

УДК 541.64:539.3

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ¹

© 2005 г. В. В. Шадрин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

Поступила в редакцию 01.12.2004 г.
Принята в печать 03.02.2005 г.

Экспериментально показано, что рост поврежденности резин – это не единственная причина изменения характера гистерезисных потерь при повторном нагружении. Большой вклад в гистерезисные потери вносят собственные вязкоупругие свойства эластомера. Благодаря вязкоупругим свойствам механические свойства материала полностью или частично восстанавливаются по истечении продолжительного времени или при термообработке.

В многочисленных экспериментах при циклическом нагружении резин с большой амплитудой наблюдаются существенные гистерезисные потери в первом цикле нагружения, при повторных циклах потери уменьшаются, и материал становится менее жестким [1, 2]. Это явление называют эффектом Маллинза и связывают с ростом поврежденности резин [3, 4]. Причиной наблюдаемых потерь могут быть и вязкоупругие свойства эластомера. Цель настоящей работы – исследование вязкоупругих свойств в наполненных эластомерах.

Были проведены эксперименты, в которых образец циклически растягивался до тех пор, пока не достигалась стабилизация гистерезисных потерь. Затем образец термостатировали. При этом в зависимости от времени термостатирования механические свойства резины восстанавливаются частично или полностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали эластомер с объемной долей сажи 50%; разрывная деформация эластомера 250%.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Департамента образования и науки администрации Пермской области, а также при поддержке Интеграционного проекта фундаментальных научных исследований, выполняемых совместно учеными Уральского, Сибирского и Дальневосточного отделений Российской академии наук.

E-mail: shadrin@icmm.ru (Шадрин Владимир Васильевич).

Образцы готовили в виде кольца: внешний диаметр 50, ширина 4 и толщина 2 мм. Кольцо одевали на специально изготовленные круглые захваты и растягивали. Достоинством такой формы образцов является невозможность их выплыивания из захватов при больших деформациях и отсутствие повреждения в захватах.

Принимали специальные меры (прикреплены метки), чтобы контролировать базовое расстояние при изъятии образца из захватов и термостатировании его в течение определенного времени.

Готовые образцы перед испытанием термостатировали при 100°C в течение 72 ч для стабилизации свойств образца и снятия напряжений, связанных с изготовлением и хранением образцов. Растяжение проводили при 20°C со скоростью 100% в минуту на разрывной машине 2167 Р-50.

В экспериментах участвовало несколько образцов одинаковых геометрических размеров, которые подвергали одинаковой термообработке перед началом эксперимента. В начале испытания образцы циклически нагружали до одной и той же деформации. Для всех них графики циклического растяжения одинаковы. Образцы после начальной тренировки термостатировали в течение разного времени. Здесь следует отметить полное восстановление свойств после длительного термостатирования.

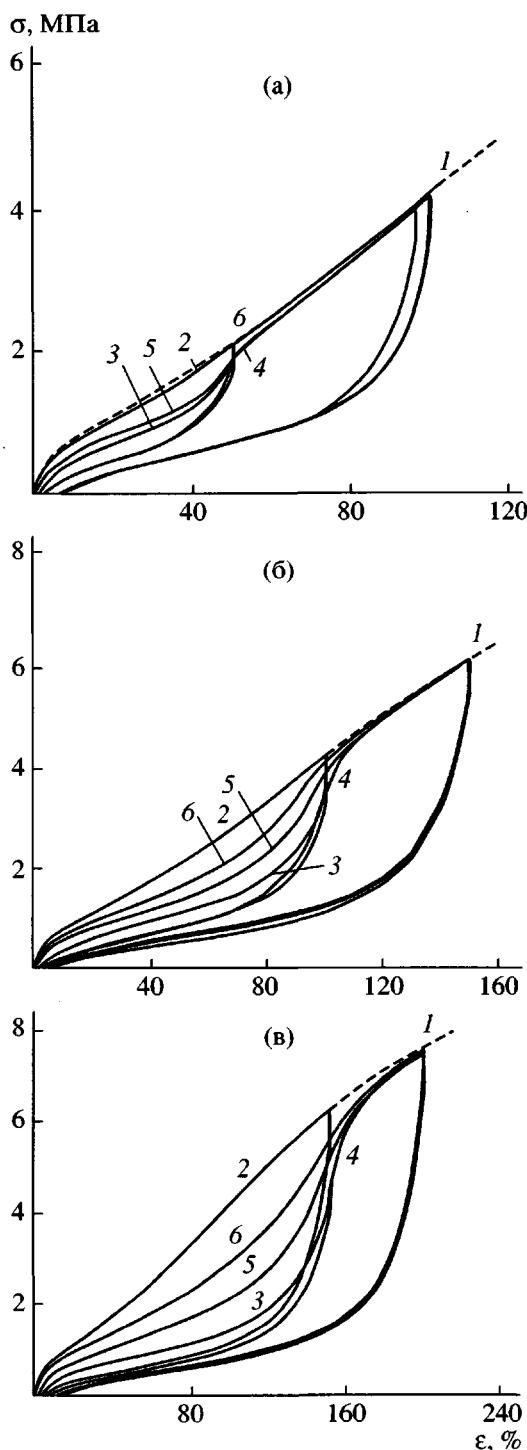


Рис. 1. Графики растяжения–разгрузки термостатированных образцов. Тренировка образца при 50 (а), 100 (б) и 150% (в): 1 – кривая однократного растяжения, 2 – первое нагружение нетренированного образца, 3 – последний цикл нагрузления образца при тренировке, 4 – растяжение образца на деформацию, большую предварительной тренировки сразу, без термостатирования, 5 – растяжение тренированного образца после термостатирования в течение 1 ч, 6 – кривая растяжения после термостатирования в течение 72 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены графики циклического растяжения образца до деформации 50% и графики растяжения образца, выдержанного при 100°C в течение 1 ч, и образца, термостатированного в течение 72 ч.

На рис. 1б и 1в представлены аналогичные графики. Здесь образец предварительно циклически растягивали до 100 и 150%. Затем тренированные образцы термостатировали в течение 1 и 72 ч, после этого их растягивали до большей деформации.

На рис. 1 видно, что образцы, термостатированные в течение 1 ч, частично восстановили свои механические свойства.

Термостатирование в течение продолжительного времени (до 72 ч) приводит к максимальному восстановлению свойств. При невысоком предварительном растяжении (в нашем случае до 50%) образец полностью восстанавливает свои свойства. Однако если предварительно тренировать образец при большей деформации, то полного восстановления свойств не происходит.

Можно предположить, что существует два возможных пути эволюции структуры материала – естественный и вынужденный. Вынужденная эволюция структуры материала проявляется, когда растяжение образца вызывает на молекулярном уровне затягивание петель в полимерных цепях, скольжение и отрыв цепей от частиц наполнителя. Она происходит под действием внешней нагрузки. В свою очередь снятие внешней нагрузки приводит к ослаблению петель, наползанию или налипанию цепей на включения. При этом кинетической энергии движения звеньев полимерных цепей недостаточно для того, чтобы обратный процесс восстановления шел с такими же скоростями, что и при нагружении. Петли, затянутые в очень тугие узлы, долго не могут распутаться, формирование исходной морфологии полимерной сетки идет медленно. Назовем это естественной эволюцией структуры материала.

Размягчение материала существенно зависит от объемной доли наполнителя и значительно меньше от плотности сшивки эластомера [5]. После длительного отдыха (несколько десятков или даже сотен дней) при комнатной температуре первоначальные свойства резин могут восстанов-

ливаться [6] (рис. 2). Такое же восстановление происходит после термостатирования образцов в течение некоторого времени: в нашем эксперименте – в течение 3 суток. Это наводит на мысль или о “заличивании” появившихся дефектов или о том, что эффект размягчения может иметь иную, чем повреждаемость, природу, например тиксотропную (как следствие десорбции напряженных цепей с поверхности наполнителя [7], фазового перехода эластомерной матрицы около частиц наполнителя [8], скольжение полимерных цепей по поверхности частиц [9]).

В работе [10] представлены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что наполненные эластомеры имеют гораздо более сложную структуру, чем это представлялось ранее. Сложная структура обладает различной природой размягчения: связанную и с вязкоупругими механизмами (тиксотропными свойствами), и с накоплением повреждений.

На рис. 2 показана кривая растяжения после отдыха образца при комнатной температуре в течение 256 суток. Приведенные данные подтверждают, что восстановление свойств эластомера происходит и при комнатной температуре. Такой процесс связан с тепловым движением молекул; для этого необходимо время. Нагревание лишь ускоряет тиксотропные процессы.

На рис. 1б и 1в, видно, что при больших растяжениях (в нашем случае более 50%) в эластомере, кроме изменений, обусловленных с вязкоупругими механизмами, происходят другие процессы, связанные, вероятнее всего, с накоплением повреждений. Чем больше предварительная деформация образца, тем больше накапливается повреждений, которые не залечиваются с течением времени (при термостатировании).

На рис. 1 следует обратить внимание на факт, что материал “помнит” свою предельную деформацию. Когда образцы растягивают до большей деформации, по сравнению с той, при которой его тренировали, то кривая растяжения очень быстро выходит на уровень кривой одноразового растяжения нетренированного образца. Это явление можно легко объяснить и вязкоупругими свойствами и накоплением повреждений.

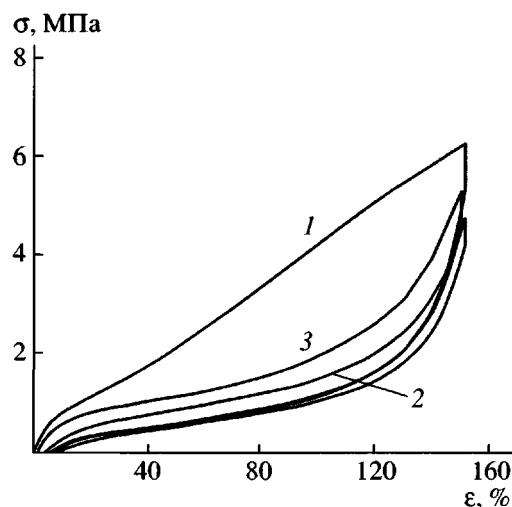


Рис. 2. Восстановление механических свойств через 256 суток после отдыха: 1 – первое растяжение образца до 150%, 2 – последний цикл растяжения образца при его тренировке, 3 – растяжение образца после отдыха 256 суток.

Однако даже после длительного термостатирования полного восстановления первоначальных свойств не происходит в случае растяжения образца до деформации более 50%. Кривая растяжения после термостатирования располагается ниже кривой первого растяжения (рис. 1б, 1в). Это свидетельствует о том, что при больших деформациях изменения, связанные с восстановлением структуры, не осуществляются в полном объеме, и одновременно с тиксотропными изменениями идет процесс накопления повреждений.

Приведенные эксперименты показывают, что кроме накопления повреждений во время деформирования резин большой вклад в гистерезисные потери вносят вязкоупругие свойства эластомерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svirskov A.L. // Int. J. Eng Sci. 2001. V. 39. № 13. P. 1509.
2. Mullins L., Tobin N.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 9. P. 2993.
3. Harwood J.A. C., Mullins L., Payne A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 9. P. 3011.
4. Govindjee S., Simo J.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1991. V. 39. № 1. P. 87.

5. Schapery R.A. // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38. № 2. P. 215.
6. Bergstrom J.S., Boyce M.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1998. V. 46. № 5. P. 931.
7. Bueche F. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 271.
8. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 45. № 7. С. 308.
9. Mullins L., Tobin N.R. // J. Rubber Chem. Technol. 1957. V. 30. № 2. P. 551.
10. Fukahori Y. // J. Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. № 2. P. 548.

Recovery of the Mechanical Properties of Rubber under Thermal Treatment

V. V. Shadrin

*Institute of Mechanics of Continua, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

Abstract—An experiment study showed that the growth of damages in rubbers subjected to repeated loading was not the only reason for hysteresis losses. The viscoelastic properties of elastomeric material also contributed to the hysteresis losses. Due to these properties, the material is capable of recovering partially or completely its mechanical properties after a long while or during heat treatment.