

УДК 541.64:539.3

О ДЕФОРМАЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ПРОСТРАНСТВЕННО СШИТЫХ ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНОВ

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

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614600 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 03.08.94 г.

Исследована зависимость напряжение–деформация для сшитых аморфных полибутадиенуретанов при разных скоростях деформирования. Установлено, что при низких скоростях деформирования экспериментальные данные хорошо описываются теорией Бартенева–Хазановича. Для описания деформационного поведения исследуемых эластомеров в широком интервале скоростей растяжения предложен подход, учитывающий не только релаксацию напряжения, но и трансформацию свойств пространственной эластичной сетки в процессе деформирования материала.

Описание процессов, протекающих при деформации сшитых эластомеров, как правило производится с использованием релаксационных моделей [1], а при деформации в условиях, близких к равновесным, – в рамках моделей теории высокозластичности [2–4]. Сочетание в пространственно сшитых полиуретановых связей различной природы (химических сшивок, зацеплений цепей, межцепных физических связей, обусловленных ван-дер-ваальсовыми силами и специфическим взаимодействием) усложняет описание деформационного поведения таких материалов. Особенно сложным является деформационное поведение полиуретановых эластомеров в переходных областях скоростей нагружения (от 5×10^{-1} до $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Ниже приводятся результаты исследования деформационных свойств эластомеров полибутадиенуретанового типа при низких и умеренных скоростях растяжения. Исследования проводили на аморфных пространственно сшитых эластомерах полибутадиенуретана (ПБУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сшитых эластомеров ПБУ использовали промышленный форполимер СКУ-ДФ2 с $M = 2400$, полученный обработкой олигобутадиендиола двойным избытком 2, 4-толуилендиизоцианата. Форполимер отверждали смесью олигобутадиендиола с $M = 2100$ и триметилолпропана в молярном соотношении диола, триола и форполимера 0.85 : 0.10 : 1.05 ($\text{NCO} : \text{OH} = 1.05$). После отверждения в течение 4 суток при $80 \pm 2^\circ\text{C}$ образцы выдерживали не менее 30 суток при комнатной температуре. Механические испытания проводили на образцах в виде лопаток в интервале скоростей растяжения $2.8 \times 10^{-3} - 0.56 \text{ с}^{-1}$. Релаксационные характеристики ПБУ определяли по методике [5] при степени деформирования $\lambda = 1.3$. Кроме того, в интервале $\lambda = 1.3 - 4$ находили значения па-

раметров релаксационных элементов для разных уровней напряжения σ_f , рассчитанного на действительное сечение образца. Концентрацию эластически активных цепей, обусловленную химической сеткой, N_x , определяли методом Клаффа–Глэдинга [6] при малых деформациях образцов (до 10%) с применением толуола для их равновесного набухания [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно работе [8], для исследуемых пространственно сшитых эластомеров характерна аморфная структура, микрофазовое разделение практически отсутствует. В результате обработки экспериментальных данных по релаксации напряжения в соответствии с методикой [5] определены параметры трех релаксационных элементов (таблица): время релаксации τ_i и параметр E_i , характеризующий вклад соответствующего элемента в релаксацию напряжения. Можно считать, что E_i является начальным модулем i -го релаксационного элемента.

Как показано на рис. 1, характерные времена процессов физической релаксации ПБУ τ_1 и τ_2 мало зависят от напряжения σ_f и соответственно деформации. Аналогично, практически неизменными оставались и величины E_i . Так как время химической релаксации τ_3 на 2–3 порядка больше, чем время испытаний, изменением τ_3 можно пренебречь.

В рамках подхода линейной вязкоупругости (модели Вихерта) зависимость напряжение–деформация при постоянной скорости деформирования v может быть представлена следующим образом:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n E_i v \tau_i (1 - e^{-\frac{1-\lambda}{v \tau_i}}), \quad (1)$$

где σ – напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца. Как видно из рис. 2, выражение (1) неприемлемо для описания зависимостей σ - λ исследуемых эластомеров. Для выяснения причин неадекватности модели была изучена зависимость дифференциального модуля упругости $E = d\sigma/d\lambda$ от λ . В соответствии с уравнением (1) такая зависимость должна подчиняться выражению

$$E = \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{vt_i}} \quad (2)$$

Однако определенный из экспериментальной зависимости σ - λ дифференциальный модуль уже в области $\lambda < 3$ снижается в 15 - 30 раз, в то время как релаксационная модель (рис. 3, кривые 2, 2') предсказывает лишь примерно двукратное уменьшение, и то только для малой скорости (2.8×10^{-3} с $^{-1}$). Попытки разложить кривую релаксации на более мелкие элементы не уменьшили расхождение расчетов с экспериментом. Таким образом, полученные экспериментальные результаты не могут быть объяснены только релаксационными процессами. Как уже было упомянуто, исследуемые эластомеры имели аморфную структуру, что исключило возможность объяснения экспериментальных данных на основе микрофазового разделения. Деформационное поведение таких материалов определяется сочетанием двух типов сеток – химической и образованной сильными межцепочечными физическими (главным образом водородными) связями.

Основную причину наблюдаемого резкого снижения модуля исследуемого ПБУ следует искать в поведении полимерной сетки при растяжении, не связанном с релаксационными процессами. В частности, согласно классической теории высокомодульности [2],

$$E = N_e RT(1 + 2\lambda^{-3}), \quad (3)$$

где N_e – общая концентрация эластически активных цепей. Отношение дифференциального модуля к его начальному значению E_0 дается выражением

$$E/E_0 = (1 + 2\lambda^{-3})/3, \quad (4)$$

которое предсказывает не более чем трехкратное уменьшение модуля в широком деформационном диапазоне (рис. 3, кривая 4). В рамках подхода Муни–Ривлина [3, 4] относительная величина равновесного дифференциального модуля

$$E/E_0 = (1 + 2\lambda^{-3} + 3\lambda^{-4}C_2/C_1)/3(1 + C_2/C_1) \quad (5)$$

Судя по данным работы [10], полиуретановые эластомеры с плотностью химической сетки $N_x = 30 - 100$ моль/м 3 имеют значения C_1 и C_2 , отличающиеся друг от друга не более чем в 2 раза. У исследованных эластомеров ПБУ $N_x = 56$ моль/м 3 ,

Параметры процесса релаксации напряжения эластомера ПБУ при $\lambda = 1.3$

Релаксационный элемент	$\tau_i, \text{с}$		$E_i, \text{МПа}$	
	23°C	60°C	23°C	60°C
1	120	40	1.34	0.48
2	1020	450	0.85	0.32
3	1.4×10^5	7.0×10^4	0.84	0.94

и расчет по формуле (5) показывает, что в диапазоне $1 < \lambda < 3$ модуль падает в 4 - 7 раз, в то время как реальный модуль снижается в 10 - 20 раз (рис. 3).

Лучшее приближение к экспериментальным данным при малой скорости растяжения дает теория Бартенева–Хазановича [11], согласно которой действие внешних сил на полимерную сетку передается через непосредственное взаимодействие цепей, а не узлов (как считается в классической теории). Для небольших деформаций (рис. 3) относительное изменение дифференциального модуля следующее:

$$E/E_0 = \lambda^{-5/2} \quad (6)$$

При больших деформациях ($\lambda > 2.5$) исследуемых полиуретановых эластомеров теория описывает экспериментальные кривые с использованием двухпараметрического уравнения. Теория разработана для непластифицированных эластомеров [12].

Проведенный анализ наводит на мысль о том, что применение модели вязкоупругости в сочетании с элементами теории высокомодульности позволит объяснить деформационное поведение полиуретановых эластомеров. Для описания такого поведения при различных условиях (скорость деформирования, температура, пластификация), на наш взгляд, целесообразно применение

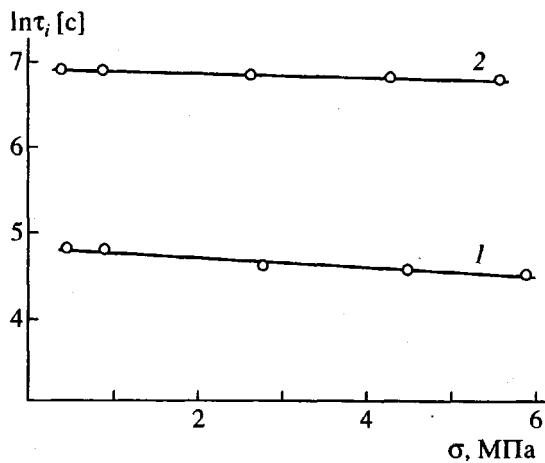


Рис. 1. Зависимость времени физической релаксации τ_1 (1) и τ_2 (2) от напряжения при 23°C.

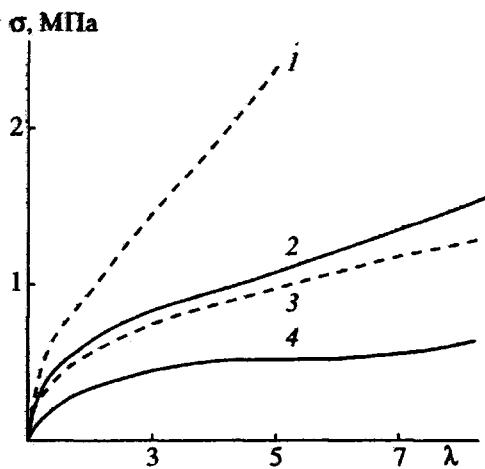


Рис. 2. Зависимость $\sigma(\lambda)$ для ПБУ при скорости растяжения 0.56 ($1, 2$) и 2.8×10^{-3} s^{-1} ($3, 4$) и температуре 23°C ; $1, 3$ – расчет по формуле (1), $2, 4$ – эксперимент.

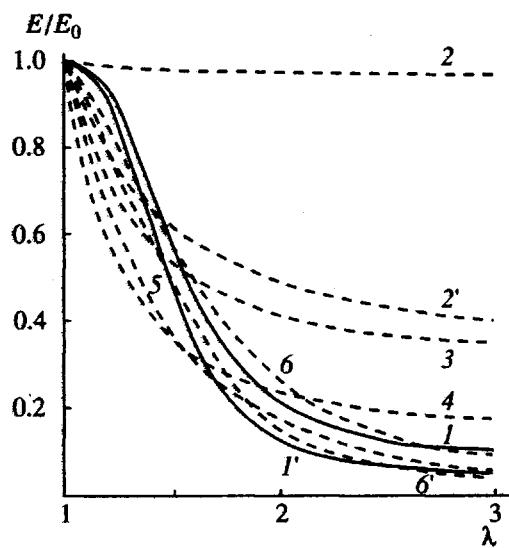


Рис. 3. Зависимость дифференциального модуля E от степени деформирования ПБУ при температуре 23°C и скорости растяжения 0.56 ($1, 2, 6$) и 2.8×10^{-3} s^{-1} ($1', 2', 6'$); $1, 1'$ – эксперимент, $2, 2'$ – расчет по формуле (2), $6, 6'$ – расчет по формуле (11); кривые $3, 4, 5$ рассчитаны соответственно по выражениям (4), (5) при $C_1 = C_2$ и (6).

теорий высокомодульности, включающих параметры сетки эластомера; интересны представления о трансформации полимерной сетки по мере ее деформации из аффинной в фантомную [13]. Согласно этим представлениям, причиной трансформации, проявляющейся в более резком падении модуля при равновесной деформации эластичных сеток, являются флуктуации участков цепей, способствующие снятию части стерических затруднений. В частности, для эластомеров, сши-

тых в “сухом” состоянии, модель Эрмана–Моннери даёт следующее выражение для зависимости σ – λ [13]:

$$\sigma = \frac{\xi kT}{L_0 S_0} (\lambda - \lambda^{-2}) \left[1 + \frac{v}{\xi} g(\lambda) \right], \quad (7)$$

где ξ – циклический ранг; v – параметр, имеющий размерность концентрации эластически активных цепей; L_0, S_0 – исходные длина и площадь поперечного сечения образца; $g(\lambda)$ – функция сложного рода.

Анализируя результаты расчетов, проведенных на основании данных работ [14, 15], мы получили аппроксимирующие выражения для функции $g(\lambda)$

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

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

Здесь d, a – параметры, независимые от температуры, $d = 0.2, 0.1 < a < 1$.

Для трехфункциональных сеток ($v/\xi = 3$) дифференцирование выражения (7) с последующими преобразованиями приводит к

$$E/E_0 = [(1 - 3ad)(1 + 2\lambda^{-3}) + 9a\lambda^{-4}] / [3(1 - 3ad) + 9a] \quad (8)$$

при $\lambda^{-1} \geq d$,

$$E/E_0 = (1 + 2\lambda^{-3}) / [3(1 - 3ad) + 9a] \quad (9)$$

при $\lambda^{-1} < d$

Расчет по формуле (8) в диапазоне $1 < \lambda < 3$ при $a = 0.6$ дает снижение дифференциального модуля, близкое к экспериментально наблюдаемому. Такой результат с учетом релаксации может служить основой для применения выражений, связывающих напряжение с деформацией в определенной области скоростей растяжения. Допуская, что трансформация сетки в исследованном интервале скоростей растяжения зависит в основном от степени деформирования, влияние λ на величину модуля E в процессе растяжения с постоянной скоростью можно учесть следующим образом:

$$E = W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{vt_i}}, \quad (10)$$

где W – функция трансформации, в качестве которой используются правые части выражений (8), (9). Тогда

$$E/E_0 = W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{vt_i}} / \sum_{i=1}^n E_i \quad (11)$$

Как видно из рис. 3, результаты расчета по выражению (11) хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью дифференциального

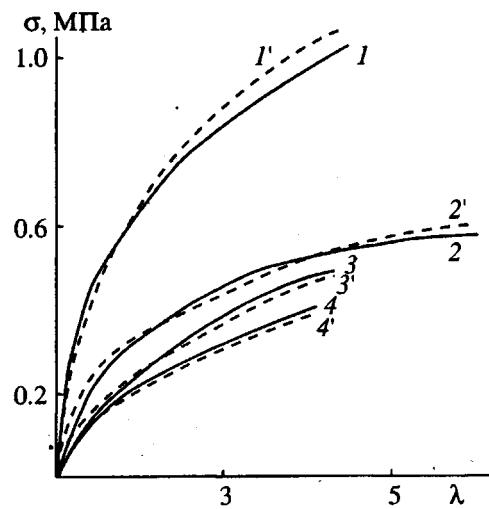


Рис. 4. Зависимость $\sigma(\lambda)$ ПБУ при скорости растяжения 0.56 (1, 1'; 3, 3'), 2.8×10^{-3} с⁻¹ (2, 2'; 4, 4') и температуре 23°C (1, 1'; 2, 2') и 60°C (3, 3'; 4, 4'); 1 - эксперимент, 1' - 4' - расчет по формулам (12), (13).

модуля от степени деформации в широком интервале скоростей растяжения. Переходя к зависимости $\sigma - \lambda$, получим

$$\sigma = \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (12)$$

Из анализа выражений (8), (9), (12) следует, что при $\lambda \geq 3$ можно принять $W \approx \text{const}$. В этом случае выражение (12) существенно упрощается

$$\sigma = W \sum_{i=1}^n E_i v \tau_i \left(1 - e^{-\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} \right) \quad (13)$$

Используя данные по релаксационным параметрам ПБУ (таблица) и формулы (12), (13), мы рассчитали зависимости $\sigma - \lambda$ при разных скоростях деформирования и двух температурах. Как видно из рис. 4, расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментом во всем диапазоне деформации до разрыва при постоянном значении

параметра $a = 0.6$ в выражениях функции трансформации.

Проведенные расчеты и экспериментальные исследования относились к диапазону скоростей $2.8 \times 10^{-3} - 5.6 \times 10^{-1}$ с⁻¹, который обычно имеет место на практике. Что касается применимости использованной модели при более высоких скоростях, этот вопрос требует специального рассмотрения и лежит за рамками данной работы. Можно предположить, что при высоких скоростях деформирования ($v \gg 1$ с⁻¹) трансформация сетки не успевает реализоваться, т.е. $W \rightarrow 1$, и выражение (12) перейдет в соотношение (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1989.
2. Flory P.J., Rehner J.J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
3. Rivlin R.S. // Phil. Trans. Roy Soc. London. 1948. V. 241. P. 379.
4. Mooney M. // J. Appl. Phys. 1940. V. 11. P. 582.
5. Бартенев Г.М., Лялина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 368.
6. Cluff E.E., Gladding E.K., Pariser R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. № 2. P. 341.
7. Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 846.
8. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 22.
9. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
10. Rutkowska M., Kwiatkowski A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. V. 53. P. 141.
11. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. школа, 1983.
12. Бартенев Г.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 20.
13. Erman B., Monnerie L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3342.
14. Fontaine F., Morland C., Noel C., Monnerie L., Erman B. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3348.
15. Fontaine F., Noel C., Monnerie L., Erman B. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3355.

Stress-Strain Behavior of Cross-Linked Polybutadiene Urethanes

V. V. Tereshatov and V. Yu. Senichev

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

Abstract – The stress-strain behavior of cross-linked amorphous polybutadiene urethanes was examined at different strain rates. It was found that, at low strain rates, the experimental data are described in terms of Bartenev and Khazanovich's theory. In order to describe the behavior of these elastomers in a broad range of strain rates, an approach was suggested that took into account both stress relaxation and the transformation of the properties of the elastic network during the deformation of the material.