

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. М. Е. Соловьев, А. Б. Раухваргер, А. Р. Басаев,
 А. Н. Привалов, В. И. Иржак, Г. В. Королев,
 Л. И. Махонина

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ
С ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКОЙ**

В работе рассмотрена модель, позволяющая описать особенности механических свойств эластомеров с физической сеткой при неравновесных условиях деформирования. При этом разрушение физических узлов рассматривается как обратимая химическая реакция, т. е. в процессе деформирования происходит изменение концентрации узлов физической сетки. Для подтверждения полученных теоретических результатов были исследованы вязкоупругие свойства сополимеров нонилякрилата и акриламида. С помощью полученной модели рассчитаны термодинамические параметры узлов физической сетки. Показано, что данная неравновесная термодинамическая модель позволяет непротиворечиво объяснять особенности деформационного поведения эластомеров с физической сеткой.

К эластомерам с физической сеткой принято относить полимеры в высокоэластическом состоянии с функциональными группами, способными к образованию сильных межмолекулярных связей, а также некоторые виды блок-сополимеров и микрокристаллических полимеров. В определенном интервале времен такие полимеры проявляют квазиравновесную упругость и ведут себя подобно сетчатым эластомерам.

В предыдущих работах [1, 2] нами было получено статическое распределение состояний эластомера с физической сеткой, позволяющее определить равновесную концентрацию межмолекулярных связей в зависимости от температуры и деформации. Был предложен также метод оценки термодинамических параметров узлов физической сетки на основании экспериментальных измерений механических свойств в квазиравновесных условиях.

Цель настоящей работы — создание теоретической модели, позволяющей описать особенности механических свойств полимеров данного класса при неравновесных условиях деформирования.

Анализ равновесной кривой напряжение — деформация полимера с физической сеткой позволяет выделить два типа возможных процессов, приводящих к достижению равновесия в данной системе. К первому типу относятся диффузионные перемещения сводных сегментов, не участвующих в образовании межмолекулярных связей. Этот процесс приводит к установлению конформационного равновесия в межузловых цепях. Второй процесс состоит в диффузии сегментов, образующих межмолекулярные связи физической сетки. Этот процесс перестройки самой физической сетки, результатом которого в химически несшитом полимере является

полное падение напряжения. Для описания суммарного релаксационного процесса в таком объекте будем рассматривать термодинамические системы, состояние которых описывается одинаковой деформацией λ и парциальными напряжениями σ_1 и σ_2 соответственно, так что общее напряжение σ равно их сумме. Помимо этого состояние каждой из систем зависит от концентрации межмолекулярных связей g , образующих физическую сетку.

Основное уравнение неравновесной термодинамики для данной системы будет иметь вид

$$\frac{\partial F_i}{\partial \lambda} \dot{\lambda} + \frac{\partial F_i}{\partial \sigma_i} \dot{\sigma}_i + \frac{\partial F_i}{\partial g} \dot{g} = \sigma_i \dot{\lambda} - TS_i + \mu_i g, \quad (1)$$

где F_i — неравновесная свободная энергия системы, μ_i — химический потенциал узлов, S_i — производство энтропии. Если ввести частичное производство энтропии S'_i , обусловленное только процессами перестройки конформаций и сеточной структуры

$$TS'_i = TS_i - \mu_i g + \frac{\partial F_i}{\partial g} \dot{g},$$

то уравнение (1) приводится к виду

$$\frac{\partial F_i}{\partial \lambda} \dot{\lambda} + \frac{\partial F_i}{\partial \sigma_i} \dot{\sigma}_i = \sigma_i \dot{\lambda} - TS'_i \quad (2)$$

Раскладывая в ряд по σ функции F_i и S'_i и ограничиваясь вблизи равновесия только первыми, отличными от нуля членами, получим

$$\dot{\sigma}_i = \frac{1}{r_i} \dot{\lambda} - \frac{I_i}{r_i} \sigma_i \quad (3)$$

$$\dot{\sigma}_2 = \frac{1}{r_2} \dot{\lambda} - \left(\frac{I_2}{r_2} + \frac{1}{2} \frac{\dot{\lambda}}{r_2} \frac{\partial r_2}{\partial \lambda} \right), \quad (4)$$

где r_i , I_i — параметры, определяемые химическим строением и структурой полимера.

Используя предположение о характере процесса перестройки сетки как о диффузии сегментов и межузловых цепей и рассматривая предельные случаи релаксации для различных режимов, эти параметры можно связать с молекулярными параметрами системы: молекулярной массой полимера M , массой сегмента M_c , линейной плотностью массы по длине цепи μ , плотностью материала ρ и коэффициентом диффузии сегментов D .

$$r_1 = \frac{M}{3\rho kT}$$

$$r_2 = \frac{1}{2gkT} \frac{\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)^2}$$

$$I_1 = \frac{32Dg^2\mu^2M_0}{\rho^3kT}$$

$$I_2 = \frac{2De^{-\frac{E_\sigma - TS_0}{kT}}}{gM^2kT}$$

Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии используем принцип температурно-временной суперпозиции

$$D = D_0 \exp \left[\frac{G_1(T - T_c)}{G_2 + T - T_c} \right],$$

где $G_1 = 17,44$, $G_2 = 51,6$ К; T_c — температура стеклования.

Главной особенностью деформационного процесса эластомера с физической сеткой является тот факт, что в процессе деформации происходит изменение концентрации узлов физической сетки, что приводит к ее перестройке и росту остаточной деформации. Поэтому уравнения (3) и (4) должны быть дополнены кинетическим уравнением изменения числа узлов физической сетки и уравнением, связывающим наблюдаемую деформацию образца с истинной деформацией физической сетки.

Рассматривая разрушение физических узлов как обратимую химическую реакцию и определяя параметры из условия равновесия (1), получим кинетическое уравнение для концентрации межмолекулярных связей, образующих физическую сетку

$$\dot{g} = \frac{G}{\gamma n} \left\{ -\exp \left[\lambda'^2 + 2/\lambda' - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT} \right] g^{\gamma_2} + (n-g)^{\gamma_2} \right\}, \quad (5)$$

где n — максимально возможная концентрация узлов, определяемая химическим строением полимера; G — константа, не зависящая от n ; E_0 — энергия образования узла; S_0 — энтропия узла; $\lambda' = \lambda/\lambda_{\text{ост}}$ — деформация физической сетки; $\lambda_{\text{ост}}$ — остаточная деформация образца.

Уравнение, связывающее λ и $\lambda_{\text{ост}}$, может быть получено из решения уравнения (4) для свободного сокращения при фиксированной сеточной структуре

$$\sqrt{\lambda_{\text{ост}}^2 + 2/\lambda_{\text{ост}} - 3} = \sqrt{\lambda^2 + 2/\lambda - 3} \left(1 - \frac{\sigma_2}{2gkT} \frac{1}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \right) \quad (6)$$

Таким образом, полученные уравнения (3)–(5) позволяют описать неравновесный процесс деформации эластомера с физической сеткой в любом режиме, представляющем интерес.

Для сопоставления полученных теоретических результатов с экспериментальными были исследованы вязкоупругие свойства сополимеров нонилакрилата с акриламидом при содержании последнего 10 и 15 мас.%. Наличие акриламидных групп, способных к образованию водородных связей, обеспечивает формирование узлов физической сетки в данных полимерах.

Ранее [2] по результатам экспериментальных данных в рамках модели равновесной концентрации физических узлов были определены их термодинамические параметры при содержании акриламида от 3 до 15 %. При этом для полимеров с высоким содержанием акриламида (10 и 15 %) были обнаружены отклонения в наблюдаемых свойствах от равновесной теории, что свидетельствует о необходимости использования неравновесной модели.

Синтез полимеров проводили по методике, описанной в работах [3, 4]. Полученные сополимеры имели среднечисленную молекулярную массу $1,2 \cdot 10^5$. Образцы полимеров, представляющие собой кольца наружным диаметром 7 мм, внутренним 4 мм и толщиной $1 \pm 0,2$ мм, подвергали испытанию на растяжение при скоростях $1 \dots 0,01 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур $20 \text{--} 120^\circ$, при которых наблюдается интенсивная релаксация межмолекулярных связей, образующих физическую сетку.

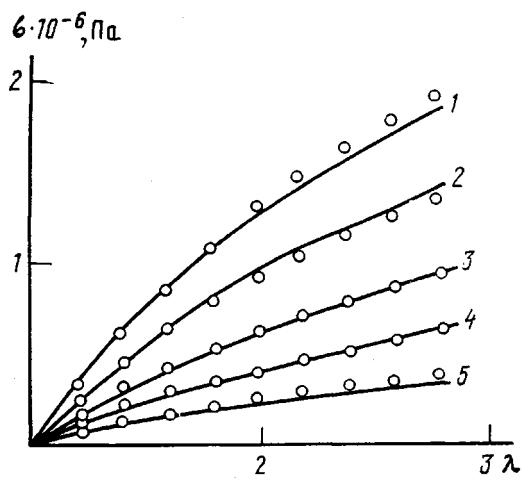


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации образцов сополимера нонилакрилата и акриламида с содержанием акриламида 10%. $T=20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60° (5). Здесь и на рис. 2 и 3: кривая — эксперимент, точки — расчет

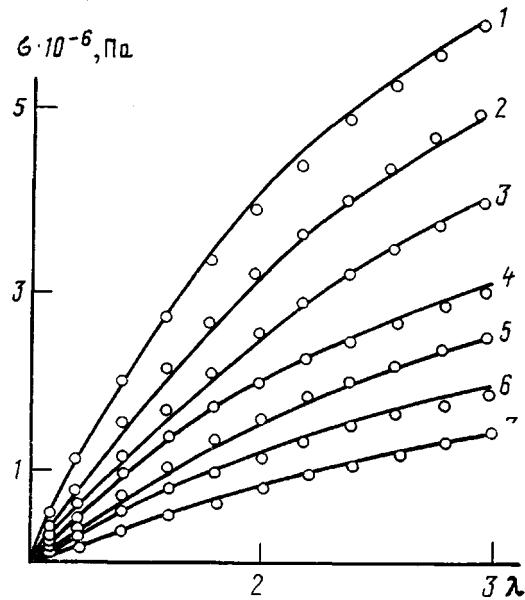


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации образцов сополимера нонилакрилата и акриламида с содержанием акриламида 15%. $T=20$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6) и 80° (7)

Термодинамические параметры узлов физической сетки (энергия, энтропия), а также предэкспоненту коэффициента диффузии оценивали путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных значений зависимостей $\sigma(\lambda)$.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные зависимости $\sigma(\lambda)$ и расчетные при различных температурах образцов, содержащих 10 и 15% акриламида соответственно. Как видно, наблюдается хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными кривыми. В таблице представлены рассчитанные значения параметров узлов физической сет-

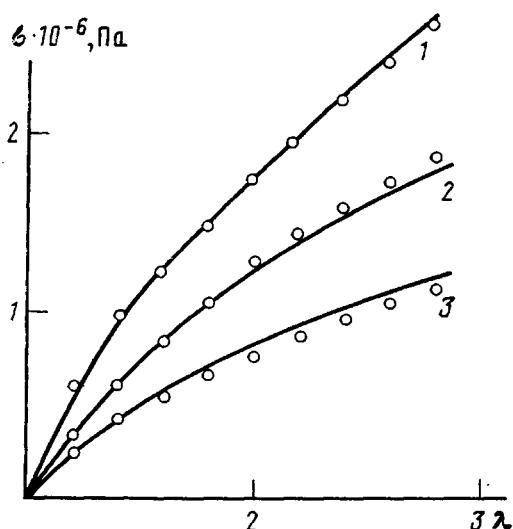


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации образцов сополимера нонилакрилата и акриламида при скорости деформации 1 (1); 0,1 (2) и $0,01 \text{ c}^{-1}$ (3)

ки. Полученные значения энергии и энтропии узлов находятся в хорошем соответствии с величинами, вычисленными на основе равновесной теории [2]. С увеличением концентрации акриламида энергия физических узлов несколько возрастает. Этот факт отмечался нами и в более ранних работах и связан, видимо, с неравномерностью распределения функциональных групп по длине цепи и возможностью участия в образовании узла одновременно нескольких групп, близко расположенных по цепи. Таким же эффектом может быть объяснено и некоторое снижение D_0 с ростом содержания акриламида. Вычисленные значения термодинамических параметров узлов физической сетки были использованы для расчета зависимостей $\sigma(\lambda)$ при различных скоростях деформации. Полученные кривые для скоростей деформации $0,01$; $0,1$ и 1 c^{-1} приведены на рис. 3, где представлены также соответствующие экспериментальные данные. Как видно, наблюдается хорошее соответствие с экспериментом.

Таким образом, предложенная неравновесная термодинамическая модель позволяет непротиворечиво объяснить особенности деформационного поведения эластомеров с физической сеткой.

Параметры узлов физической сетки сополимеров нонилакрилата и акриламида

Содержание акриламида, %	Максимально возможная концентрация физических узлов по химическому строению, моль/м³	$D_0 \cdot 10^{18}, \text{м}^2/\text{с}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	$S_0, \text{Дж/К·моль}$
10	704,2	0,7929	41,91	159,7
15	1056,3	0,6617	44,24	153,9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
3. Афанасьев Н. А., Березин М. П., Грачев В. П., Дракин Н. В., Дубровицкий Ф. И., Королев Г. В., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р. А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17.
4. Афанасьев Н. А., Батурина А. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубровицкий Ф. И., Копылов Е. П., Королев Г. В., Космодемьянский Л. В., Крейцберг Г. Н., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., Цайлингольд М. А., Кузовлева Р. Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20.

Ярославский политехнический
институт

Институт химической физики
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию
08.07.91

M. Ye. Solov'ev, A. B. Raukhvarger, A. R. Basaev,
A. N. Privalov, V. I. Irzhak, G. V. Korolev,
L. I. Makhonina

VISCOELASTIC PROPERTIES OF ELASTOMERS HAVING THE PHYSICAL NETWORK STRUCTURE

Summary

The model permitting to describe the features of mechanical properties of elastomers having the physical network structure in nonequilibrium conditions of deformation is proposed. The fracture of physical network points is considered as a reversible chemical reaction as in the course of deformation the concentration of physical network points is changed. To confirm the obtained theoretical results viscoelastic properties of copolymers of nonyl acrylate and acrylamide have been studied. Using the proposed model thermodynamic parameters of physical network points have been calculated. The nonequilibrium thermodynamic model described here permits to explain consistently the features of the deformational behavior of elastomers having the physical network structure.