

DOI: 10.15593/2224-9982/2015.43.07

УДК 678.6/.7: 541.64/.68

Э.М. Нуруллаев, А.С. Ермилов, Н.Ю. Любимова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХМЕРНО СШИТОГО ПОЛИБУТАДИЕНА

На основе математического анализа и разработанной компьютерной программы исследовано влияние эффективной концентрации поперечных связей в высокомолекулярном каучуке – полибутадиене – на предельные (разрывные напряжение и деформацию) механические характеристики в условиях одноосного растяжения. Методом численного эксперимента получены соответствующие диаграммы растяжения при различных температурах и стандартной скорости деформирования. Построены огибающие точек разрыва. Огибающие точек разрыва, построенные в обоюдных логарифмических координатах, учитывают температурно-скоростную эквивалентность при деформировании образца полимерного материала и являются эквивалентными энергии механического разрушения. К сожалению, как обобщающий метод исследования этот метод до сих пор редко используется для установления искомых структурно-механических закономерностей.

Целью работы явились предварительный количественный анализ и численный эксперимент по исследованию влияния эффективной мольной концентрации поперечных связей, включающих их химическую и межмолекулярную (физическую) компоненты, на предельные характеристики 1,4-*цис*-полибутадиена с молекулярной массой 2500 000, широко применяемого в современных рецептурах автомобильных и авиационных шин. Сшивающим агентом являлась сера в сочетании с ускорителем вулканизации (тиурамом-Д) и катализатором образования поперечных химических связей – оксидом цинка. Полученные закономерности структурно-механического поведения исследованного эластомера могут быть использованы в инженерной практике создания перспективных автомобильных и авиационных шин, применяемых в широком температурном диапазоне эксплуатации.

Ключевые слова: высокомолекулярный полибутадиен, трехмерно сшитый каучук, разрывные напряжение и деформация, огибающая точек разрыва.

E.M. Nurullaev, A.S. Ermilov, N.Yu. Lyubimova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

ULTIMATE PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL CROSS-LINKED POLYBUTADIENE

Based on mathematical analysis and developed computer program it was studied the influence of effective concentration of the cross-links in the high rubber - polybutadiene on ultimate mechanical properties (rupturing stress and strain) under uniaxial tension. Stress-strain diagrams at different temperatures and the standard rate of deformation were obtained by numerical experiment. The envelopes of break points were built. These envelopes built in mutual logarithmic coordinates take into account the temperature-speed equivalence during deformation of the polymeric sample and they are equal to energy of mechanical failure. Unfortunately, as a generalized method of the study, this method is still rarely used to establish the desired structural and mechanical laws.

The purpose of the work is preliminary quantitative analysis and numerical experiment on the influence of the effective molar concentration of the cross-linking, including their chemical and intermolecular (physical) components on the ultimate properties of 1,4-cis polybutadiene with molecular weight of 2 500 000, which is widely used in modern recipes for aircraft tires. The crosslinking agent is a sulfur combined with vulcanization accelerator (thiuram-D) and zinc oxide used as a catalyst of the cross chemical bonds. The resulting patterns of structural and mechanical behavior of studied elastomer can be used in engineering practice of creating perspective automobile and aircraft tires used in a wide temperature range.

Keywords: high molecular weight polybutadiene, three-dimensionally cross-linked rubber, rupturing stress and strain, envelope of break points.

Введение

Молекулярные параметры (прежде всего молярные концентрации поперечных химических и межмолекулярных связей) имеют определяющее значение для формирования механических характеристик трехмерно сшитых эластомеров на основе высокомолекулярных каучуков [1, 2]. Соответствующие наполненные композиции широко применяются в резинотехнических изделиях машиностроения, судостроения, авиастроения, гражданском строительстве.

Легендарный успех автомобильных шин был обеспечен полимерной основой резины – трехмерно сшитым каучуком, находящимся в высокоэластичном состоянии в широком температурном диапазоне эксплуатации. Одной из актуальных проблем сегодня является создание перспективных автомобильных и авиационных шин, применяемых в широком температурном диапазоне эксплуатации.

Ранее нами теоретически и экспериментально исследована зависимость механических характеристик трехмерно сшитого эластомера с дисперсным наполнителем от основных структурных параметров [3, 4]. Применение математического анализа при исследовании полимерного материала удешевляет его разработку за счет полученных закономерностей обобщающего характера.

В случае количественной оценки предельных характеристик (разрывных напряжения и деформации) трехмерно сшитого полибутадиена в зависимости от молекулярных параметров целесообразно построение огибающих точек разрыва по Т.Л. Смитсу [5–7]. Огибающие точек разрыва, построенные в обоюдных логарифмических координатах, учитывают температурно-скоростную эквивалентность при деформировании образца полимерного материала и являются эквивалентными энергии механического разрушения. К сожалению, как обобщающий метод исследования этот метод до сих пор редко используется для установления искомых структурно-механических закономерностей.

Целью работы явились предварительный количественный анализ и численный эксперимент по исследованию влияния эффективной мольной концентрации поперечных связей, включающих их химические и межмолекулярные (физические) компоненты, на предельные характеристики 1,4-*цис*-полибутадиена с молекулярной массой 2500 000, широко применяемого в современных рецептурах автомобильных и авиационных шин. Сшивающим агентом являлась сера в сочетании с ускорителем вулканизации (тиурам-Д – тетраалкилтиурамдисульфид) и катализатором реакции образования поперечных химических связей – оксидом цинка.

Формулы для расчета диаграмм растяжения эластомеров

Рассмотрим уравнение, связывающее механические характеристики трехмерно сшитого эластомера, наполненного твердыми частицами, с основными структурными параметрами для случая сохранения сплошности материала [8, 9]:

$$\sigma = v_{ch} \varphi_r^{1/3} R T_\infty \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \alpha^{-1} \dot{\alpha}^{-1} \right\} \times \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2 (\alpha - \alpha^{-2}), \quad (1)$$

где σ – условное (отнесенное к начальному сечению образца) напряжение; v_{ch} – мольная концентрация химических поперечных связей; φ_r – объемная доля полимера в связующем ($\varphi_{sw} = (1 - \varphi_r)$ – объемная доля пластификатора в связующем); R – универсальная газовая постоянная; T_∞ – равновесная температура, при которой мольная концентрация межмолекулярных (физических) поперечных связей v_{ph} равна 0; T – температура опыта; T_g – температура структурного стеклования полимерного связующего; α – относительное удлинение, связанное с деформацией ($\alpha = 1 + \varepsilon / 100$); $\dot{\alpha}$ – коэффициент скоростного смещения, равный 1 при стандартной скорости растяжения; φ – объемная доля наполнителя; φ_m – максимальная степень объемного наполнения, зависящая от формы и фракционного состава частиц наполнителя.

Применительно к трехмерно сшитому пластифицированному 1,4-*цис*-полибутадиену ($\varphi_r = 1$, $\varphi / \varphi_m = 0$) для расчета диаграмм растяжения следует использовать зависимость

$$\sigma = v_{ch} RT_{\infty} \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \alpha^{-1} \alpha_{\dot{\alpha}}^{-1} \right\} (\alpha - \alpha^{-1}). \quad (2)$$

Соответственно, для начального ($\alpha = 1$) модуля вязкоупругости имеем

$$E_0 = \frac{d\sigma(\alpha)}{d\alpha} = 3 v_{ch} RT_g \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \alpha_{\dot{\alpha}}^{-1} \right\}. \quad (3)$$

Величину разрывного относительного удлинения α_b , связанного с его разрывной деформацией ε_b (%) как

$$\alpha_b = (1 + \varepsilon_b / 100),$$

определяли с помощью обобщенной эмпирической формулы для различных трехмерно сшитых полимеров, включая пластифицированные:

$$\varepsilon_b^0 = 10^{3,1-40\sqrt{v_{eff}}}, \quad (4)$$

где v_{eff} – эффективная мольная концентрация поперечных связей в полимерном связующем. Ее значение для полибутадиена, как следует из выражения (1), определяется зависимостью

$$v_{eff} = v_{ch} RT_{\infty} \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \right\} \quad \text{при } \alpha_{\dot{\alpha}}^{-1} = 1. \quad (5)$$

Гипотетическое регулирование величины v_{ch} осуществлялось соответствующим изменением концентрации серы, тиурама-Д и оксида цинка.

Расчетные диаграммы растяжения и огибающие разрушения полибутадиенов различной степени поперечного сшивания

С помощью компьютерной программы, основанной на формулах (2)–(5), проведены численные эксперименты и получены следующие результаты исследования.

На рис. 1–3 представлены диаграммы растяжения и точки разрыва образцов полибутадиена с различной мольной эффективной концентрацией поперечных связей при температурах 223, 273, 323 К соответственно. Отчетливо видна закономерность, заключающаяся в падении

прочности и возрастании разрывной деформации пластифицированного 1,4-*цис*-полибутадиена при повышении температуры его испытания и уменьшении эффективной концентрации поперечных связей в нем.

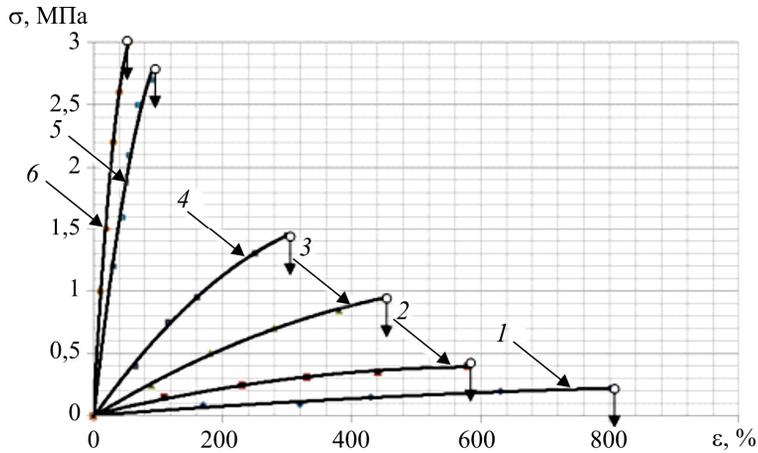


Рис. 1. Расчетная зависимость напряжения от деформации для трехмерно сшитого пластифицированного 1,4-*цис*-полибутадиена: $T_{exp} = 223 \text{ K}$; 1 – $v_{eff} = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 2 – $v_{eff} = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 3 – $v_{eff} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 4 – $v_{eff} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 5 – $v_{eff} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 6 – $v_{eff} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; ∇ – точка разрыва (ϵ_b)

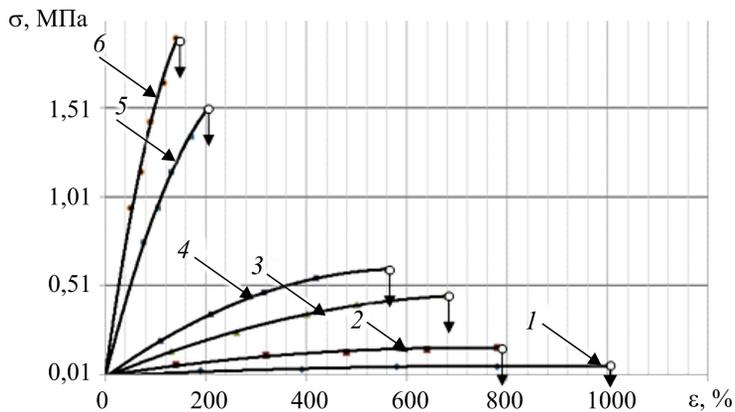


Рис. 2. Расчетная зависимость напряжения от деформации для трехмерно сшитого пластифицированного 1,4-*цис*-полибутадиена: $T_{exp} = 273 \text{ K}$; 1 – $v_{eff} = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 2 – $v_{eff} = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 3 – $v_{eff} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 4 – $v_{eff} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 5 – $v_{eff} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 6 – $v_{eff} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; ∇ – точка разрыва (ϵ_b)

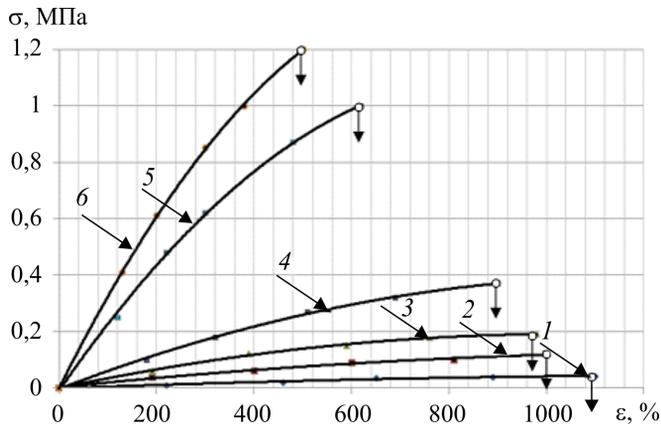


Рис. 3. Расчетная зависимость напряжения от деформации для трехмерно сшитого пластифицированного 1,4-*цис*-полибутадиена: $T_{exp} = 323 \text{ K}$; 1 – $\nu_{eff} = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 2 – $\nu_{eff} = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 3 – $\nu_{eff} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 4 – $\nu_{eff} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 5 – $\nu_{eff} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; 6 – $\nu_{eff} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$; ♣ – точка разрыва (ϵ_b)

Рис. 4 демонстрирует соответствующее изменение величины начального модуля вязкоупругости, используемого в инженерных расчетах конструкций из эластомеров.

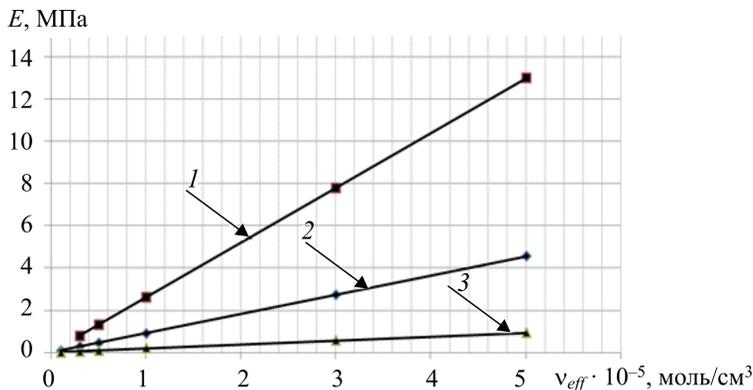


Рис. 4. Зависимость модуля вязкоупругости от эффективной концентрации поперечных связей для трехмерно сшитого пластифицированного 1,4-*цис*-полибутадиена при температуре: 1 – 223 К; 2 – 273 К; 3 – 323 К

Построенные по Т.Л. Смиту огибающие точек разрывов исследованного образца при указанных температурах позволяют комплексно оценить его предельные механические характеристики и энергию разрушения при эксплуатации в широком температурном диапазоне

(рис. 5). Примерами инженерного использования этого подхода могут служить результаты наших разработок на основе трехмерно сополимеризованных низкомолекулярных каучуков с концевыми функциональными группами марок ПДИ-3Б, СКД-КТР и алифатической трехфункциональной смолы ЭЭТ-1. Это явилось научно-техническим обоснованием решения проблемы повышения срока эксплуатации асфальта автомобильных дорог до 25–30 лет в зонах с резко континентальным климатом¹ [10, 11].

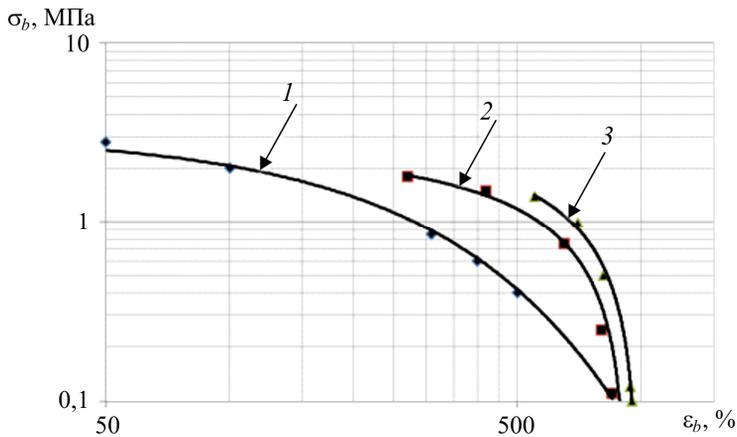


Рис. 5. Огибающие точек разрушения для образцов трехмерно сшитого пластифицированного 1,4-цис-полибутадиена при температуре: 1 – $T_{exp} = 223$ К; 2 – $T_{exp} = 273$ К; 3 – $T_{exp} = 323$ К

Заключение

С использованием разработанной модели структурно-механического поведения трехмерно сшитых эластомеров, наполненных твердыми частицами, предложены уравнения, позволяющие рассчитать диаграммы растяжения и точки разрыва образцов трехмерно сшитого высокомолекулярного 1,4-цис-полибутадиена.

Для комплексной оценки предельных механических характеристик исследованного эластомерного материала впервые построены огибающие точек разрушения по Т.Л. Смиту. Данный методический

¹ Пат. № 2473581 Рос. Федерация. Гидроизоляционное морозостойкое покрытие асфальта автомобильной дороги / Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М., Аликин В.Н. Приоритет от 31.05.2011 г.; Пат. № 2550710 Рос. Федерация. Способ повышения долговечности асфальтового покрытия автомобильной дороги / Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Приоритет от 09.01.2014 г.

подход рекомендуется использовать в инженерной практике разработки перспективных автомобильных шин и узлов шасси авиационной техники.

Библиографический список

1. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 415 с.
3. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particles // *Mechanics of composite materials*. – 2012. – Vol. 48, № 3. – P. 243–252.
4. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Механические свойства эластомера, наполненного твердыми частицами // *Механика композитных материалов*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 359–372.
5. Smith T.L. Symposium on stress-strain-time-temperature relationships in materials // *Amer. Soc. Test. Mat. Spec. Publ.* – 1962. – № 325. – P. 60–89.
6. Smith T.L. Marginal mechanical characteristics of three dimensional cross-linked elastomers // *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 27–31.
7. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 311 с.
8. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Численное моделирование и вывод уравнения для расчета энергии механического разрушения эластомера, наполненного полифракционным диоксидом кремния // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, вып. 4. – С. 509–518.
9. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Numerical simulation and derivation of an equation for calculation of the mechanical fracture energy of elastomer filled with multifractional silica // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87, № 4. – P. 500–508.
10. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Научные основы создания морозогидроустойчивого покрытия. Физико-химические исследования в области создания морозогидроустойчивого покрытия асфальта автомобильных дорог. – Gamburg: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 223 с.
11. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Реолого-механические свойства полимерных композиционных материалов. – Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2013. – 244 с.

References

1. Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. Khimiya elastomerov [Elastomer chemistry]. Moscow: Khimiya, 1981. 376 p.
2. Van Krevelen D.V. Svoystva i khimicheskoe stroenie polimerov [Properties and chemical structure of polymers]. Moscow: Khimiya, 1976. 415 p.
3. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particles. *Mechanics of composite materials*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 243-252.
4. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mekhanicheskie svoystva elastomera, napolnennogo tverdymi chastitsami [Mechanical properties of elastomer filled with solid particles]. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 359-372.
5. Smith T.L. Symposium on stress-strain-time-temperature relationships in materials. *Amer. Soc. Test. Mat. Spec. Publ.*, 1962, no. 325, pp. 60-89.
6. Smith T.L. Marginal mechanical characteristics of three dimensional cross-linked elastomers. *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35, pp. 27-31.
7. Nilsen L.E. Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy [Mechanical properties of polymers and polymeric composites]. Moscow: Khimiya, 1978. 311 p.
8. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Chislennoe modelirovanie i vyvod uravneniya dlya rascheta energii mekhanicheskogo razrusheniya elastomera, napolnennogo polifraktsionnym dioksidom kremniya [Numerical simulation and derivation of an equation for mechanical failure energy of elastomer filled with proliferation silicon dioxide]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, vol 87. iss. 4, pp. 509-518.
9. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Numerical simulation and derivation of an equation for calculation of the mechanical fracture energy of elastomer filled with multifractional silica. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 4, pp. 500-508.
10. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Nauchnye osnovy sozdaniya morozo-gidroustoychivogo pokrytiya. Fiziko-khimicheskie issledovaniya v oblasti sozdaniya morozo-gidroustoychivogo pokrytiya asfalta avtomobilnykh dorog [Scientific foundations of creating waterproof and frostproof covering. Physicochemical research in the field of creating motor road asphalt covering]. Gamburg: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 223 p.

11. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Reologo-mekhanicheskie svoystva polimernykh kompozitsionnykh materialov [Rheological and mechanical properties of polymeric composite materials]. Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2013. 244 p.

Об авторах

Нуруллаев Эргаш Масеевич (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ergnur@mail.ru).

Ермилов Александр Сергеевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Любимова Нина Юрьевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ninalubimova@ya.ru).

About the authors

Ergash M. Nurullaev (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ergnur@mail.ru).

Aleksandr S. Ermilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Nina Yu. Lyubimova (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer, Department of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ninalubimova@ya.ru).

Получено 28.10.2015