

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К ИЗМЕНЕНИЯМ СТРУКТУРЫ СЕТКИ, НА ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1993 г. Л. П. Смирнов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., Ногинский р-н, пос. Черноголовка*

Поступила в редакцию 01.07.92 г.

При экспериментальном изучении релаксации напряжения сжатия и сдвига показано, что деформирование сетчатых эластомеров и композитов на их основе описывается обобщенным уравнением Максвелла. Показано, что параметры этого уравнения (модуль Юнга E , модуль высокоэластичности E_∞ , начальная релаксационная вязкость η_0^* , модуль скорости m^*) слабо зависят от вида напряженного состояния. Значения E_∞ и η_0^* линейно возрастают с увеличением степени отверждения β , тогда как зависимость $m^*(\beta)$ является слабой. Введение наполнителя приводит к значительному росту m^* , значения E_∞ и η_0^* при этом увеличиваются в меньшей степени, а отношение $\eta_0^*/(E + E_\infty)$ остается практически неизменным.

Основным направлением теоретических исследований, посвященных определению оптимальных режимов изготовления полимерных изделий конструкционного назначения, прогнозированию их стабильности и механического поведения при эксплуатации в различных условиях, является разработка и внедрение в практику физически обоснованных математических моделей, основанных на комплексном рассмотрении основных физико-химических процессов (таких как химические реакции, деформирование, разрушение, теплопередача, диффузия и т.д.), идущих в полимерных изделиях при их изготовлении и эксплуатации. Для решения этой проблемы, в частности, необходимо уравнение связи напряжение–деформация $\sigma(\epsilon)$, учитывающее зависимость механических характеристик полимерного материала от структурных изменений, происходящих в нем в результате отверждения (структурирования) и деструкции (разрушения на молекулярном уровне).

Для описания вязкоупругого поведения полимерных материалов часто используют феноменологические уравнения, наследственные теории вязкоупругости, задаваемые обычно в интегральном виде [1, 2]. В случае линейной вязкоупругости реологические свойства материала характеризуют с помощью ядер, выбираемых в виде экспоненциальной, степенной или более сложной функции времени t , причем исходят при этом из удобства математического описания экспериментальных данных. В области нелинейной вязкоупругости с усилением нелинейности быстро увеличивается количество механических параметров, что приводит к трудностям при их определении, а

также к проблемам обращения нелинейных операторов [3]. К тому же применение феноменологических уравнений связи может привести к большим погрешностям при экстраполяции расчетной модели за пределы условий опыта [4].

Помимо феноменологических соотношений используются уравнения, основанные на тех или иных представлениях о физико-химической структуре полимера, причем эти представления до сих пор носят упрощенный характер, так как строгие молекулярные теории развиты только для простых идеализированных систем. В работах [5, 6] показана применимость так называемого обобщенного уравнения Максвелла, основанного на идее о зависимости времени релаксации от механического напряжения, для описания деформирования ненаполненных жестких полимеров как в простом, так и в сложном напряженном состоянии.

Процессы отверждения, структурирования и деструкции несомненно оказывают влияние на характеристики деформирования полимерных материалов, поэтому степень завершенности этих процессов должна входить в уравнение связи для полимерных материалов. В работе [7] для химически твердеющих материалов (термореактивных полимеров, бетона) на основе энергетического подхода в случае двухкомпонентной модели получены термоупругие уравнения, связывающие скорость изменения напряжения $\dot{\sigma}$ со скоростью изменения деформации $\dot{\epsilon}$, причем показано, что модуль сдвига G линейно зависит от степени отверждения β . Зависимость вязкоупругих свойств материала от β предлагается учитывать с помощью функции $b(\beta)$, аналогичной

Таблица 1. Состав исследованных систем

Компонент	Состав (мас. %) для систем		
	1	2	3
Карбоксилатный каучук	82.0 - 90.1	21.31 - 23.43	-
Бутилкаучук	-	-	14.0
Эпоксидная смола	9.0 - 16.4	2.34 - 4.26	-
Стеарат цинка	0.90 - 1.64	0.23 - 0.43	-
Парахинондиоксим	-	-	0.06 - 0.15
Бензохинон	-	-	0.36 - 0.90
Минеральный наполнитель	-	74.0	84.96 - 85.58

Таблица 2. Физико-механические параметры исследованных систем

$T, ^\circ\text{C}$	β	$E_\infty, \text{МПа}$	$\Pi_0^* \times 10^{-5}, (\text{МПа с})$	$(m)^* \times 10^3, \text{МПа}$
Система 1				
20	0.106	0.50	1.38	3.7
	0.124	0.48	1.08	3.0
	0.130	0.53	2.64	4.0
	0.448	3.45	14.94	6.2
	0.468	4.47	15.06	5.0
	1.0	6.07	35.70	7.2
47	0.109	2.00	2.88	4.0
	0.421	5.63	33.48	6.3
	1.0	7.53	27.48	22.6
60	0.100	0.47	1.92	3.7
	0.128	0.75	2.52	8.0
	0.445	3.70	15.36	12.0
	0.450	4.24	33.24	6.8
	1.0	7.66	35.10	13.4
Система 2				
22	0.082	0.98	2.76	31.0
	0.505	6.02	18.90	35.0
	1.0	13.12	35.70	42.0
	0.104	0.50	6.01	26.0
62	0.412	3.54	20.28	58.0
	1.0	5.62	66.72	29.4
	Система 3			
20	0.30	0.89	1.26	26.2
	0.66	4.38	12.18	38.1
	1.0	6.33	17.52	36.3
40	0.21	0.79	2.22	17.0
	0.93	5.05	42.00	28.1
	1.0	6.27	39.78	26.2
60	0.79	3.10	30.42	41.0
	1.0	6.15	40.56	26.3

функции температурного смещения при использовании температурно-временной аналогии [1, 8]. Метод аналогий предлагается также использовать при учете зависимости механических характеристик полимерных материалов от влажности и других факторов, оказывающих влияние на свойства материала, но при этом отмечается, что оценка пределов применимости различных аналогий и уточнение их физической сущности остается актуальнейшей проблемой [4].

Для описания деформации вязкоупругих материалов с учетом влияния накопленных при разрушении повреждений в уравнения наследственных теорий вводится ядро $\Gamma(\omega, t)$ в виде степенного ряда по степени накопления повреждений ω [1, 9]. Ряд других способов описания механического поведения полимерных систем, использующих при учете накопленной поврежденности феноменологическую концепцию "незатухающей" памяти, рассматриваются в работах [10 - 13].

Таким образом, проблема теоретического обоснования вида уравнения связи, параметры которого зависят от степени завершенности физико-химических процессов, протекающих в полимерных материалах, до сего времени остается дискуссионной. Согласно работе [3], весьма актуальной является и близкая к ней задача описания механического поведения биоматериала, свойства которого меняются в зависимости от функционирования живого организма, причем подчеркивается, что пока неясно, через какие параметры и каким образом вводить в уравнения наследственных теорий вязкоупругости влияние фактора протекания жизненных процессов на механические свойства биоматериала.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование применимости обобщенного уравнения Максвелла к сетчатым эластомерам и композитам на их основе, а также изучение зависимости параметров этого уравнения от изменений сетчатой структуры эластомера в процессе отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование релаксации напряжений сжатия и сдвига проводили с помощью приборов РОП и РКОП конструкции ИХФ РАН, обеспечивающих постоянство величины деформации в течение опыта и автоматическую регистрацию силы сжатия (момента сдвига). Образцы для исследования релаксации напряжения сжатия, представляющие собой цилиндры высотой 25 и диаметром 15 мм, получали отверждением в формах при давлении 0.5 - 0.8 МПа и температуре 60°C в течение времени, достаточного для завершения процесса. При подготовке образцов к опыту особое внимание уделяли параллельности торцевых поверхностей образца и вертикальности его расположения в приборе. Перед началом опыта образец в слабо поджатом состоянии ($\epsilon_0 \sim 0.1\%$) приклеивали к верхней (подвижной) и нижней (установочной) площадкам прибора РОП. Перед деформированием образец термостатировали в течение ~3 ч путем циркуляции воздуха, температура которого поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Деформацию сжатия ϵ_c , составлявшую от 2 до 10%, задавали в течение ~10 с. Замер деформации проводили с помощью индикатора часового типа с ценой деления 0.01 мм. Силу сжатия с помощью датчика ДД-10 и прибора ИД-2И регистрировали на самописце ЭПП-09. Калибровку измерительной системы осуществляли с помощью грузов известной массы. Время опыта варьировали от 36 до 96 ч.

Образцы для исследования релаксации напряжения сдвига готовили путем отверждения системы непосредственно в кювете прибора РКОП. Постоянная деформация сдвига, задаваемая в опыте, составляла ~1°. Момент сдвига определяли, используя упругий элемент с наклеенными на него тензодатчиками с сопротивлением 100 Ом и регистрировали на самописце. Калибровку измерительной системы проводили с помощью грузов известной массы.

При исследовании зависимости параметров обобщенного уравнения Максвелла от глубины отверждения образца различную величину β моделировали изменением содержания отвергающих добавок, входящих в состав, в пределах, указанных в табл. 1. Это позволило исключить изменение физико-механических характеристик из-за протекания реакции отверждения в ходе определения релаксационных кривых.

Влияние инертного кристаллического наполнителя на параметры уравнения Максвелла изучали на системах 1 и 2 (табл. 1). При изготовлении образцов системы 1, не содержащей наполнитель, использовали полимерное связующее системы 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В режиме релаксации напряжения в образце фиксируется суммарная деформация ϵ_c . Дифференциальное уравнение рассматриваемого процесса можно получить из обобщенного уравнения Максвелла, полагая в нем $\epsilon_{ik} = \epsilon_{xx} = \epsilon_c$ [5],

$$\dot{\epsilon}_{xx} = -\frac{E}{\eta_0^*} f_{xx}^* \exp \left\{ \left[\frac{\gamma^* \sigma}{3} + f_{xx}^* \right] \frac{1}{m^*} \right\}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, η_0^* – начальный коэффициент релаксационной вязкости, γ^* – объемный коэффициент, m^* – модуль скорости; кроме

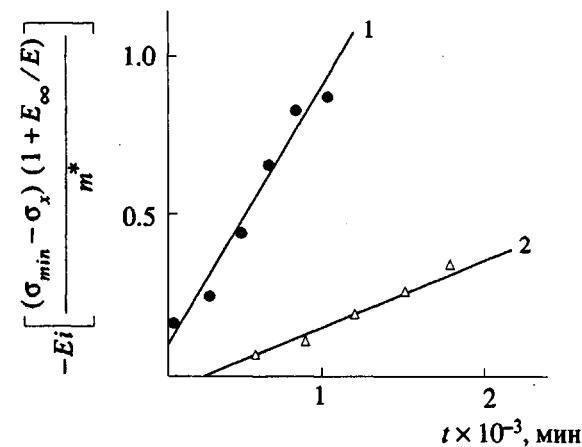


Рис. 1. Зависимость $-Ei/[(\sigma_{min} - \sigma_x)(1 + E_\infty / E)/m^*]$ от времени релаксации t для системы 2 при степени отверждения $\beta = 1$ и температуре 22 (1) и 62°C (2).

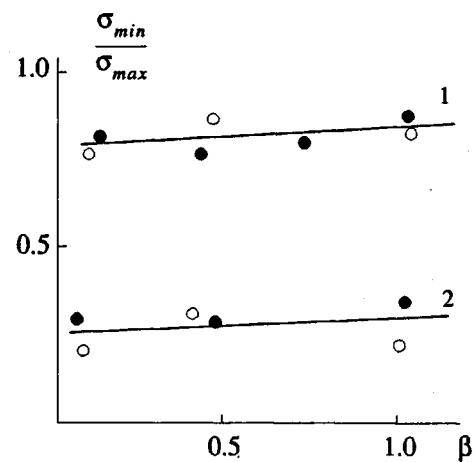


Рис. 2. Зависимость отношения $\sigma_{min}/\sigma_{max}$ от степени отверждения β для систем 1 (1) и 2 (2) при деформации сжатия (светлые точки) и сдвига (темные). $T = 60$ (1) и 62°C (2).

Таблица 3. Зависимость механических характеристик от глубины отверждения

$T, ^\circ\text{C}$	Уравнение регрессии $y = a + b\beta$	r	Дисперсия S_n
Система 1			
20	$E_\infty = 0.037 + 6.70\beta$ $\eta_0^* = (-0.15 + 37.2\beta) \times 10^5$	0.97 0.99	± 0.751 $\pm 1.32 \times 10^5$
47	$E_\infty = 1.046 + 7.15\beta$ $\eta_0^* = (4.92 + 28.8\beta) \times 10^5$	0.96 0.77	
60	$E_\infty = -0.031 + 8.01\beta$ $\eta_0^* = (0.90 + 39.0\beta) \times 10^5$	0.99 0.89	± 0.426 $\pm 8.22 \times 10^5$
20 - 60	$m^* = 0.003 + 0.011\beta$	0.45	± 0.0037
Система 2			
22	$E_\infty = -0.15 + 13.06\beta$ $\eta_0^* = (0.12 + 36.0\beta) \times 10^5$	0.99 0.99	± 0.35 $\pm 0.54 \times 10^5$
62	$E_\infty = 1.30 + 5.73\beta$ $\eta_0^* = (-2.04 + 66.6\beta) \times 10^5$	0.97 0.99	± 1.68 $\pm 4.26 \times 10^5$
22 - 62	$m^* = 0.0347 + 0.0042\beta$	0.16	± 0.0130
Система 3			
20	$E_\infty = 0.41 + 6.74\beta$ $\eta_0^* = (-1.62 + 19.2\beta) \times 10^5$	0.98 0.97	
40	$E_\infty = -0.24 + 6.10\beta$ $\eta_0^* = (-3.06 + 45.0\beta) \times 10^5$	0.99 0.99	
60	$E_\infty = -0.22 + 5.54\beta$ $\eta_0^* = (-0.18 + 39.6\beta) \times 10^5$	0.95 0.99	
20 - 60	$m^* = 0.0220 + 0.011\beta$	0.40	± 0.0077

того, здесь введено обозначение

$$\begin{aligned} f_{xx}^* &= (1 + E_\infty/E) \sigma_{xx} - E_\infty \varepsilon_c = \\ &= (1 + E_\infty/E) (\sigma_{xx} - \sigma_{min}) \end{aligned}$$

(σ_{min} – минимальная величина напряжения, определяемая при экстраполяции экспериментальных данных ко времени $t \rightarrow \infty$, E_∞ – модуль высокопластичности).

Решение уравнения (1) с начальным условием $\sigma_{xx}(0) = \sigma_{max}$ при $\gamma^* = 0$ записывается¹ через интегральные показательные функции в виде [5]

¹ Это допущение не вносит большой погрешности, поскольку $\gamma^* \sim (1 - 2\nu)$, а у полимеров коэффициент Пуассона $\nu \approx 0.5$.

$$t = \frac{\eta_0^*}{E + E_\infty} \left\{ \text{Ei} \left[(\sigma_{min} - \sigma_{max}) \frac{E + E_\infty}{Em^*} \right] - \right. \\ \left. - \text{Ei} \left[(\sigma_{min} - \sigma_{xx}) \frac{E + E_\infty}{Em^*} \right] \right\} \quad (2)$$

Значения E и E_∞ рассчитывали по формулам

$$E = \sigma_{max} / \varepsilon_c, E_\infty = \sigma_{max} \sigma_{min} / [\varepsilon_c (\sigma_{max} - \sigma_{min})].$$

Определение параметров η_0^* и m^* проводили по методу, изложенному в работе [5].

Полученные релаксационные кривые удовлетворительно описываются соотношением (2) (рис. 1), что свидетельствует о применимости для описания деформирования сшитых наполненных и ненаполненных эластомеров обобщенного уравнения Максвелла. Значения параметров этого уравнения, полученные при обработке экспериментальных данных, приведены в табл. 2. Следует отметить, что по своей величине они существенно отличаются от соответствующих параметров для жесткосшитых полимеров: согласно работе [5], например, для полимера БФ-4 $\eta_0^* = 6 \times 10^{11}$ МПа с, и $m^* = 3.58$ МПа, а для полимеров ЭДГ-10 и ЭДГ-10 м в интервале температур 0 - 100°C величина $m^* = 2 - 3$ МПа.

Как видно из рис. 2, для системы 1 при релаксации напряжения отношение $\sigma_{min}/\sigma_{max}$ а следовательно, и $E/E_\infty = \sigma_{max}/\sigma_{min} - 1$ не зависит от типа напряженного состояния. Отметим также, что довольно близкими являются и значения параметров η_0^* и m^* , полученные при релаксации напряжений сдвига и сжатия: в диапазоне 20 - 60°C отношение $m^*(\text{сдвиг})/m^*(\text{сжатие}) = 1.4$, а $\eta_0^*(\text{сдвиг})/\eta_0^*(\text{сжатие}) = 1.3$.

Введение наполнителя приводит к существенному уменьшению отношения $\sigma_{min}/\sigma_{max}$ (рис. 2) и, следовательно, к значительному росту отношения E/E_∞ , хотя величина E_∞ изменяется при этом несущественно (табл. 2). Отметим, что наличие наполнителя увеличивает в 5 - 8 раз параметр m^* , т.е. при введении наполнителя данный параметр изменяется значительно сильнее, чем при повышении густоты сетки. Значение η_0^* при этом тоже несколько возрастает, но отношение $\eta_0^*/(E + E_\infty)$ существенно не изменяется.

Как следует из табл. 3, значения E_∞ , η_0^* и m^* изменяются с глубиной отверждения β , но в разной степени. Статистическая обработка полученных данных показала, что их зависимость от β является линейной.² Для всех изученных систем параметр m^* слабо зависит как от величины β (коэффициент корреляции $r = 0.16 - 0.45$), так и от температуры. Для зависимостей $E_\infty(\beta)$ и $\eta_0^*(\beta)$ величина коэффициента a мала по сравнению с

² За глубину отверждения β принимали величину отношения модуля упругости E для исследуемого образца к максимальной величине E , определенной при отверждении данной системы.

коэффициентом регрессии b , и эти зависимости удовлетворительно могут передаваться уравнением $y = b\beta$. С повышением температуры коэффициент регрессии b для зависимости $E_\infty(\beta)$ падает, а для зависимости $\eta_0^*(\beta)$ растет, однако эти изменения невелики: для системы 2 эффективный температурный коэффициент составляет ~ 14 кДж/моль, а для системы 3 — менее 4 кДж/моль. В отличие от наполненных систем у системы 1 величина E_∞ при одной и той же глубине отверждения увеличивается с повышением температуры (эффективный температурный коэффициент < 4 кДж/моль), величина коэффициента регрессии b в уравнении для зависимости $\eta_0^*(\beta)$ при этом остается практически неизменной.

Таким образом, экспериментально установлено, что деформирование сетчатых эластомеров и композитов на их основе описывается обобщенным уравнением Максвелла, параметры которого линейно зависят от глубины отверждения системы. Процесс деструкции полимерного геля принято описывать как обратный процессу гелеобразования [14], поскольку химические сшивки, образующиеся при отверждении, разрываются при деструкции полимерного материала. При таком подходе свойства системы, содержащей одновременно и золь, и гель (в том числе механические характеристики), определяются лишь числом сшивок. Очевидно, что в этом случае параметры обобщенного уравнения Максвелла должны линейно зависеть и от глубины процесса деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Москвитин В.В. Сопротивление вязкоупругих материалов. М.: Наука, 1972.
- Ильюшин А.А., Победря Б.Я. Основы математической теории термовязкоупругости. М.: Наука, 1970.
- Огibalov P.M., Kregger A.F. // Механика полимеров. 1977. № 3. С. 413.
- Уржумцев Ю.С. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 11. С. 310.
- Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970.
- Гольдман А.Я., Гринман А.М., Пинский М.Л. // Проблемы прочности. 1978. № 2. С. 49.
- Shaffer B.W., Levitsky V. // Trans. ASME. 1974. V. 41. N. 3. P. 652.
- Москвитин В.В., Вайндинер А.И., Соломатин Л.С. // Механика полимеров. 1968. № 4. С. 716.
- Москвитин В.В., Хабиб Р.И. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 802.
- Wu Nan Huang, Aklonis J.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1975. V. 16. N. 2. P. 88.
- Moakonin J., Alkonis J.J., Landel R.F. // J. Macromol. Sci. B. 1975. V. 11. N. 1. P. 41.
- Farris R.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1976. V. 17. N. 2. P. 208.
- Малмейстер А.А., Янсон Ю.О. // Механика композит. материалов. 1988. № 1. С. 112.
- Bolker H.I., Brenner H.S. // Science. 1970. V. 170. N. 3954. P. 173.

The Effect of Chemical Reactions Causing a Change in Network Structure on the Viscoelastic Properties of Cured Elastomers and Elastomer-Based Composites

L. P. Smirnov

*Chernogolovka Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

Abstract — By studying the relaxation of compressive and shear stress, it is shown experimentally that the deformation of cured elastomers and elastomer-based composites is described by the generalized Maxwell viscoelasticity equation. The parameters of the equation (Young's modulus E , the modulus of high-elasticity E_∞ , relaxational viscosity η_0^* , rate coefficient m^*) are weakly dependent on the form of the stress. The values of E_∞ and η_0^* grow linearly with the growth of the cure degree β , whereas the dependence $m^*(\beta)$ is weak. Filling of the elastomer causes a steep rise in m^* , the values of E and η_0^* grow to a lesser extent, and $\eta_0^* / (E + E_\infty)$ ratio stays virtually constant.