу для анизотропной сетки. Такая задача является достаточно сложной. Здесь мы ограничимся лишь рассуждениями общего характера.

Заметим, что в рамках классической теории высокоэластичности нельзя объяснить анизотропию упругих свойств сетки, полученной в растянутом

[1] C_1 и C_2 определены для образцов, вырубленных в направлении, параллельном направлению растяжения при сшивании.

Структурные параметры вулканизатов СКМС-30АРК, полученных сшиванием в растянутом состоянии

λ_0	ν	C_1, МПа		(C_1+C_2), МПа
		эксперимент	расчет	
1,00	1,95	0,048	–	0,126
1,95	1,95	0,066	0,065	0,126
2,71	1,89	0,073	0,080	0,128
1,00	2,87	0,074	–	0,177
1,98	2,57	0,105	0,101	0,181
2,60	2,50	0,124	0,123	0,171
1,00	3,33	0,088	–	0,193
1,95	3,14	0,122	0,121	0,203
2,27	3,14	0,142	0,136	0,200

состоянии. В самом деле, цепи, образовавшиеся при первичном сшивании и хаотически ориентированные в исходном состоянии, ориентируются при растяжении. Дополнительная вулканизация приводит к уменьшению длин цепей и к их частичной дезориентации, поскольку новые узлы в общем случае не образуются на прямых, соединяющих первичные узлы. Поэтому при сокращении образца полная дезориентация цепей наступает при уменьшении его в меньшее число раз, чем он был растянут перед повторным сшиванием, т. е. в образце возникает остаточная кратность растяжения λ_s. Очевидно, что λ_s тем больше, чем больше отношение вторичной степени сшивания к первичной. Но поскольку при λ_s все цепи ориентированы хаотически, образец должен быть изотропен.

Эффект возникновения анизотропии упругих свойств при вулканизации в растянутом состоянии может быть объяснен лишь на основе теории высокоэластичности, учитывающей стерическое взаимодействие между цепями сетки, основывающейся на так называемой модели «канала» [6]. Согласно этой теории, при сокращении образца происходит не только сокращение цепей и их дезориентация, сопровождающиеся увеличением анизотропии сетки, но и изменение «поперечных» размеров цепей, уменьшающее их энтропию. Поэтому минимум свободной энергии не должен соответствовать полной дезориентации цепей, и при λ_s сохраняется некоторая преимущественная ориентация их в направлении растяжения при повторном сшивании. Именно это обстоятельство и обусловливает анизотропию упругих свойств. Однако такой эффект не должен проявляться при малых деформациях, так как в этом случае изменение жесткости образца за счет ориентации цепей полностью компенсируется уменьшением составляющей модуля, связанной с изменением поперечных размеров цепей. По мере увеличения деформации (вследствие различия формы деформационных зависимостей указанных составляющих напряжения) эта компенсация нарушается и образец начинает проявлять анизотропию свойств.

Сказанное относится не только к различию упругих свойств в разных направлениях, но и к зависимости их от λ_0. При равных степенях первичного и повторного сшивания анизотропия упругих свойств должна возрастать с увеличением λ_0, но при малых деформациях упругие свойства таких образцов должны быть одинаковы. Поскольку модуль Юнга при малых деформациях $E=6(C_1+C_2)$, сумма C_1+C_2 не должна зависеть от λ_0, что и подтверждается данными, приведенными в таблице.

В работах [7, 8] еще в 50-х годах было обращено внимание на корреляцию между константой C_2 и модулем потерь E''. Позднее экспериментально было показано [9], что вулканизация полимера в набухшем состоянии с последующей экстракцией растворителя, приводящая к снижению константы C_2, позволяет снизить механические потери в вулканизате в 2–3 раза.

В связи с этим представляло интерес оценить величину модуля потерь в вулканизатах, полученных сшиванием в растянутом состоянии, для которых величина C_2 меньше, чем для вулканизатов, полученных в недеформированном состоянии.

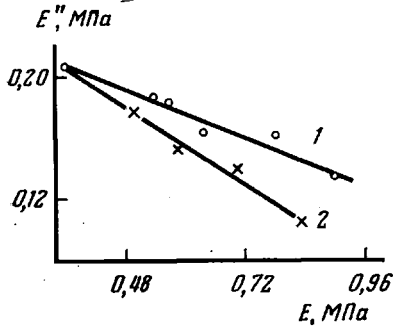

Рис. 2. Зависимость модуля потерь E'' от модуля Юнга при $\lambda_0=1$ (*1*) и 2 (*2*)

На рис. 2 представлены данные по изменению E'' для исследуемого вулканизата, слегка структурированного ($C_1=0{,}011$; $C_2=0{,}050$ МПа; $\gamma=1{,}22$) серной вулканизующей системой, затем растянутого до $\lambda_0=2$ и дополнительно сшитого облучением различными дозами. Как следует из приведенных данных, величина E'' для вулканизатов, полученных при $\lambda_0=2$, меньше, чем для вулканизатов, структурированных в недеформированном состоянии. Различие в величинах E'' возрастает по мере увеличения густоты сетки.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что изменение условий образования сетки может существенным образом влиять на механические свойства вулканизатов, в частности на их равновесные упругие свойства и модуль потерь.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Flory P. J.* Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 5, p. 722.
2. *Green A., Smith Gr., Cifferri A.* Trans. Faraday Soc., 1965, v. 51, № 516, p. 2772.
3. *Kramer O., Carpenter R. L., Ty V., Ferry J.* Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 79.
4. *Ferry J.* Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1343.
5. *Kramer O.* Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1336.
6. *Priss L. S.* Internat. J. Polymer Mater., 1980, v. 8, № 2–3, p. 99.
7. *Cifferri A., Flory P. J.* J. Appl. Phys., 1950, v. 30, № 8, p. 1498.
8. *Присс Л. С.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1959. 272 с.
9. *Петрова С. Б.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1535.

Научно-исследовательский институт шинной промышленности

Поступила в редакцию 21.VIII.1981

EFFECT OF DEFORMATION DURING CROSSLINKING ON ELASTIC PROPERTIES OF RUBBERS

Petrova S. B., Priss L. S.

Summary

The features of structurization of rubber at various degrees of stretching λ_0 as well as the structure of formed vulcanizate network and its influence on elastic constants C_1 and C_2 and loss modulus E'' have been studied. The C_1 constant is shown to increase and C_2 to decrease with increasing of λ_0. At small deformations Young modulus $E=6$ (C_1+C_2) retains constant. The vulcanizates obtained by the structurization at $\lambda_0>1$ the characterized by the lesser loss modulus than vulcanizates obtained in the non-deformated state. The features of properties of these vulcanizates are discussed in terms of the theory of elasticity taking into account the steric interaction between chains of the network.