

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ

К ТЕОРИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ РЕЗИНЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XI 1950)

1. Деформация резины резко отлична от деформации других материалов как по величине, так и по температурно-временной зависимости. Вследствие высокой деформируемости резины ее деформация получила название высокоэластической, в отличие от обычной упругой деформации, характерной для твердых тел.

В настоящее время изучение всего комплекса механических свойств высокополимерных тел и, в частности, резины идет по двум основным направлениям: 1) выяснение законов равновесной деформации (термодинамика) и 2) изучение релаксационных свойств (кинетика).

Высокополимерные тела, образованные линейными полимерами, можно разделить на два класса. К классу I относятся высокополимерные тела, обладающие пространственной молекулярной сеткой; к II — высокополимерные тела, не имеющие пространственной сетки. Физически тела обоих классов отличаются отсутствием у первых и наличием у вторых пластического (необратимого) течения. Равновесное напряжение полимерных тел класса II в аморфном состоянии равно нулю. Равновесное напряжение полимерных тел класса I определяется законом равновесной деформации этих тел.

Релаксационные свойства высокополимеров и, в частности, резины достаточно полно выяснены (1-7). Однако термодинамика механических свойств резины, несмотря на большое число работ зарубежных исследователей, выяснена далеко не полно. В связи с этим нами (8) была разработана приближенная молекулярно-кинетическая теория равновесной деформации резины и было дано сравнение ее с опытом при малых и средних деформациях.

В данной работе рассматривается равновесная деформация резины, не осложненная кристаллизацией, вплоть до растяжений порядка 700%.

2. Резина представляет собой высокополимерное тело класса I. Ее деформация механически обратима и пластическая деформация отсутствует. Общая деформация резины складывается поэтому из двух частей: собственно упругой деформации и высокоэластической деформации.

Упругая деформация резины возникает, как и в случае твердых тел, вследствие изменения средних расстояний между частицами вещества. Помимо этого она возникает также вследствие деформации валентных углов в углеродной цепи. В противоположность этому высокоэластическая деформация объясняется ориентацией гибких цепных молекул под действием внешних сил (2,8).

Если рассматривать одномерную деформацию, то полное удлинение образца $\Delta L = \Delta L_{упр} + \Delta L_{в. эл}$; при этом $\Delta L_{упр} \ll \Delta L_{в. эл}$.

Закон Гука для резины имеет следующий вид:

$$\sigma = E_0 \frac{\Delta L_{упр}}{L_{в. эл}}, \quad (1)$$

где $L_{в. эл} = L_0 + \Delta L_{в. эл}$; $L = L_0 + \Delta L$; L_0 — начальная длина образца.

В застеклованном состоянии $\Delta L_{в. эл} = 0$; $L_{в. эл} = L_0$, и формула (1) принимает вид, обычный для твердых тел.

Известно, что упругий модуль E_0 , определяемый в застеклованном состоянии, составляет, по А. П. Александрову, для резины при малых деформациях величину порядка 10^4 кГ/см², тогда как равновесный высокоэластический модуль имеет порядок 10 кГ/см². Отсюда следует, что в высокоэластическом состоянии упругая деформация составляет от общей деформации величину порядка 0,1%. Поэтому при обычных условиях упругой деформацией можно пренебречь и деформацию резины рассматривать как чисто высокоэластическую.

3. Общие представления о механизме высокоэластической деформации были развиты П. П. Кобеко, А. П. Александровым и др. Количественные теории равновесной деформации резины развивались Куном, Гуттом, Уоллом, Трелором и др. Все расчеты последних сводились к обоснованию закона деформации, выраженного формулой Уолла. Однако, как показано нами (⁸⁻¹⁰), эта формула не согласуется с экспериментом.

Недавно была разработана другая количественная теория деформации ненаполненной аморфной резины (⁸) и показана применимость полученного закона деформации для малых и средних растяжений.

Этот закон равновесной деформации растяжения имеет следующий вид:

$$\lambda = 2L_1(x) + (\lambda_\infty - 2)L(x), \quad (2)$$

$$L_1(x) = \frac{e^x}{e^x - 1} - \frac{1}{x}, \quad L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x},$$

где x — безразмерный параметр, равный $p\sigma / kT$; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; p — момент сегмента линейной микромолекулы; σ — истинное напряжение; λ — относительная длина, $\lambda = L / L_0$; λ_∞ — ее значение, отвечающее предельно вытянутому состоянию молекулярных цепей ($\sigma = \infty$) без учета упругой деформации, равное

$$\lambda_\infty = z l \left(\frac{N}{2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где z — число сегментов в молекулярной цепи, заключенной между двумя узлами пространственной сетки; l — длина сегмента; N — число цепей в единице объема резины.

При малых и средних деформациях формула (2) упрощается и принимает следующий вид:

$$\sigma = E_\infty (\lambda - 1) = E_\infty \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (4)$$

где E_∞ — равновесный высокоэластический модуль — определяется следующей формулой:

$$E_\infty = \frac{3kT}{p(\lambda_\infty - 3/2)}. \quad (5)$$

4. На рис. 1 приводятся результаты измерений (кривая 2) для резины из натурального каучука с 2% серы при повышенной темпера-

туре (80°), при которой кристаллизация при растяжении не наблюдается вплоть до разрыва. Равновесное условное напряжение f , рассчитанное на начальное поперечное сечение, измерялось при заданных деформациях λ как менее точным методом релаксации⁽¹⁰⁾, так и более точным методом релаксационных циклов⁽¹¹⁾.

Для сравнения теории с опытом необходимо воспользоваться формулой, связывающей истинное напряжение σ с условным f

$$\sigma = \lambda f. \quad (6)$$

Она выполняется тем точнее, чем лучше соблюдается постоянство объема резины при деформации. Как показано⁽¹¹⁾, для аморфной резины изменением объема при деформации можно пренебречь. Допускаемая ошибка при пользовании формулой (6) меньше ошибок измерения условного напряжения.

Чтобы построить графически теоретическую зависимость f от λ , следует пользоваться формулой (2) и соотношением (6). В формулу (2) входят две константы резины p и λ_∞ , которые необходимо определить из опыта.

Определение λ_∞ было произведено следующим образом. Допускалось, что при разрыве исследуемой резины при 20° , когда перед разрывом имеет место кристаллизация и прочность на разрыв на порядок больше, чем прочность на разрыв при 80° , молекулярные цепи имеют практически полностью выпрямленное состояние. При этом разрывная длина $L_{разр}$ складывается из высокоэластической части L_∞ и из упругой части $\Delta L_{упр}$.

Применяя закон Гука (1) для резины, получим

$$\sigma_{разр} = E_0 \frac{\Delta L_{упр}}{L_\infty} = E_0 \frac{\lambda_{разр} - \lambda_\infty}{\lambda_\infty}, \quad (7)$$

где $\lambda_\infty = L_\infty / L_0$.

Подставив в формулу (7) найденные значения $\sigma_{разр} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$, $\lambda_{разр} = 9,75$ и $E_0 = 2,5 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$, получим $\lambda_\infty = 9,02$.

Значение момента сегмента p может быть найдено из формулы (5), если известна величина равновесного высокоэластического модуля E_∞ . Как следует из формулы (4), E_∞ можно определить графически из наклона прямой. На рис. 2 приведены результаты опытов в координатах $\sigma - \lambda$. До 150% растяжения имеет место хорошо выраженная линейная зависимость, отвечающая значению $E_\infty = 11,2 \text{ кГ/см}^2$. Подставляя в формулу (5) численные значения λ_∞ , E_∞ и $kT = 4,93 \cdot 10^{-20} \text{ кГ} \cdot \text{см}$ (для 80°), получим $p = 1,75 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Теоретическая кривая деформации для полученных значений p и λ_∞ изображена на рис. 1 (кривая 1).

Для сравнения с теорией Уолла — Гута нами вычерчена кривая 3 (рис. 1) по формуле Уолла, исходя из найденного значения $E_\infty = 3NkT =$

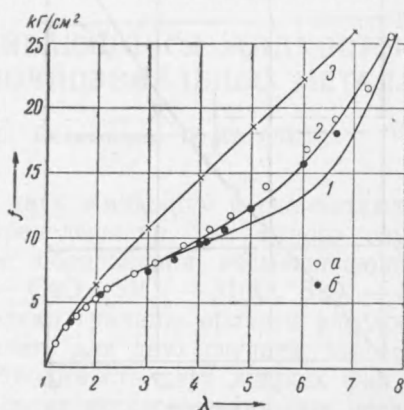


Рис. 1. Равновесные кривые растяжения ненаполненной резины из натурального каучука с 2% серы в координатах $f - \lambda$ при 80° . 1 — рассчитано по формуле (2), 2 — экспериментальные данные, 3 — рассчитано по формуле Уолла. а — метод релаксации⁽¹⁰⁾, б — метод релаксационных циклов⁽¹¹⁾

* Подробнее см. (8).

$= 11,2 \text{ кГ/см}^2$ *. Из рис. 1 вытекает, что формула Уолла не согласуется с опытом.

Формула (2) гораздо лучше согласуется с опытом, и если при больших деформациях имеется некоторое расхождение кривых 1 и 2, то их общий ход, несомненно, одинаков.

5. Полученное значение момента сегмента p позволяет оценить число звеньев в сегменте линейной макромолекулы натурального каучука (звено соответствует одной изопентеновой группе). Момент сегмента p численно равен эффективному объему сегмента

$$p = ls, \quad (8)$$

где l — длина сегмента, s — его эффективное сечение.

Сечение, приходящееся на молекулярную цепь, равное $1/Nzl$, приблизительно соответствует d^2 , где d — среднее расстояние между молекулами каучука. Эффективное сечение s , согласно (8), равно $3/Nzl$. Поэтому $s \approx 3d^2$.

По Марку (12), для натурального каучука в аморфном состоянии $d = 4,9 \text{ \AA}$; следовательно, $s = 7,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Принимая во внимание значение p , получим $l = 24 \text{ \AA}$. По Трелору (13), максимальный период идентичности молекулы каучука отвечает $9,2 \text{ \AA}$, поэтому длина звена составляет величину около $4,6 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что величина сегмента соответствует примерно 5 звеньям.

По В. А. Каргину, величина сегмента является мерой гибкости цепной молекулы. Для полиизобутилена (6) величина сегмента отвечает 20—22 звеньям. Полученные результаты указывают на то, что молекулы каучука обладают большей гибкостью, чем молекулы полиизобутилена.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
9 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Кобеко, Е. Кувшинский и Г. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 329 (1937). ² А. П. Александров и Ю. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1249 (1939). ³ В. А. Каргин и Г. Л. Слоимский, ДАН, 62, 239 (1948). ⁴ В. А. Каргин и Г. Л. Слоимский, ЖФХ, 23, 563 (1949). ⁵ Б. Догадкин, Г. Бартенев и М. Резниковский, Коллоидн. журн., 11, 314 (1949). ⁶ В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949). ⁷ Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, гл. 7—9, 1947. ⁸ Г. М. Бартенев, ЖТФ, 20, 461 (1950). ⁹ Г. М. Бартенев, Коллоидн. журн., 11, 57 (1949). ¹⁰ Г. М. Бартенев и Л. А. Вишняцкая, ЖТФ, 20, 858 (1950). ¹¹ Г. М. Бартенев, Коллоидн. журн., 12, 241 (1950). ¹² H. Mark, Ind. Eng. Chem., 34, 1343 (1942). ¹³ L. R. G. Treloar, Trans. Farad. Soc., 40, 109 (1944).