

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 8

УДК 541(127+64) : 539.3

И. М. Ковалев, В. И. Веттегренъ, С. О. Лазарев

О КИНЕТИКЕ ДЕФОРМАЦИИ РЕЗИН В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

При помощи метода Дорна определены энергия активации и активационный объем α деформации технических резин в высокоэластичном состоянии. Величина энергии активации не зависит от температуры, уровня и знака деформации и близка к энергии активации разрушения. Активационный объем с ростом деформации уменьшается и при $\alpha \approx \gamma$, где γ — активационный объем разрушения, образец разрушается.

Кривую ползучести твердых тел принято делить на три стадии [1]: I — неустановившаяся, на которой скорость ползучести $\dot{\varepsilon}$ непрерывно снижается; II — установившаяся, на которой $\dot{\varepsilon}$ приблизительно постоянна и III — ускоренная ползучесть, заканчивающаяся разрушением. Наиболее полно изучена стадия II, на которой скорость ползучести $\dot{\varepsilon}$, как показали систематические исследования, выполненные на широком круге твердых тел [1, 2], связана с температурой T и нагрузкой σ эмпирическим уравнением

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp - \frac{Q_0 - \alpha\sigma}{kT}, \quad (1)$$

где Q_0 , α — энергия активации и активационный объем ползучести, k — постоянная Больцмана, $\dot{\varepsilon}_0 = 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Численное значение параметра $\dot{\varepsilon}_0$, близкое к средней частоте атомных колебаний и экспоненциальная зависимость $\dot{\varepsilon}$ от величины $\frac{Q_0 - \alpha\sigma}{kT}$, позволили заключить, что в основе явления ползучести лежит процесс изменения размеров тела, протекающий под действием термических флуктуаций, энергия активации возбуждения которых $Q = Q_0 - \alpha\sigma$ [2].

Зависимость (1) наблюдалась для металлов, неорганических кристаллов, а также для ориентированных и изотропных полимеров в температурном диапазоне между «главными» релаксационными α и β -переходами [2—4]. Было показано, что произведение установившейся ползучести $\dot{\varepsilon}$ на долговечность τ постоянно: $\tau\dot{\varepsilon} = \text{const}$, причем, активационные характеристики ползучести и разрушения оказались близки $Q_0 \approx U_0$ и $\alpha \approx \gamma$ (где U_0 , γ — энергия активации и активационный объем разрушения). На этом основании в ряде работ [2, 3] был сделан вывод о единой природе термофлуктуационных процессов ползучести и разрушения.

Однако хорошо известно [3], что для резин в высокоэластическом состоянии, т. е. при температурах $T > T_c$ (T_c — температура стеклования) между $\dot{\varepsilon}$ и τ существует зависимость вида $\tau\dot{\varepsilon}^m = C$ (m и C — постоянные), а скорость ползучести описывается эмпирическим уравнением

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp - \frac{Q}{kT}, \quad (2)$$

где A , n – постоянные. Принято считать, что смена функционального вида зависимости $\dot{\varepsilon}$ и σ для резин может быть вызвана двумя причинами: либо изменением механизма ползучести, либо тем, что при $T > T_c$ из-за развития больших высокоэластических удлинений параметры уравнения (1) $\dot{\varepsilon}_0$, Q_0 , α не могут считаться постоянными и зависят от деформации и температуры.

В основу настоящей работы было положено второе предположение и сделана попытка найти зависимость активационных параметров Q_0 и α от деформации и температуры в области высокоэластичности. С этой целью был использован метод Дорна [1, 4], который (в предположении, что $\dot{\varepsilon}_0$ константа, не зависящая от температуры и нагрузки) позволяет определить Q_0 и α при любом значении деформации. Кинетические параметры определяли по отношению скоростей ползучести $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ до и после скачка температуры ΔT и напряжения $\Delta\sigma$ по формулам

$$\alpha = kT \left(\frac{\ln \dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_1}{\Delta\sigma} \right)_\tau, \quad Q(\sigma) = k \left(\frac{\ln \dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_1}{1/T_1 - 1/T_2} \right)_\sigma$$

$$Q_0 = Q(\sigma) + \alpha\sigma$$

Исследования проводили на саженаполненных технических резинах с различной основой: БК-400 (СКМС-30 АРКМ-15), ИРП-3012 (СКН-18 и СКН-26). Изучали кинетику деформации в двух видах напряженного состояния – при одноосном растяжении и сжатии. Величину $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ находили по кривым ползучести, которые получали для растяжения или сжатия при действии постоянной нагрузки. Опыты при растяжении делали на модернизированной установке ИД-15 (описанной в работе [5]), при сжатии использовали оптимизированный ИЗВ-1. Испытание на растяжение проводили на плоских образцах в форме двойной лопатки в диапазоне температур $T \approx 283$ – 373 К и деформаций ε от 10% до разрывных ε_p (для ИРП-3012 $\varepsilon_p \approx 125\%$, БК-400 $\varepsilon_p \approx 220\%$). В качестве образцов при сжатии использовали цилиндры, высота и диаметр которых равны 10 мм. Чтобы обеспечить условие равномерной деформации цилиндра, стремились минимизировать трение между торцевыми поверхностями образца и сжимающими плоскостями. С этой целью сжимающие плоскости полировали, а торцевые поверхности образца смазывали силоксановой смазкой. Однако при $\varepsilon > 40$ –50% не удалось получить равномерного сжатия образца (образуется «бочка», деформация идет путем подгибания боковых поверхностей). Поэтому метод скачка для определения Q_0 и α использовали при сжатии до $\varepsilon = 50\%$.

Чтобы найти параметры Q_0 и α величину напряжения изменяли на $\Delta\sigma \approx (0,1$ – $-0,005)$ σ_0 (где σ_0 – напряжение до скачка), а температуру на $\Delta T \approx 5$ К. Во время «скака» структуру и кинетические параметры ползучести Q_0 и α считали постоянными, гарантией этому служило восстановление первоначальной скорости после обратного скачка $\Delta\sigma$ или ΔT . Отметим, что скорость ползучести при деформировании после скачка $\Delta\sigma$ или ΔT развивается неравномерно, поэтому $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ усредняли по участку кривой ползучести, соответствующему интервалу времени $\tau \approx 2$ –3 мин.

Обработка опытных данных показала, что величина энергии активации Q_0 в высокоэластической области постоянна и не зависит от температуры и деформации (рис. 1). Значения Q_0 при сжатии и растяжении в пределах точности измерений совпадли (таблица). При этом, полученные значения Q_0 оказались близки к величинам энергии активации разрушения U_0 для исследуемых резин, которые определены в предыдущей работе [6] в диапазоне температур между α - и β -переходами $T_\beta \leq T \leq T_c$ (таблица).

Активационные параметры деформации и разрушения

Резина	$Q_0 \pm 15$, кДж/моль	$(\alpha_1 \pm 10) \cdot 10^{-18}$, мм ³	$(\alpha_f \pm 0,5) \cdot 10^{-18}$, мм ³	$U_0 \pm 15$, кДж/моль	$(V \pm 0,1) \cdot 10^{-18}$, мм ³
	деформация			разрушение	
ИРП-3012	87/84	49/51	1,1/–	100	1,08
БК-400	87/85	40/42	1,4/–	100	1,37

Примечание. В числителе указаны значения деформации при растяжении, в знаменателе – при сжатии.

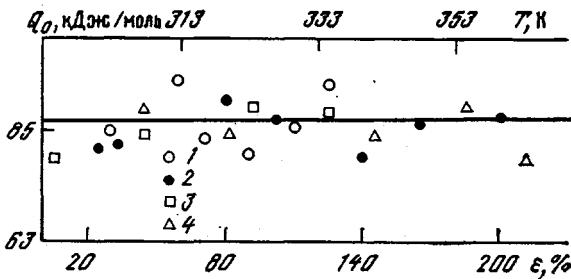


Рис. 1. Зависимости энергии активации ползучести при растяжении от деформации для ИРП-3012 (1) и БК-100 (2) при $T=\text{const}$, а также от температуры для ИРП-3012 (3) и БК-100 (4) при $\epsilon=\text{const}$

ца). Как известно [3, 7], в этой области температур выполняется формула Журкова, связывающая время до разрушения τ , температуру T и величину разрывной нагрузки σ

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}$$

где $\tau_0 \approx 1/\dot{\epsilon}_0$. Из таблицы видно, что $U_0 \approx Q_0$, следовательно можно полагать, что процессы разрушения (при $T_b \leq T \leq T_c$) и ползучести (при $T > T_c$) управляются одной и той же или неразличными в пределах погрешности энергиями активации. По нашему мнению, из равенства Q_0 и U_0 следует, что скоростью ползучести и разрушения управляет один и тот же процесс флюктуационного возбуждения межатомных связей, который приводит с одной стороны к зарождению и накоплению очагов разрушения, а с другой — к перегруппировке атомов, обусловливающим изменение размеров нагруженного тела [2, 3]. По-видимому, величина энергии активации $Q_0 \approx U_0$ является константой материала и может быть определена в любом температурном диапазоне как активационная характеристика ползучести или разрушения.

Величина активационного объема ползучести α при $T > T_c$, как и энергия активации Q_0 оказалась независящей от температуры. В то же время в отличие от Q_0 активационный объем α весьма чувствителен к величине деформации: последняя, независимо от ее знака (растяжение или сжатие) всегда вызывала значительное уменьшение величины α . Для примера на рис. 2 приведены зависимости параметра α от $\epsilon = (\lambda - 1)$, где λ степень деформации.

Наличие сильной функциональной зависимости $\alpha = f(\lambda)$ в соответствии с формулой (1), показывает, что скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ непрерывно изменяется по мере деформации $\epsilon = (\lambda - 1)$ образца под нагрузкой. Вероятно, что по этой причине для резин при $T > T_c$ вообще не существует установившегося участка ползучести, характеризующегося стационарным значением скорости $\dot{\epsilon}$. В этом аспекте недостаточная точность опытных данных создает иллюзию наличия таких участков и, по всей видимости, приводит к трансформации опытной зависимости (1) в зависимость (2).

Интересно сравнить опытные значения активационного объема ползучести α_s , определяемого в высокоэластической области при удлинениях, близких к разрывным, с активационным объемом разрушения γ , найденным при испытании на прочность при $T_b \leq T \leq T_c$ [6]. Оказалось (таблица), что $\alpha_s \approx \gamma$. Существование приближенных равенств $U_0 \approx Q_0$ и $\alpha_s \approx \gamma$ показывает, что при удлинениях, близких к разрывным, относительные скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ и разрушения $\dot{\epsilon} = 1/\tau$ становятся весьма близки. Вероятно, при удлинениях, близких к разрывным, деформационные свойства резин в высокоэластической области приближаются к свойствам в застеклованном состоянии. Для удлинений, далеких от разрывных, значе-

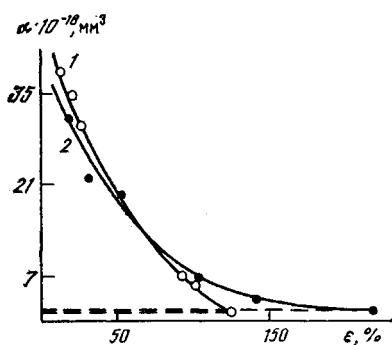


Рис. 2

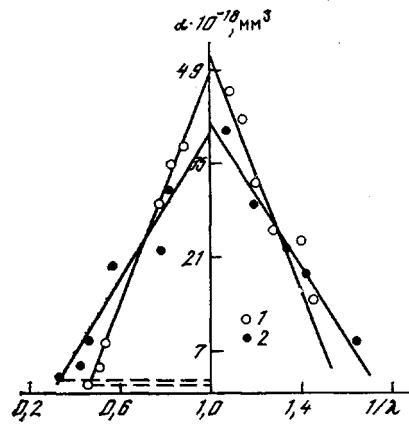


Рис. 3

Рис. 2. Активационный объем ползучести при разных высокоэластических деформациях растяжения ИРП-3012 (1) и БК-100 (2)

Рис. 3. Зависимость активационного объема ползучести от степени деформации растяжения и сжатия для ИРП-3012 (1) и БК-100 (2)

ния активационного объема ползучести α , как видно из рис. 2, значительно, по крайней мере на порядок, больше активационного объема разрушения γ . По этой причине скорость развития деформации изотропных или слабоориентированных резин на много порядков ($e^{10} - e^{100}$ раз) больше скорости их разрушения при одной и той же нагрузке. В этом аспекте скорость развития больших высокоэластических деформаций полимерных материалов определяется величиной прироста активационного объема ползучести при $T > T_c$: чем больше величина $\Delta\alpha = \alpha(T > T_c) - \alpha(T < T_c)$, тем больше скорость изменения размеров образца под нагрузкой.

Оказалось, что в координатах $\alpha = f(1/\lambda)$ как для растяжения, так и для сжатия экспериментальные точки уложились на прямые (рис. 3). Интересно, что угол наклона этих прямых не зависит от знака деформации: эмпирическая связь между активационным объемом ползучести α и степенью деформации для сжатия¹ и растяжения описывается одним и тем же уравнением

$$\alpha - \alpha_i = \frac{\alpha_1 - \alpha_i}{1 - 1/\lambda_f} (1/\lambda - 1/\lambda_f), \quad (3)$$

где α_1 — активационный объем изотропного образца ($\lambda = 1$). Уравнение (3) и рис. 3 показывают, что величина разрывной деформации образца λ_f , задана приростом активационного объема ползучести $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_f$, т. е. образец деформируется до тех пор, пока величина α не уменьшится до α_f . Таким образом, открывается возможность, основываясь на знании изменения величины α , оценивать предельное значение деформации. Подобный способ оценки λ_f представляет значительный интерес во многих случаях. Например, при исследовании ориентационного вытягивания полимеров часто важно знать, до какого удлинения может быть растянут образец при вариации температуры и нагрузки. Очевидно, что для оценки λ_f нужно знать активационный объем α_f , величина которого может быть определена из механических испытаний при $T < T_c$, α_1 и $d\alpha/d\lambda$. Последние два параметра легко определяются методом Дорна при малых удлинениях $\lambda \ll \lambda_f$.

¹ Как уже отмечалось, при сжатии более чем на 50% форма образца изменяется, и по этой причине значения λ_f определить не удается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чадек И. Ползучесть металлических материалов/Пер. с чешск. М., 1987. 304 с.
2. Регель В. Р., Служер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
3. Бартенев Г. М. Прочность и механизм нарушения полимеров. М., 1984. 327 с.
4. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейzman В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.
5. Модернизация устройства измерения деформации образца в релаксометрах. Информационный листок. Л., 1985. 4 с.
6. Веттегрень В. И., Ковалев И. М., Лазарев С. О. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 574.
7. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., 1984. 224 с.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
16.06.88

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

УДК 541(183+64) : 539.2

И. А. Мамаева, Е. В. Давыдова, Н. М. Кабанов

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРНО-МЕЛАМИНОВЫХ ПЛЕНОК

Изучена структура и свойства полиэфирно-меламиновых пленок на основе пропиленгликольадипината, наполненных двуокисью титана с различной природой поверхности: гидроксилированной (исходная TiO_2), химически модифицированной триметилхлорсиланом и γ -аминопропилтриэтоксисиланом. Введение наполнителя существенно повышает плотность спшивания и прочностные свойства пленок. Эффективность воздействия поверхности раздела на структуру полимерной матрицы определяется типом межмолекулярных взаимодействий олигомера с наполнителем. Наиболее высокая адсорбция олигомера, густая сетка полимерной матрицы и высокая прочность пленок наблюдается при гидрофобизации поверхности TiO_2 .

Известна важная роль поверхностных взаимодействий в формировании композиционных материалов [1, 2]. В связи с этим химическое модификация поверхности пигментов и наполнителей открывает возможность целенаправленного регулирования свойств наполненных полимеров.

Цель настоящей работы — изучение параметров сетчатой структуры полиэфирно-меламиновых пленок, сформированных в присутствии двуокиси титана с различной природой поверхности.

Исходным олигомером для получения пленок был пропиленгликольадипинат (ПГА) с $M_n=400$ и содержанием гидроксильных функциональных групп 6,45% и карбоксильных — 1,04%. Отвердителем служил гексаметоксиметилмеламин (ГМ-3), который вводили в стехиометрическом количестве по отношению к реакционноспособным группам ПГА. Пленки получали при 150° в течение 30 мин в присутствии катализатора *n*-толуолсульфокислоты. Толщина пленок составляла 40 мкм.

Наполнитель (TiO_2 рутильной модификации марки Р-1 с удельной поверхностью $S_{уд}=6,2 \text{ м}^2/\text{г}$) вводили в композицию в количестве 13 об.% диспергированием в 30%-ном растворе олигомеров в течение 20 мин. Растворителем служил этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля), диспергирующим телом — стеклянные шарики. Кроме исходной двуокиси титана с гидроксилированной поверхностью (образец 1) использовали тот же образец TiO_2 , но модифицированный триметилхлорсиланом (ТМХС) (образец 2) и γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) (образец 3).