

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 развита 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:

$$\sigma = E_0 \frac{\Delta L_{упр}}{L_{0, \text{зл}}}, \quad (1)$$

где $L_{0, \text{зл}} = L_0 + \Delta L_{0, \text{зл}}$; $L = L_0 + \Delta L$; L_0 — начальная длина образца.

В застеклованном состоянии $\Delta L_{0, \text{зл}} = 0$; $L_{0, \text{зл}} = L_0$, 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/см^2 , тогда как равновесный высокоэластический модуль имеет порядок 10 кГ/см^2 . 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, Гутом, 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 развита 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

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

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:

$$E_\infty = \frac{3kT}{p(\lambda_\infty - 1/z)}. \quad (5)$$

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

тире (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 r 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 $L_{\text{разр}}$ складывается из высокоэластической части L_∞ и из упругой части $\Delta L_{\text{упр}}$.

Применяя закон Гука (1) для резины, получим

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

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

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

Значение момента сегмента r 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 $r = 1,75 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Теоретическая кривая деформации для полученных значений r 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 $E_\infty = 3NkT =$

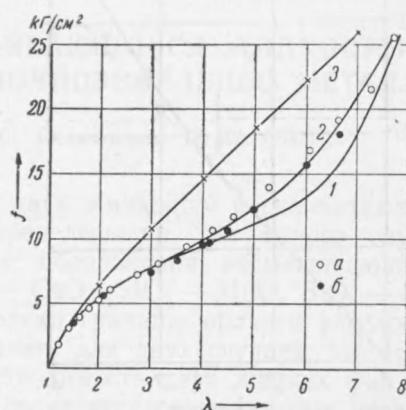


Рис. 1. Равновесные кривые растяжения ненаполненной резины из натурального каучука с 2% серы в координатах $f - \lambda$ при 80° . 1 — рассчитано по формуле (2), 2 — экспериментальные данные, 3 — рассчитано по формуле Уолла. a — метод релаксации (10), b — метод релаксационных циклов (11)

* 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

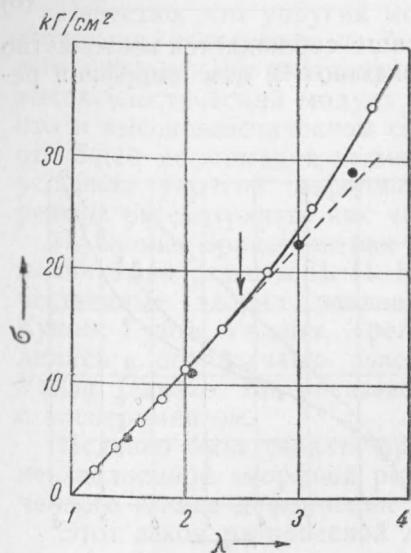


Рис. 2. Равновесная кривая растяжения той же резины, что на рис. 1, в координатах σ — λ . Обозначения те же. Стрелкой указан предел пропорциональности

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

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. Слонимский, ДАН, **62**, 239 (1948). ⁴ В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, 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. Вишницевая, ЖТФ, **20**, 858 (1950). ¹¹ Г. М. Бартенев, Коллоидн. журн., **12**, 241 (1950). ¹² Н. Марк, Ind. Eng. Chem., **34**, 1343 (1942). ¹³ L. R. G. Treloar, Trans. Farad. Soc., **40**, 109 (1944).