

УДК 541.64:539.2.532.135

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ФИЗИЧЕСКУЮ СЕТКУ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СШИТЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ

© 1995 г. В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614600 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Исследовано деформационное поведение сшитых аморфных полидиенуретанов в присутствии неполярных и протоноакцепторных жидкостей. Методом ИК-спектроскопии показано, что сетка межцепных физических связей в полиуретанах разрушается не только под действием протоноакцепторных, но и неполярных соединений, выступающих в качестве разбавителей системы. С позиции теории эластичности рассмотрено влияние пластификаторов на изменение свойств пространственной сетки в процессе деформирования материала от свойств, характерных для аффинной сетки, до свойств фантомной сетки. Разработана модель, адекватно описывающая зависимость между напряжением и деформацией в широком интервале скоростей растяжения исследуемых эластомеров и концентрации в них пластификаторов.

Деформационное поведение эластомеров с сильным межмолекулярным взаимодействием в условиях квазиравновесного растяжения, как показано в работе [1], описывается теорией Бартичева-Хазановича [2, 3]. Установлено также, что описание вязкоупругих свойств таких материалов не укладывается в рамки моделей линейной вязкоупругости в общепринятой физико-математической постановке. Для прогнозирования деформационного поведения исследуемых эластомеров предложен подход, учитывающий не только релаксацию напряжения, но и трансформацию свойств пространственной сетки в процессе деформирования материала. При этом мы полагали, что трансформация свойств сетки от свойств аффинной сетки к свойствам фантомной сетки по мере развития деформации практически не зависит от скорости деформирования при обычных скоростях растяжения $v < 1 \text{ см}^{-1}$. В итоге была получена модель вязкоупругости, включающая функцию трансформации свойств пространственной сетки. Модель описывает зависимость напряжения от степени деформирования эластомера во всем диапазоне деформаций, вплоть до разрушения материала.

Настоящая работа является обобщением и развитием ранее проведенных исследований [1] в направлении изучения и описания вязкоупругих свойств эластомеров с переменными значениями параметров сетки лабильных физических связей, значительный вклад в которую вносят межцепные водородные связи.

Изменение пространственной сетки эластомеров с сильными межцепными связями может

быть вызвано введением пластификаторов при изготовлении эластомеров, поглощением низкомолекулярных жидкостей в результате контакта материала с физически агрессивными средами и перераспределением пластификатора в системе. Эти процессы могут протекать и при одновременном действии температурного фактора. В настоящей работе рассмотрено разрушение физической сетки сшитых аморфных эластомеров в присутствии неполярных жидкостей и жидкостей-акцепторов протонов, а также приведены результаты экспериментальных исследований и расчетов вязкоупругих свойств эластомеров в широком диапазоне концентраций пластификаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сшитые аморфные эластомеры с межцепными водородными связями. Полибутидиенуретан (ПБУ) и соответствующий полиуретановый эластомер (ПДУЭ) на основе олигодивинилизопрендиуретанэпоксида (ОДУЭ) с $M \sim 4.5 \times 10^3$. Для синтеза ПБУ использовали промышленный форполимер СКУ-ДФ-2 с $M \sim 2.4 \times 10^3$, полученный взаимодействием олигобутадиендиола с двойным избытком 2,4-толуилендиизоцианата. Форполимер отверждали смесью олигобутадиендиола ($M \sim 2.0 \times 10^3$) с trimetilolпропаном, взятых в мольном соотношении 0.83 к 0.17 соответственно.

Эластомер ПДУЭ получали отверждением ОДУЭ бифункциональным олигодивинилкарбоксилатным олигомером СКД-КТР ($M \sim 3.2 \times 10^3$, концентрация COOH-групп 2.8%), мольное соот-

ношение ОДУЭ : СКД-КТР составляло 0.9 : 0.4 соответственно. Исходный материал не содержал пластификаторов. Образцы исследуемых композиций отверждались при температуре $80 \pm 1^\circ\text{C}$ до достижения постоянного значения начального модуля и степени равновесного набухания в толуоле. После отверждения из образцов экстрагировали толуолом золь-фракцию. Затем путем выдержки в течение разного времени пластинок сшитого эластомера в ряде низкомолекулярных жидкостей были получены образцы с различным содержанием пентадекана, трибутилfosфата, трансформаторного масла и диоктилсебацината. Методика подготовки образцов с равномерным распределением по объему пластификаторов подробно изложена в работе [4]. Там же описано определение параметров химической сетки на образцах, набухших до равновесия в толуоле.

Для спектральных исследований влияния низкомолекулярных жидкостей на сетку межцепных водородных связей использовали растворы в них линейного ПБУ. ИК-спектры получали на спектрометре "Specord M-82" по стандартной методике. Механические испытания сшитого эластомера с различным содержанием пластификаторов проводили в широком интервале скоростей растяжения от 2.8×10^{-3} до $5.6 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Релаксационные характеристики исследуемых материалов определяли методом Бартенева-Брюханова [5] при одинаковой степени деформирования образцов $\lambda = 1.3$. Ранее [1] нами было показано, что уровень деформации образцов аморфных полидиенуретановых сшитых эластомеров не оказывает заметного влияния на значения параметров релаксационного процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние низкомолекулярных жидкостей на сетку межцепных водородных связей в изучаемых эластомерах при прочих равных условиях зависит от концентрации и молекулярного строения этих жидкостей. На рис. 1 приведены характерные фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний NH-групп линейного ПБУ, растворенного в неполярных жидкостях (пентадекан и трансформаторное масло) и в полярном пластификаторе трибутилфосфате, молекулы которого содержат протоноакцепторные группы. Из этих данных видно, что при комнатной температуре подавляющее большинство NH-групп находится в связанном состоянии (полоса при $\nu = 3328 \text{ см}^{-1}$). Поскольку в спектре практически не проявляется полоса при $\nu = 3390 - 3400 \text{ см}^{-1}$, характерная для взаимодействия NH-группы с π -электронами двойных связей олигodiеновых цепей ПБУ [6, 7], можно считать, что межцепные водородные связи в ПБУ обусловлены самоассоциацией уретановых групп.

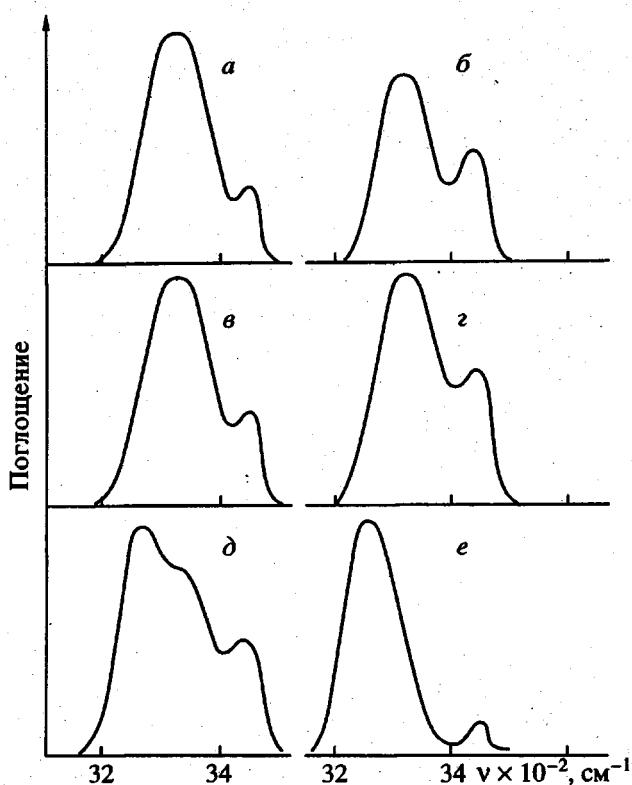


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров исходного ПБУ (a) и ПБУ, пластифицированного трансформаторным маслом (b), пентадеканом (c, d) и трибутилфосфатом (d, e) при 23°C ; *в*, *д* – 20% пластификатора; *б*, *г*, *е* – 60% пластификатора в полиуретане.

Введение неполярных жидкостей в полиуретан приводит к перераспределению интенсивностей полос поглощения связанных и свободных NH-групп. Судя по увеличению доли неассоциированных NH-групп (полоса при $\nu = 3445 - 3450 \text{ см}^{-1}$) с введением пентадекана и трансформаторного масла в ПБУ, неполярные низкомолекулярные жидкости не являются инертными разбавителями. Частичное разрушение сетки водородных связей в присутствии этих жидкостей можно объяснить тем, что молекулы растворителя экранируют как гибкие, так и жесткие блоки в полимерной цепи. В результате с увеличением концентрации растворителя постепенно снижается доля NH-групп, связанных водородными связями. Действие же жидкостей-акцепторов протонов на сетку водородных связей существенно отличается. Наиболее ярко это проявляется на системе ПБУ–трибутилфосфат (рис. 1, спектры *д* и *е*). В ИК-спектре этой смеси при $\nu = 3270 \text{ см}^{-1}$ появляется дополнительная полоса поглощения NH-групп, связанных с протоноакцепторной группой P=O трибутилфосфата. Согласно работе [6], в системе ПБУ–диоктилсебацинат имеет место конкурирующее взаимодействие карбонила

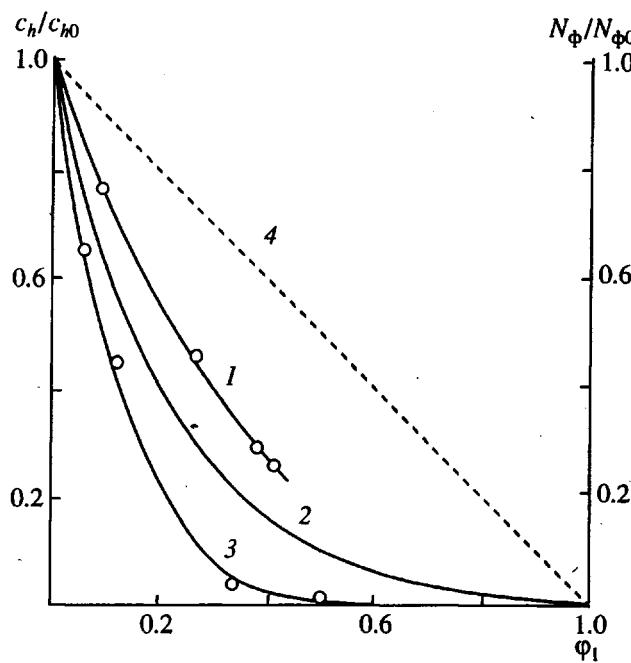
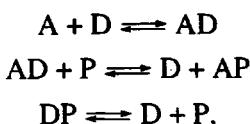


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации c_h/c_{h0} межцепных водородных связей (1), эффективной концентрации эластически активных цепей сетки межцепных физических связей от объемной доли пентадекана (2) и диоктилсебацината (3) в ПБУ, а также влияние эффекта "разбавления" на физическую сетку эластомера (4).

диоктилсебацината и карбонила уретановых групп с NH-группами полиуретана, что также приводит к разрушению сетки межцепных водородных связей по мере увеличения концентрации пластификатора в материале.

Качественная оценка влияния исследуемых жидкостей на концентрацию межцепных водородных связей может быть сделана с позиций теории химического равновесия. Рассматривая образование водородных связей как совокупность обратимых процессов для системы полимер-низкомолекулярная жидкость, можно записать



где A и D – протоноакцепторные и протонодонорные группы полимера, P – протоноакцепторные группы низкомолекулярного компонента. В такой записи предполагается, что молекулы жидкости не содержат протонодонорных групп (это характерно для большинства жидкостей, используемых в качестве пластификаторов и растворителей полимеров). Выражения для констант равновесия указанных реакций образования водородных связей имеют вид

$$K_1 = c_{AD}/c_A c_D \quad (1)$$

$$K_2 = c_{DP} c_A / c_{AD} c_P \quad (2)$$

$$K_3 = c_{DP} / c_{DP} = 1/K_1 K_2 \quad (3)$$

Введем обозначения концентраций всех протоноакцепторных групп полимера в системе полимер–жидкость $c_1 = c_A + c_{AD}$, концентрации всех протонодонорных групп полимера $c_2 = c_D + c_{DP} + c_{AD}$ и протоноакцепторных групп жидкости $c_3 = c_P + c_{DP}$. Обозначим $c_h = c_{AD}$ концентрацию межцепных водородных связей. С учетом этого система уравнений (1) – (3) может быть приведена к выражению

$$\begin{aligned} K_2 c_h c_3 (c_1 - c_h) / [c_1 + c_h (K_2 - 1)] &= \\ = (c_1 - c_h) c_2 - (c_1 - c_h) c_h - c_h / K_1 & \quad (4) \end{aligned}$$

В частном случае, если акцепторные свойства протоноакцепторных групп полимера и жидкости одинаковы ($K_1 = K_3$) уравнение (4) можно упростить

$$\begin{aligned} c_h^2 [m(1 - \Phi_2)/V_1 + c_{10}\Phi_2] + c_h c_{10}\Phi_2 \times \\ \times [(m/V_1 - c_{10} - c_{20})\Phi_2 - m/V_1 - K_1^{-1}] + \\ + c_{10}^2 c_{20}\Phi_2^3 = 0, \quad (5) \end{aligned}$$

где Φ_2 – объемная доля полимера в системе полимер–жидкость, m – число протоноакцепторных групп в молекуле жидкости, V_1 – мольный объем жидкости, c_{10} и c_{20} – значения концентраций c_1 и c_2 в полимере, не содержащем пластификатора.

В соответствии с работой [6] можно считать, что взаимодействие карбонила уретановых групп и карбонила молекулы диоктилсебацината с NH-группами ПБУ примерно одинаково. Это позволяет провести по уравнению (5) оценочные расчеты изменения концентрации водородных связей между цепями полимера для исследуемого ПБУ с ММ гибких цепей ~2000 и $c_{10} = c_{20} = 0.9$ кмоль/м³. Учитывая то, что при комнатной температуре около 90% уретановых групп в образце ассоциировано, то $c_{h0} = 0.9c_{20}$. Величина K_1 была определена из начальных условий при $\Phi_2 = 1$ (когда в материале нет пластификатора)

$$c_{h0}^2 - c_{h0}(c_{10} + c_{20} + K_1^{-1}) + c_{10}c_{20} = 0 \quad (6)$$

Исходя из указанных исходных данных по уравнению (5) были рассчитаны значения концентрации межцепных водородных связей в системе ПБУ-диоктилсебацинат при разных содержаниях последнего. Расчетная зависимость c_h/c_{h0} от объемной доли пластификатора представлена на рис. 2. Здесь же приведены аналогичные зависимости относительной эффективной концентрации $N_\Phi/N_{\Phi0}$ эластически активных цепей, обусловленных межцепными физическими связями, построенные по данным работы [4] для ПБУ, пластифицированного диоктилсебацинатом и пентадеканом. Как и следовало ожидать, в присутствии жидкости-акцептора протонов резко

снижается концентрация межцепных водородных связей и соответственно эффективная концентрация эластически активных цепей N_{ϕ} физической сетки.

Существенное отклонение влияния неполярной жидкости – пентадекана на сетку физических связей ПБУ от влияния эффекта ее “разбавления” (штриховая линия на рис. 2) качественно коррелирует с результатами проведенного выше анализа спектральных данных. Вместе с тем значительное изменение физической сетки полиуретана в присутствии неполярной жидкости может быть связано не только с частичным разрушением межцепных водородных связей, но и снижением количества перехлестов цепей, обусловленных стерическими факторами. К такому выводу можно прийти, например, при анализе работы [8]. Согласно работе [4] зависимость эффективной концентрации эластически активных цепей физической сетки аморфных эластомеров от объемной доли полимера в пластифицированном материале может быть выражена степенной функцией

$$N_{\phi} = N_{\phi 0} \Phi_2^n. \quad (7)$$

Параметр n в этом выражении можно рассматривать как меру способности низкомолекулярной жидкости разрушать физическую сетку эластомера. Значения этого параметра для ПБУ, пластифицированного различными жидкостями, даны в работе [4]. Величина n для системы ПБУ-пентадекан равна 2.6, а не 1, как это следует из “разбавления” сетки. Для системы ПБУ-диоктилсебацинат $n = 6.7$. Способом, изложенным в указанной работе, нами были также найдены значения этого параметра для сшитого эластомера ПДУЭ, пластифицированного диоктилсебацинатом ($n = 7.0$), трибутилфосфатом ($n = 6.6$) и неполярным пластификатором трансформаторным маслом ($n = 2.5$).

Разрушение физической сетки полиуретанов в присутствии низкомолекулярных жидкостей, как выяснилось в эксперименте, приводит к резким изменениям в деформационном поведении исследуемых материалов. Для описания деформационного поведения сшитых непластифицированных полиуретанов в широком интервале скоростей растяжения в работе [1], было предложено следующее выражение:

$$\sigma = \int_1^{\lambda} W \sum_{i=1}^n E_i \exp \frac{1-\lambda}{v \tau_i} d\lambda, \quad (8)$$

где σ – напряжение при простом растяжении, рассчитанное на начальное сечение образца, W – функция трансформации свойств сетки, E_i – параметр, имеющий размерность модуля упругости, величина которого указывает на вклад i -го ре-

лаксационного процесса с временем релаксации τ_i , v – скорость деформирования образца.

Уравнение (8) получено в результате использования модели линейной вязкоупругости, учитывающей трансформацию свойств полимерной сетки по мере развития деформации от свойств аффинной сетки к свойствам фантомной сетки. Ниже представлены результаты развития данного подхода применительно к описанию вязкоупругого поведения сшитых пластифицированных эластомеров в широком диапазоне изменения концентрации пластификаторов. Как и ранее [1], авторами было принято, что трансформация свойств эластичной сетки зависит от уровня деформации и практически не зависит от скорости деформирования сшитого эластомера в широком интервале скоростей растяжения. Принятое допущение позволяет функцию W , найденную из теории эластичности, использовать для описания вязкоупругих свойств исследуемых материалов.

При определении вида функции W трансформации свойств сетки эластомеров с различным содержанием низкомолекулярной жидкости использовали представления теории высокоеэластичности Эрмана–Моннери. В соответствии с этой теорией [8–10], являющейся развитием теории Флори–Эрмана [11], свободная энергия эластичности рассматривается как сумма фантомной составляющей ΔA_{ph} и составляющей стерических затруднений ΔA_c [6]

$$\begin{aligned} \Delta A_{el} = \Delta A_{ph} + \Delta A_c &= \frac{1}{2} \xi k T \sum_t \lambda_t^2 - 1 + \\ &+ \frac{v}{\xi} [B_t + D_t - \ln(1+B_t) - \ln(1+D_t)]. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь ξ – циклический ранг, v – величина, имеющая размерность концентрации эластически активных цепей, $t = x, y, z$ – направления деформации,

$$B_t = h_t^2 (\lambda_t^2 - 1) / (\lambda_t^2 + h_t)^2, \quad (10)$$

$$D_t = \lambda_t^2 B_t / h_t, \quad (11)$$

$$h_t = k_G [1 + (\lambda_t^2 - 1) \Phi]^{-1}, \quad (12)$$

где k_G – безразмерный параметр сетки, $\Phi = 1/9$ для трехфункциональных сеток.

При деформации t -й компонент напряжения равен

$$f_t = 2V^{-1}\lambda_t^2 (\partial A_{el}/\partial \lambda_t^2) \quad (13)$$

(V -объем сетки после завершения деформации). После дифференцирования выражение для f_t имеет вид

$$f_t = \xi k T V^{-1} \lambda_t^2 \left[1 + \frac{v}{\xi} K(\lambda_t^2) \right], \quad (14)$$

где

$$K(\lambda_t^2) = \frac{\dot{B}_t B_t}{1+B_t} + \frac{\dot{D}_t D_t}{1+D_t}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \dot{B}_t &= \partial B_t / \partial \lambda_t^2 = B_t [(\lambda_t^2 - 1)^{-1} - \\ &- 2(\lambda_t^2 - h_t)^{-1} - 2h_t \lambda_t^2 \Phi / k_G (\lambda_t^2 + h_t)] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\dot{D}_t = \partial D_t / \partial \lambda_t^2 = D_t [h_t^{-1} + \lambda_t^2 \Phi / k_G] + B_t \lambda_t^2 / h_t \quad (17)$$

Отсюда можно получить выражение для главного истинного напряжения

$$f = f_x - f_y = \xi k T V^{-1} (\lambda_x^2 - \lambda_y^2) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\nu [K(\lambda_x^2) \lambda_x^2 - K(\lambda_y^2) \lambda_y^2]}{\xi \lambda_x^2 - \lambda_y^2} \right\}. \quad (18)$$

Для симметричного двухосного растяжения $\lambda_x = \lambda_z = \lambda$, $\lambda_y = \lambda^{-2}$ и

$$f = \xi k T V^{-1} (\lambda^2 - \lambda^{-4}) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\nu [K(\lambda_x^2) \lambda^2 - K(\lambda_y^2) \lambda^{-4}]}{\xi \lambda^2 - \lambda^{-4}} \right\} \quad (19)$$

Для простого растяжения $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_{y,z} = \lambda^{-1/2}$. Тогда

$$f = \xi k T V^{-1} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\nu [K(\lambda_x^2) \lambda^2 - K(\lambda_y^2) \lambda^{-1}]}{\xi \lambda^2 - \lambda^{-1}} \right\} \quad (20)$$

Для образца, содержащего низкомолекулярную жидкость,

$$\begin{aligned} \lambda_x &= (V/V_0)^{1/3} \lambda = (\Phi_{2c}/\Phi_2)^{1/3} \lambda, \\ \lambda_y &= (\Phi_{2c}/\Phi_2)^{1/3} \lambda^{-1/2}, \end{aligned} \quad (21)$$

где Φ_{2c} – объемная доля полимера в образце при образовании химической сетки, V_0 – объем неизмененной недеформированной сетки. С учетом этого выражение (20) для напряжения σ , рассчитанного на исходное сечение пластифицированного образца, может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \sigma &= \xi k T V^{-1} (\lambda - \lambda^{-2}) \times \\ &\times \left\{ 1 + \frac{\nu [K(\lambda_x^2) \lambda - K(\lambda_y^2) \lambda^{-2}]}{\xi \lambda - \lambda^{-2}} \right\} (\Phi_{2c}/\Phi_2)^{1/3} = \\ &= \xi k T V^{-1} (\lambda - \lambda^{-2}) [1 + \nu g(\lambda)/\xi] (\Phi_{2c}/\Phi_2)^{1/3} \end{aligned} \quad (22)$$

Функция $g(\lambda)$ в выражении (22) зависит от Φ_2 , поскольку $K(\lambda_x^2)$ и $K(\lambda_y^2)$ зависят от Φ_2 через функции λ_t , определяемые выражениями (21), которые входят в выражения (10) - (12), (15) - (17), необходимые для расчета $K(\lambda_t^2)$.

Так как функция $g(\lambda)$ является очень громоздкой, имело смысл рассмотреть возможность ее упрощения. При исследовании непластифицированных эластомеров [1] для выражения $g(\lambda)$ были использованы уравнения

$$g(\lambda) = a(\lambda^{-1} - d) \text{ при } \lambda^{-1} \geq d \quad (23)$$

$$g(\lambda) = 0 \text{ при } \lambda^{-1} < d \quad (24)$$

Анализ расчетов этой функции, проведенный в соответствии с работой [8], показал, что в интервале $0.4 \leq \Phi_2 \leq 1$ для ее выражения можно принять уравнения (23) и (24), если учесть зависимость параметров a и d от Φ_2 (при $0.4 \leq \Phi_2 \leq 1$):

$$a/a_0 = \Phi_2 \quad (25)$$

$$d/d_0 = 1 + d_1(1 - \Phi_2)/d_0 \quad (26)$$

В результате подстановки a и d как функции Φ_2 из выражений (25) и (26) в уравнения (23) и (24) и последующего дифференцирования выражения (22), получим выражение для текущего дифференциального модуля E при растяжении пластифицированного эластомера

$$E = E_0 W, \quad (27)$$

где при $\lambda^{-1} \geq d$ для трехфункциональных сеток

$$W = [(1 + 2\lambda^{-3}) \{ 1 - 3a_0\Phi_2 [d_0 + (1 - \Phi_2)d_1] \} + \\ + 9a_0\Phi_2\lambda^{-4}] / [3 \{ 1 - 3a_0\Phi_2 \times \\ \times [d_0 + (1 - \Phi_2)d_1] \} + 9a_0\Phi_2], \quad (28)$$

а при $\lambda^{-1} < d$

$$W = \frac{(1 - 2\lambda^{-3})}{3 \{ 1 - 3a_0\Phi_2 [d_0 + (1 - \Phi_2)d_1] \} + 9a_0\Phi_2} \quad (29)$$

Функция W отражает снижение дифференциального модуля эластомера по отношению к начальному его значению E_0 по мере развития деформации за счет трансформации свойств сетки: $W = 1$ при $\lambda = 1$ и $W < 1$ при $\lambda > 1$. Выражения (28) и (29) учитывают влияние низкомолекулярной жидкости на трансформацию свойств сетки.

Разрушение вторичной сетки межцепных физических связей исследуемых эластомеров при введении низкомолекулярных жидкостей проявляется в снижении релаксационных параметров E_1 и E_2 процесса релаксации напряжения. Это снижение тем сильнее, чем больше величина параметра n , который, как уже отмечалось, характеризует способность пластификатора разрушать физическую сетку эластомера. Например, при объемной доле трансформаторного масла и диоктилсебацинатом, равной 0.28 ($\Phi_2 = 0.72$) для эластомера, пластифицированного трансформаторным маслом ($n = 2.5$), $E_1 = 0.10$, $E_2 = 0.36$ МПа, а для материала с диоктилсебацинатом ($n = 7.1$) $E_1 = 0.04$ и $E_2 = 0.07$ МПа. Значения E_1 и E_2 для непластифицированного ПДУЭ составляют 0.25 и 0.69 МПа.

Параметры процесса релаксации напряжения эластомеров ПБУ и ПДУЭ при 23°C

Система	Φ_2	E_1 , МПа	E_2 , МПа	E_3 , МПа	$\tau_1 \times 10^{-2}$, с	$\tau_2 \times 10^{-3}$, с	$\tau_3 \times 10^{-5}$, с
ПБУ + диоктилсебацинат	1.0	1.34	0.85	0.45	1.2	1.02	1.40
	0.85	0.82	0.27	0.43	1.2	1.01	1.35
	0.66	0.38	0.05	0.39	1.15	1.01	1.30
	0.33	0.05	0.01	0.31	1.15	1.0	1.1
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ПДУЭ + трансформаторное масло	1.0	0.25	0.69	0.47	1.0	1.1	1.45
	0.9	0.19	0.56	0.45	1.0	1.1	1.45
	0.88	0.18	0.53	0.45	1.0	1.1	1.35
	0.72	0.11	0.32	0.42	1.0	1.05	1.3
	0.63	0.08	0.23	0.40	0.98	1.05	1.2
	0.48	0.04	0.12	0.37	0.98	1.05	1.15
	0.3	0.01	0.04	0.31	0.96	1.05	1.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ПДУЭ + трибутилфосфат	0.92	0.15	0.41	0.46	1.0	1.1	1.42
	0.86	0.10	0.27	0.45	1.0	1.1	1.35
	0.72	0.03	0.09	0.42	1.0	1.06	1.32
	0.45	0.01	0.05	0.36	0.98	1.04	1.15
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ПДУЭ + диоктилсебацинат	0.91	0.13	0.35	0.46	1.0	1.1	1.42
	0.72	0.03	0.07	0.45	1.0	1.05	1.3
	0.61	0.01	0.02	0.40	0.95	1.05	1.2
	0.49	0	0.01	0.37	0.95	1.05	1.15
	0.45	0	0	0.36	0.95	1.05	1.15

соответственно. Изменение параметра релаксации E_3 , обусловленного химической сеткой, практически не зависит от природы пластификатора и определяется "разбавлением" сетки. Введение низкомолекулярных жидкостей в исследуемые полиуретаны не приводит к существенному изменению времен τ_1 и τ_2 процесса физической релаксации. Мало изменяется и время химической релаксации τ_3 (таблица).

Влияние пластификаторов на трансформацию свойств пространственной сетки аморфных эластомеров выражается в том, что с увеличением содержания жидкости в смеси эластомере свойства сетки постепенно приближаются к свойствам фантомной сетки ($W = (1 + 2\lambda^{-3})/3$ – кривая 4' на рис. 4). Небольшой скачок функции W на кривых 1 и 2 обусловлен переходом от расчета величины W по уравнению (28) к расчету по формуле (29).

С использованием данных таблицы и рис. 3 по уравнению (8) для ПБУ и ПДУЭ были рассчитаны зависимости $\sigma(\lambda)$ при скорости растяжения $v = 0.56, 0.28 \text{ с}^{-1}$ и $2.8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а также при температуре 23°C (штриховые линии на рис. 4 - 6). Расчеты при $0.4 \leq \Phi_2 \leq 1$ проводили с применением упрощенных выражений (28) и (29) функции W . Расчеты при $\Phi_2 = 0.3$ и 0.33 проведены без упрощений. Из сравнения расчетных кривых с данными эксперимента (сплошные линии на рис. 4 - 6)

видно, что предложенная модель адекватно описывает деформационное поведение как пластифицированных, так и непластифицированных эластомеров. Аналогичные результаты нами

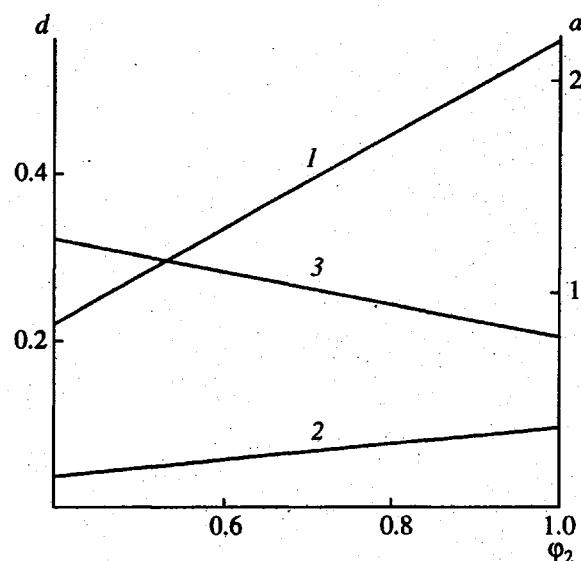


Рис. 3. Зависимость параметров a (1, 2) и d (3) от объемной доли полимера в пластифицированных ПБУ и ПДУЭ. $a = 2.2\Phi_2$ для ПБУ (1), $a = 0.35\Phi_2$ для ПДУЭ (2), $d = 0.2 + 0.2(1 - \Phi_2)$ для ПБУ и ПДУЭ (3).

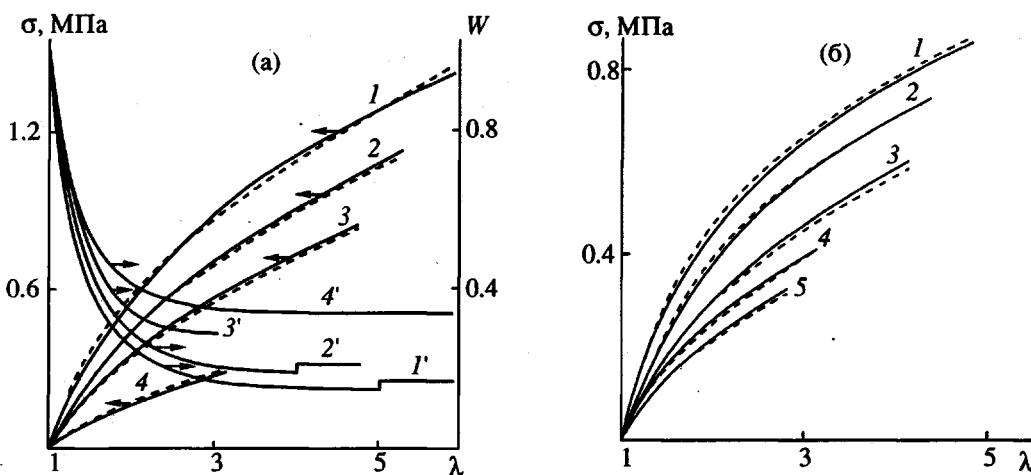


Рис. 4. Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение–деформация при растяжении со скоростью 0.28 с^{-1} (а) и $2.8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (б) ПДУЭ, пластифицированного трансформаторным маслом, и зависимость функции W от λ для пластифицированного ПДУЭ при $\Phi_2 = 1$ (1а, 1'а, 1б и 4' для фантомной сетки), 0.88 (2а), 0.9 (2б), 0.72 (2'а, 3а, 3б), 0.63 (4б), 0.48 (5б), 0.3 (3'а, 4а).

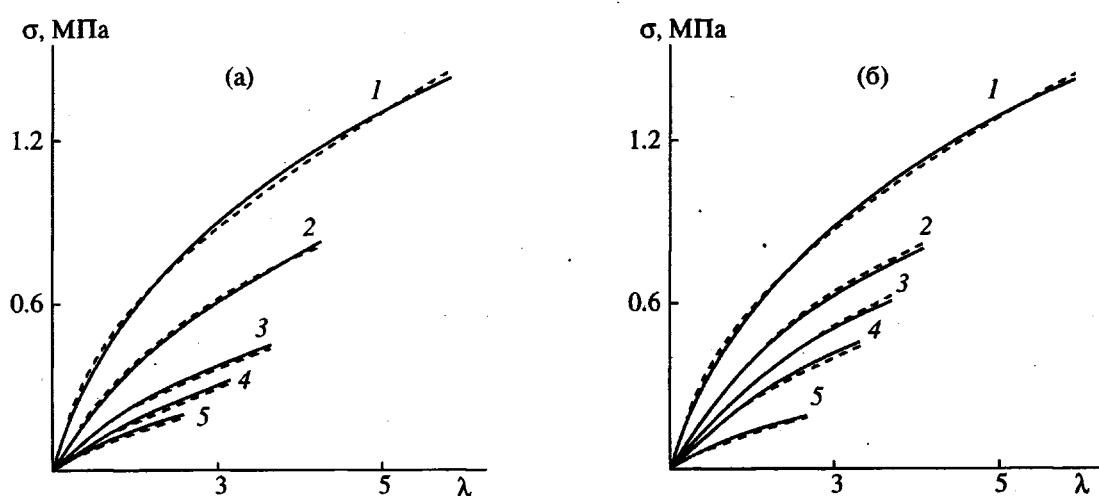


Рис. 5. Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение–деформация при растяжении со скоростью 0.28 с^{-1} ПДУЭ, пластифицированного диоктилсебацинатом (а) и трибутилфосфатом (б) при $\Phi_2 = 1$ (1а, 1б), 0.91 (2а), 0.92 (2б), 0.86 (3б), 0.72 (3а, 4б), 0.61 (4а) и 0.45 (5а, 5б).

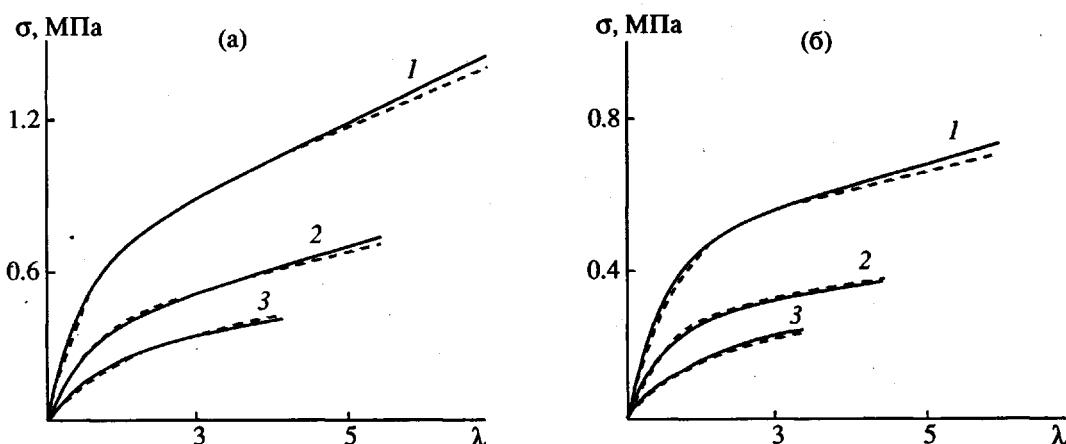


Рис. 6. Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение–деформация при растяжении со скоростью 0.56 с^{-1} (а) и $2.8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (б) ПБУ, пластифицированного диоктилсебацинатом, при $\Phi_2 = 1.0$ (1а, 1б), 0.85 (2а, 2б) и 0.66 (3а, 3б).

были получены и в случае, когда пластификатор вводили в полиуретан непосредственно при его изготовлении (30 и 40% диоктилсебацината вводили в реакционную смесь при изготовлении ПДУЭ).

При одинаковых значениях ϕ_2 и скорости растяжения меньшему влиянию неполярного пластификатора трансформаторного масла на физическую сетку полидиенуретана по сравнению с диоктилсебацинатом и трибутилфосфатом соответствует меньшее отклонение зависимости $\sigma(\lambda)$ от кривой для непластифицированного эластомера (рис. 4, 5). Таким образом, деформационное поведение исследуемых сшитых пластифицированных эластомеров тесно связано с состоянием их физической сетки, которое зависит от концентрации и природы пластификатора в материале (в частности, от параметра n).

Дальнейшее развитие модели вязкоупругости, учитывающей трансформацию свойств сетки при деформировании материала может быть направлено на описание свойств не только полиуретановых, но и других аморфных эластомеров, а также на выражение релаксационных параметров E_1 и E_2 через параметры физической сетки материала.

В заключение авторы выражают признательность В.И. Карманову за снятие ИК-спектров

пластифицированного ПБУ, приведенных в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 7. С. 1166.
2. Бартенев Г.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 20.
3. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
4. Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 846.
5. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
6. Карманов В.И., Терешатов В.В., Балашова М.И. // Сб. науч. тр. Уральского отделения АН СССР "Физикохимия полимерных смесей". Свердловск, 1990. С. 24.
7. Атовмян Е.Г., Федотова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1090.
8. Erman B., Monnerie L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3342.
9. Fontaine F., Morland C., Noel C., Monnerie L., Erman B. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3348.
10. Fontaine F., Noel C., Monnerie L., Erman B. // Macromolecules. V. 22. № 8. P. 3355.
11. Flory P.J., Erman B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 800.

The Effect of Low-Molecular-Mass Liquids on Physical Network and Viscoelastic Properties of Cross-Linked Amorphous Polydieneurethanes

V. V. Tereshatov and V. Yu. Senichev

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia

Abstract – Deformational behavior of cross-linked amorphous polydieneurethanes in the presence of nonpolar and proton-accepting low-molecular-mass liquids was studied. As evidenced by IR spectroscopy, the breakdown of the network of interchain physical bonds in polyurethanes was realized not only in the presence of proton-accepting but also in the presence of nonpolar compounds, which functioned as diluents. Within the framework of the theory of elasticity, the effect of plasticizing agents on polymer deformation and a concomitant transformation of the properties of three-dimensional network from the properties associated with an affine network to the properties corresponding to a phantom network were considered. For the elastomers studied, a model providing an adequate description for the dependences between tensile stress and strain in a wide range of variations of strain rates and concentrations of plasticizing agents in elastomers was advanced.