

5. Ефремкин А. Ф., Левин П. П., Иванов В. Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 3. С. 645.
 6. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л., 1983. 176 с.
 7. Левин П. П., Кузьмин В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1003.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
07.03.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев

О ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НАБУХШИХ СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ОТ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ПОЛИМЕРА В НАБУХШЕМ ГЕЛЕ

Изучено изменение эффективной концентрации эластически активных цепей, обусловленных межцепными физическими связями, при набухании вулканизата СКН-40М и спицового полибутадиенуретана в шести жидкостях. На всех исследуемых системах показано, что относительное изменение концентрации эластически активных цепей в набухшей сетке может быть описано степенной функцией объемной доли полимера. Предложено выражение, описывающее изменение модуля растяжения при малых деформациях спицового эластомера от концентрации полимера в набухшем геле.

Упругие свойства спицовых эластомеров (СЭ), набухших в растворителях или пластификаторах, описываются статистической теорией эластичности, если межмолекулярное взаимодействие между звеньями полимерных цепей мало и им можно пренебречь.

Выражение для равновесного модуля растяжения E таких СЭ может быть представлено в виде [1]

$$E = 3RT(v_e/V_0)\varphi_2^n \quad (1)$$

или

$$E = E_0\varphi_2^n, \quad (2)$$

где (v_e/V_0) — эффективная концентрация эластически активных цепей в ненабухшем образце; φ_2 — объемная доля полимера в набухшем геле; T — абсолютная температура; E_0 — модуль ненабухшего образца.

Из статистической теории следует, что $n=1/3$. В ряде работ выражение (2) использовано для аппроксимации экспериментальных результатов, полученных на реальных сетках. В работе [2] показано, что экспериментальные данные по модулю набухших силиконовых СЭ при малых деформациях приближенно описываются выражением (2) при $n=2/3$.

В общем случае при набухании реальных сеток в жидкостях различного химического строения имеет место не только «разбавление» сетки, но и разрушение физических узлов в результате взаимодействия фрагментов полимерных цепей с молекулами жидкости. Обычно эффективную концентрацию эластически активных цепей представляют в виде суммы концентраций цепей, образованных поперечными химическими и межцепными физическими связями [3]. Из этих представлений вытекает следующее выражение для модуля набухшего эластомера:

$$E = E_0 [(v_e/V_0)_x \varphi_2 + (v_e/V)_\phi] \varphi_2^{-2/3} / (v_e/V_0), \quad (3)$$

где индекс x — относится к поперечным химическим связям (и захлестам цепей), ϕ — к межцепным физическим связям, множитель $\varphi_2^{-2/3}$ отражает изменение площади сечения образца при набухании, V — объем набухшего образца, $(v_e/V_0)_x \varphi_2 = (v_e/V)_x$.

Используя уравнение (3) и экспериментальные значения модуля набухших и ненабухших образцов, можно проследить характер изменения эффективной концентрации $(v_e/V)_\phi$ в полимерной сетке при ее набухании в различных жидкостях. Представляет также интерес аппроксимация экспериментальных зависимостей $(v_e/V)_\phi$ от φ_2 для расчета зависимости модуля набухших СЭ от объемной доли жидкости или полимера.

Исследовали полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием: вулканизат СКН-40М и сшитый полибутиддиенуретан (ПБУ). Наличие уретановых групп в последнем обуславливает пространственную сетку водородных связей. Для получения ПБУ использовали промышленный олигобутадиендиол ($M \approx 2000$, концентрация ОН-групп 1,71%, плотность 920 кг/м³), 2,4-толуилидендиизоцианат и триметилолпропан (сшивающий агент). Образцы эластомера получали одностадийным способом при мольном соотношении диола, триола и диизоцианата 0,89 : 0,07 : 1,05 (NCO : OH = 1,05). Реакционную смесь отверждали 3 сут при 80°. Эластомер с концентрацией полярных групп —CH(CN) 29 вес.% получали на основе промышленного каучука СКН-40М со статистическим распределением звеньев в полимерной цепи ($M \sim 200\,000$, плотность каучука 980 кг/м³). При этом использовали вулканизующую смесь следующего состава: дитиоморфолина 3, окиси цинка 5, стеариновой кислоты 2, тиурама Д-1 и альтакса 1 вес. ч. на 100 вес. ч. СКН-40М. Вулканизацию осуществляли в течение 1 ч при 160° и давлении 0,5 МПа.

Образцы СЭ в виде пластин толщиной $(2 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ м выдерживали при комнатной температуре в следующих жидкостях: диоктилсебацинате (ДОС), дигидрокарбонатом (ДБКФ), пентадекане (ПД), трибутилфосфате (ТБФ) и трансформаторном масле (ТМ). Периодически пластины извлекали из жидкостей, удаляли свободную жидкость с поверхности пластин фильтровальной бумагой и взвешивали. Часть пластин выдерживали до равновесного набухания. Другую часть пластин с промежуточным содержанием жидкостей φ_1 дополнительно термостатировали в течение 7 сут при $60 \pm 2^\circ$ (для равномерного распределения жидкостей по объему пластин). За необходимое время термостатирования было принято наибольшее время достижения равновесного набухания пластин в перечисленных жидкостях при $60 \pm 2^\circ$ (7 сут в ДОС и ДБКФ).

Изотропность набухания дополнительно контролировали оптическим методом путем замера расстояний между линиями решетки, предварительно нанесенной на пластины. Различие в расстояниях между линиями после термостатирования пластин не превышало 4%.

Из подготовленных таким образом пластин вырубали лопатки для механических испытаний. Образцы испытывали при скорости растяжения $v = 1,7 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ и температуре $23 \pm 1^\circ$ в соответствии с ГОСТ 270-75. Модуль образцов определяли при малых деформациях (до 20%), на линейном участке зависимости напряжения от относительной деформации. Полученные значения модуля в зависимости от объемной доли $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ полимера в набухшем СЭ приведены в табл. 1. Эффективную концентрацию $(v_e/V_0)_x$ в эластомерах определяли при $23 \pm 1^\circ$ методом Клаффа — Глэдинга [4] на образцах ПБУ, набухших в толуоле, и вулканизата СКН-40М, набухших в ДМФА. Исходя из данных по зависимости равновесного модуля сжатия образцов от доли φ_1 растворителя (включая предельное значение $\varphi_1 = \varphi_1^\infty$), рассчитывали значения эффективной концентрации (v_e'/V_0) для разных φ_1 . За величину $(v_e/V_0)_x$ принимали значение (v_e'/V_0) на конечном участке кривой $(v_e'/V_0) = f(\varphi_1)$, на котором концентрация (v_e'/V_0) постоянна (v_e' — общее количество эластически активных цепей в набухшем образце). Эффективные концентрации таких цепей в ненабухших СЭ рассчитывали по формулам

$$(v_e/V_0) = E_0/3RT, \quad (v_e/V_0)_\phi = (v_e/V_0) - (v_e/V_0)_x$$

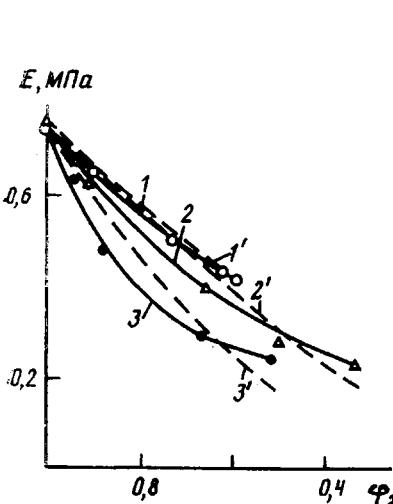


Рис. 1

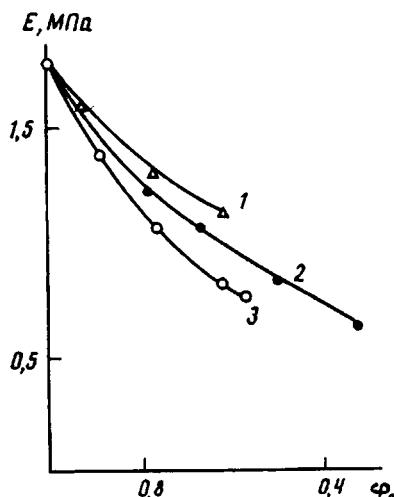


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости модуля ПБУ от объемной доли φ_2 при его набухании в ПД (1, 1'), ТМ (2, 2') и ДОС (3, 3'), рассчитанные по уравнению (5) (1–3) и (2) (1'–3'). Здесь и на рис. 2 точки – эксперимент, кривые – расчет

Рис. 2. Зависимости модуля СН-40М от объемной доли φ_2 при его набухании в ТКФ (1), ДЭФ (2), ДБКФ (3), рассчитанные по уравнению (5)

нию (5), соответствуют экспериментальным данным во всем исследованном диапазоне концентраций жидкостей в СЭ (рис. 1 и 2). С целью сравнения были проведены также расчеты по уравнению (2) (значения показателя n и коэффициента корреляции даны в табл. 2). Отклонение результатов расчетов по уравнению (2) модуля набухшего в ДОС ПБУ от экспериментальных данных достигает 25% (рис. 1, кривая 3').

Из сравнения уравнений (2), (3) и (5) следует, что уравнение (5) переходит в (2) в двух крайних случаях: $(v_e/V)_x \gg (v_e/V)_\phi$; $(v_e/V)_x \ll \ll (v_e/V)_\phi$, т. е. когда в эластомере превалирует какой-либо один вид связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. J., Renner J. J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 521.
2. Tobolsky A. A., Carlson D. W., Indictor N. // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. P. 175.
3. Rutkowska M., Kwiatkowska A. // J. Polymer Sci. Symp. 1975. № 53. P. 141.
4. Cluff E. E., Gladding E. K., Pariser R. // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 2. P. 341.

Институт органической химии
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
13.03.90