

А. И. КУРИЛЕНКО

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 25 X 1974)

Смеси полимеров, блок- и привитые сополимеры, наполненные полимеры, резины и другие многокомпонентные полимерные материалы (МКМ) являются коллоидными системами (в непрерывной по образцу полимерной матрице распределены частицы наполнителей). Представляется очевидным, что механические свойства МКМ в основном определяются свойствами матрицы (распределены частицы наполнителей). Сеточные теории усиления дают зависимость свойств МКМ от свойств поверхности частиц, но не от объемных свойств частиц⁽¹⁻³⁾.

В настоящей работе для объяснения основных особенностей механических свойств МКМ используется модель, обоснованная экспериментально в⁽⁴⁻¹⁷⁾, согласно которой введенные частицы, а также надмолекулярные структуры матрицы, служащие многофункциональными узлами сетки эластичных структур, являются слабыми местами сетки. Деформационно-прочностные свойства МКМ аддитивно складываются по правилу объемных долей из свойств компонентов.

В общем виде зависимость физико-химических свойств МКМ от свойств компонентов описывается уравнением

$$Z = \sum_{i=1}^n Z_i \varphi_i, \quad (1)$$

где φ_i — объемная доля компонентов, n — число компонентов, Z и Z_i — характеристики механических свойств МКМ и компонентов.

Обычно сравнивают свойства МКМ со свойствами матрицы Z_M . Для анализа опытных закономерностей удобно придать (1) форму уравнений:

$$Z = Z_M(1 - \varphi) + Z_n \varphi = Z_M + (Z_n - Z_M)\varphi, \quad (2)$$

$$Z_M = \frac{Z - Z_n \varphi}{1 - \varphi} = Z + V(Z - Z_n), \quad (3)$$

$$Z/Z_M = (1 - \varphi) \left(1 + VZ_n/Z_M\right) = \frac{1 + VZ_n/Z_M}{1 + V}, \quad (4)$$

$$\varphi = \frac{Z - Z_M}{Z_n - Z_M}, \quad V = \frac{Z_M - Z}{Z - Z_n}. \quad (5)$$

Здесь $\varphi = \sum_{i=2}^n \varphi_i$ — объемная доля диспергированных компонентов ($V = \frac{\varphi}{1 - \varphi}$),

$Z_n = \sum_{i=2}^n Z_i \varphi_i$ — их свойства. Формально (в терминах концепции усиления) при $Z_n > Z_M$ наполнители усиливают матрицу, а при $Z_n < Z_n$ — ослабляют, причем эффект оценивается величиной отношения Z/Z_M . На самом деле эластичные структуры матрицы распределяют поданную на образец нагрузку между узлами МКМ таким образом, что измеряемые в опытах эффективные величины Z получаются усреднением по правилу объемных долей Z_i компонентов, в чем можно убедиться, используя уравнения (2)–(5) для анализа типичных зависимостей механических свойств МКМ от различных факторов.

Взаимосвязанные процессы деформации и разрушения, протекающие в нагруженном материале, характеризуются долговечностью τ и податливостью I , которые связаны с задаваемыми в опытах нагрузками F (на начальное сечение образца) и деформациями λ (отношение конечной длины образца к начальной). Уравнение долговечности имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma \lambda F) (RT)^{-1}, \quad (6)$$

где U_0 — температурный коэффициент процесса разрушения образца, γ — структурно-чувствительный коэффициент. Обычно при испытаниях образцов увеличивают F от 0 до K_b (предела вынужденной эластичности) или до K (предела прочности) за стандартное время t . В этом случае подставляются K_b или K и величина эффективного $\tau = t/aK\lambda$, где a — коэффициент, зависящий от параметров (6) ⁽¹⁸⁾. Податливость материала $I = 1/E = \epsilon/F$, где E — модуль упругости, $\epsilon = \lambda - 1$. Замена Z в (2)–(5) на I , $\ln \tau$ или линейно связанные с ними λ , ϵ , K_b , K , U_0 , дает связь между соответствующими характеристиками МКМ и его составом (природой и содержанием компонентов) при заданных условиях (F , t , T) нагружения.

Рассмотрим для примера два крайних случая: деформационные свойства полимеров, наполненных твердыми частицами (резины и др.), и прочностные свойства привитых полимерных ориентированных материалов. Механические свойства твердых наполнителей обычно неизвестны, но для описания упругих свойств МКМ достаточно представить образец МКМ, состоящий в принципе из двух частей: эластичной среды и диспергированной в ней твердой части. Очевидно, в общем случае исключенная из высокоэластической деформации эффективная объемная доля твердой части ω_r больше ω введенных в полимерную матрицу частиц. Например, в резине часть каучука $\omega_\alpha = \alpha\omega$ входит в поры частиц, часть $\omega_\beta = \beta\omega$ — в пространство между частицами, образовавшими агрегаты, часть $\omega_\gamma = \gamma\omega$ образует «отвержденную оболочку» вокруг частиц, так что

$$\omega_r = \omega + \omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma = \omega(1 + \alpha + \beta + \gamma) = \omega A. \quad (7)$$

Концентрацию узлов пространственной макромолекулярной сетки также можно выразить эффективной долей твердой части. Если соизмеримы средние размеры клубков макромолекул и расстояний между частицами, заметный вклад в величину модуля сдвига G спитого каучука могут дать макромолекулы, связанные с двумя и более частицами. Суммарный модуль

$$G = F/f(\lambda_m) = (N_m + N_\omega) kT,$$

где N_m — концентрация отрезков макромолекул между узлами сетки матрицы, $N_\omega = g\omega$ — то же для случая, когда узлами служат связи макромолекул с поверхностью частиц; λ_m — степень растяжения эластичной матрицы ($J_n \approx 0$).

Подстановка (7) в (4) дает универсальное уравнение

$$E/E_m = \epsilon_m/\epsilon = \frac{1}{1 - \omega A} = 1 + W = 1 + \omega A + \omega^2 A^2 + \dots \quad (8)$$

В результате создания агрегатов частиц типа сажевых структур возникает градиент ω . Учет градиента коэффициентов d дает множитель $d/(1 - \omega)$ при члене $\omega^2 A^2$. Эмпирическим путем неоднократно устанавливалось для различных видов МКМ при всевозможных условиях их нагружения, а также выводилось для учета так называемого гидродинамического эффекта ^(1, 19).

Величина коэффициента A , подобранная по опытным данным, может достигать 1,5–2,0 ⁽¹⁾, в зависимости от природы МКМ и условий нагружения. Как видно из (7), A не является параметром, так как величины α , β , γ и g сложно зависят от разных факторов: природы и молекулярной структуры матрицы, размера и природы наружной и внутренней поверх-

ности частиц, структуры пор и агрегатов частиц, условий получения, старения и испытаний образцов МКМ. Очевидно, величины A и ω_T можно оценить только по (8), (в отдельных случаях $A=1$ и $\omega_T=\omega$ измеряют непосредственно). Диаграмма на рис. 1 схематично изображает характер зависимости соотношений между α , β , γ , g и эффективного $W=A\omega/(1+A\omega)$ от условий (T , F , t) нагружения МКМ. Точка x на кривой, суммирующей вклад разных механизмов исключения полимеров из эластической деформации в величину ω_T , отвечает условию равенства времен нагружения и релаксации полимерных структур. При относительно малых F , t и $T=\text{const}$ величина ω_T не меняется (динамическая упругость). Диаграмма на рис. 2 показывает характер соотношения между величинами ϕ , ω , Z , Z_m , Z_n . Прямая отвечает идеальному случаю $A=1$. Выпуклая пунктирная кривая — практически наиболее интересному случаю $A>1$. Вогнутая кривая отражает неучтенные уменьшения Z_i в МКМ (по сравнению с Z_i исходных компонентов).

Если τ_a адгезионной «оболочки» меньше τ_m , ее прочностные свойства заменяют свойства наполнителя, т. е. $Z_n=Z_a$. В этом случае все, что способствует повышению адгезии наполнителя к матрице, увеличивает Z МКМ. Разрушение связи частиц с матрицей означает $Z_n=0$ и по (2) приводит к уменьшению в $1-\omega$ раз рабочего сечения образца. Таким образом, ожидаемая по (2)–(5) линейная связь между составом и свойствами МКМ должна быть скорее исключением, чем правилом, даже при мягких условиях нагружения образцов.

В жестких условиях нагружения МКМ, при больших T , F и t , происходят значительные уменьшения ω_T , завершающиеся нарушением формы или даже целостности образца. Так, при снятии термомеханических кривых при заданных F или λ (изометрический нагрев) монотонно увеличивают T : при этом ω_T и A уменьшаются не монотонно (особенно резко при T структурных переходов компонентов), поэтому термомеханические кривые имеют характерную «ступеньчатую» форму с перегибами в точках переходов полимеров (⁹, ²⁰). Учет $\omega_T=f'(T)$ позволяет количественно описать уравнениями (2) и (4) результаты изучения МКМ термомеханическими методами (¹⁵, ¹⁷) в широком диапазоне ϕ и T .

Особый интерес представляет анализ диаграмм растяжения привитых материалов, для которых известны величины K_m и K_n (⁶⁻⁹). Согласно (1)–(4) ресурс долговременной прочности МКМ τ складывается из ресурсов τ_i компонентов. Иначе говоря, частицы «усилителя» разгружают узлы матрицы, принимая на себя часть нагрузки, поэтому увеличивается τ при $F=\text{const}$ или K при $t=\text{const}$.

Прямое измерение методом и.к.с. скорости механодеструкции $1/\tau$ в пленках ПЭ, усиленных привитыми структурами, обнаружило резкое уменьшение $1/\tau_m$ при малых ϕ (²⁴). Вероятно, в этом состоит механизм известного эффекта «обегания» частиц усилителя трещинами, прорастающими через сечение нагруженного образца МКМ на заключительной стадии процесса его разрушения (³). Оценить количественно влияние наполнителя на величину $1/\tau_m$ можно по уравнению (6), подставив в него не эффективную величину K , а вычисленную по (3) действительную величину K_m (рис. 2 дает наглядное представление о связи между K_m и K). Подстановка K в (6) дает эффективную величину U_0 , которая изменяется от $U_{0,m}$ до $U_{0,n}$ по мере роста ϕ от 0 до 1 (⁶).

Обработка диаграмм растяжения привитых волокон и пленок в диапазоне T от -196 до $+300^\circ$, охватывающем все состояния полимеров, при варьировании ϕ от 0 до 0,76 для случаев $K_m>K_n$ и $K_m<K_n$ выявила линейную связь между λ разрывной, K , K_n и величиной V в соответствии с (2)–(4) (⁶).

Величины молекулярных весов блоков и привитых цепей жестких компонентов в сополимерах обычно много меньше предельных, однако их вклад в прочность практически интересных МКМ соответствует объемной

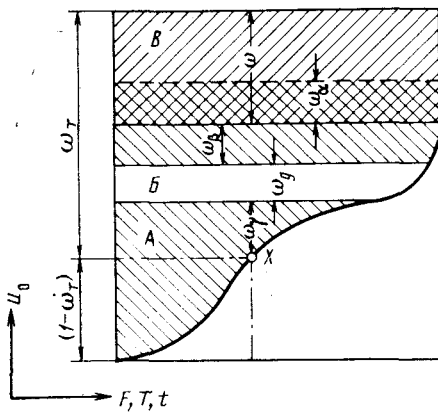


Рис. 1

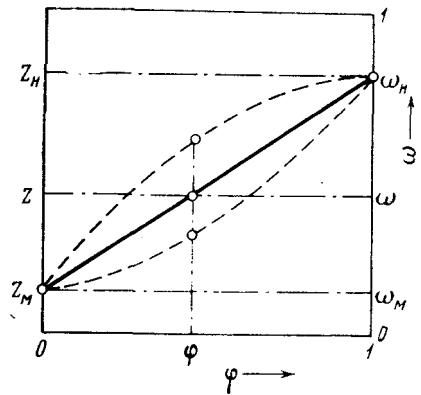


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение зависимости соотношения между твердой и эластичными частями многокомпонентного материала от условий нагружения. А — надмолекулярные структуры полимеров, Б — макромолекулярная сетка, В — частицы твердого тела (пооянение в тексте)

Рис. 2. Связь между составом и свойствами многокомпонентных материалов (пооянение в тексте)

доле полимера с предельно большим молекулярным весом. Узлы матрицы «объединяют» прочностные свойства коротких блоков, привитых к эластичным макромолекулам, имитируя механические свойства предельно длинной цепи жесткого компонента.

Из разобранных примеров видно, что развитый в работе подход к проблеме механических свойств МКМ дает возможность правильно описать характер зависимостей деформационно-прочностных свойств МКМ в самых различных условиях их нагружения. Используемые уравнения являются следствием основных положений физической химии полимеров и не содержат произвольно введенных констант, учитывающих параметры конкретных моделей МКМ. В принципе комплекс деформационно-прочностных свойств МКМ определяется двумя параметрами: W и U_0 . Выбор природы компонентов, способа их смешения и технологии изготовления МКМ обуславливается необходимостью обеспечить W близкое к оптимальному в условиях эксплуатации МКМ в течение возможно большего времени.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
26 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, М., 1968.
- ² Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, 1967.
- ³ В. Е. Гель, В. И. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, М., 1972.
- ⁴ Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, М., 1974.
- ⁵ Ю. В. Зеленев, В кн. Релаксационные явления в полимерах, 1972, стр. 196.
- ⁶ А. И. Куриленко, В. И. Калинин, ДАН, т. 217, № 3 (1974); Докл. АН БССР, т. 16, 907 (1972).
- ⁷ А. И. Куриленко, В. И. Калинин и др., Высокомолек. соед., т. 16А, 98 (1974).
- ⁸ В. И. Калинин, А. И. Куриленко, Механика полимеров, № 6, 968 (1973).
- ⁹ А. И. Куриленко, Механика полимеров, № 6, 968 (1973).
- ¹⁰ В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Е. Е. Томашевский, УФН, т. 106, 94 (1972).
- ¹¹ С. И. Журков, Матер. XVIII конгр. по разрушению, Мюнхен, 1973, препринт VI-312.
- ¹² А. И. Куриленко, ДАН, т. 203, № 5, 1078 (1972).
- ¹³ А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Л. П. Круль, ДАН, т. 204, № 2, 412 (1972).
- ¹⁴ А. И. Куриленко, Л. П. Круль, ДАН, т. 207, № 2, 401 (1972).
- ¹⁵ А. И. Куриленко, Л. П. Круль и др., ДАН, т. 209, № 1, 144 (1973).
- ¹⁶ А. И. Куриленко, Л. П. Круль и др., ДАН, т. 209, № 3, 648 (1973).
- ¹⁷ А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Калинин, Матер. конфер. Производство и переработка искусственных и синтетических волокон, т. 1, Варна, июнь 1973, стр. 251.
- ¹⁸ Э. Е. Томашевский, Диссертация, Л., 1966.
- ¹⁹ В. Э. Згаевский, Механизм полимеров, 1969.
- ²⁰ Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, Л., 1970.
- ²¹ А. А. Шункевич, В. Е. Корсуков и др., Матер. конфер. по физико-химии полимеров, Нальчик, 1973.