

УДК 620.19 + 678.5

UDC 620.19 + 678.5

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДЕФЕКТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ (ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ) ПРИ ОДНООСНОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ**RESEARCH IN MICRODEFICIENCY OF POLYMERS (ELASTOMER COMPOSITIONS) UNDER UNIAXIAL DEFORMATION**

Бабаян Александр Львович
Кандидат химических наук
ID автора (РИНЦ спин код: 5810-6890)
Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков имени Героя Советского Союза А.К.Серова
350090, г. Краснодар-5, ул. Дзержинского, д. 135
e-mail: amb_2004@mail.ru

Babayan Alexander Lvovich
Candidate in Chemistry
Author's ID (Spin-code: 5810-6890)
Krasnodar Air Force Institute for Pilots named after Hero of the Soviet Union A. K. Serov
350090, Krasnodar-5, Dzerzhinsky St., 135
e-mail: amb_2004@mail.ru

Макродефектность полимерных материалов, в том числе и сквозная, является следствием развития исходных микродефектов, которые появляются в полимерах, как при воздействии внешних факторов, так и при их переработке. В статье решена задача выявления взаимосвязи и взаимозависимости структурной макродефектности различных полимерных материалов, заключающаяся в оценке структурных параметров при одноосном деформировании. Экспериментально показано, что процесс изменения макродефектности в объеме материала начинает протекать наиболее интенсивно при деформировании материала, имеющего в объеме анизотропные структуры. При малых величинах деформации изменение параметров макродефектности по сравнению с исходным материалом не наблюдается. В области деформации, соответствующей переходу материала из изотропного в анизотропное состояние параметры макродефектности не зависят от степени деформации образца, а в области завершения формирования анизотропной структуры наблюдаются резкие изменения параметров макродефектности. Экспериментально показана идентичность, изменения параметров макродефектности в объеме материала (резина на основе натурального каучука) при деформировании с величинами локальных деформаций в устье искусственно созданного макродефекта. При одноосной деформации более 280-300% происходит рост величин локальных деформаций в устье искусственно созданного макродефекта и нормированного линейного размера k и уменьшение общего количества макродефектов n

Macrodeficiency of polymeric materials, including the pervasive one, is a consequence of the development of initial microdefects which appear in polymers both due to external factors and during their processing. This article solves the task of identification the interrelation and interdependence of structural microdefects of various polymeric materials, consisting in the estimation of the structural parameters under uniaxial deformation. It is experimentally shown that the process of changing microdefects in the material bulk begins to flow more intensely during deformation of the material, having anisotropic structures in the bulk. Change of the parameters of microdefects is not observed compared to the starting material at small quantities of the deformation. In the area of deformation corresponding to the transition of the material from isotropic to anisotropic state parameters of microdefects do not depend on the degree of deformation of the sample, and abrupt changes of the parameters of microdefects are observed after completing the formation of anisotropic patterns. It is shown experimentally the identity of the parameters of microdefects in the bulk material (rubber-based natural caoutchouc) during deformation with the quantities of local deformations at the edge of the artificially created macrodefects. Under uniaxial deformation more than 280-300% and the growth of the quantities of local deformations come out at the edge of the artificially created macrodefects and normalized linear dimension k and decrease the total number n of microdefects

Ключевые слова: МИКРОДЕФЕКТНОСТЬ, ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ОДНООСНОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ, ЛОКАЛЬНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

Keywords: MICRODEFECTS, POLYMERIC MATERIALS, ELASTOMERIC COMPOSITIONS, UNIAXIAL DEFORMATION, LOCAL DEFORMATION

Doi: 10.21515/1990-4665-127-062

Исследование микродефектности полимеров (эластомерных композиций) при одноосном деформировании

Макродефектность полимерных материалов, в том числе и сквозная, является следствием развития исходных микродефектов, которые появляются в полимерах, как при воздействии внешних факторов, так и при их переработке.

Полимерные материалы в изделиях подвергаются разнообразным нагрузкам и деформациям, поэтому представляет теоретический и практический интерес исследовать, как влияет напряжённо-деформированное состояние на параметры исходной микродефектности полимерных материалов.

В статье приведены результаты исследований по оценке параметров микродефектности полимеров (эластомерных композиций) как в исходном состоянии, так и после одноосного деформирования, а также предпринята попытка нахождения взаимосвязи и взаимозависимости микродефектности от структурных превращений резины Б – 201 в процессе одноосного деформирования.

С этой целью была проведена оценка параметров микродефектности эластомерных композиций и ряда других полимерных материалов при различных степенях одноосной деформации.

Порядок исследования деформированных образцов заключался в том, что образец горизонтально закрепляется в зажимах устройства для одноосного деформирования /1/. Образец растягивается на определённую величину с помощью возвратно-поступательного устройства и выдерживается в деформированном состоянии в течение 15 минут. Каждый эксперимент проводился на разных образцах одной партии.

Далее, используя специально изготовленное приспособление

(рисунок 1), фиксируем деформированный участок образца. Затем разжимаем зафиксированный образец на устройстве и на весах АДВ определяем начальный вес образца вместе с фиксирующим приспособлением.

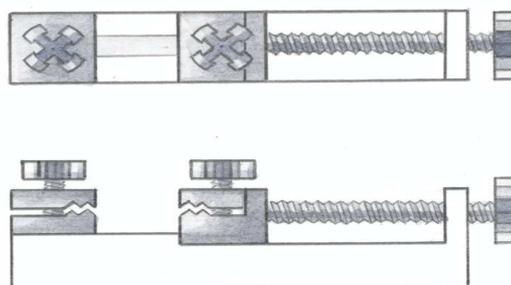


Рисунок 1 – Схема устройства для одноосного деформирования образца:

1 – зажимы; 2 – образец; 3 – возвратно-поступательное устройство.

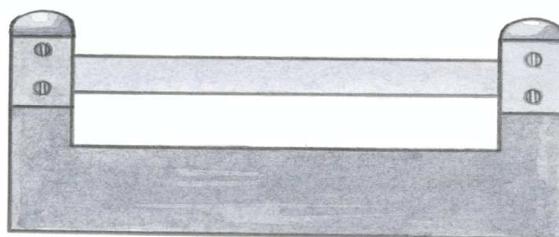


Рисунок 2 – Схема фиксирующего приспособления:

1 – зажимы; 2 – деформированный образец.

Далее опыт проводится, аналогично методике определения микродефектности для недеформированного образца.

Изменение параметров микродефектности: количества микродефектов в единице объёма полимера n и условного размера микродефекта k при одноосном деформировании было проведено на трёх материалах: ПЭНП ($\delta=0,11$ мм), Ф – 4 ($\delta=0,22$ мм) и ПА-12 ($\delta=0,13$ мм).

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что для разных материалов изменение указанных параметров происходит по-разному.

Для образцов Ф – 4 характерно значительное увеличение параметра n при уже небольших деформациях и снижение величины K .

Оценка микродефектности ПЭНП и ПА-12 при одноосном деформировании ранее не исследовалась и приведена впервые. Для образцов ПА-12 наблюдается увеличение параметра n при их деформировании до 100 – 120 %, затем его снижение до первоначальной величины, а условный размер микродефекта после деформации свыше 120 % резко уменьшается. Для образцов ПЭНП можно говорить только о тенденции изменения этих параметров (в пределах ошибки опыта), но в целом параметр n стремится к уменьшению, а параметр k – к увеличению. В целом эти изменения можно связать со структурными процессами, происходящими в полимерах при деформировании с образованием «шейки».

Изменение параметров микродефектности образцов НК и резины Б – 201 качественно одинаково. С увеличением степени деформации вплоть до разрыва количество микродефектов в единице объёма n уменьшается, а условный размер микродефектов k увеличивается, т.е. наблюдается аналогия с изменением параметров микродефектности при деформировании ПЭНП и ПА-12.

При деформировании образцов БК характер изменения параметров микродефектности принципиально отличается от образцов НК. Так, наблюдается вплоть до разрыва увеличение параметра n и k , что свидетельствует о некоторых локальных разрыхлениях структуры, как, например, у Ф – 4 с одновременным увеличением условного размера микродефектов.

Известно, что БК и композиции на его основе характеризуются наименьшей газопроницаемостью среди каучуков, но при деформировании наблюдается возрастание микродефектности, что может приводить к ухудшению защитных свойств.

Таким образом, микродефектность полимеров и эластомеров при воздействии факторов старения и механических полей может значительно изменяться. Эти изменения не одинаковы и может быть связаны с химической природой, технологическими аспектами и адгезионными факторами в случае прорезиненных тканей.

Полимерные материалы в изделиях подвергаются разнообразным нагрузкам и деформациям, приводящим к значительным структурным превращениям материалов, протекающим как на микро-, так и на макроуровне.

Особенности деформирования резин определяются эффектами, подробно описанные в работах профессора Патрикеева Г.А./2,3/.

Обычно ориентационные явления при одноосных растяжениях резин истолковываются как следствие ориентации звеньев и цепей макромолекул без учета образования каркасных макроструктур. Согласно представлениям профессора Патрикеева Г.А. “механический” (ориентационный) переход резины в анизотропное состояние осуществляется вследствие молекулярных перегруппировок под воздействием вынужденно-механических процессов, обусловленных формированием каркасных макроструктур. Для понимания специфических особенностей анизотропных состояний, структур и переходов из изотропного состояния в анизотропное существенное значение имеет рассмотрение:

изотропно-анизотропных переходов у единичных макромолекул, осуществляемых при распрямлении макромолекулы, т. е. при переходе “клубок” – распрямлённая макромолекула;

рассмотрение предельно-анизотропного состояния (структуры) полимерного монокристалла, образованного выпрямленными цепями;

рассмотрение геометрических характеристик, отражающих переход в анизотропное состояние.

Формирующиеся в процессе деформации каркасные структуры определяют как структурно-механические свойства резин, так и их прочность.

Структурные превращения оказывают влияние на формирование и развитие дефектности в процессе одноосного деформирования, что имеет помимо теоретического интереса и практическое значение (зависимость защитных и эксплуатационных свойств от деформации).

В качестве объекта исследования для оценки параметров микродефектности была выбрана резина на основе натурального каучука (рецептура Б – 201). В работах профессора Патрикеева Г.А. по данному эластомеру накоплен большой экспериментальный материал.

Эффект структурного размягчения резин, выражающийся в существенном расхождении петли гистерезиса 1-го и последующих циклов при переходе резины при больших одноосных деформациях в анизотропное состояние может объясняться особенностями процессов кристаллизации натурального каучука в процессе деформирования в результате распрямления макромолекул уменьшается энтропия системы и поэтому переход к кристаллическому состоянию связан с меньшим (по сравнению с кристаллизацией в нерастянутом состоянии) её изменением.

Однако при деформации резины на $\varepsilon \geq 300$ % кривые 1-го и последующих растяжений совпадают. Это объясняется изменением условий кристаллизации и морфологией образующихся кристаллитов в процессе растяжения. Так, экспериментально установлено, что до степени деформации $\varepsilon \approx 300$ % температурный коэффициент изотерм кристаллизации имеет положительное значение. При деформации от $\varepsilon \approx 300$

% и более, особенно при больших деформациях, температурный коэффициент принимает отрицательное значение и повышается по мере повышения степени деформации.

Это привело к выводу, что скорость кристаллизации при растяжении лимитируется скоростью образования зародышей (центров) кристаллизации /4/.

Непосредственные наблюдения с помощью поляризационно-оптического метода за морфологическими изменениями, образующиеся в кристаллической фазе, выражающиеся в переходе от сферолитных образований при малых значениях деформаций $\varepsilon \leq 200$ % к более простым кристаллическим образованиям при больших значениях деформаций. Поэтому полагают, что при больших степенях растяжения кристаллическая фаза состоит главным образом из ориентированных вдоль оси растяжения изолированных кристаллов.

Согласно представлениям профессора Патрикеева Г.А. параллельно с процессом кристаллизации в объеме деформированной резины протекает процесс формирования “несущего каркаса”.

Процесс распространения “несущего каркаса” по всему объёму образца заканчивается при деформации $\varepsilon \approx 200 - 300$ %.

О характерных особенностях процесса формирования “несущего каркаса”, являющегося неотъемлемой частью анизотропных структур, формирующихся в объёме эластомера при одноосном растяжении, можно характеризовать, используя метод “сокращающихся сеток” который представлен в методической главе диссертационной работы. В основу метода “сокращающихся сеток” положено определение величин локальных деформаций в устье дефекта.

Экспериментальные данные о зависимости величины локальной деформации в устье дефекта в стационарном состоянии от средней величины деформации всего образца резины на основе натурального

каучука (рецептура Б – 201) со временем вулканизации 8 минут показывают, что данная зависимость имеет сложный характер. Кроме того, не существует значимого отличия величины локальной деформации в дефекте от ширины рабочего участка.

Характер зависимостей свидетельствует о том, что на начальных этапах деформирования наблюдается существенный рост величины локальной деформации, однако, на участке $\epsilon \approx 180 - 280 \%$ – значение локальной деформации не зависит от величины деформации всего образца.

Согласно расчётам профессора Патрикеева Г.А. величина деформации $\epsilon \approx 200$ является конечной фазой распрямления единичных макромолекул, предшествующих началу формирования “несущего каркаса”. При деформировании $\epsilon \approx 180 - 280 \%$ – происходит распрямление валентных углов и растяжение валентных связей.

Процесс завершается при увеличении степени деформации до $\epsilon \approx 280 - 300 \%$ – это является необходимым условием проявления эффекта упругого последствия.

Наличие в объёме резины упругорастянутого каркаса способствует началу бурной кристаллизации деформированного вулканизата.

Совокупность описанных в литературе и полученных результатов позволяет сделать вывод о правомерности решающего значения, придаваемому факту формирования в объёме вулканизата при одноосном деформировании «несущего каркаса».

Протекающие в материале существенные структурные изменения оказывают существенное влияние на параметры микродефектности исследуемого эластомера и вулканизатов.

Изменение параметров микродефектности: количества микродефектов в единице объёма полимера n и условного размера микродефекта k при одноосном деформировании было определено сорбционно-весовым методом.

Полученные экспериментальные данные об относительном изменении параметров микродефектности резины Б – 201, свидетельствуют об изменении параметров микродефектности полимерных материалов, в том числе и эластомерных композиций, что позволяет говорить о существенном влиянии механических нагрузок, приводящих к значительным структурным превращениям материалов, на образование и развитие микродефектности.

Как следует из полученных экспериментальных данных, при увеличении степени деформации – до $\varepsilon \approx 300$ % не происходит изменения параметров микродефектности.

При степени деформирования более $\varepsilon \approx 300$ % в процессе интенсивной кристаллизации, очевидно, должно происходить значительное разрыхление аморфной части эластомера, приводящее к укрупнению микродефектов, размеры которых характеризуются параметром k – нормированным линейным размером. При этом общее количество дефектов существенно снижается.

Наиболее значимо уменьшение количества микродефектов и увеличение нормированного линейного размера происходит при увеличении степени деформации более $\varepsilon \approx 400$ %. Для данной величины деформации характерна максимальная скорость кристаллизации вулканизатов на основе натурального каучука в процессе растяжения.

Таким образом, экспериментально показано, что процесс изменения микродефектности в объеме материала начинает протекать наиболее интенсивно при деформировании материала, имеющего в объеме анизотропные структуры. При малых величинах деформации изменение параметров микродефектности по сравнению с исходным материалом не наблюдается. В области деформации, соответствующей переходу материала из изотропного в анизотропное состояние параметры микродефектности не зависят от степени деформации образца, а в области

завершения формирования анизотропной структуры наблюдаются резкие изменения параметров микродефектности.

Выводы: экспериментально показана идентичность, изменения параметров микродефектности в объёме материала (резина на основе НК) при деформировании с величинами локальных деформаций в устье искусственно созданного макродефекта. При одноосной деформации более 280-300% происходит рост величин локальных деформаций в устье искусственно созданного макродефекта и нормированного линейного размера k и уменьшение общего количества микродефектов n .

Список литературы

1. Экспресс-метод оценки параметров пористой структуры адсорбентов и микродефектности полимерных материалов сорбционно-весовым методом. / А.Л. Бабаян, А.Р. Агаев, А.В. Иванов, А.Н. Громов // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. “Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов.”–М.: ИФХ РАН, 2000. – 161 с.
2. Патрикеев, Г.А. Макромолекулярная механика / Г.А. Патрикеев // Механика полимеров, 1971. №2. С.221-231.
3. Патрикеев, Г.А. Общая химическая технология / Г.А. Патрикеев / Под ред.С.И. Вольфковича. – М.–Л.: ГНТИХЛ. 1946. Т. 2. С. 407.
4. Вундерлих, Б. Физика макромолекул: Пер. с англ. / Б. Вундерлих. – М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 576.

References

1. Ekspress-metod otsenki parametrov poristoy strukturyi adsorbentov i mikrodefektnosti polimernyih materialov sorbtsionno-vesovym metodom. / A.L. Babayan, A.R. Agaev, A.V. Ivanov, A.N. Gromov // Tezisyi dokladov VI Vserossiyskogo simpoziuma s uchastiem inostrannyih uchenyih. “Aktualnyie problemyi teorii adsorbtsii i sinteza sorbentov.” – М.: IFH RAN, 2000. – 161 s2.
2. Patrikeev, G.A. Makromolekulyarnaya mekhanika / G.A. Patrikeev // Mekhanika polimerov, 1971. №2. S.221-231.
3. Patrikeev, G.A. Obshhaya khimicheskaya tekhnologiya / G.A. Patrikeev / Pod red.S.I. Vol'fkovicha. – М.–L.: GNTIKHL. 1946. T. 2. S. 407.
4. Vunderlikh, B. Fizika makromolekul: Per. s angl. / B. Vunderlikh. – М.: Mir, 1979. T. 2. S. 576.