И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, А.М. Огрель

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Постановка задачи математического моделирования полимерной композиции	6
2. Структура наполненной композиции	10
3. Прогнозирование физических характеристик поли- меров и композиций	20
3.1 Прогнозирование физических характеристик поли-	20
3.2 Прогнозирование физических характеристик поли-	29
3.3 Определение характеристик армированных поли- мерных композитов	39 47
4. Моделирование режимов вулканизации изделий из	40
эластомеров	49 50
 4.2. Расчет нестационарного температурного поля	53 57 59
5. Математическое моделирование вязко-упругих ма-	63
5.1. Модельные представления о деформации полимеров	65
5.2. Кривые ползучести и восстановления деформации 5.3. Физико-механические свойства эластомеров в об-	72
ласти больших деформаций 5.4. Механическое разрушение эластомеров и их дол-	75
говечность	א' מח
Библиографический список	84
F - 4	

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Волгоградский государственный технический университет

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Волгоград 2001

УДК 678.05:678.074(075.8)

Рецензенты: канд. техн. наук К.Ю. Зерщиков канд. техн. наук А.М. Хаймович

Техническая физика и химия эластомеров: Учеб. пособие/ Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Каблов В.Ф., Огрель А.М./ Волгоград. гос. техн. ун-т. Волгоград, 2001.– 87 с.

Рассматриваются вопросы моделирования физических и физико-химических характеристик эластомеров и композитов на их основе. Показаны особенности математического моделирования процессов изготовления резин. Приведены модельные представления для описания механического поведения полимеров при деформировании.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 550800 – «Химическая технология и биотехнология» и направлению подготовки дипломированных специалистов 655100 – «Химическая технология высокомолекулярных соединений и полимерных материалов».

Ил. 22. Табл. 9. Библиогр.: 40 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

© Волгоградский государственный технический университет, 2001

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 🖗 скорость сдвига
- ρ плотность
- λ коэффициент теплопроводности
- α термический коэффициент линейного расширения
- α' термический коэффициент объемного расширения
- φ объемное содержание наполнителя
- φ_{max} максимальная объемная доля наполнителя
- μ вязкость
- τ напряжение сдвига
- σ нормальное напряжение
- ε относительное удлинение
- ε_р относительное удлинение при разрыве
- С_р удельная теплоемкость
- D_a среднеарифметический диаметр частиц наполнителя
- d_н диаметр частиц наполнителя
- D_п среднеповерхностный диаметр частиц наполнителя
- Е модуль Юнга
- f_p условная прочность при растяжении
- ke коэффициент формы частиц наполнителя
- N_A число Авогадро (N_A = 6,02·10²³ моль⁻¹)
- R универсальная газовая постоянная
- S_г удельная геометрическая поверхность наполнителя
- S_{уд} удельная адсорбционная поверхность наполнителя
- T_д температура начала интенсивной термодеструкции
- T_п температура плавления
- T_c температура стеклования

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения технологической практики важно не только знать как устроен мир, как теория описывает эксперимент, но и иметь возможность с помощью математического аппарата, базирующегося на фундаментальных физических законах, моделировать и прогнозировать реальные технологические ситуации.

Сейчас мы имеем парадоксальную ситуацию в физике и химии полимеров и композитов на их основе: с одной стороны, накоплен огромный экспериментальный материал, на базе которого существует достаточно большое количество эмпирических закономерностей и зависимостей, получены и успешно применяются на практике различные правила и логические схемы. А с другой стороны, практически отсутствуют теории, базирующиеся на фундаментальных физических законах; очень мало формул и уравнений, связывающих технические и физические характеристики композиций.

В результате этой ситуации при синтезе новых полимерных материалов разработчик практически не может предсказать свойства, которыми будет обладать его материал, причем зачастую даже в первом приближении.

В настоящем пособии авторы попытались показать не только как описываются полимеры и композиции на их основе с позиций теоретической физики, но и как применить эти знания на практике для решения конкретных технологических задач.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов, будущая специальность которых связана с получением и переработкой пластмасс и эластомеров. Авторы надеются, что она может быть полезна научным и инженерно-техническим работникам различных отраслей промышленности, занимающихся переработкой полимерных материалов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Переработка полимерных материалов и резиновых смесей в изделия производится в настоящее время в больших масштабах. Она представляет собой область техники, которая охватывает различные технологические процессы, оборудование и поточные линии, предназначенные для улучшения свойств полимеров и получения изделий с заданными эксплуатационными характеристиками.

Современное направление в развитии полимерной промышленности — интенсификация производства и изготовление изделий высокого качества при непрерывном расширении ассортимента изделий, полимерных и армирующих материалов — требует разработки надежных методов, позволяющих определять или прогнозировать параметры производственного процесса.

Совершенствование многотоннажного и дорогостоящего оборудования и процессов старыми, чисто экспериментальными методами связано с большими материальными затратами и является недостаточно эффективным. Поэтому целесообразно вначале изучать особенность конкретного процесса путем рассмотрения его теоретического описания. Для этого необходимо рассмотреть явления, лежащие в основе этого процесса, описать их при помощи известных физических или химических законов. При этом следует дать описание существенной, главной части этого процесса, отбрасывая все несущественное, второстепенное. Одновременное описание существенных и несущественных сторон процесса сильно усложнит его понимание. Упрощенное математическое описание этого процесса и является его математической моделью. При этом следует четко сформулировать и записать принятые упрощения и допущения. В этом случае физическому эксперименту должен предшествовать теоретический эксперимент. Это позволит существенно снизить объем физического эксперимента, поскольку прибегать к нему приходится не в процессе поиска основных закономерностей, а на последней стадии для проверки и уточнения рекомендаций.

При разработке рецептуры резиновых смесей различного назначения можно опираться на фундаментальные теории в области физики и химии полимеров.

Большинство процессов переработки полимерных материалов в изделия связано с их деформацией, течением и прогревом в заданном температурно-временном режиме.

Вулканизация — один из самых трудоемких и энергоемких процессов резинового производства — является решающим в формировании свойств готового изделия. При выборе температурновременных параметров процесса вулканизации в основном используется эмпирический подход, не позволяющий проектировать режимы изготовления изделий с оптимальными свойствами на достаточно высоком уровне.

Проблема установления оптимальных режимов вулканизации — это прежде всего проблема установления основных закономерностей прогрева изделий и определения кинетики процесса вулканизации при нестационарном тепловом процессе.

Основная задача в области теплопроводности твердого тела — нахождение температурного поля внутри тела на основании известных его характеристик. Методы теории теплопроводности позволяют рассчитать изменение температуры в материале при вулканизации.

Знание вулканизационных и теплофизических характеристик резиновой смеси позволяет определить такие величины, как оптимальное время вулканизации, "критическая толщина" вулканизуемого изделия, допустимый разброс температур по плите пресса и другие.

Для теоретического описания процессов деформации и течения полимерных материалов можно использовать методы математического описания процессов деформации и течения сплошных сред. При этом необходимо знать деформационные характеристики полимерных материалов в широком диапазоне температур и скоростей деформаций. Зависимости такого рода можно получить экспериментально в процессе реологических исследовании.

Расчеты и проектирование машин для переработки полимерных материалов в изделия несколько лет тому назад производились по аналогии и на основе опытных данных, без учета законов деформации и течения перерабатываемых полимерных систем. Благодаря созданному научному направлению прикладной реологии и физического моделирования как отрасли механики сплошных сред, появилась возможность создания теоретических методов расчета оборудования и процессов переработки полимерных материалов в изделия.

На основании объективно существующих законов деформации и течения перерабатываемых полимерных систем, может быть разработано математическое описание процесса — математические модели, методики расчета оборудования, при помощи которых можно выбирать оптимальные режимы работы и параметры расчета машин и поточных линий.

При изготовлении деталей из эластомеров протекает ряд сложных в управлении и моделировании процессов. Поэтому при их моделировании используют традиционный прием, заключающийся в

разложении общего процесса производства (первый уровень) на ряд составляющих процессов (второй уровень) и моделирование или экспериментальное определение характеристик каждого из этих процессов. В этом случае описание всего процесса производства представляет собой систему, обобщающую описание каждого процесса второго уровня или стадии.

Процесс вулканизации резинотехнического изделия (РТИ) можно представить схемой, представленной на рис. 1.1. Входными потоками являются данные о составе эластомерной композиции, форме изделия, начальные и краевые условия теплового процесса (вулканизации), кинетические параметры процесса вулканизации (энергия активации, порядок и константа скорости при заданной температуре); теплофизические характеристики резины и армирующих материалов. Потоки на выходе: готовое изделие с заданной степенью вулканизации, что обеспечивает заданный (по техническим условиям, ГОСТу или другой нормативно-технической документации) уровень физических и эксплуатационных показателей.

Как правило, входные потоки известны. Однако, если какаялибо информация о них отсутствует, то на практике не составляет большого труда определить необходимые характеристики.



Рис. 1.1. Схема процесса вулканизации РТИ: Q - подводимая теплота; E, k, n - кинетические параметры процесса вулканизации; ТФХ - теплофизические параметры материала; Q_{пот.}- тепловые потери; T - температурное поле; M - степень вулканизации.

Как было отмечено выше, наиболее важно установить зависимость изменение температурного поля в ходе процесса вулканизации и связанного с ним изменения степени вулканизации от информации на входе (состав, кинетика вулканизации и др.). Поэтому в настоящем пособии мы остановимся на следующих основных процессах, связанных с вулканизацией: 1) химические (образование поперечных сшивок между макромолекулами каучука);

2) тепловые, связанные с определением температурного поля в изделии и расчетом теплофизических характеристик (ТФХ) материалов, из которых изготовлено изделие;

3) послевулканизационной усадки.

В процессах переработки полимерных материалов и, в частности, каучуков и резиновых смесей, наряду с вязкими свойствами, проявляются и упругие свойства восстановления формы, т. е. как свойства вязкого течения жидкостей, так и упругого восстановления формы твердого тела. Для описания деформации и течения таких материалов в различных процессах их переработки можно использовать математический аппарат, используемый в механике сплошных сред.

На основании общих физических законов и их математического выражения, при переработке полимеров можно определить необходимые усилия воздействия на материал в процессе переработки, скорости движения, температуру процесса и другие.

Для описания механических процессов, протекающих при переработке или эксплуатации полимерной композиции, и создания надежных инженерных методов для их расчета необходимо знать реологические и физико-механические свойства материалов и закономерности их изменения в процессе деформации в широком диапазоне температур и скорости деформации.

Учитывая большое разнообразие классов полимерных материалов и композиций на их основе и связанные с ними особенности математического описания их поведения при переработки и эксплуатации, мы в настоящем пособии остановимся на следующих вопросах, касающихся механики полимеров:

1) механическое моделирование вязкоупругих материалов;

2) релаксационные явления в полимерах (долговечность полимерных композитов, кривые ползучести и восстановления деформации эластомеров);

3) механическое поведение резин в области больших деформаций.

2. СТРУКТУРА НАПОЛНЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ

Прежде чем перейти к математическому описанию полимерной композиции, необходимо рассмотреть ее строение, ее структуру — как химическую, так и надмолекулярную.

В первую очередь необходимо отметить достаточно большой вклад полимерной матрицы в комплекс свойств, которыми обладает композиция. В большинстве случаев многокомпонентную полимерную систему можно рассматривать как полимер, содержащий различные модифицирующие его добавки с целью усиления требуемых для эксплуатации свойств. Поэтому, безусловно, химическое строение полимерной цепи, ее молекулярная масса, конфигурация макромолекул и так далее оказывают большое влияние на перерабатываемость и работоспособность всей композиции. Однако мы не будем подробно останавливаться на влиянии химического строения полимера на его технологические и эксплуатационные характеристики, так как этому вопросу уделено много внимания и посвящено много работ; в качестве примера отметим некоторые из них [1-4].

Несмотря на большое значение микроструктуры полимера, на технологические и эксплуатационные показатели композиции большое влияние оказывает ее макроструктура — надмолекулярная структура полимера, морфологическая структура полимерной композиции.

Здесь необходимо отметить определенные успехи в теоретическом описании поведения чистых полимеров с целью взаимосвязи их технических и физических характеристик [1-5]. Учитывая, что на практике широкое применение находят полимерные композиции, а не чистые полимеры, то и мы уделим им основное внимание.

Под термином полимерные композиционные материалы (ПКМ) понимают гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов (составных частей), где один компонент является матрицей, в которой определенным образом распределен (диспергирован) другой (или другие) компонент, отделенный от матрицы границей раздела. Таким образом, каждый компонент в композите сохраняет индивидуальность, в отличие от компонентов истинного раствора. В упрощенном представлении можно считать, что каждый компонент композита занимает свой объем, т. е. находится в виде отдельной фазы, и при этом свойства каждой отдельной фазы такие же, как свойства компонента, взятого в отдельности.

Основным технологическим приемом, позволяющим принципиально изменить макроструктуру полимерного материала, является введение в него различных наполнителей. В [19, с. 6] отмечается, что как наличие частиц наполнителя, так и их природа и форма, оказывают существенное влияние на надмолекулярную структуру полимерной композиции.

Варьируя количество введенного наполнителя, размеры и форму его частиц, состав и тому подобное, можно получать полимерные композиции с необходимыми, а следовательно, и желаемыми тепловыми и механическими свойствами.

Наполнение полимеров — это их сочетание с твердыми, жидкими и газообразными органическими и неорганическими веществами, которые распределяются в непрерывной фазе полимера (матрице) и заполняют ее объем с образованием гетерофазной системы при наличии границы раздела фаз [6, с. 145].

Вводимые в полимерную матрицу вещества называются наполнителями (реже заполнителями), а полимеры, их содержащие, наполненными полимерными материалами.

Наполнители вводят в полимеры с целью создания новых полимерных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств; улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных полимеров; удешевления материалов; утилизации отходов и решения экологических задач; расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей.

Разнообразие свойств наполненных полимерных материалов заключено в неограниченном числе сочетаний наполнителей различного агрегатного состояния, природы (металл, керамика, полимер), размеров, формы частиц с полимерами.

Наполнитель, введенный в полимер, вносит свой вклад в характерные свойства наполненного материала, причем чем больше содержание наполнителя в полимере, тем в большей степени его свойства проявляются в материале.

Наполнители могут повысить или снизить текучесть полимера, улучшить формуемость и формоустойчивость, снизить термическую и механическую усадку, тепловое расширение, горючесть, изменить в широких пределах физико-механические, химические, электро- и теплофизические, а также оптические свойства полимерных материалов.

Благодаря наполнению можно получать легкие и тяжелые, теплопроводные и теплоизоляционные, электропроводные и электроизоляционные, фрикционные и антифрикционные, ударопрочные, высокомодульные и высокопрочные полимерные материалы различного назначения.

Введение наполнителей всегда сопровождается одновременным улучшением одних характеристик наполненного материала и снижением других. Например, жесткий твердый наполнитель повышает модуль упругости материала, но снижает деформацию. Поэтому выбор наполнителя, его содержания всегда является оптимизационной задачей.

В некоторых случаях дешевые наполнители используют также для заполнения объема полимера, снижения расхода дорогостоящего полимера и стоимости материала.

Все известные наполнители по агрегатному состоянию и природе делятся на газообразные, жидкие и твердые, причем твердые могут быть металлическими, керамическими, минеральными, углеродными и полимерными [1].

Наибольшее разнообразие свойств удается получить при использовании твердых наполнителей различной природы (металлы, керамика, полимеры) и структуры. Наполнителями пластмасс и эластомеров могут служить практически все существующие природные и созданные человеком материалы после придания им заданной формы, структуры и размеров. Из одного и того же материала (например, стекла) можно получить различные по форме, размерам, структуре наполнители: порошки с частицами шарообразной, чешуйчатой, игольчатой, эллипсоидной формы; нити, волокна различного диаметра и длины; ткани, ленты, холсты и т. д.

Выпускаемые промышленностью наполнители можно разделить по размерам и структуре на четыре основных вида:

дисперсные (порошкообразные);

волокнистые (волокна, нити, жгуты и т. д.);

листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки);

объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Введение наполнителей разных размеров и структур в полимеры приводит к получению полимерных композиционных материалов (ПКМ), различающихся структурой и свойствами. Основные типы структур наполненных полимерных композиций приведены на рисунке 2.1.

Классификация наполненных полимеров по структурному принципу:

дисперсно-наполненные (газообразные, жидкие, твердые и коротковолокнистые наполнители);

армированные в одном (волокна, нити, жгуты), в двух (ткани, ленты, маты, пленки, сетки) и в трех направлениях (объемные и каркасные наполнители);

взаимопроникающие системы (смеси полимеров, импрегнированные материалы). Наполненные материалы дисперсной структуры обладают изотропными свойствами; армированные пластики, как правило, характеризуются анизотропией свойств. Полимерные материалы, содержащие короткие (/<10/кр) и длинные волокна (до 100 мм), в зависимости от их распределения в полимере и степени ориентации могут иметь как изотропные, так и анизотропные свойства.



Рис. 2.1. Основные типы структур наполненных полимеров: I – дисперсная структура; II-IV – армированные структуры (II, III и IV – армированные в одном, двух и трех направлениях соответственно); V – взаимопроникающие сетки (смеси полимеров); наполнители: т твердый, ж - жидкий, г - газообразный, в - волокна, кв - короткие волокна, Н_{сл} - слоистый и Н_{об} - объемный наполнитель, п - полимер

Эффективность введения наполнителя оценивается направленным изменением комплекса технологических и эксплуатационных свойств наполненных композиций [7].

При оценке физико-химических характеристик гетерогенных систем теоретическим и эмпирическим путем связывается эффективный коэффициент Λ (например: плотность, теплопроводность и дру-

гие) со структурой гетерогенной системы, коэффициентами отдельных компонент Λ_i и их содержанием m_i [8, с. 65-66].

При этом различаются подходы к механическим и немеханическим смесям. В первых системах Λ_i не изменяются по сравнению с исходными, а во вторых – изменяются.

Из качественного рассмотрения более простых систем типа механических смесей выявляются трудности теоретического определения их эффективных коэффициентов переноса Λ .

В самом деле, на должна влиять не только геометрия гетерогенной системы (при неизменных Λ_i и



Рис. 2.2. Гетерогенная система, содержащая компоненты 1 и 2 при $\lambda_2 >> \lambda_1$ (последовательное λ_y и параллельное λ_x расположение компонент)

m_i), но и неизбежное взаимовлияние компонент. Действительно, как следует из рис. 2.2, когда коэффициенты теплопроводности компонент 1 и 2 (λ_1 и λ_2) системы несоизмеримы, то, при $\lambda_2 >> \lambda_1$, в общем случае имеет значение, в каком направлении измерять Λ . В направлении *x*, при параллельном расположении слоев с λ_1 и λ_2 , естественно, основной тепловой поток будет протекать по слоям с λ_2 , и эффективная $\Lambda = \lambda_x$ окажется ближе к λ_2 (система теплопроводна). В направлении *x* при последовательном расположении слоев с λ_1 и λ_2 , малые λ_1 лимитируют прохождение тепла, и $\Lambda = \lambda_y$ окажется достаточно малой.

На практике неоднородные материалы могут образовывать структуры сильно отличающиеся от приведенных на рис. 2.1, которые трудно охарактеризовать геометрически. Особенно сложные структуры могут образовываться в наполненных полимерах с дисперсной структурой и структурой взаимопроникающие сетки (рис. 2.1, I, V).

Г.Н. Дульнев предложил классифицировать структуры наполненных полимеров на три группы (рис. 2.3) [8, с. 69]: с замкнутыми, с взаимопроникающими и смешанными компонентами.

Правомерность такой классификации для резин подтверждают микрофотографии наполненных эластомерных композиций, представленных на рис. 2.4.

Для оценки свойств дисперсных наполнителей известны свыше 40 различных показателей, включающих физико-механические, электро-, теплофизические, оптические характеристики.

При разработке заданной структуры дисперснонаполненного материала необходимо иметь данные об основных характеристинаполнителя: форме ках частиц (k_e – коэффициент формы); размере и распределении частиц по размерам (диаметр, кривая распределения частиц); удельной поверхности (общая, геометрическая, внутренпористости няя); частиц (объем. размер пор); насыпной и истинной плотности (р_{нас}, ρ_{ист}); максиобъемной мальной доле (фтах); рН поверхности.



Рис. 2.3. Схематическое изображение на плоскости структур с замкнутыми включениями (а), с взаимопроникающими компонентами (б) и комбинацией структур с замкнутыми и взаимопроникающими компонентами (в): 1, 2, 3 – различные компоненты.

Значение k_e определяется реологическим методом и меняется от 2,5 для шарообразных до 13.6 для эллипсоидных частиц с отношением длин полуосей, равным 10. Приведем для иллюстрации числовые значения k_e для нескольких значений отношения a/b (а и

b=c – полуоси эллипсоидов вращения):

a/b =	0,1	0,2	0,5	1,0	2	5	10
k _e =	8,04	4,71	2,85	2,5	2,91	5,81	13,6
	чешуй	ки, ←—		шар		\longrightarrow	короткие
	пластин	КИ					волокна



Рис. 2.4. Распределение частиц технического углерода ТУ П324 в вулканизатах на основе бутилкаучука (электронные микрофотографии) [9]

Коэффициент k_e возрастает по обе стороны от значения a/b = 1, отвечающего шарообразным частицам.

Большинство наполнителей имеют неправильную форму частиц. Ряд наполнителей характеризуется регулярной формой: шарообразной (k_e = 2.5) – стеклосферы, кварцевый песок; кубической (k_e = 3) – кальцит, полевой шпат; чешуйчатой (k_e = 5) – каолин, тальк, слюда, графит. С увеличением k_e возрастают вязкость и концентрация напряжений в наполненных полимерах.

Размеры частиц наполнителей изменяются от 7 нм до 50 мм.

Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на крупнодисперсные (диаметр > 40 мкм), среднедисперсные (40 < d < 10), высокодисперсные (10 < d < 1) и ультрадисперсные (d < 1 мкм).

Выбор оптимальных размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств материала, скоростью седиментации и склонностью к агломерации частиц, а также конструкцией изделия (толщиной стенки) и методом формования. Скорость оседания (расслаивание композиции) наполнителя возрастает с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц. Агломерация (слипание) частиц наблюдается в низковязких композициях при размерах частиц < 10 мкм.

Реальные наполнители всегда характеризуются кривой распределения частиц по размерам, то есть имеют различный гранулометрический состав. Практически все наполнители являются полифракционными, с широким или узким распределением частиц по размерам (рис. 2.5). Различия в гранулометрическом составе наполнителей проявляются в упаковке частиц, в реологических, физико-механических и других свойствах материалов. По кривой распределения частиц, по размерам определяют средний размер частиц данного наполнителя: среднеарифметический D_a и/или среднеповерхностный D_п диаметры [11].

Среднеарифметический диаметр D_a полидисперсного наполнителя можно рассчитать по формуле

$$D_{a} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_{i} d_{i}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i}} , \qquad (2.1)$$

где n_i – число частиц с диаметром d_i.

Среднеповерхностный диаметр D_n наполнителя можно рассчитать по формуле

$$D_{\pi} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_{i} d_{i}^{3}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i} d_{i}^{2}}$$
 (2.2)

Удельная поверхность частиц наполнителя (S_{yd}) характеризует размер частиц и зависит от их пористости. Различают общую (S_{o6}), внутреннюю (S_{BH}) и геометрическую (S_r) поверхность наполнителей, причем $S_{o6} = S_r + S_{BH}$.

Общую удельную поверхность наполнителя определяют методами сорбции газов, органических веществ и т.д. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ).



Рис. 2.5. Дифференциальная кривая распределения частиц наполнителя по размерам.

Удельная поверхность является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя и имеет размерность м²/г. Величина удельной поверхности наполнителя в наполненной композиции указывает на протяженность границы раздела фаз и долю граничного слоя. Для наполнения полимеров используются наполнители с S_{уд} от 0,01 до 1500 м²/г.

Удельную геометрическую поверхность наполнителя S_г любого гранулометрического состава можно рассчитать по формуле [6, 11]

$$S_{\Gamma} = \frac{k}{\rho_{\mu c \tau}} \sum_{i=1}^{n} \frac{d W_i}{d_i}$$
(2.3)

или



где р_{ист} – плотность материала наполнителя; k – коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферы k = 6, для призмы k = 12, для пластины k = 18, для чешуйки k = 20÷30); dw_i – массовая доля данной фракции наполнителя; d_i – средний диаметр частиц соответствующей фракции; n – число фракций.

С уменьшением размера частиц возрастает S_г наполнителя.

Отношение S_{yd}/S_r называют коэффициентом шероховатости K_{u} .

Внутреннюю поверхность пористого наполнителя рассчитывают как S_{вн} = S_{об} – S_г. Значение S_{вн} для пористых наполнителей может в 10-100 раз превышать его S_г.

Размер частиц дисперсных материалов можно измерить разными методами. В каждом случае выбор метода обусловлен интервалом размеров, в котором данный метод обнаруживает наибольшую точность. Некоторые из этих методов и соответствующие им интервалы размеров частиц приведены в табл. 2.1.

Определив диаметр частиц, рассчитывают их средний диаметр и величину удельной поверхности по формулам (2.1)-(2.4).

К основным параметрам наполнителя относят его истинную (ρ_{ист}) и насыпную (ρ_{нас}) плотности. Для пористых и агрегирующих наполнителей насыпная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц. Значения ρ_{ист} и ρ_{нас} наполнителей пресс-порошков и пресс-масс используются для расчета навесок материала и определения максимальной объемной доли наполнителя (φ_{max}).

Таблица 2.1

Методы определения размеров частиц дисперсных материалов

Метод	Интервал разме- ров, мкм
Седиментация в гравитационном поле	100 – 1,00
Ультрацентрифугирование	3 – 0,50
Микроскопия в видимом свете	100 – 0,50
Микроскопия в ультрафиолетовом свете	100 – 0,100

Электронная микроскопия	5 – 0,002
Рассеяние рентгеновских лучей под ма-	0.1 – 0,001
лыми углами	

Значение φ_{max} можно рассчитать теоретически, зная упаковку частиц, или определить экспериментально как $\varphi_{max} = \rho_{Hac}/\rho_{uct}$. Значения φ_{max} для различных упаковок сфер и непрерывных волокон приведены в табл. 2.2.

На рис. 2.6 показана зависимость φ_{max} и S_{уд} для узких фракций дисперсного наполнителя (карбида бора) от диаметра частиц [6, с. 154].

По мере увеличения дисперсности наполнителя изменяется характер дисперсных структур. Наполнители с небольшой удельной поверхностью (менее 15 м²/г) образуют отдельные не контактирующие между собой агломераты размером 0,3-0,5 мкм. Наполнители с S_{уд} около 80 м²/г образуют, наряду с агломератами размером 0,1 мкм, короткие цепи длинной 0,5-0,7 мкм, пронизывающие весь объем полимера. Наполнители с S_{уд} более 100 м²/г образуют цепочки, состоящие из отдельных агломератов (0,07-0,09 мкм).

Таблица 2.2

Вид упаковки	Сферы	Непрерывные волокна
Гексагональная, плотная Объемно-центрированная, ку- бическая	0,7405 0,6000	0,907 —
Простая кубическая Статистическая плотная Статистическая рыхлая	0,5200 0,6370 0,6000	0,785 0,820 0,520

Значения ϕ_{max} для различных видов упаковок дисперсных наполнителей

Отклонение формы частиц от сферической и их агрегация проводят к снижению ф_{max}. Разрушение агрегатов из частиц наполнителя приводит к росту ф_{max}. Так, для аэросила А-300

φ_{max} = 0,08 объемной доли, а при введении его на вальцах в полимер, содержание наполнителя достигает 0,46 объемной доли. Параметр φ_{max} является верхним граничным пределом содержания наполнителя φ_H в двухфазном материале.



Рис. 2.6. Зависимость параметра ф_{max} и удельной поверхности S_{уд} наполнителя от диаметра частиц d

На границе раздела фаз происходит образование адсорбционного слоя, который состоит из упорядоченной полимерной фазы. Образование более упорядоченных структур в полимерной матрице приводит к изменению свойств полимерной композиции в целом. Таким образом, введением наполнителей можно целенаправленно менять макроструктуру ПКМ и, тем самым, регулировать комплекс технологических и эксплуатационных характеристик полимерной композиции.

3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИЙ

Наиболее важными и в ряде случаев легко контролируемыми физическими характеристиками полимеров и композитов на их основе являются плотность; температуры плавления, стеклования, начала интенсивной термодеструкции; удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, термический коэффициент объемного или линейного расширения.

Все эти характеристики позволяют контролировать процессы изготовления полимерных композиций и изделий на их основе:

контроль качества материала по отклонению значений ρ , T_c , T_n , T_d от заданных;

расчет оптимальных режимов тепловых процессов переработки (используются ρ, *C*_ρ, λ, α, α');

проектирование оснастки для изготовления деталей из полимеров (α, α').

Кроме того, зная физические характеристики полимерных композиций, можно прогнозировать работоспособность деталей, изготовленных на их основе:

температурные пределы эксплуатации (Тс, Тп, Тд);

рассчитать механические напряжения, возникающие в результате теплового расширения материала (α, α');

оценить температурную нагрузку в различных точках изделия, рассчитав температурное поле (ρ, *C*_ρ, λ).

Поэтому представляется важным рассмотреть физическую сущность этих характеристик для получения соответствующих математических моделей для технологических расчетов.

3.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ

В [12-14] показано, что такие физические характеристики полимеров, как плотность, термический коэффициент объемного расширения, температуры стеклования, плавления, начала интенсивной термодеструкции и другие можно рассчитать, воспользовавшись величиной объема повторяющегося звена полимера и плотностью упаковки макромолекул.

Количественной характеристикой плотности упаковки служит коэффициент упаковки k, который представляет собой отношение собственного объема (V_{собст}) атомов и групп атомов, входящих в молекулу, к истинному объему (V_{ист}), определяемому на основании экспериментальных данных по плотности полимера. При расчете коэффициента упаковки целесообразно исходить из мольных объемов повторяющегося звена.

Тогда можно записать:

$$k = \frac{V_{\text{codet}}}{V_{\text{met}}} = \frac{\frac{N_{\text{A}}\sum_{i}\Delta V_{i}}{\frac{M}{\rho}}, \qquad (3.1)$$

где N_A - число Авогадро; ΔV_i - инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; М - масса 1 моль повторяющегося звена; ρ - плотность полимера.

Поскольку плотность зависит от температуры, величина *k* также будет меняться с температурой.

Среди параметров, входящих в уравнение (3.1), величины M и ΔV_i определяются расчетным путем, а плотность ρ измеряется экспериментально.

В основу расчета собственного объема ΔV_i повторяющегося

звена и определения инкрементов объема Vi положены предкоторым ставления. согласно объем атома описывается сферой с межмолекулярным (вандер-вальсовым) радиусом R. Если данный атом связан с другими атомами, эти соседние атомы отсекают от него часть сферы, поскольку сумма межмолекулярных радиусов двух валентносвязанных атомов всегда больше, чем расстояние между их центрами (рис. 3.1). Это расстояние



Рис. 3.1. Схема химического присоединения двух атомов

равно длине связи d_i. Тогда инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома можно рассчитать как разность объемов сферы этого атома и объемов шаровых сегментов, отсекаемых на данной сфере соседними валентносвязанными атомами

$$\Delta V_{i} = \frac{4}{3} \pi R^{3} - \sum_{i} \frac{1}{3} \pi h_{i}^{2} (3R - h_{i}) , \quad (3.2)$$

где *h_i* - высота сегмента, которая рассчитывается по формуле

$$h_{\rm i} = R - \frac{R^2 + d_{\rm i}^2 - R_{\rm i}^2}{2d_{\rm i}} , \qquad (3.3)$$

где *R* межмолекулярный радиус рассматриваемого атома; *d_i* длины связей между атомами; *R_i* межмолекулярные радиусы соседних валентносвязанных атомов.

Огромное количество полимеров построено из небольшого числа различных атомов. Опыт показывает, что длины связей между одними и теми же атомами для большинства органических соединений (в том числе и полимеров) меняются незначительно. В первом приближении эти длины можно принять постоянными, равными усредненным значениям. То же самое относится и к межмолекулярным радиусам атомов. Поэтому можно вычислить собственные объемы повторяющихся звеньев, располагая весьма ограниченными сведениями о межмолекулярных радиусах и длинах связей для наиболее часто входящих в полимерные звенья атомов.

Сопоставляя коэффициенты упаковки ряда [12] аморфных полимеров монолитных полимеров, можно убедиться, что они меняются в очень узких пределах. Но самое интересное заключается в том, что коэффициенты упаковки аморфных и кристаллических полимеров ничем не отличаются, если они сильно не закристаллизованы. Полимеризационные и пликонденсационные полимеры, отличающиеся друг от друга химическим строением, полярностью и даже физическим состоянием, имеют примерно одинаковую плотность упаковки [12].

На основании этого экспериментального факта можно получить уравнение для определения плотности ρ полимера, переписав уравнение (3.1) в виде

$$\rho = \frac{kM}{N_A \sum_i \Delta V_i}$$
(3.4)

и построив зависимость ρ = ρ(M/ΣΔV_i). На рис. 3.2 показана такая зависимость. Хорошо видно, что экспериментальные данные укладываются на прямую, угол наклона которой характеризует коэффициент упаковки. Средняя величина коэффициента упаковки равна 0,681.

Таким образом, плотность полимера зависит, главным образом, от соотношения объемов и массы атомов, входящих в макромолекулу, а не от межмолекулярного взаимодействия. Однако межмолекулярное взаимодействие может оказывать определенное влияние на упаковку цепей в полимерном теле, если оно достаточно сильное.

Тепло Q, поглощаемое твердыми телами при нагревании, расходуется на увеличение энергии колебаний атомов и молекул, закрепленных в узлах элементарных ячеек [15, с. 182]. Измеряемой величиной является теплоемкость, или производная от поглощаемого тепла по температуре

$$C_{\rm P} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \quad . \tag{3.5}$$

Иными словами, теплоемкость определяет способность материала накапливать (аккумулировать) тепло и связана с изменением

внутренней энергии материала в зависимости от изменения его температуры.

Теплоемкость является одной из важнейших тепловых характеристик веществ. Она определяется количеством теплоты, которое необходимо сообщить телу для изменения его температуры на 1 °C. Теплоемкость отнесенная к 1 молю вещества, называется мольной теплоемкостью. В теории наиболее часто рассматривается теплоемкость системы при постоянном объеме С_v, которая существенно зависит от температуры. Мольная теплоемкость твердого тела при постоянном объеме определяется выражением [16, с. 105]:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_M}{\partial T}\right)_V , \qquad (3.6)$$

где U_м - внутренняя энергия 1 моля вещества; Т - температура.

Известно, что твердое тело состоит из атомов, совершающих колебания около положения равновесия. В классическом приближении атомы твердого тела можно рассматривать как гармонические осцилляторы. Это означает, что силы взаимодействия между колеблющимися атомами подчиняются закону Гука. Они пропорциональны относительному отклонению атомов от положения равновесия.

Известно, что средняя энергия простого одномерного гармонического осциллятора *E*₁ зависит только от температуры

$$E_1 = k \mathrm{T} \quad , \tag{3.7}$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ постоянная Больцмана, Дж/К.

Моль твердого тела можно рассматривать как систему 3N_A простых одномерных гармонических осцилляторов. Внутренняя энергия такой системы равна [16]

$$U_{M} = 3RT$$
 . (3.8)

Учитывая (3.8), из выражения (3.6) следует, что мольная теплоемкость твердого тела составляет

 $C_v = 3R \approx 0,025 \ \kappa \ Дж/(моль K)$. (3.9)

Выражение (3.9) представляет собой известный закон Дюлонга и Пти, который хорошо согласуется с экспериментально найденными значениями С_v для многих твердых тел в широком интервале температур. Согласно квантовой теории, теплоемкость твердого тела в гармоническом приближении равна [17, с. 45]

$$C_{v} = k \int_{0}^{v_{max}} \left(\frac{hv}{kT}\right)^{2} \frac{\exp\left(\frac{hv}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{hv}{kT}\right) - 1\right]^{2}} \rho(v) dv, \quad (3.10)$$

где h постоянная Планка; v частота; $\rho(v)$ функция распределения частот.

Реальные твердые тела характеризуются большим набором частот – спектром частот, и в соответствии с уравнением (3.10), для теоретического расчета теплоемкости необходимо знать колебательный спектр твердого тела. Теория позволяет вычислить температурную зависимость теплоемкости, если известна модель межатомных сил.

В ряде простых случаев теоретические расчеты хорошо совпадали с результатами экспериментальных исследований. Однако расчет частотного спектра, знание которого позволяет вывести формулу для теплоемкости, оказывается очень трудной задачей. Для этого необходимо знать все силовые постоянные и потенциал взаимодействия между атомами. Однако и тогда решение уравнения оказывается достаточно сложным. Кроме того, в реальных твердых телах приходится иметь дело со сложными кристаллическими решетками (полимеры в этом плане не исключение). Это значительно осложняет расчет частотного спектра.

Анализ теплоемкости полимеров при комнатной температуре и температурах переработки и эксплуатации осложняется наличием переходов и релаксационных процессов, которые могут проявиться на температурной зависимости теплоемкости как в виде хорошо выраженных аномалий (скачки, пики, горбы), так и в замедленных дрейфах теплоемкости, обусловленных медленными тепловыми процессами.

Обычно бывают известны теплоемкости при комнатной температуре, которые могут быть определены как экспериментально, так и на основании аддитивной схемы вкладов отдельных групп атомов [14, с. 72].

Полимеры всегда следует рассматривать как смеси, так как четкое фракционирование их на отдельные компоненты, обладающие определенной длиной цепи молекулы, практически невозможно. Однако в первом приближении можно считать, что коэффициент активности каждого такого отдельного компонента не зависит от температуры. В этом случае теплоемкость при постоянном давлении и постоянном составе смеси можно представить как сумму [18]

$$C_{\rm P} = \sum C_{\rm Pi}^0 N_{i} \qquad (3.11)$$

где $C^0{\rm Pi}$ парциальные мольные стандартные теплоемкости, значения которых не зависят от состава смеси; Ni число моль i-го компонента.

Теплопроводность характеризует процесс распространения (переноса) тепла в материале.

При теоретическом описании теплопроводности полимеров можно выделить два направления [17, с. 65]. В первом - авторы исходят из рассмотрения коллективных колебаний структурных элементов цепи и анализируют процессы рассеяния упругих волн, ограничивающие перенос энергии. Такой подход характерен для теорий теплопроводности твердых диэлектриков.

Во втором - анализируют перенос энергии в предположении некоррелированной передачи ее между соседними атомами или молекулами через химические и физические связи. Такой подход характерен для теорий теплопроводности жидкостей.

Исходя из предположения, что передача энергии в полимерах осуществляется посредством упругих волн, Дебаем была получена формула для определения коэффициента теплопроводности кристаллической решетки диэлектрика

 $\lambda = \frac{1}{3} C_V u l \qquad (3.12)$

где С_v объемная теплоемкость; *u* скорость распространения волн; *l* длина свободного пробега упругих волн в твердом теле (расстояние, на которое распространяется упругая волна, прежде чем ее значение уменьшится в *e* раз по отношению к начальному значению).

Основная проблема при использовании формулы (3.12) состоит в определении длины свободного пробега упругих волн (фононов) *l*.

Расчеты на основе уравнения Дебая показывают, что при известных λ, C_ν и *u*, значения *l* по порядку величины оказываются сравнимыми с размерами структурных элементов. В теориях теплопроводности жидкостей исходят из рассмотрения передачи тепла через атомы или молекулы, связанные со своими соседями силами ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В 1952 г. Бриджмен провел анализ упрощенной модели передачи энергии между молекулами жидкости и предложил формулу для определения λ

$$\lambda = 2ku_{\rm s}d^{-2} , \qquad (3.13)$$

где *k* постоянная Больцмана; *u*_ж скорость звука в жидкости; d среднее расстояние между молекулами, равное (M/L_ρ)^{1/3} (М молекулярная масса, L число Лошмидта).

Эта формула представляет собой преобразованную формулу Дебая (3.12), в которой длина свободного пробега предполагается пропорциональной межмолекулярному расстоянию, а атомная теплоемкость считается постоянной.

Термический коэффициент объемного расширения (α') твердых аморфных полимеров, как и плотность, можно оценить, воспользовавшись величиной объема повторяющегося звена полимера [13, с. 93-107]

$$\alpha' = \frac{\sum_{i} \alpha_{i} \Delta V_{i}}{\sum_{i} \Delta V_{i}} + \frac{\sum_{i} \beta_{i}}{\sum_{i} \Delta V_{i}} , \qquad (3.14)$$

где α_i парциальный коэффициент объемного расширения i-го атома или группы атомов повторяющегося звена полимера; ΔV_i инкремент объема i-го атома или атомной группы; β_i инкременты, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в коэффициент объемного расширения (водородные связи, дипольдипольное взаимодействие и т.д.).

Термический коэффициент объемного расширения кристаллических полимеров можно оценить по формуле

$$\alpha' = \frac{\sum_{i} \alpha_{V_i} \Delta V_i}{\sum_{i} \Delta V_i} , \qquad (3.15)$$

где α_{Vi} парциальный термический коэффициент объемного расширения i-го осциллятора, образуемого данным типом атомов.

В общем случае термический коэффициент объемного расширения полимера

$$\alpha_{\Pi} = \alpha_{X} + \alpha_{B} \quad , \tag{3.16}$$

где α_x, α_в - вклады в термический коэффициент объемного расширения, обусловленные изменением длин химических связей и ван-дер-ваальсовых радиусов соответственно.

Термические коэффициенты объемного (α') и линейного расширения (α) связаны между собой соотношением

$$\alpha' \approx 3\alpha$$
 . (3.17)

Для аморфных полимеров важнейшей характеристикой является температура стеклования T_c . Для кристаллических полимеров такой характеристикой служит температура плавления T_n . Для теплостойких систем при оценке их работоспособности большое значение имеет температура, при которой наступает интенсивная деструкция полимера T_a . Эта температура во многом характеризует термостойкость полимеров. Согласно определению, данному В.В. Коршаком [29], термостойкость — предельная температура, при которой происходит химическое изменение полимера, отражающееся на его свойствах. Для ряда ароматических полимеров T_a лежит ниже T_c или T_n , т. е. величина T_a определяет температурный интервал работоспособности полимера.

Согласно универсальной расчетной схеме, предложенной в работах А.А. Аскадского и действующей для полимеров разных классов, температура стеклования определяется из соотношения [13, с. 92]

$$lg T_{c} = 1,435 + \frac{\sum_{i} K_{i}}{N_{A} \sum_{i} \Delta V_{i}} , \qquad (3.18)$$

где $\sum_{i} K_{i}$ эффективный объем повторяющегося звена,

складывающийся из эффективных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено

Другая расчетная схема, устанавливающая связь между T_c и строением повторяющегося звена, основана на физических представлениях об объемном расширении твердых тел [13, с. 94]

$$T_{c} = \frac{\displaystyle\sum_{i} \Delta V_{i}}{\displaystyle\sum_{i} a_{i} \Delta V_{i} + \displaystyle\sum_{i} b_{i}} \quad , \qquad (3.19)$$

где аі, парциальные коэффициенты, учитывающие объемное расширение і-го атома или группы атомов повторяющегося звена; bi коэффициенты, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в коэффициент объемного расширения.

Температуру плавления можно оценить следующим образом:

$$T_{\pi} = \frac{1}{42\alpha'}$$
 (3.20)

Термический коэффициент объемного расширения α' может быть определен по формуле (3.15).

Анализ многочисленных данных по термостойкости полимеров показывает, что между химическим строением полимера и его Т_д существует определенная связь, которую можно оценить количественно [13]:

$$T_{\mu} = \frac{\sum_{i} \Delta V_{i}}{\sum_{i} K_{i}^{j} \Delta V_{i}} , \qquad (3.21)$$

где K_i^J параметр для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия, связанный с энергией химических связей, распадающихся в процессе деструкции.

В монографии [14] в качестве показателя, характеризующего термическую устойчивость, выбрана температура (T₅₀), при которой потеря массы полимера составляет 50% в условиях нагревания в вакууме в течении 30 мин. Для прогнозирования T₅₀ предлагается следующая зависимость:

$$T_{50} = 185 + 5,75E_{\text{дис}} , \qquad (3.22)$$

где Едис энергия диссоциации связи, ккал.

Учитывая, что E_{duc} приводятся в справочниках, то, зная химическое строение полимерной цепи, расчет значения T_{50} по формуле (3.22) прост.

3.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В главе 2 отмечены особенности определения физико-химических характеристик гетерогенных систем расчетными методами по известным значениям коэффициентов отдельных компонентов и их содержанием в композиции. Как правило, в основе всех подобных расчетов лежит подход к композиции, как к механической смеси, расчет ведется на основании аддитивной схемы вкладов ингредиентов, входящих в состав материала.

В принципе, пользуясь общими методами, развитыми для однородных материалов, можно измерять физические характеристики гетерогенных неоднородных систем. Однако в этом случае результаты измерений и расчетов будут зависеть не только от направления, но и от формы и размеров образца, конструкции неоднородной системы и её расположения по отношению к участкам измерения, т.е. будут получаться некоторые усредненные физические характеристики.

Воспроизводимость результатов измерений физических характеристик гетерогенных систем будет мала, поскольку для одних и тех же условий и методов результаты зависят от того, какой участок материала попал в образец для измерений (образцы неоднородны).

Очевидно, что когда в конструкцию изделия попадают гетерогенные, неоднородные материалы, эффективные физические характеристики этих материалов при лабораторных измерениях необходимо подробно характеризовать условиями измерений и полезно выбирать, отвечающие эксплуатации (производству изделий по геометрическим, тепловым, температурным и другим параметрам).

Рассмотрим полимерную смесь, которая состоит из различных независимых фаз, находящихся во взаимном равновесии друг с другом. Тогда расчет плотности многокомпонентной смеси с достаточной для технологических расчетов точностью может быть произведен по формуле

$$\rho_{\rm T} = \sum_{i=1}^{n} \phi_i \rho_i \qquad (3.23)$$

где φ_i объемная доля i-го ингредиента; ρ_i плотность i-го ингредиента. Плотность, рассчитанную по формуле (3.23), называют теоретической.

Теплоемкость такой системы аддитивно складывается из теплоемкостей отдельных фаз и может быть достаточно надежно рассчитана [20, с. 4]:

$$C_{p} = \sum_{i=1}^{n} g_{i}C_{i}$$
 (3.24)

где gi массовая доля i-го ингредиента; Ci удельная теплоемкость i-го ингредиента, Дж/(кг·К).

Теплопроводность однородных по структуре материалов зависит от ориентации образца по отношению к тепловому потоку [21, с.74].

Теоретические закономерности теплопроводности гетерогенных систем вытекают из теории обобщенной проводимости, по которой отдельные компоненты гетерогенных систем рассматриваются как континуумы (непрерывные среды) с проводимостями λ_i и концентрациями m_i (объемными долями ϕ_i). В таких системах, в зависимости от структуры системы и взаимоположения компонентов, определяющих характер линий тока и изопотенциальных поверхностей, обобщенной характеристикой является проводимость, выраженная аналитически:

 $\lambda = \lambda(\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_i, ..., m_1, m_2, ..., m_i..), \quad (3.25)$

Большинство аналитических теоретических исследований основано на рассмотрении гетерогенных систем, проводимом двумя способами [20, с. 4]:

рассмотрение моделей матричных систем, в которых в матрицу (основную фазу) вкраплены не связанные между собой частицы (заполнитель) определенной геометрии, как правило, образующие регулярную, упорядоченную структуру (заполнитель является вкрапленной в матрицу фазой);

рассмотрение моделей хаотически распределенных структур (статистические модели).

Осреднение характеристик физического поля в принципе правомерно при невзаимовлияющих заполнителях и малых концентрациях в матрицах. В таких системах локальные неоднородности по масштабам меньше размеров поля. Применимость теорий обобщенных проводимостей (в тепловом, электрическом и аналогичных полях) рассмотрена в монографии [22, с.21-25] и работе [23].

К условиям применимости относятся изотропность и изотермичность частиц, малая разница коэффициентов теплопроводности компонентов системы, по сравнению с их абсолютными значениями; малая концентрация заполнителя, при заметном различии коэффициентов теплопроводности заполнителя и матрицы; отсутствие заметных поверхностных или контактных явлений на границе раздела фаз.

Для гетерогенных систем, структура которых и соотношение проводимостей не позволяют применить методы осреднения характеристик физического поля, привлекаются модельные представления, позволяющие учесть особенности процесса переноса на стыке разнородных материалов. Таковыми являются методы осреднения геометрических параметров элементарной ячейки. Приемы осреднения геометрических параметров элементарной ячейки в лучшей степени отработаны для зернистых систем с хаотической структурой. В основу данных методов положено определение геометрических параметров элементарной ячейки непосредственно для системы с хаотической структурой без перехода к какой-либо упорядоченной модельной системе [23]. В качестве геометрических параметров принимаются размеры околоконтактной области, которые определяются числом контактов любой из рассматриваемых частиц с другими частицами системы или координационным числом укладки N, являющимся функцией концентрации включений N = f(V₂). Теоретическое значение N и V₂ известно лишь для некоторых типов упорядоченных упаковок. В частности, при плотнейших упаковках (гексагональная, гранецентрированная, кубическая) N = 12;, V₂ = 0,26 [20, c. 5].

Статистические методы исследования эффективных коэффициентов теплопроводности гетерогенных систем основаны на формальном подборе функции (3.25), удовлетворяющей граничным условиям, условиям обратимости, инвариантности по отношению к свойствам ингредиентов и др. Хаотическое распределение компонентов в объеме описывается методами теории вероятности.

Подробный анализ методов исследования эффективного коэффициента теплопроводности матричных гетерогенных систем, основанного на применении принципа обобщенной проводимости, проведен в работах А.Ф. Чудновского. Впервые метод обобщенной проводимости для нахождения эффективной характеристики матричной системы, состоящей из сплошной изотропной массы с вкрапленными частицами сферической формы, применил Максвелл. Позднее аналогичные результаты получил Бюргер и Эйкен, которые рассмотрели случаи распределения частиц более сложной формы: эллипсоидов, цилиндров, плоских пластин.

Эффективный коэффициент теплопроводности гетерогенных систем выражается в общем виде следующей формулой [20]

$$\lambda_{9\phi\phi} = \lambda_1 \frac{1 - (1 - \lambda_2 / \lambda_1) L \phi_2}{1 + (L - 1) \phi_1} , \qquad (3.26)$$

где λ_1 , λ_2 , ϕ_1 , ϕ_2 коэффициент теплопроводности в относительное объемное содержание матрицы и наполнителя соответственно; L – коэффициент, отражающий влияние формы частиц наполнителя.

Для частиц круглой формы

$$L = \frac{3 \lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2} \; .$$

Теория Максвелла–Бюргера–Эйкена находится в хорошем соглашении с экспериментом при условии малой теплопроводности наполнителя, т.е. λ₂ < λ₁.

Дальнейшее развитие идеи Максвелла нашли в работах многих авторов. Однако для значений проводимостей компонентов системы, имеющих один порядок, наблюдаются заметные расхождения теории и эксперимента.

Если $\lambda_2 > \lambda_1$ и $\lambda_2/\lambda_1 = 8-10$, то $\lambda_{3\phi\phi}$ экспериментальный находится между величинами, вычисленными по Максвеллу и по Бруглину.

Гамильтон и Кроссер на основании развитой Максвеллом, Фрике и Эйкеном теории предложили следующую формулу для расчета эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенной двухкомпонентой матричной системы с регулярно и нерегулярно распределенными частицами наполнителя произвольной формы

$$\lambda_{\scriptscriptstyle 3\varphi\varphi} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 - (n-1)\varphi_2(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 + \varphi_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right], \quad (3.27)$$

где n – константа, зависящая от формы и характера распределения частиц.

Формула (3.27) экспериментально проверена на композиции силиконового каучука с алюминием и пробковой древесиной, введенных в виде частиц различных форм и в разных количествах. Авторы пришли к выводу, что формула (3.27) пригодна при значениях n = 3 при сферических частицах независимо от их размера и соотношения проводимостей обоих компонентов. В случае применения алюминиевых частиц обнаружено заметное влияние формы. По теории этот эффект не должен быть существенным, когда соотношение проводимостей матрицы и наполнителя меньше 0,01.

Аналогия электродинамических и тепловых процессов при определении обобщенной проводимости использована Релеем. Впоследствии работы Релея развиты Бюргером для расчета эффективного коэффициента теплопроводности сплошной среды с равномерно распределенными сферическими частицами, уложенными по кубической укладке

$$\lambda_{\phi\phi\phi} = \lambda_1 \frac{\frac{2+\nu}{1-\nu} - 2\phi_2}{\frac{2+\nu}{1-\nu} + \phi_2} , \qquad (3.28)$$

где $v = \lambda_2 / \lambda_1$.

Дефриз нашел, что лучшее согласование теорий Максвелла и Реллея получается при большом содержании включений, теплопроводность которых ничтожно мала по сравнению с теплопроводностью среды. Когда включения имеют большую теплопроводность, расхождение между результатами расчета значительно и зависят от способа упаковки (при рыхлой кубической упаковке достигает 36%).

Из анализа, проведенного В. И. Оделевским, также следует, что формула Релея (3.28) непригодна для систем, содержащих большую концентрацию включений с высокой теплопроводностью.

В работе [24] расчет эффективного коэффициента теплопроводности матричной системы в виде диэлектрика с металлическими шаровыми включениями предлагается в виде

$$\lambda_{3\phi\phi} = \lambda_0 \left(1 - 0,785 C_{III}^2 + \pi J C_{III}^2 / 2 \right), \quad (3.29)$$

где λ₀ коэффициент теплопроводности матрицы;

 $C_{\rm III} = \sqrt[3]{1,91\Theta}$;

Θ концентрация включения;

J = f(α) при α – угле наклона касательных силовых линий поля, образованных соседними включениями.

Формула (3.29) применима лишь до максимальной концентрации включений, равной 0.524, и дает расчетные значения на 15-20% ниже экспериментальных. Последнее объясняется тем, что модель расчета упрощена и неадекватна структуре реального композитного материала. Кроме того, при выводе формулы были приняты такие допущения, как отсутствие сквозной проводимости, равенство нулю сопротивления материала, а также не принималось во внимание поле рассеивания, образованное силовыми линиями с углом наклона касательных α более 45°.

Принцип обобщенной проводимости недостаточно эффективен для исследования гетерогенных систем, так как базируется на идеализации структуры системы без полного учета структурномеханических свойств [20], к которым относятся тип структуры в целом, размеры частиц и пор, их форма и характер контактирования, степень упаковки, общая пористость системы. Этот комплекс структурно-механических свойств определяет характер теплообмена, направление теплового потока по отношению к расположению частиц и пор, величину температурных перепадов в системе.

Для расчета эффективного коэффициента теплопроводности двухкомпонентной пористой системы предлагается выражение [20], хорошо согласующееся с экспериментом:

$$\lambda_1 / \lambda_{a \phi \phi} = 1 - \left(\frac{6\Pi}{\pi}\right)^{1/3} \left[1 - \frac{a^2 + 1}{a} \operatorname{arctg} \frac{1}{a} \right], \quad (3.30)$$

где

$$\mathbf{a} = \left[\frac{4}{\pi \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \left(\frac{6\Pi}{\pi}\right)^{2/3}} - 1\right];$$

 Π – пористость ($0 \le \Pi \le 100$ %).

Оделевским В.И. из решения электростатической задачи найдена формула расчета эффективного коэффициента теплопроводности изотропной матрицы, включения в которую имеют форму правильных кубов, а их центры образуют простую кубическую решетку [20]:

 $\lambda_{\phi\phi\phi} = \lambda_1 \left(1 + \frac{\phi_1}{\frac{1 - \phi_2}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right) \quad . \tag{3.31}$

Формула Оделевского В.И. (3.31) для матричных систем по результатам близка к формуле Эйкена и при соответствующих преобразованиях совпадает с формулами Максвелла (3.26) и Релея (3.28).

Анализ, проведенный в работе [25] для композиций на основе полиэтилена с металлическими и неметаллическими наполнителями (медь, железо, алюминий, окись алюминия, стекловолокно), различающимися как по форме, так и по размерам частиц, также пока-
зал, что формулы Оделевского, Релея и Максвелла дают одну общую кривую зависимости $\lambda_{3\phi\phi}$ от объемного содержания для всех наполнителей, кроме стекловолокна. Это объясняется тем, что для систем с компонентами, теплопроводности которых резко отличаются, а именно $\lambda_1 << \lambda_2$ и $\lambda_1/\lambda_2 \approx 0$, эти формулы приводятся к виду

$$\lambda_{_{9\phi\phi}} = \frac{1 + 2\phi_2}{1 - \phi_2} \quad . \tag{3.32}$$

Расчетные значения λ_{эфф}, полученные по формуле (3.32), при низком содержании названных наполнителей отличаются от экспериментальных данных на 10-20 %. При наполнении, равном 50-70 %, характер зависимости эффективного коэффициента теплопроводности резко меняется, что указывает на изменение механизма переноса с ростом содержания наполнителя и может быть связано с образованием более проводящих структур.

Из формулы (3.32) следует, что эффективный коэффициент теплопроводности зависит лишь от объемного содержания наполнителя и не зависит от его природы.

Однако экспериментальные исследования [25] показывают, что эффективность наполнителя определяется комплексом его свойств: теплопроводностью, плотностью, дисперсностью и формой частиц. Наиболее эффективными наполнителями являются высокодисперсная медь и алюминий.

В гетерогенных системах, наполненных волокнистыми материалами, ориентация компонентов относительно теплового потока имеет существенное значение. Волокна отличаются по структуре от матричных систем, и для нахождения способа определения $\lambda_{3\phi\phi}$ необходимы специальные исследования.

Дульнев Г.Н. и Заричняк Ю.П. [22, 23] для исследования $\lambda_{3\phi\phi}$ материалов с волокнистыми наполнителями с упорядоченной структурой применили модель элементарной ячейки, состоящей из волокон, пересекающихся под прямым углом и лежащих в плоскостях, перпендикулярных направлению теплового потока.

Разбив элементарную ячейку на отдельные участки с помощью двух адиабатных плоскостей, авторы получили следующую формулу расчета эффективного коэффициента теплопроводности таких материалов с упорядоченной структурой [22]

$$\lambda_{3\phi\phi} = \lambda_1 \left[\phi_2^2 \nu + (1 - \phi_2)^2 + \frac{4\nu\phi_2(1 - \phi_2)}{1 + \nu} \right], \quad (3.33)$$

где $v = \lambda_2 / \lambda_1$.

Для гетерогенной матричной системы с включениями в виде кубов при делении ее элементарной ячейки системой адиабатических поверхностей Дульнев Г.Н. и Заричняк Ю.П. получили следующее выражение для определения $\lambda_{3\phi\phi}$ [22, с. 21-25]

$$\frac{\lambda_{3\phi\phi}}{\lambda_{1}} = \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{2}}\right) \varphi_{2}^{1/3} \left(1 - \varphi_{2}^{2/3}\right)}{1 - \varphi_{2}^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{2}}\right)} \quad .$$
(3.34)

Дробление элементарной ячейки системой изотермических и адиабатических поверхностей приводит к иной зависимости

$$\frac{\lambda_{3\phi\phi}}{\lambda_1} = \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \varphi_2^{2/3}}{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \varphi_2^{2/3} \left(1 - \varphi_2^{1/3}\right)} \quad (3.35)$$

Методом математического моделирования, проведенного с помощью ЭВМ, при решении задач с частицами в форме куба, сферы и дипирамид было установлено, что форма невытянутых замкнутых включений мало влияет на эффективную теплопроводность системы.

Наиболее точно рассчитать значение λ_{эфф} резиновых смесей, состоящих из более чем двух компонентов и значительно влияющих на их теплофизические свойства, по данным [26, с. 97] можно с помощью уравнения Дульнева:

$$\frac{\lambda_{\phi\phi\phi}}{\lambda_1} = C^2 + \nu(1-C)^2 + \frac{2\nu C(1-C)}{\nu C + 1 - C} , \quad (3.36)$$

где $v = \lambda_2 / \lambda_1;$ $2C^3 - 3C^2 + 1 = \Theta:$

С промежуточная переменная, зависящая от объемной концентрации ингредиента Θ .

Для определения $\lambda_{i}\phi\phi}$ смеси по (3.36) Дульневым предложена методика последовательного рассмотрения бинарных смесей. Она заключается в анализе изменения коэффициента теплопроводности от последовательного введения каждого ингредиента в смесь (или исходный основной компонент) с предполагаемой однородной структурой и свойствами, рассчитанными на предыдущем этапе. При этом каждый раз объемная концентрация ингредиента определяется не по отношению к объему смеси всех ингредиентов, а к объему, рассматриваемой на данном этапе. При таком расчете по-

рядок рассмотрения ингредиентов не имеет решающего значения [26, с. 97-107].

Основной тезис, который положен в основу теории наполнения при выводе формул (3.26)-(3.36), состоит в том, что составные части гетерогенных систем не изменяют своих индивидуальных свойств. Однако некоторые авторы [20, с. 12] считают этот тезис неприменим для описания большинства свойств систем с термопластичной матрицей. Это относится прежде всего к свойствам, определяемым конформационным движением макромолекул матрицы. Вследствие этого сделана попытка развить теорию наполнения и армирования термопластических материалов с учетом структурных изменений, происходящих в матрице при наполнении, а именно образования пограничного слоя с известной средней толщиной и средним значением искомой функции. Предполагая, что частички наполнителя имеют круглую форму и образуют регулярную кубическую сетку, предлагается следующее уравнение для определения $\lambda_{эф\phi}$ [20]

$$\lambda_1 = \lambda_2 R_1 / R_2 \quad , \tag{3.37}$$

$$\mathbf{R}_{1} = \left[1 + 2\left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left(1 + 2\mathbf{f}_{1}\right) + 2\left[2 + \left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left(1 - \mathbf{f}_{1}\right) \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{2}} + 2\left[1 - \left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left[(1 + 2\mathbf{f}_{1}) \frac{\lambda_{3}}{\lambda_{2}} + (1 - \mathbf{f}_{1}) \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{3}} \right];$$

$$\mathbf{R}_{2} = \left[1 + 2\left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left(1 + \mathbf{f}_{1}\right) + \left[2 + \left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left(2 + \mathbf{f}_{1}\right) \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{2}} + \left[1 - \left(\frac{\mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{2}}\right)^{3} \right] \left[2\left(1 - \mathbf{f}_{1}\right) \frac{\lambda_{3}}{\lambda_{2}} + \left(2 + \mathbf{f}_{1}\right) \frac{\lambda_{1}}{\lambda_{3}} \right].$$

 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ коэффициент теплопроводности матрицы, наполнителя и пограничного слоя соответственно;

a₁, a₂ внутренний в внешний радиус пограничного слоя (a₁ – величина, равная диаметру частиц наполнителя);

 $f_1 = f(\phi);$

ф – объемная концентрация частиц наполнителя.

Данное уравнение при $\lambda_3 = \lambda_2$ переходит в формулу Максвелла (3.26).

Для резиновых смесей, наполненных техническим углеродом, предлагается эмпирическая зависимость вида [26, 27]

$$\lambda_{\mathfrak{D}\mathfrak{P}\mathfrak{P}} = \lambda_0 + \mathcal{K}_{\lambda} \cdot \boldsymbol{m} \quad (3.38)$$

где λ₀ коэффициент теплопроводности ненаполненного вулканизата; *K*_λ коэффициент, учитывающий степень влияние технического углерода на изменение теплопроводности смеси; *m* содержание технического углерода, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Формула (3.38) дает хорошие результаты при изменении объемного содержания технического углерода в пределах $\varphi_2 = 0.05 \div 0.30$ [28, с. 83].

Коэффициент *К*_λ в малой степени зависит от типа каучука и в большей мере - от марки технического углерода [26].

Для эластомеров, содержащих технический углерод и некоторые минеральные наполнители (мел, каолин, белую сажу, соли щелочных металлов) в количестве до 30% (объемных), экспериментально наблюдаемые изменения α от концентрации наполнителя ϕ хорошо описываются линейным уравнением, показывающим аддитивность влияния наполнителя на тепловое расширение резины [28, с. 76; 30]

$$\alpha_{\rm p} = \alpha_{\rm K} - \phi(\alpha_{\rm K} - \alpha_{\rm H}) \quad , \tag{3.39}$$

где α_к, α_н коэффициенты линейного расширения каучука и наполнителя соответственно; φ объемное содержание наполнителя.

На практике формула (3.39) может быть использована для оперативного приближенного расчета α полимерной композиции. Более точно α можно оценить по [31]

$$\alpha_{p} = \sum_{i=1}^{n} \phi_{i} \alpha_{i}$$
(3.40)

где α_i коэффициент линейного расширения i-го ингредиента; φ_i объемное содержание i-го ингредиента.

Термические коэффициенты объемного и линейного расширения полимерных композиций связаны между собой соотношением (3.17). Однако анизотропия композиционных материалов может приводить к существенным отклонениям от этой зависимости.

Большое влияние на температуру стеклования полимерных композиций (T_c) оказывает содержание пластификатора. Снижение T_c полимера в зависимости от концентрации пластификатора описывается *правилом мольных долей* (*правило Журкова*) [12, с. 35]

$$\Delta T = k n , \qquad (3.41)$$

где $\Delta T = T_{cn} - T_{ck}$;

Т_{сп}, Т_{ск} температура стеклования полимера и пластифицированной композиции, соответственно; п мольная концентрация пластификатора; $k = \frac{2RT^2}{EN}$; Т температура; Е энергия активации процесса; N концентрация активных групп, способных к образованию межмолекулярных связей между функциональными группами полимерных цепей.

В основу правила мольных долей положено представление, что переход из высокоэластического состояния в стеклообразное вызван образованием поперечных связей физического характера, возникающих между функциональными группами полимерных цепей при охлаждении.

Очень важно следующее обстоятельство [12]: если в полимере имеются функциональные группы, способные к образованию прочных связей физической природы, понижение температуры стеклования зависит только от мольной доли введенного пластификатора, а не от его природы. Эквимолекулярные количества пластификатора снижают T_c на одинаковую величину, что подтверждается опытными данными [12].

Необходимо отметить, что связи, возникающие между функциональными группами полимера, обладают небольшой энергией диссоциации и, в отличии от химических связей, легко разрушаются под действием тепловых флуктуаций.

Другой подход к стеклованию, предложенный В.А. Каргиным и Ю.М. Малинским, лежит в основе *правила* объемных долей (правило Каргина-Малинского) [12]

$$T_{c} = T_{c,0} - \chi \frac{\phi}{\phi + \Phi}$$
, (3.42)

где T_c, T_{c, 0} температура стеклования пластифицированного и исходного полимеров; χ коэффициент пропорциональности; φ, Φ объемы пластификатора и полимера.

Зависимость (3.42) применима к полимерам, в которых отсутствует сильное межмолекулярное взаимодействие. Переход таких полимеров в стеклообразное состояние определяется величиной вязкости, быстро возрастающей вблизи температурной области перехода. При введении в полимер пластификатора вязкость существенно снижается и область перехода смещается в сторону более низких температур. Учитывая, что вязкость низкомолекулярных жидкостей (пластификаторов) ничтожна мала по сравнению с вязкостью полимера, то равные объемы разных пластификаторов одинаково снижают вязкость полимерной системы.

Во многих реальных случаях правило мольных долей и правило объемных долей в чистом виде применяться не могут, особенно,

если в процессе стеклования принимают участие надмолекулярные структуры [12].

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Коэффициенты, характеризующие физические характеристики армированных композитов, могут быть получены методами, предназначенными для испытания однородных материалов. Однако, в случае их неупорядоченной структуры или при резко различных исходных характеристиках компонентов для повышения воспроизводимости усредненных, "эквивалентных" однородным, результатов, как правило, необходимо проведение большого числа параллельных измерений.

Кажущаяся плотность и теплоемкость армированного композита, как правило, аддитивно складывается из соответствующих характеристик отдельных компонентов, образующих структуру материала, и может быть достаточно надежно рассчитана по формулам (3.23)-(3.24).

Одним из основных факторов, определяющих значение эффективной теплопроводности, является ориентация компонентов гетерогенной системы относительно теплового потока.

Уже в простейших структурах $\lambda_{3\phi\phi}$ показывает существенное отклонение от правила аддитивности. Так, в последовательносоставной стенке [20] суммируются внутренние термические сопротивления H_i / λ_i ; проводимости каждого i-го компонента обратны их термическому сопротивлению, в результате

$$\lambda_{9\varphi\varphi} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{H}{H_i / \lambda_i}$$
, (3.43)
где $H = \sum_{i=1}^{i=n} H_i$;

Н_і длина потока по компоненту.

Из (3.43) следует, что наибольший вклад в λ_{эфф} вносит сопротивление наименее проводящего компонента (мало чувствуется присутствие проводящего элемента). Система будет в целом малотеплопроводной.

При параллельной ориентации в первом приближении проводимости компонентов суммируются:

$$\lambda_{9\varphi\varphi} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\lambda_i A_i}{A}$$
, (3.44)
где $A = \sum_{i=1}^{n} A_i$.

Формулы (3.43)-(3.44) справедливы для идеализированного случая наличия адиабатических "перегородок" между параллельными слоями при близких значениях проводимостей компонентов λ_i .

Если же одно из значений, как у металла (проводника), по сравнению с другим, как у резины (плохого проводника), на порядок выше, то преимущественно поток пойдет по металлу. Для системы имеет значение проводимость металла, и в целом система будет более проводящей, чем по правилу суммирования долей проводимостей.

Следовательно, величина $\lambda_{a\phi\phi}$ зависит от направления потока по отношению к системе и изменяется от значений, характерных для непроводящих систем, до значений систем проводящих.

В целом ряде работ [20, 23, 25] для исследования эффективного коэффициента теплопроводности гетерогенных систем их структуру представляют в виде совокупности последовательно и параллельно ориентированных к тепловому потоку составляющих.

Для определения эффективного коэффициента теплопроводности двухкомпонентной среды, армированной сплошными волокнами (типа ориентированно армированных стеклопластиков), расположенными в углах гексагональной или квадратичной решетки при их параллельной и перпендикулярной ориентации относительно теплового потока, получены следующие зависимости [20]

$$\lambda_{9\phi\phi II} = \lambda_1 + \phi_2 (\lambda_2 - \lambda_1) \left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} C_{2k+2} \tau^{2k+2} d_{0,k} \right) ; \quad (3.45)$$

$$\lambda_{9\phi\phi\perp} = \lambda_1 \frac{1 + \phi_2 + \phi_1 \lambda_1 / \lambda_2}{\phi_1 + (1 + \phi_2)\lambda_1 / \lambda_2} + \frac{2\phi_2 \lambda_1 (1 - \lambda_1 / \lambda_2)}{\phi_1 + (1 + V_2)\lambda_1 / \lambda_2} \sum_{k=1}^{\infty} C_{2k+2} r^{2k+2} d_{0,k} ,$$
 (3.46)

где r радиус k-го волокна; d_{0,k}, C_{2k+2} теоретический коэффициент разложения гармонических функций коэффициентов обобщенной проводимости в ряды наполнителя и матрицы, соответственно.

Для определения эффективного коэффициента теплопроводности с приближением до 10 % достаточно ограничиться лишь первым слагаемым, отбросив члены в суммах. Были получены также приближенные формулы для расчета эффективного коэффициента теплопроводности армированных сред, содержащих как сплошные, так и полые волокна различных диаметров, перпендикулярно ориентированные относительно теплового потока и произвольным способом размещенные в элементарной ячейке [20, с. 10-11].

Для нахождения этих теоретических закономерностей использованы условия переноса тепла в виде условий сопряжения тепловых потоков и температур на границах раздела фаз. Кроме того, принято предположение о наличии осредненного температурного поля в элементарной ячейке системы, что ограничило использование результатов лишь для систем, имеющих близкие по значениям теплофизические характеристики, к которым относятся ориентированные армированные стеклопластики.

В обзоре [23] рассмотрены расчетные формулы Лихтенеккера и Ротера для гетерогенных пластин, содержащих включения, параллельно и перпендикулярно расположенные по отношению к тепловому потоку

$$\lambda_{\parallel} = (1 - \phi_2)\lambda_1 + \phi_2\lambda_2 \quad ; \tag{3.47}$$

$$\lambda_{\perp} = \left(\frac{1 - \varphi_2}{\lambda_1} + \frac{\varphi_2}{\lambda_2}\right) \quad , \tag{3.48}$$

где λ_{\parallel} и λ_{\perp} коэффициент теплопроводности системы при параллельной и перпендикулярной ориентации по отношению к тепловому потоку.

Рассматривая реальную гетерогенную систему с геометрически неравномерными компонентами, последовательно и параллельно ориентированными по отношению к тепловому потоку, и выражая вероятность появления этих случаев ориентации через относительные частоты U и U-1, соответственно, Лихтеннекер и Ротер предложили следующую формулу расчета эффективного коэффициента теплопроводности

 $\lambda_{\rm H} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} t^2 d_k \right)$ (3.49)

Как показано в обзоре [23], зависимость (3.49) не отражает реальную структуру материала и не чувствительна к таким существенным для процесса переноса особенностям структуры, как анизотропия, наличие трещин. Поэтому, несмотря на привлекательность законов "смешения" и их применимости к отдельным случаям, в принципе они мало пригодны для обобщений.

В исследованиях Кришара [20] двухкомпонентная структура, содержащая воздух или влагу, моделируется как система, состоящая из плоских, чередующихся слоев матрицы и наполнителя. Рассматривается два крайних варианта системы, — соответственно с последовательной и параллельной ориентацией слоев относительно теплового потока. Получены следующие формулы расчета эффективного коэффициента теплопроводности

$$\lambda_{\perp} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\phi_1 \lambda_2 + \phi_2 \lambda_1} \quad ; \tag{3.50}$$
$$\lambda_{\parallel} = \phi_1 \lambda_1 + \phi_2 \lambda_2 \quad . \tag{3.51}$$

Все реальные системы рассматриваются как средние по своим характеристикам между этими двумя крайними вариантами.

Миснар [20] исследовал значимость $\lambda_{3\phi\phi}$ от ориентации связующего и наполнителя относительно теплового потока при существенных различиях коэффициентов теплопроводности компонентов. Когда гетерогенная система представлена в виде параллельных слоев связующего и наполнителя, то при направлении потока вдоль слоев

$$\lambda_{\rm s \phi \phi} = (\lambda_1 + \lambda_2)/2 \quad , \tag{3.52}$$

а при направлении теплового потока поперек слоев -

$$\frac{1}{\lambda_{\phi\phi\phi}} = \frac{0.5}{\lambda_1} + \frac{0.5}{\lambda_2} \quad , \tag{3.53}$$

Из расчетов по формулам (3.52), (3.53) следует, что при параллельной ориентации системы относительно теплового потока, втрое повышается λ_{эфф} по сравнению с перпендикулярной ориентацией.

Для нахождения $\lambda_{3\phi\phi}$ хаотически армированного стеклопластика Болотина К.С. предлагает два способа осреднения характеристик по всем ориентациям наполнителя [20]

$$\lambda^* = \frac{2}{3}\lambda_{\perp} + \frac{1}{3}\lambda_{\parallel} ; \qquad (3.54)$$
$$\lambda^{**} = \frac{3\lambda_{\perp}\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp} + 2\lambda_{\parallel}} . \qquad (3.55)$$

Первый способ осреднения λ^* предполагает задание температурного градиента в исследуемой системе, второй λ^{**} теплового потока.

В гетерогенных системах, являющихся волокнистыми материалами, ориентация компонентов относительно теплового потока имеет существенное значение. Волокна отличаются по структуре от матричных систем, и для нахождения способа определения $\lambda_{3\phi\phi}$ необходимы специальные исследования.

В работе [21] сделана попытка оценить λ_{эфф} при λ₂ >> λ₁, как для резинометаллических систем, рассматривая металлокордный слой как регулярную систему матрица (резина) – заполнитель (металлокорд) с металлокордом, направленным перпендикулярно тепловому потоку. Такие условия характерны для тепловых потоков в покрышке при вулканизации.

В работе А.И. Лукомской и Т.Г. Точиловой по определению λ_{эфф} резинометаллической системы, схема которой приведена на рис. 3.3, проводится решение без указанных выше упрощений.

Значение λ_{эфф} находится как среднеинтегральное по объему. При анализе резинометаллической неограниченной пластины толщиной H с металлокордными нитями поперек направления потока (рис. 3.2) получено следующее выражение для λ_{эфф}

$$\lambda_{\varphi\phi\phi} = -\frac{h}{2} \int_{0}^{H} dz \int_{0}^{h/2} \lambda(x,z) \frac{\frac{\partial T(x,z)}{\partial z} dx}{\left[T(x,0) - T(x,H)\right]} , \quad (3.56)$$

при $\lambda(x, z)$, равном λ_1 в резине и λ_2 в металле.

Из решения следует, что λ_{эфф} зависит от соотношения размеров пластины *H* и элементарной ячейки *h* с одной нитью металлокорда радиусом *R*.

Поскольку коэффициент теплопроводности металлокордного заполнителя на два порядка выше, чем резины, а теплоемкости одного порядка, можно считать, что в каждом элементе заполнителя (металлокорда) температуры одинаковы, т.е. равны температуре в приграничном слое.

Роль заполнителя сводится к искривлению изотерм и линий тока в резине.

На рис. 3.3 представлены две схемы дробления элементарной ячейки системой адиабат и изотерм с применением правила параллельно-последовательной составной стенки.

В обеих схемах элементарная ячейка резинометалической системы разбивается на области I, II, III, которые содержат резиновую матрицу (I, III) и гетерогенную систему – (II). В гетерогенную систему входят металлические включения (стержень) и резиновая матрица.



Рис. 3.2. Схема резинометаллической неограниченной пластины (a, b, H – характерные размеры (длина, ширина, толщина); L – расстояние от элементарной ячейки до края пластины по длине; h – расстояние между центрами металлических включений)



Рис. 3.3. Схемы дробления элементарной ячейки системой адиабат и изотерм

По схеме (рис. 3.3, а) области I, II, III соединены между собой параллельно относительно теплового потока Q, а элементы, составляющие область II: резиновая матрица и металлическое включение (*Me*) — последовательно. Эффективный коэффициент теплопроводности области II λ_{эффII} рассчитывают по следующей формуле, соответствующей последовательному соединению элементов с различными теплофизическими характеристиками

$$\lambda_{\mathfrak{h}\phi\phi\Pi} = \frac{\mathrm{H}}{\frac{\mathrm{H} - \mathrm{H}_{\Pi}}{\lambda_{\mathrm{I}}} + \frac{\mathrm{H}_{\Pi}}{\lambda_{\mathrm{II}}}} , \qquad (3.57)$$

где Н общая толщина пластины; Н_{II} толщина металлического включения; λ_I коэффициент теплопроводности резины; λ_{II} коэффициент теплопроводности металлического включения.

Эффективный коэффициент теплопроводности системы в целом $\lambda_{a\phi\phi}$ определяется по формуле для параллельного соединения элементов

$$\lambda_{a\phi\phi} = \lambda_{I} \frac{A_{I}}{A} + \lambda_{a\phi\phi II} \frac{A_{II}}{A} + \lambda_{III} \frac{A_{III}}{A}$$

При $\lambda_1 = \lambda_{111}$, $A_1 = A_{111}$ имеем

$$\lambda_{3\phi\phi} = 2\lambda_{I}\frac{A_{I}}{A} + \lambda_{3\phi\phi}\frac{A_{II}}{A} , \qquad (3.58)$$

где А_I, А_{II}, А_{III}, А площадь, соответственно, области I, II, III и элементарной ячейки.

При разбиении элементарной ячейки по схеме (рис. 3.3, б) области I, II, III соединены по отношению к тепловому потоку Q последовательно, а элементы, составляющие область II: резиновая матрица и металлическое включение (*Me*) — параллельно.

Тогда эффективный коэффициент теплопроводности области II $\lambda_{
m эф \phi II}$ определяется по формуле

$$\lambda_{_{9\varphi\varphi II}} = \lambda_{_{I}}\frac{A_{_{I}}}{A} + \lambda_{_{II}}\frac{A_{_{II}}}{A} + \lambda_{_{III}}\frac{A_{_{III}}}{A}$$

При $\lambda_I = \lambda_{III}$, $A_I = A_{III}$:

$$\lambda_{\rho \phi \phi II} = 2\lambda_{I} \frac{A_{I}}{A} + \lambda_{II} \frac{A_{II}}{A} \quad . \tag{3.59}$$

Эффективный коэффициент теплопроводности системы в данном случае определяется как

$$\lambda_{a\phi\phi} = \frac{H}{\frac{H - H_{II}}{\lambda_{I}} + \frac{H_{II}}{\lambda_{a\phi\phi II}}} \quad . \tag{3.60}$$

Качественно характер решения по формуле (3.60) получается такой же, как и для решения по теоретической формуле (3.56).

Чем больше площадь сечения металлического стержня, тем меньшее сопротивление на своем пути встречает тепловой поток и тем больше величина эффективного коэффициента теплопроводности (при условии, что общая толщина системы Н постоянна). В линейном приближении, если общая площадь элементарной ячейки значительно больше площади сечения металлического стержня, т.е. S_{общ} >> S_{Me}, практически можно исключить из площади элементарной ячейки резинометаллической системы площадь стержня. Тогда величина $\lambda_{эф\phi}$ будет определяться коэффициентом теплопроводности резины и размерами резиновой фазы.

В некоторых случаях для расчета λ_{эфф} резинометаллических систем применяют правило объемных долей [20]:

$$\lambda_{3\phi\phi} = \varphi_1 \lambda_1 + \varphi_2 \lambda_2 \quad , \tag{3.61}$$

где λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности; ϕ_1 , ϕ_2 – относительное объемное содержание резины и металлического включения.

Теоретически рассчитать термический коэффициент линейного и объемного расширения армированных композитов достаточно затруднительно по следующим причинам:

во-первых, армированные материалы обладают значительно большей анизотропией свойств, чем полимерные композиции, рассмотренные в разделе 3.2. Поэтому зависимость (3.17) для них не выполняется, т. е. термическое расширение образца неодинаково в различных направлениях и зависит от расположения армирующих элементов в полимерной матрице.

Во-вторых, термические коэффициенты расширения полимера и армирующего материала могут отличаться на порядок. Это не только существенно влияет на процесс расширения материала, но и приводит к возникновению перенапряжений на границе раздела фаз.

3.4. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 3.1. Определить теоретическую плотность, удельную теплоемкость и коэффициент теплопроводности резиновой смеси PC-1 следующего состава, масс. ч.:

Каучук СКЭП-40 100

Оксид цинка	5,0
Сера	0,4
Дикумилпероксид	3,0
Мел	80

Решение. Результат расчета теоретической плотности представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Ингредиенты	Масс.ч.	ρ, г/см ³	V _i =m _i /р _i , см ³	φ=V _i /V	φι·ρι
Каучук СКЭП-40	100	0,870	114,9	0,772	0,672
Мел	80,0	2.680	29,85	0,201	0,538
ZnO	5,00	5.570	0,900	0,006	0,033
Сера	0,40	2.015	0,200	0,001	0,003
Дикумилпероксид	3,00	1,018	2,950	0,020	0,020
ИТОГО:	188,4		148,8	1	$\rho_{T} = 1,266$

Пример расчета теоретической плотности

Для проверки рассчитаем ρ_{τ} как

$$ρ_{\tau} = \frac{\sum m_i}{\sum V_i} = 188,4 / 148,8 = 1,266 г/см^3$$

Результат расчета удельной теплоемкости приведен в табл. 3.2

Таблица 3.2.

Пример расчета удельной теплоемкости

Ингредиенты	Масс. ч.	С _р , Дж/(кг∙К)	g = m _i /m	g i ρi
Каучук СКЭП-40	100	2180	0,531	1158
Мел	80,0	880	0,425	374
ZnO	5,00	725	0,026	19
Сера	0,40	712	0,002	1
Дикумилпероксид	3,00	1030	0,016	16
ИТОГО:	188,4		1,000	$C_p = 1568$

Для определения коэффициента теплопроводности воспользуемся уравнением (3.36); для расчета использовалась программа "ТФХ–Расчет", разработанная на кафедре ХТПЭ ВолгГТУ. Коэффициенты теплопроводности ингредиентов резиновой смеси, Вт/(м·К): каучук СКЭП-40 – 0,22; оксид цинка – 0,69; сера – 0,05; дикумилпероксид – 0,53; мел – 0,38.

Тогда коэффициент теплопроводности резиновой смеси PC-1 λ_{эфф} = 0,253 Вт/(м·К).

Пример 3.2. Определить термический коэффициенты линейного расширения эластомерной композиции PC-1, состав которой приведен в примере 3.1.

Решение. В первом приближении α можно оценить по формуле (3.39). Тогда, при

 $\alpha_{c \kappa
m sn}$ = 260·10⁻⁶ 1/К, $\alpha_{M e n}$ = 7·10⁻⁶ 1/К, ϕ_{H} = 0.201 (см. расчет выше);

$$\alpha_{\rm p} = 260 \cdot 10^{-6} - 0.201 \cdot (260 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-6}) = 209.1 \cdot 10^{-6}$$
 1/K.

Проведем более точный расчет по формуле (3.40), результаты расчета приведены в табл. 3.3.

Разница между значениями коэффициентов, вычисленных по формулам (3.39) и (3.40), составляет 3.3 %, что несущественно при технологических расчетах.

Таблица 3.3

Пример расчета термического коэффициента линейного расширения

Ингредиенты	Масс. ч.	α·10 ⁶ , 1/Κ	φ	φ _i ·α _i ·10 ⁶
Каучук СКЭП-40	100	260	0,772	200,72
Мел	80,0	7,00	0,201	1,41
ZnO	5,00	16,00	0,006	0,10
Сера	0,40	74,00	0,001	0,07
Дикумилпероксид	3,00	_*	0,020	
ИΤΟΓΟ:	188.4		1,000	$\alpha_{\rm p} = 202.3$

* – данные о термическом коэффициенте линейного расширения для дикумилпероксида отсутствуют. Однако учитывая, что объемное содержание этого ингредиента на порядок меньше, чем наполнителя или каучука, то можно пренебречь его вкладом в общую сумму.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Вулканизация — это один из самых трудоемких и энергоемких процессов резинового производства, в ходе которого происходит формирование свойств готового изделия.

При выборе температурно-временных параметров процесса вулканизации в основном используется эмпирический подход, что в ряде случаев ограничивает изготовление изделий с оптимальным комплексом свойств на достаточно высоком уровне.

Проблема установления оптимальных режимов вулканизации — это прежде всего проблема установления основных закономерностей прогрева изделий и определения кинетики процесса вулканизации в неизотермических условиях.

Знание вулканизационных и теплофизических характеристик резиновой смеси позволяет определить изменение температурного поля в изделии в ходе вулканизации и связанного с ним изменения степени вулканизации.

Большинство вулканизующих систем (исключение составляют содержащие сульфенамидные ускорители) обеспечивают монотонное увеличение степени сшивания (присоединения серы) удовлетворительно описываемое уравнением реакции первого или дробного порядка [40]

$$dS/dt = k(S_0 - S_t)^n$$
, (4.1)

где *k* кинетическая константа, линейно возрастающая с увеличением концентрации ускорите-

ля; S₀ начальное содержание серы; S_t количество прореагировавшей ко времени *t* серы; *n* порядок реакции (колеблется от 0,6 до 1,0 в зависимости от типа каучука и ускорителя).

Из выражения (4.1), а также из практических наблюдений, следует, что при вулканизации не вся сера присоединяется к каучуку, часть ее остается в несвязанном свободном состоянии и может извлекаться экстрагированием (например, ацетоном) с последующим количественным определением. Обычно содер-



Рис. 4.1. Зависимость изменения модуля сдвига эластомерной композиции в ходе вулканизации и основные характеристики характеризующие этот процесс (схема)

жание связанной серы составляет 40-95 % от ее общего количества

в смеси. С увеличением температуры вулканизации на 10° скорость присоединения серы к каучуку возрастает приблизительно в 2 раза, что можно использовать в упрощенных технологических расчетах.

В качестве меры развития процесса вулканизации на ряду с количеством связанной серы и показателями структуры вулканизационной сетки, на практике часто используют изменение интегрального показателя механического сопротивления образца деформациям (рис. 4.1) [26, 39].

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В настоящий момент не существует методов определения вулканизационных характеристик резин, которые не требовали бы никаких опытных или экспериментальных исследований. Однако существуют подходы, которые позволяют по данным экспрессанализа проводить расчеты и прогнозировать кинетику вулканизации. К таким испытаниям относится метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации по ГОСТ 10722-76 на ротационном дисковом вискозиметре Муни и метод определения вулканизационных характеристик на вулкаметре по ГОСТ 12535-84 на реометре фирмы Monsanto (рис. 4.1).

Для определения вулканизационных характеристик резин и установления их зависимости от температуры проводят испытания, по указанным выше стандартам, при нескольких постоянных температурах (не менее трех). Один из изотермических режимов испытания принимают за эталон сравнения и называют эквивалентным режимом, а температуру материала при испытании — эквивалентной, или базовой температурой вулканизации [8, 26, 37].

Определение вулканизационных характеристик по данным экспресс-анализа базируется на использовании формального уравнения химической кинетики [8, 26]

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \quad , \tag{4.2}$$

где *х* степень вулканизации; *t* время; *K* константа скорости процесса; *n* кажущийся (или эффективный) порядок процесса. Зависимость *K* от температуры описывается уравнением Аррениуса. Однако на практике часто эту зависимость преобразуют к следующему виду [8, 26]

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right)$$
, (4.3)

где *K*⁰ константа скорости реакции при температуре *T*₀; *T*₀ базовая (или эквивалентная) температура; *E* энергия активации процесса вулканизации; *R* универсальная газовая постоянная.

В уравнение (4.2) вместо концентрации реагента подставляется значение относительного динамического модуля сдвига [26, 37]. Такая замена правомерна, так как степень вулканизации пропорциональна количеству прореагировавших агентов вулканизации, а модуль сдвига композиции — степени вулканизации [5, 8, 12, 36].

Совокупность кинетических параметров процесса вулканизации совместно с зависимостью относительного показателя механических свойств композиции (например, относительного динамического модуля сдвига) от времени для эквивалентного режима вулканизации, составляют обобщенную информацию о вулканизационных свойствах данной резиновой смеси в технологическом диапазоне температур переработки.

В [26] предлагается следующая методика определения кинетических характеристик процесса вулканизации и прогнозирования степени вулканизации изделия.

В основе расчетов лежит система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = 0 , & t < t_{\rm H} \\ \frac{dM}{dt} = K(1 - M)^n, \ t \ge t_{\rm H} \end{cases}$$

$$\tag{4.4}$$

где М – относительный динамический модуль сдвига:

$$M = (F - F_{\min})/(F_{\max} - F_{\min});$$

F текущее амплитудное значение усилия или момента сдвига, регистрируемого прибором; F_{min} , F_{max} минимальное и максимальное его значение за период полной вулканизации образца при данной температуре (рис. 4.1); *t* время вулканизации; t_{μ} продолжительность индукционного периода вулканизации; *K* коэффициент скорости процесса при данной температуре; *n* эффективный порядок процесса.

Ввиду изотермичности режима вулканизации при испытании система уравнений (4.4) принимает вид

$$\begin{cases} M = 0 , & t < t_{\rm M} \\ M = 1 - \exp\left[-K(t - t_{\rm H})\right] & \text{при } t \ge t_{\rm H}, \ n = 1 \\ M = 1 - \left[1 - (1 - n)K(t - t_{\rm H})\right]^{\frac{1}{1 - n}} & \text{при } t \ge t_{\rm H}, \ n \ne 1 \end{cases}$$
(4.5)

Зависимость коэффициента скорости процесса *К* от температуры описывается уравнением (4.3), зависимость *t*_и от температуры:

$$t_{\rm H}(T) = t_{\rm H(0)} \exp\left(\frac{E_{\rm H}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right)$$
, (4.6)

где *t*_{и(0)} продолжительность индукционного периода для эквивалентного режима вулканизации; *E*_и энергия активации процесса индукционного периода.

Константы K_0 , $t_{u(0)}$, E, E_u , n, принимающие конкретные числовые значения для данной резиновой смеси, составляют совместно с уравнениями (4.4) обобщенную информацию о кинетических свойствах данной смеси и используются для расчета переменных и постоянных температурно-временных режимов вулканизации. Таким образом, подставляя в уравнения (4.3), (4.6), (4.5) значения температуры и времени, можно определить степень вулканизации резиновой смеси, выраженную через *M*.

В основу методики [37] также положено уравнение (4.2). Однако в [37] устанавливается допущение, что процесс вулканизации описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Решая (4.2) с учетом (4.3), в [37] получают следующую интегральную зависимость неизотермической вулканизации резиновой смеси

$$ln\frac{1-x}{Q} = -K_0 \int_0^\tau exp\left(-\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0}\right]\right) dt \quad , \qquad (4.7)$$

где Q коэффициент, характеризующий длительность индукционного периода; K_0 константа скорости реакции первого порядка при температуре T_0 ; τ продолжительность процесса вулканизации; T(t) функция изменения температуры от времени в контролируемой точке.

Степень вулканизации в [37] предлагается определять как

$$x = rac{G^{/} - G_0^{/}}{G_{\infty}^{/} - G_0^{/}}$$

где G[/]₀, G[/]_∞, G[/] — минимальное, максимальное и текущее значение вещественной части комплексного динамического модуля сдвига материала при вулканизации:

$$G^{\prime} = \frac{0.26(1.15 \, M - 0.5)}{\beta_0 - 0.005(1.15 \, M - 0.5)} \quad ,$$

где *M* момент, определяемый с помощью реометра Monsanto; β₀ угол отклонения ротора.

Определив константы процесса Q, K₀, E, зная функцию изменения температуры от времени, по уравнению (4.7) можно рассчитать значение степени вулканизации изделия в любой контролируемой точке.

Для проведения оперативных расчетов кинетических параметров процесса вулканизации была разработана автоматизированная система "Вулкаметрия", обрабатывающая таблично представленные экспериментальные изотермические кривые кинетики вулканизации.

4.2. РАСЧЕТ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ

В инженерной практике чаще всего нет необходимости определять степень вулканизации материала в большом числе точек по сечению изделия, а достаточно выбрать наиболее ответственные участки, различающиеся глубиной протекания процесса вулканизации. Это приводит к возможности формулировки нестационарных задач теплопроводности с одномерным потоком теплоты, решаемых в ортогональных системах координат, связанных с характерными линиями теплового потока и изотермами для данного изделия.

Наиболее общее уравнение одномерной нестационарной задачи теплопроводности имеет следующий вид [8]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_V \quad , \tag{4.8}$$

где *Т* температура; *t* время; *x* пространственная координата; *a* коэффициент температуропроводности; Q_v мощность распределенного источника теплоты.

Коэффициент температуропроводности связан с теплофизическими характеристиками материала соотношением

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_{p}} \quad . \tag{4.9}$$

Ввиду разнообразия применяемых на практике типоразмеров и конструкций изделий, а также температурно-временных режимов их вулканизации, наиболее удобными в расчете температурных полей являются численные методы.

Уравнение (4.8) описывает медленное перераспределение температуры в одномерной среде, происходящее неволновым диффузионным образом через хаотическое неупорядоченное движение переносчиков тепла (заметим, что уравнение (4.8) с аналогичным успехом описывает любой медленный диффузионный процесс и в каждом конкретном случае имеет соответствующее название). Характерная особенность решения уравнения (4.8) заключается в том, что всякое неоднородное начальное распределение $T(x,t=0), x \in [0, L]$ не переносится вдоль x в виде волны, а постепенно "размазывается", так что происходит выравнивание распределения T(x).

При численном решении уравнения (4.8) строить непрерывные распределения нет возможности, поэтому приходится использовать конечно-разностную аппроксимацию, т.е. вычислять значения *T*(*x*,*t*)

в дискретных пространственно-временных узлах $T = T(x_i, t_j) = T_i^j$

(рис. 4.2). Для аппроксимации первой производной по времени требуется использовать значения T в двух или более различных моментах времени T^{j} и T^{j+1} и, как минимум, три значения T_{i-1} , T_{i} , T_{i+1} для аппроксимации второй производной по пространственной координате. Соответственно, разностные схемы оказываются двух- (и более) слойными по времени и трех- (и более) слойными по координате. В зависимости от того, на каком временном слое аппроксимируется правая часть уравнения (4.8) различают явные и неявные схемы.



Рис. 4.2. Пространственно-временная сетка численного дифференцирования уравнения (4.8) (к выводу (4.10) и (4.13))

Простейшая явная схема имеет вид

$$\frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\tau} = a \frac{T_{i+1}^j - 2T_i^j + T_{i-1}^j}{h^2} \quad , \qquad (4.10)$$

$$i = 0, 1, ..., N;$$
 $N = L/h;$ $j = 0, 1, ...$

где т и *h* шаги по времени и координате.

Для удобства мы здесь выбрали однородную пространственновременную сетку: $\tau = t_{j+1} - t_j = const$, $h = x_{i+1} - x_i = const$ для любых *i* и *j*.

Если известно распределение T_i на *j*-м временном слое, то значение T^{j+1} в каждом *i*-м узле определяется из (4.10) явным образом:

$$T_i^{j+1} = \frac{\tau a}{h^2} T_{i+1}^j + \left(1 - 2\frac{\tau a}{h^2}\right) T_i^j + \frac{\tau a}{h^2} T_{i-1}^j.$$
(4.11)

Значения *T* в узлах *i*=1 и *i*=*N*-1, примыкающих к граничным, вычисляются с использованием граничных условий в точках *i*=0 и *i*=*N*.

Схема (4.10) условно устойчива. Иначе говоря, при достаточно больших шагах интегрирования по времени τ , превышающих характерное диффузионное время $t_{diff} \sim h^2/D$, за которое возмущение переносится на расстояние $\sim h$ диффузионным образом, численное решение начинает неограниченно расти, так что спустя конечное число шагов происходит переполнение и остановка расчета. Это явление называется *численной неустойчивостью* и связано с тем, что в схеме учитывается поступление информации в узел *i* только от соседних узлов *i*-1 и *i*+1, в то время как при $\tau > t_{diff}$ информация должна поступать также и от более далеких узлов. Анализ устойчивости схемы (4.10) дает точную границу [38, с. 244]

$$\frac{\tau a}{h^2} \le \frac{1}{2}$$
 . (4.12)

Таким образом, при расчете температурного поля с помощью *явной схемы* количество узлов в пространственно-временной сетке должно обеспечивать выполнение условия (4.12).

В неявной схеме переменные на *j*+1-м временном слое задействованы в трех соседних узлах

$$\frac{T_i^{j+1} - T_i^{j}}{\tau} = a \frac{T_{i+1}^{j+1} - 2T_i^{j+1} + T_{i-1}^{j+1}}{h^2} \quad , (4.13)$$

а потому явно выразить T^{j+1} через T^{j} нельзя. Система алгебраических уравнений (4.13) относительно неизвестных T^{j+1} решается методом прогонки. Решение для T_i^{j+1} ищется в виде

$$T_{i+1}^{j+1} = K_{i+1}T_{i+1}^{j+1} + L_{i+1, (4.14)}$$

где *K*_{*i*+1} и *L*_{*i*+1} прогоночные коэффициенты. Прогонка начинается с узла *i*=0. При этом из левого граничного условия определяются коэффициенты *K*₁ и *L*₁.

Подставляя (4.14) в систему (4.13), получают рекуррентные уравнения для определения *К* и *L*:

$$K_{i+1} = \frac{\tau a/h^2}{1 + \tau a(2 - K_i)/h^2},$$

$$L_{i+1} = \frac{T_i^{\ j} + \tau aL_i/h^2}{1 + \tau a(2 - K_i)/h^2}.$$
(4.15)

Прогоняя "вперед" по формулам (4.15), начиная с первых K_1 и L_1 , находят все K и L вплоть до K_N и L_N . Правое граничное условие используют для того, чтобы начать прогонку "назад".

Вычислив T_N^{j+1} , далее по формулам (4.14) прогоняют "назад" от *i=N-1* до *i*=1 и находят все T_i^{j+1} .

Понятно, что неявную схему реализовать несколько сложнее, чем явную, однако запас устойчивости при этом, как правило, существенно повышается. В частности схема (4.13) устойчива *при любом шаге* τ . Это связано с тем фактом, что в уравнениях (4.13) переменные T_i^{j+1} самозацепляются. Если изменить значения T в некотором узле (*i*, *j*), то это приведет к тому, что изменятся значения на всем *j*+1-м временном слое, а не только в узлах (*i*-1, *j*+1) и (*i*+1, *j*+1), как в случае явной схемы. Другими словами, информация в каждый узел сетки попадает не только от смежных узлов, но от всех узлов в целом вне зависимости от величины шага τ , и поэтому ограничений на шаг интегрирования не возникает.

Таким образом, с помощью уравнений (4.11) или (4.14) можно определить в любой точке изделия изменение температурного поля, которое используется при расчете степени вулканизации эластомерного материала (см. раздел 4.1).

4.3. ПОСЛЕВУЛКАНИЗАЦИОННАЯ УСАДКА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Из технологической практики хорошо известно, что размеры формованного резинового изделия всегда меньше, чем форма, в которой оно вулканизовалось. Разность размеров готового изделия и формы, измеренную при комнатной температуре и выраженную в процентах, называют *степенью усадки*. Так как для размеров изделия часто возможны очень малые допуски, то важно знать степень усадки, чтобы учесть ее при конструировании пресс-формы.

Усадку резины при охлаждении, с одной стороны, можно считать положительным фактором, так как при одинаковых значениях теплового расширения резины и материала пресс-формы извлечение вулканизата из формы было бы связано с определенными трудностями [36, с. 55]. С другой стороны, это обстоятельство затрудняет изготовление изделий точных размеров. Послевулканизационную усадку можно уменьшить нагреванием и вулканизацией изделия при более низких температурах, более высоким наполнением смеси либо выбором типа каучука, наполнителя и материала пресс-формы.

Степень усадки определяется главным образом разностью коэффициентов теплового расширения вулканизата и материала пресс-формы, а также температурой вулканизации. Резиновая смесь после вулканизации при охлаждении до комнатной температуры сжимается сильнее, чем форма, так как ее коэффициент расширения на порядок выше. Следовательно, степень усадки будет увеличиваться с ростом разницы между коэффициентами теплового расширения эластомера и материала формы. Основная трудность при определении степени усадки заключается в том, что коэффициент теплового расширения вулканизата меняется в зависимости от состава. В основном справедливо положение, согласно которому коэффициент расширения тем больше, чем выше содержание каучука в смеси. Опыты показали, что изменение содержания ускорителей, противостарителей, мягчителей, смол, воска, фактиса, регенерата и серы влияет на коэффициент расширения также, как и содержание каучука; поэтому при оценке ожидаемой степени усадки их следует брать в расчет наравне с содержанием каучука.

Меньшее значение для *степени усадки* имеет не зависящее от температуры сокращении объема, связанное с уплотнением упаковки каучука в результате химической реакции между ним и серой. Опыты показали, что при обычной дозировке серы для резиновых смесей оно менее 0,1%. Так как усадка в наполненных смесях вследствие меньшего содержания каучука снижается, то влияние последнего фактора оказывается в пределах ошибки определения и поэтому им в большинстве случаев можно пренебречь. Таким образом, термическая усадка преобладает над химической. Это учитывают на практике, принимая во внимание только разницу между коэффициентами теплового расширения материалов. Продолжительность вулканизации и вальцевания при приготовлении смеси практически не влияет степень усадки.

В [36, с. 60] предлагается следующая формула для расчета степени послевулканизационной усадки

$$s = \Delta T(K \cdot \Delta A + \Delta F + \Delta H) , \qquad (4.16)$$

где ΔT разность между температурой вулканизации и комнатной температурой; К объемное содержание каучука и растворимых в ацетоне веществ; ΔA разность между коэффициентами теплового расширения каучука и материала пресс-формы; ΔF разность между коэффициентами теплового расширения наполнителей и материала пресс-формы; ΔH разность между коэффициентами теплового расширения растворимых в ацетоне вспомогательных веществ и каучука.

Пренебрегая малыми значениями ΔF и ΔH в (4.16), получают приближенное уравнение

$$s = \Delta T \cdot \Delta A \cdot K$$
 (4.17)

Формула (4.17) справедлива при условии, что наполнители имеют тот же коэффициент расширения, что и материал прессформы, а растворимая в ацетоне часть — тот же коэффициент расширения, что и каучук, и поэтому не оказывают влияния на степень усадки.

Анализируя формулы (4.16)-(4.17), можно сделать вывод, что в их основе лежит следующая математическая зависимость

$$s = (\alpha_p - \alpha_{\phi}) \cdot \Delta T \cdot 100 , \qquad (4.18)$$

где α_p , α_{ϕ} коэффициенты линейного расширения резины и материала пресс-формы соответственно, 1/К.

Точность вычисления степени усадки по составу смеси ограничивается еще тем, что в анизотропных вулканизатах сокращение объема резины при охлаждении происходит неодинаково во всех направлениях. Степень ориентации предсказать нельзя, что затрудняет введение соответствующей поправки [36, с. 60].

Еще более затруднено прогнозирование степени усадки резиноармированных изделий. Это связано, во-первых, с анизотропностью таких систем, т.е. зависимостью их свойств от координаты и направления измерения. Во-вторых, в образующихся поверхностных слоях на границе раздела фаз резины и арматуры, усадка происходит совсем по другим закономерностям, чем в объеме. Втретьих, в резинокордных композитах в корде вследствие нагрева возникают усадочные напряжения, под действием которых нити укорачиваются. Экспериментально показано, что корду присуща усадка формоизменения: при сокращении длины нити во время нагрева диаметр ее увеличивается. Усадка формоизменения на порядок выше изотропной усадки вследствие температурного охлаждения или расширения.

Термический коэффициент теплового расширения для корда и резины примерно одинаков и составляет около 1,4⋅10⁻⁴ 1/К, что приводит при охлаждении на Δ T≈130 °C к сокращению длины на 1,82 %. Усадка формоизменения в противоположность термическому расширению увеличивается с повышением температуры, так длина нити при Δ T≈130 °C сокращается на 8–12 % [8].

В резинокордной системе резина деформируется в направлении нитей совместно с кордом до нарушения прочности связи. Если пренебречь неоднородностью локальных деформаций и втягиванием усаживающихся нитей корда в резину при нагреве, то можно оперировать усредненными макроскопическими деформациями системы. При этом преобладающей будет усадка формоизменения корда [8].

4.4. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 4.1. Определить вулканизационные характеристики резиновой смеси РС-1. Значения момента вращения ротора реометра Monsanto при различных температурах, необходимые для расчета, приведены в табл. 4.1.

Решение. Для определения вулканизационных характеристик воспользуемся методикой [37]; для расчета использовалась программа "Вулкаметрия", разработанная на кафедре ХТПЭ ВолгГТУ.

В результате расчета были получены следующие вулканизационные характеристики:

энергия активации процесса E = 71,8 кДж/моль; коэффициент индукционного периода Q = 1,2; базовая температура $T_0 = 160$ °C; константа скорости при $T_0 - K_0 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; время индукционного периода при $T_0 - t_{\mu(0)} = 1$ мин. Пример 4.2. Рассчитать изменение температурного поля и степени вулканизации в пластине толщиной 20 мм, изготовленной из резиновой смеси РС-1, состав и теплофизические характеристики которой приведены в примере 3.1. Определить оптимальное время вулканизации пластины (*t*опт), если процесс осуществляется в прессе при температуре 150°С и степень вулканизации резиновой смеси должна быть не менее 80%.

Решение. Определим коэффициент температуропроводности резиновой смеси по формуле (4.9)

 $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} = \frac{0,253}{1266 \cdot 1568} = 12,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{c}$



Рис. 4.3 Изменение температуры (а) и степени вулканизации (б) резиновой смеси РС-1

Вулканизационные характеристики, необходимые для расчета степени вулканизации резиновой смеси (см. предыдущий пример): *E* = 71,8 кДж/моль; *Q* = 1,2; *T*₀ = 160 °C; *K*₀ = 2,3·10⁻³ с⁻¹.

Для определения $t_{\text{опт}}$ необходимо контролировать изменение температуры и степени вулканизации в наименее прогреваемом слое. Учитывая, что пластина симметрична, то наименее прогреваемый слой материала будет находиться на глубине 10 мм. Результаты расчета представлены в табл. 4.2. Как видно из результатов расчета, в качестве $t_{\text{опт}}$ можно принять t = 35 мин.

Графическая зависимость температуры и степени вулканизации пластины на глубине 10 мм в ходе прогрева представлена на рис. 4.3.

Таблица 4.1

Данные, полученные на реометре Monsanto
при различных температурах

Время вулканиза-	Момент вращения,	Степень вулкани-			
ции,	фунт∙дюйм	зации,			
МИН.		%			
при температуре – 120 °С					
5	14,4	0			
10	15,8	2,6			

20	21,6	12,6				
30	30,6	30,2				
40	35,5	41,1				
50	40,6	52,0				
60	43,8	60,6				
70	45,2	63,9				
80	46,3	66,7				
90	58,0	100,0				
пр	и температуре – 140 °	C				
3	14,2	0				
5	18,4	7,2				
10	31,8	33,0				
15	39,2	49,3				
20	44,4	62,5				
30	50,2	77,2				
40	53,0	85,5				
50	55,0	91,6				
60	56,6	96,0				
70	58,0	100,0				
при температуре – 160 °С						
1	13,4 0					
2	17,0	6,1				
5	36,2	43,5				
10	48,5	73,4				
15	53,0	85,5				
20	58,0	100				

Пример 4.3. Определить степень усадки резины, изготовленной из резиновой смеси РС-1, условия вулканизации приведены в предыдущем задании. Определить зависимость степени послевулканизационной усадки резины РС-1 от температуры. Коэффициент линейного расширения стали — 12.10⁻⁶ 1/К.

Решение. Определим степень послевулканизационной усадки резиновой смеси по формуле (4.18). Коэффициент линейного расширения резины PC-1 — 202,3·10⁻⁶ 1/К (см. пример 3.2). Тогда

s =
$$(\alpha_p - \alpha_{\phi}) \cdot \Delta T \cdot 100 = (209, 1 - 12, 0) \cdot 10^{-6} \cdot (150 - 25) \cdot 100 \approx 2,5\%$$

Таблица 4.2

Результаты расчета для слоя материала на глубине 10 мм

	Время, Темп	ерату- Степень	Время,	Температу-	Степень
--	-------------	----------------	--------	------------	---------

МИН.	pa,	вулканиза-	МИН.	pa,	вулканиза-
	°C	ции, %		°C	ции, %
1:00	22,86	0,00	31:00	149,48	71,57
2:00	38,27	0,00	32:00	149,57	73,87
3:00	56,15	0,00	33:00	149,64	75,98
4:00	71,98	0,00	34:00	149,69	77,93
5:00	85,30	0,00	35:00	149,74	79,73
6:00	96,37	0,00	36:00	149,78	81,38
7:00	105,55	0,00	37:00	149,81	82,91
8:00	113,15	0,00	38:00	149,84	84,30
9:00	119,46	0,00	39:00	149,86	85,59
10:00	124,69	0,00	40:00	149,88	86,77
11:00	129,02	0,00	41:00	149,89	87,86
12:00	132,61	0,00	42:00	149,91	88,86
13:00	135,58	0,00	43:00	149,92	89,77
14:00	138,04	1,75	44:00	149,93	90,61
15:00	140,09	6,56	45:00	149,93	91,38
16:00	141,78	11,58	46:00	149,94	92,09
17:00	143,18	16,69	47:00	149,95	92,74
18:00	144,35	21,82	48:00	149,95	93,34
19:00	145,31	26,88	49:00	149,95	93,89
20:00	146,11	31,82	50:00	149,96	94,39
21:00	146,77	36,59	51:00	149,96	94,85
22:00	147,32	41,15	52:00	149,96	95,28
23:00	147,77	45,48	53:00	149,96	95,67
24:00	148,15	49,57	54:00	149,97	96,02
25:00	148,46	53,42	55:00	149,97	96,35
26:00	148,72	57,02	56:00	149,97	96,65
27:00	148,93	60,38	57:00	149,97	96,93
28:00	149,11	63,50	58:00	149,97	97,18
29:00	149,26	66,40	59:00	149,97	97,41
30:00	149,38	69,09	1:00:00	149,97	97,63

и зависимость степени усадки резиновой смеси PC-1 от температуры имеет вид:



5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКО-УПРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

При рассмотрении различных способов и методов переработки полимерных материалов в изделия была найдена некоторая общность этих способов с точки зрения поведения этих материалов в процессах переработки — они деформируются и текут по одним и тем же законам механики сплошных сред. Для описания механического поведения при деформировании эластомерных материалов в эксплуатационных условиях также можно применить математический аппарат, используемый в механике сплошных сред.

Полимеры и композиции на их основе обладают достаточно сложными свойствами, они ведут себя не как вязкие жидкости и не как твердые упругие тела. Они одновременно обладают свойствами и твердых, и жидких тел, причем, эти свойства еще зависят от величины скорости деформации, времени и температуры.

Для описания процессов вязкого течения в гидродинамике используется уравнение Ньютона

$$\tau = \mu \mathscr{K} , \qquad (5.1)$$

где т напряжение сдвига; µ вязкость; 🗞 скорость сдвига.

Для описания деформационных свойств твердого тела и расчета на прочность деталей машин в теории упругости используется закон Гука: для нормального напряжения

$$\sigma = \mathsf{E}\varepsilon ; \tag{5.2}$$

для напряжения сдвига

$$\tau = \mathbf{G}\gamma \quad ; \tag{5.3}$$

где σ нормальное напряжение; Е модуль Юнга; ε относительное удлинение; τ напряжение сдвига; G модуль сдвига; γ деформация сдвига.

Зависимость касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига и деформации реальных материалов отличается от линейных уравнений (5.1)-(5.3). Реологические уравнения состояния Ньютона и Гука отражают свойства идеальных тел. Реальные же жидкие и твердые тела имеют более сложные зависимости напряжения от деформации (рис. 5.1).

Полимерные материалы имеют еще более сложные зависимости напряжения от деформации вследствие того, что они обладают одновременно свойствами как реальных жидкостей, так и реальных твердых тел. Полимерные материалы обладают вязкоупругими свойствами. Но упругие свойства различных материалов различны: упругая деформация стали составляет около 0,05%, высокоэластическая составляющая деформации резины составляет от 300 до 1000%.

В настоящее время установлено, что природа этих упругостей различна: упругость твердых тел (стали) имеет потенциальную, а упругость резины — кинетическую природу. Различия потенциальной и кинетической упругости тел ярко проявляются в температурной зависимости упругости.

Таким образом, полимерные материалы могут обладать как упругими, вязкими, так и сложными вязкоупругими, высокоэластическими, релаксационными свойствами.

При выводе формулы, описывающей напряженное состояние полимеров и других материалов, можно использовать два метода: статистический и реологический [32].

При статистическом методе используется кинетическая теория движения молекул и делаются два предположения:

а) вполне определенное молекулярное строение тела; определенные размеры молекул;

б) определенная величина расстояния между концами молекул.

Это приводит к некоторым соотношениям, связывающим напряжение и деформацию через выражение свободной энергии.

Таким образом, здесь делается два существенных предположения: о молекулярном строении, размерах молекул и о расстоянии между молекулами.



Рис. 5.1. Зависимость напряжения от деформации стали (а) и резины (б)

Метод реологии не делает каких-либо предположений о молекулярном строении вещества. Материал полагается сплошной средой, которую мы видим невооруженным глазом. Вместо указанных выше двух предположений, реологический метод постулирует подходящее для данного материала реологическое уравнение, то есть задается функциональная зависимость напряжения от деформации. Иными словами, для данного материала выбирается подходящее реологическое уравнение состояния, которое определяет зависимость между компонентами тензора напряжения и компонентами тензора деформации и их производными по времени.

В настоящее время предложено значительное количестве реологических уравнений состояния, некоторых из которых и будут рассмотрены в этой главе.

5.1. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Как было отмечено выше, полимерные композиции и, в частности, каучуки и резиновые смеси, относятся к вязкоупругим материалы, то есть они проявляют как свойства вязкого течения жидкости, так и упругого восстановления формы твердого тела. Поэтому реологические уравнения вязкоупругих материалов должны содержать как минимум два параметра, один из которых характеризует их вяз-кое, а другой — упругое поведение.

Кроме того, эластомеры обладают свойством запаздывающей упругости, характеризующейся упругим последействием — временем запаздывания, а также изменением во времени напряжения при постоянной деформации — релаксацией напряжения (и временем релаксации).

Вследствие наличия такого количества сложных показателей, математическое описание поведения таких материалов в процессах переработки и эксплуатации сильно усложняется.

Для математического описания зависимости напряжения от деформации различных вязкоупругих и упруговязких материалов предложен ряд упрощенных математических моделей.

Реальные полимерные материалы имеют очень сложную структуру, а их реологические свойства иногда трудно описать.

Поведение вязких, упругих и вязкоупругих материалов при простом сдвиге можно качественно описать с помощью механических моделей идеальных простых тел. Такими простыми телами являются три тела: твердое упругое тело Гука, пластическое тело Сен-Венана и ньютонова жидкость. Эти три простые тела определяют соответственно три фундаментальные свойства: упругость, пластичность и вязкость. Сложные тела могут быть получены путем комбинации этих тел [12, 32, 39].

Модельные представления, в сущности, основаны на том, что твердое полимерное тело моделируется совокупностью соответствующим образом соединенных между собой элементов, символизирующих упругость и вязкость в чистом виде. В настоящее время под механической моделью материала подразумевается не только набор пружин и демпферов, символизирующих упругость и вязкость. Говоря о механической подразумевают систему замкнутых модели. определяющих напряженноуравнений, деформативное состояние материала.



Простейшей моделью упруговязкого тела упр является модель Максвелла [2, 12, 16, 32, 33, Ма 39]. Она состоит из последовательно соединен-

Рис. 5.2. Модель упруговязкого тела Максвелла.

ных упругого (пружина) и вязкого (демпфер) элементов (рис. 5.2). Внешняя сила *P*, приложенная к модели, расходуется на развитие деформации в упругой пружине и в вязком элементе. Реологическое уравнение максвелловской жидкости выводится из предположения, что при простом сдвиге, когда в некоторой точке жидкости имеет напряжение τ, общая деформация γ представляет собой сумму упругой деформации γ_e и деформации течения γ_f

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_f$$

после дифференцирования имеем & = & + & .

Учитывая, что упругая деформация пружины может быть описана законом Гука (5.2)-(5.3), а вязкое течение — законом Ньютона (5.1), то уравнение (5.4) после подстановки будет иметь вид

$$\psi = \frac{1}{G} \psi + \frac{1}{\mu} \tau$$
 (5.5)

(5.4)

Умножая левую и правую части (5.5) на µ, получим реологическое уравнение максвелловской жидкости:

$$\tau = \mu \mathscr{P} - \lambda_1 \mathscr{R} \tag{5.6}$$

где $\lambda_1 = \mu / G$ – время релаксации.

Для определения физического смысла λ₁ – времени релаксации и определения закона изменения напряжений в теле при γ = const, запишем интегральную форму уравнения Максвелла (5.6)

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{\Theta}{\mu}t} = \tau_0 e^{-\frac{\tau}{\lambda_1}} , \qquad (5.7)$$

где τ_0 напряжение, которое существовало в момент прекращения деформации.

Если положить t = λ_1 , то $\tau/\tau_0 = e^{-1} = 0,37$. Таким образом, λ_1 представляет собой время, необходимое для того, чтобы напряжение вязкоупругого тела при γ = const уменьшилось в *e* раз от начального напряжения τ_0 .

Как следует из (5.7), при постоянной деформации напряжение в вязкоупругом теле уменьшается по экспоненциальному закону (происходит релаксация напряжения).

Время релаксации — это время, необходимое для того, чтобы напряжение в максвелловской жидкости уменьшилось и составило бы 37% от своего первоначального значения, при условии, что деформация жидкости постоянна.

Зависимость времени релаксации от температуры и механического напряжения рассмотрена в работах А.П. Александрова и Г.И. Гуревича [12, с. 77]

$$\tau_{\rm p} = \tau_{\rm p,0} e^{\frac{U_{\rm p,0} - \gamma_{\rm p}\sigma}{\rm RT}}$$
, (5.8)

где τ_p время релаксации (λ_1); $\tau_{p,0}$ предэкспоненциальный множитель; $U_{p,0}$ энергия активации релаксационного процесса; γ_p параметр, характерный для каждого полимерного материала; σ – постоянное одноосное напряжение.

Уравнение (5.8) позволяет предсказать характер зависимости температуры стеклования полимера от напряжения.

Уравнение Максвелла успешно применяется для теоретического описания переработки мучного теста и других подобных материалов.

Другой моделью вязкоупругого тела является модель Кельвина-Фойхта [12, 32, 39]. Она состоит из параллельно соединенных упругого и вязкого элементов (рис. 5.3). Внешняя сила *P*, приложенная к



Рис. 5.3. Модель вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта

модели, вызывает в ней общее напряжение, складывающееся из ньютоновского (в вязком элементе) и гуковского (в упругой пружине). Реологическое уравнение тела Кельвина-Фойхта выводится из предположения, что при простом сдвиге в некоторой точке материала, имеющего деформацию γ , общее напряжение определяется суммой напряжений, возникающих за счет упругости τ_e и вязкости τ_f

$$\tau = \tau_e + \tau_f ;$$

$$\tau = G_{\gamma} + \mu \mathscr{A} . \qquad (5.9)$$

Для анализа уравнения (5.9) перепишем его в интегральной форме

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{G}{\mu}t} = \gamma_0 e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \quad , \tag{5.10}$$

где γ₀ первоначальная деформация; λ₂ = μ/G время запаздывания представляет собой время, необходимое для того, чтобы деформация после снятия напряжения уменьшилась в *е* раз.

Как следует из (5.10), деформации вязкоупругого тела Кельвина-Фойхта после снятия напряжения уменьшается по экспоненциальному закону. Простые элементы Кельвина-Фойхта и Максвелла не всегда оказываются достаточными для исчерпывающего описания реологических свойств реальных вязкоупругих материалов, для этого из них составляют комбинации [12].

Последовательная цепь из *N* элементов Кельвина-Фойхта (рис. 5.4, а) называется обобщенным фойхтовским телом и характеризуется модулем сдвига G_n, вязкостью μ_n и временем запаздывания λ_n = μ_n/G_n [32]. Полная деформация системы

$$\gamma(t) = \tau_0 \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{G_n} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_n}\right) \right] \quad . \quad (5.11)$$

В таком виде модель отражает наличие спектра времен запаздывания, что соответствует реальным полимерным телам.

Параллельное соединение *N*-максвелловских элементов (рис. 5.4, б) называется обобщенной моделью Максвелла. Реологическое уравнение такой модели для режима релаксации имеет следующий вид

$$\tau(t) = \gamma_0 \sum_{n=1}^{N} G_n \exp\left(-\frac{t}{\lambda_n}\right) \quad . \tag{5.12}$$



Обобщенная модель Максвелла демонстрирует, что реальным полимерам присущ спектр времен релаксации.
Обобщенные модели Фойхта и Максвелла более точно описывают поведение полимерных материалов, но трудность решения реологических уравнений (5.11)-(5.12) и получения функций распределения времен релаксации или запаздывания затрудняет их практическое использование.

Однако при построении механической модели, описывающей поведение реального эластомера, следует иметь в виду, что на процесс деформации (течения) могут влиять некоторые явления, которые при построении механического анализа не учитываются. К таким явлениям относятся [32]:

а) физическая нелинейность в упругости, то есть зависимость реологических коэффициентов — модулей упругости, коэффициентов вязкости, времен релаксации и других от физических параметров;

б) геометрическая нелинейность, то есть нелинейная зависимость напряжения от деформации, которая может быть обусловлена различными способами определения деформации;

в) возникновение нормальных напряжений при сдвиге вязкоупругих тел и др.

Грубое качественное представление о молекулярном механизме поведения линейных аморфных полимеров при деформации может быть получено соединенной много раз моделью Алфрея (рис. 5.5), описываемой уравнением [32, с. 59]

$$\frac{d^{2}\tau}{dt^{2}} + \left(\frac{G_{1}}{\mu_{2}} + \frac{G_{1}}{\mu_{1}} + \frac{G_{2}}{\mu_{2}}\right)\frac{d\tau}{dt} + \frac{G_{1}G_{2}}{\mu_{1}\mu_{2}}\tau = G_{1}\frac{d^{2}\gamma}{dt^{2}} + \frac{G_{1}G_{2}}{\mu_{2}}\frac{d\gamma}{dt} \quad .$$
(5.13)

Одна модель Алфрея не учитывает относительной независимости смещений отдельных участков длинных гибких цепных молекул, и поэтому ее следует принять как модель сегмента цепной макромолекулы, а всю макромолекулу — как цепь из сегментных моделей.

Реологическое уравнение механической модели Алфрея выведено в предположении, что общая деформация последовательно соединенных тел Максвелла и Кельвина-Фойхта равна сумме этих деформаций.

Общая деформация сегментной модели линейного аморфного полимера складывается из следующих составляющих:

1) мгновенной упругой деформации элемента G₁ (обратимая гуковская составляющая деформации);

2) деформации необратимого вязкого течения — µ1;

3) высокоэластической составляющей деформации — µ₂/G₂.

Мгновенная упругая деформация возникает благодаря нагружению и вытягиванию первичных валентных углов и связей. Модуль сдвига этого процесса G₁. Необратимое вязкое течение возникает в результате скольжения цепей сегментов относительно друг друга. Вязкость этого процесса µ1. Запазупругая деформация дывающая возникает в результате перехода данной равновесной конформации макромолекул в новую конформацию, которая получается в результате некоторого удлинения цепей полимера и ориентирования структуры. Движущей силой этого процесса является приложенное к полимеру напряжение сдвига. Ско-



Рис. 5.5. Модель сегмента макромолекулы линейного аморфного полимера, предложенная Алфрем

рость протекания этого процесса определяется отношением µ2/G2, которое называется временем запаздывания. Равновесная деформация в этом новом состоянии определяется модулем сдвига G2. В полимере каждая гибкая нитеподобная макромолекула непрерывно изменяет свою форму контура (конформацию) под действием теплового движения.

Если вязкоупругий материал подвергается деформации, которая является синусоидальной функцией времени, то напряжение τ в общем может не совпадать по фазе с деформацией γ. Исследование таких материалов облегчается введением некоторых комплексных величин (например, модуль сдвига G, который является его максимальным значением, представленным в виде векторов G' и G" в комплексной плоскости) [32]. Величина G' является действительной частью G, она представляет собой отношение совпадающих по фазе компонент напряжения и деформации и ассоциируется с запасенной энергией. А величина G", мнимая часть G, представляет собой отношение несовпадающих по фазе компонент напряжения н деформации и ассоциируется с энергией рассеивания.

Существует также большое число других моделей. Возможны и другие комбинации, которые могут быть установлены в будущем в результате реологических исследований материалов,

Таким образом, реальные вязкоупругие высокоэластические материалы обладают сложными свойствами (упругость, вязкость,

высокоэластичность, спектры времен релаксации и запаздывания). И для того, чтобы рассчитать поведение материала при механическом нагружении, кроме теплофизических свойств, необходимо уметь определять такие, как вязкость μ1, модули сдвига G1, времена релаксации λ1 и запаздывания λ2.

5.2. КРИВЫЕ ПОЛЗУЧЕСТИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ

Принимаем, что напряжение изменяется периодически, обычно синусоидально с некоторой угловой частотой. Если вязкоупругое поведение линейно, то, следовательно, деформация будет изменяться так же синусоидально, как и напряжение, но не будет совпадать по фазе с напряжением (рис. 5.6).

На основании теории вязкоупругости, высокоэластическая деформация полимера с линейными макромолекулами в принципе не может быть равновесной, так как наиболее вероятному состоянию макромолекулы соответствует скрученная, а не вытянутая форма контура; поэтому очевидно, что после снятия нагрузки с растянутого образца, его молекулы постепенно возвратятся в прежнее свернутое состояние, а внутреннее напряжение в образце упадет до нуля. Явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате теплового движения кинетических единиц, называются релаксационными. В силу этой особенности линейные высокоэластические полимеры (эластомеры) не могут применяться как конструкционный материал. Для устранения этого недостатка, обычно, прибегают к созданию химических поперечных связей между линейными макромолекулами.

С молекулярной точки зрения, сущность высокой эластичности состоит в распрямлении свернутых гибких цепей под влиянием приложенной нагрузки и ИΧ возвращении К первоначальной форме после снятия нагрузки. При этом, в идеальном случае, перемещаются толь-



Рис. 5.6. Изменение деформации (δ) и напряжения (σ) во времени (t)

ко малые участки цепей при отсутствии заметных перемещений всей цепи (течение отсутствует) [32, с. 63-64].

Для характеристики деформируемости сложных вязкоупругих, высокоэластичных материалов служат кривые ползучести и восстановления деформации.

Кривые ползучести и восстановления деформации характерны для полимерных материалов, обладающих обратимыми высокоэластическими деформациями. После достижения определенного размера, молекулы приобретают способность изменять форму своего контура под действием внешних сил. Полимеры, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, называются эластомерами.

Полимерные системы и, в частности, невулканизованные резиновые смеси представляют собой сложные высокоэластические системы с пространственной сеткой макромолекул, которые и определяют вязкостные, высокоэластические и упругие свойства.

Если образец высокоэластического материала подвергнуть действию постоянного напряжения, то можно получить кривую ползучести, определяющую собой зависимость деформации от времени действия при τ = const. Далее, если после истечения некоторого времени снять напряжение, то этот образец начнет восстанавливать свои размеры, и мы получим кривую восстановления деформации. Полная же кривая ползучести и восстановления деформации является последовательным соединением этих двух кривых.

Кривая ползучести (рис. 5.7) отражает ряд процессов, происхо-

дящих в полимере при деформации. Первая стадия неустановившаяся ползучесть. Скорость деформации первоначально очень большая, резко уменьшается во времени, стремясь к некоторому постоянному значению (при данном напряжении). На второй стадии зависимость деформации от времени может быть линейной (но не всегда), в этом случае



Рис. 5.7. Кривая ползучести (схема)

*d*ε/*dt* = const. Перед разрушением материала может наблюдаться заметный подъем кривой ползучести (третья стадия), соответствующий быстрому нарастанию скорости [12, с. 164].

Идеализированная кривая (рис. 5.7) не всегда соответствует экспериментальным данным для реальных полимеров (рис. 5.8).

Лишь резкий подъем кривой на первой стадии ползучести всегда наблюдается для любых материалов. В остальном, могут быть различные отклонения [12]: отсутствие прямолинейного участка, наличие нескольких резких ускорений деформации и т. д.

Первому участку кривой соответствует упругая деформация (рис. 5.8, отрезок ОА), которая развивается мгновенно в начальный момент времени *t* = 0. Затем наступает стадия развития высокоэластической деформации (кривая АВ). После ее исчерпания наступает установившаяся стадия ползучести (установившегося течения) за счет деформации вынужденно-эластического характера (кривая ВС).

Скорость установившейся ползучести (второй участок AC) зависит от напряжения и может быть выражена различными аналитическими соотношениями.

В [12, с. 165] предлагается зависимость, полученная из уравнений (5.5) и (5.8) при условии τ = const

$$\ln\left(\frac{\gamma}{t\tau}\right) = -\ln\mu_{2,0} + \frac{\gamma_{p}\tau}{RT} - \frac{U_{p,0}}{RT} \quad (5.14)$$

Это соотношение во многих случаях хорошо описывает экспериментальные данные для стеклообразных полимеров, и с его помощью можно определить числовые значения параметров релаксационных свойств ($\mu_{2,0}$ – вязкость, γ_p – коэффициент, характеризующий материал и U_{p,0} – энергия активации релаксационного процесса).

Уравнение, описывающее кривую ползучести, может быть получено из рассмотрения модели Алфрея. Тогда зависимость (5.13) примет вид [32]

$$\frac{d^{2}\gamma}{dt^{2}} + \frac{G_{2}}{\mu_{2}}\frac{d\gamma}{dt} = \frac{G_{2}}{\mu_{1}\mu_{2}}S \quad , \tag{5.15}$$

где S = τ = const – воздействующее напряжение. Общее решение уравнения ползучести (5.15) имеет вид

$$\gamma = \frac{S}{G_1} + \frac{S}{\mu_1}t + \frac{S}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_2}}\right) , \qquad (5.16)$$

где $\lambda_2 = \mu_2/G_2$ время запаздывания.

Если в момент времени t = 0 снять внешнее напряжение $\tau = 0$, то деформация мгновенно уменьшится на величину S/G_1 (отрезок CD) и затем будет постепенно уменьшаться (кривая DE). Кривая CDE соответствует восстановлению деформации (рис. 5.8).

Кривая восстановления описывается теме же математическими моделями, что и кривая ползучести.

В [32] показано как по кривой ползучести и восстановления определить основные реологические параметры полимерного материала (упругость, вязкость, время релаксации и запаздывания):



Рис. 5.8. Кривая ползучести и восстановления деформации (обозначения см. в тексте)

1) отрезок ОА = γ_0 равен мгновенной упругой деформации, тогда из закона Гука (5.3) при τ = S = const

$$G_1 = S/\gamma_0;$$

2) угол наклона прямолинейного участка ВС равен скорости деформации течения 🖗, тогда из уравнения Ньютона (5.1)

$$\mu_1 = S/ \Re$$
;

3) µ2 определяется по углу наклона касательной в точке А к кривой АВ из следующей зависимости

$$\psi = S/\mu_1 + S/\mu_2;$$

4) G₂ можно определить по значению высокоэластической составляющей деформации (см. рис. 5.8) как

$$G_2 = S/\gamma_{3\pi};$$

5) зная G₁, G₂, µ₁ и µ₂, можно определить время релаксации и запаздывания по (5.7) и (5.10)

$$\lambda_1 = \mu_1/G_1$$
;
 $\lambda_2 = \mu_2/G_2$.

Таким образом, имея полную кривую ползучести и восстановления деформации, можно определить все необходимые реологические константы эластомерного материала.

5.3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ В ОБЛАСТИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Конечным итогом различных теорий высокоэластичности является вывод уравнений, связывающих напряжения, приложенные к эластичному материалу, с возникающими при этом деформациями или наоборот. За меру деформации обычно принимают отношение длины растянутого образца к исходной: λ = *III*₀. Это отношение называют кратностью растяжения (или сжатия).

Предложено много уравнений, описывающих деформационные свойства сетчатых эластомеров и, в частности, резин. Наиболее полно обзор, математических моделей, устанавливающих соотношение между напряжением и деформацией, дан в [12].

Одним из первых уравнений, связывающих напряжение с относительной длиной образца, было предложено Уоллом [12, с. 188]

$$\sigma = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad , \tag{5.17}$$

где G модуль сдвига.

Уравнение (5.17) справедливо для одноосного растяжения. Зависимость (5.17) описывает механические свойства резин в весьма узком интервале деформаций (до 50 %). Это вызвано тем, что формула (5.17) была получена для сетчатого эластомера с идеальной вулканизационной сеткой. Однако, такой подход не учитывает наличия различных дефектов сетки, присущих реальным вулканизатам.

Учитывая, что макромолекулы имеют конечную длину и их концы не участвуют в образовании сетки, следует выделить активную часть вулканизационной сетки. Тогда получим следующую правку для уравнения Уолла

$$\omega = 1 - 2M_c/M_n$$
 , (5.18)

где M_c масса участка цепи, заключенного между двумя соседними узлами сетки; M_n масса макромолекул, участвующих в образовании сетки.

Учитывая поправку (5.18) и другие дефекты реальных сеток (переплетения, зацепления и др.), Флори предложил следующее уравнение

$$\sigma = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) f \quad , \qquad (5.19)$$

где f = 1÷3 коэффициент, учитывающий дефектность вулканизационной сетки.

Другими однопараметрическими уравнениями являются уравнение Бартенева

$$\sigma = \mathsf{E}_{\infty}(\lambda - 1) \quad , \tag{5.20}$$

где Е_∞ равновесный модуль высокоэластичности; И уравнение Бартенева–Хазановича

$$\sigma = A \left(\lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right) \quad , \tag{5.21}$$

где А параметр, зависящий от строения каучука, густоты сетки и температуры.

Многочисленные эксперименты свидетельствуют о том, что соотношения (5.17), (5.20)-(5.21) хорошо выполняются в области небольших деформаций [12].

Механические свойства резин в области больших деформаций лучше описываются соотношениями, в которые входят два, три или четыре параметра.

Среди двухпараметрических зависимостей наибольшую известность получили уравнения [12, с. 195]

Муни-Ривлина

$$\sigma = C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) ; \qquad (5.22)$$

Мартина-Рота-Стилера

$$\sigma = E\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \exp\left[D\left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right)\right] \quad ; \qquad (5.23)$$

Бартенева–Хазановича

$$\sigma = A\left(\lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right)\left[1 + B\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) + 2B\left(\lambda + \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right)\left(\lambda + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} - 3\right)\right]; (5.24)$$

Джента-Томаса

$$\sigma = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \left[C + \frac{C'}{\left(\lambda + 2\lambda^2\right)}\right] \quad ; \tag{5.25}$$

Присса

$$\sigma = C\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + C''\left(\sqrt{\lambda} - \frac{1}{\lambda}\right) \quad ; \qquad (5.26)$$

где C₁, C₂, E, D, C, C', C'' – константы материала.

Из трехпараметрических зависимостей в [12] приводятся уравнение Загорского:

$$\sigma = A(\lambda^4 - 1) + B(\lambda^2 - 1) + C(\lambda - 1)$$
 (5.27)

и соотношение

$$\sigma = (\mathsf{A} + \mathsf{B}\lambda^{-1} + \mathsf{C}\lambda^2)(\lambda - \lambda^{-2}) \quad , \tag{5.28}$$

где А, В, С – параметры материала.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетными значениями по формулам (5.17)-(5.28) проведено в работах Г.М. Бартенева и Л.А. Вишницкой [12, с. 198].

Было показано, что для резин уравнение (5.17) хорошо описывает зависимость напряжения от деформации в области небольших деформаций (до 30 %). Формулы (5.20) и (5.21) позволяют расширить этот интервал до 125 %. Уравнение (5.19) позволяет в ряде случаев адекватно описывать процесс растяжения при деформациях до 500 %.

Двухпараметрические уравнения описывают деформационные свойства резин при значительно больших удлинениях. Все зависимости (5.22)-(5.26) хорошо работают в интервале деформаций до 250 %. При более высоких удлинениях теоретические кривые расходятся с экспериментальными. При этом наилучшим образом продолжают следовать экспериментальным данным кривые, построенные по формулам (5.23) и (5.24) [12].

Наиболее важным, при получении вышерассмотренных соотношений, является установление физического смысла входящих в них коэффициентов. Так, например, уравнение Муни–Ривлина (5.22) при C₂ = 0 преобразуется в уравнение Уолла (5.17), отсюда следует, что C₁ = G. Тогда коэффициент C₂ характеризует дефектность сетки. Аналогичные рассуждения можно провести и для формулы (5.26), предложенной Приссом. Однако определение коэффициентов, характеризующих дефектность вулканизационной сетки, на практике связано с определенными трудностями.

5.4. МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ И ИХ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Разрушение твердых тел — это наиболее опасный вид потери работоспособности материала. Под *механической работоспособ*ностью эластомеров, обычно, понимают способность полимерной композиции не разрушаться в заданном режиме механического и теплового воздействия.

Говоря о прочности эластомеров, следует иметь в виду, что их разрушение может происходить не только в результате воздействия на них предельных критических нагрузок, но и в результате воздействия небольших нагрузок, действующих в течении длительного времени. То есть процесс разрушения полимера может носить постепенный характер. Время, в течении которого при воздействии нагрузок значительно меньше предельных происходит разрушение полимерного материала, называют *долговечностью*. Таким образом, прикладывая к полимеру напряжение намного меньше предельно допустимого, всегда можно дождаться его разрушения. В результате, фундаментальной характеристикой процесса разрушения оказывается не предельное напряжение, а время — механическая долговечность.

Долговечность полимеров (т) может быть описана уравнением Журкова [12, 39]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}} , \qquad (5.29)$$

где то предэкспоненциальный множитель (как правило равен 10⁻¹²–10⁻¹³ с); U₀ энергия активации процесса термодеструкции полимера (разрыва химических связей полимерной цепи); у коэффициент, характеризующий структуру полимера; о действующее напряжение; R универсальная газовая постоянная; T температура.

Анализ экспериментальных данных о долговечности полимеров позволил Журкову сформулировать концепцию о природе процесса их разрушения. В основе этой концепции лежат представления о кинетическом характере процесса разрушения. Таким образом, механическое напряжение не является первопричиной разрушения полимерных материалов. Оно лишь снижает активационный барьер, облегчая разрыв макромолекул.

Уравнение Журкова хорошо описывает температурно-временную зависимость долговечности для твердых (аморфных и кристаллических) тел. Однако температурно-временная зависимость долговечности для полимеров в высокоэластическом состоянии отличается от (5.29). Зависимость долговечности резин может быть описана уравнением, предложенным Г.М. Бартеневым [12, 39]

$$\tau = A\sigma^{-m} e^{\frac{\bigcup_0}{\mathrm{RT}}} , \qquad (5.30)$$

где А и т параметры материала.

Из уравнения (5.30) следует, что энергия активации процесса разрушения эластомеров не зависит от напряжения. Для твердых полимеров, напротив, уравнение (5.29) показывает, что такая зависимость есть, причем энергия активации убывает с ростом напряжения. Для эластомеров наблюдается обратная картина: энергия активации увеличивается с ростом нагрузки. Это объясняется тем, что в высокоэластическом состоянии большую роль играют межмолекулярные связи. Они берут на себя часть нагрузки, выключая из нагрузки химические связи. При малых напряжениях скорость процесса разрушения не велика, и межмолекулярные связи, принимая нагрузку на себя, способствуют более равномерному распределению напряжения [12]. В работах В.Е. Гуля отмечается большая роль таких межмолекулярных взаимодействий, как ван-дер-ваальсовы силы, связи между полярными группами, водородные связи. Вводя вероятность разрыва межмолекулярных связей и пропорциональную ей нагрузку на химические связи, а также рассматривая скорость роста трещин в полимерном теле, Гулем предложено следующее соотношение для долговечности [12]

$$\tau = \frac{B}{\left(\sigma - \sigma_{x}\right)^{\alpha}} e^{\frac{U_{0} - \gamma\sigma}{RT}\beta} , \qquad (5.31)$$

где В, σ_x, α, γ, β константы материала.

5.5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РЕЗИН

Как мы уже отмечали, в технологической практике наибольший интерес представляют математические модели типа "состав– свойство". Некоторые из них, для расчета теплофизических показателей, приведены в главе 3.

Твердость эластомерной композиции — один из показателей, характеризующих работоспособность изделия при эксплуатации. По отклонению значения твердости от технических условий легко оценивать рецептурные и технологические погрешности, допущенные при изготовлении. Твердость эластомерной композиции легко контролируема экспериментально. Поэтому разработка математической модели для оценки твердости композиции по составу на стадии проектирования представляет практический интерес.

Известно, что основное влияние на твердость монолитных резин, вулканизованных в оптимуме, оказывают наполнитель и пластификатор. При этом наполнитель увеличивает твердость, а пластификатор уменьшает ее. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что изменение твердости резин от содержания наполнителя или пластификатора в интервале дозировок, характерных для этих ингредиентов, носит практически прямолинейный характер.

Предлагается математическая модель, учитывающая зависимость твердости (H) эластомерной композиции от содержания наполнителя и пластификатора:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\mathbf{0}} + \mathbf{a}_{\mathrm{H}} \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{H}} - \mathbf{a}_{\mathrm{n}} \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{n}} \quad , \tag{5.32}$$

где H_o твердость ненаполненного вулканизата; а_н, а_п коэффициенты, характеризующие природу наполнителя и пластификатора, соответственно; φ_н, φ_n объемные доли содержания наполнителя и пластификатора, соответственно.

В табл. 5.1 приведены значения коэффициентов а_н и а_п некоторых наполнителей и пластификаторов для композиций на основе этиленпропиленового каучука.

Таблица 5.1

Наименование наполнителя	ан	
БС-50	42,9	
БС-120	56,4	
БС-150	64,4	
ТУ П324	66,4	
ТУ П705	59,0	
ТУ П803	24,2	
Каолин	43,1	
Наименование пластификатора	an	
Масло ВА-8	87,0	
Масло ПН-6	99,4	
Стабилойл-18	96,9	
Стабилойл-62	100,1	

Значения коэффициентов а_н и а_п для уравнения (5.32)

Исследования показывают, что ан является функцией, зависящей, от удельной адсорбционной поверхности наполнителя

$$a_{\rm H} = S_{\rm yg} m_{\rm cM} \frac{\rho_{\rm H}}{\rho_{\rm cM}} \psi$$
, (5.33)

где S_{уд} удельная адсорбционная поверхность наполнителя; m_{см} сумма массовых частей ингредиентов композиции; р_н, р_{см} плотность наполнителя и резины, соответственно; ψ параметр, характеризующий взаимодействие на поверхности раздела между полимером и наполнителем.

В [34] показано, что уравнения (5.32)-(5.33) удовлетворительно описывают зависимость твердости вулканизатов на основе каучуков СКИ-3, СКД, СКС-30 АРКП, СКЭПТ и СКЭП, содержащих технический углерод, мел, оксид кремния и другие широко применяемые в резинах наполнители. В табл. 5.2 приведены расчетные и экспериментальные значения твердости для ряда промышленных резин на основе этиленпропиленового каучука.

Таблица 5.2

Расчетные (Н_{рас}) и экспериментальные (Н_{экс}) значения твердо-

Шифр	H _{pac} ,	Н _{экс} ,	Отклоне-
резиновой	усл. ед.	усл. ед.	ние.,
смеси			%
Л-1281-6	67,00	70	5,0
4-2015	57,16	60	4,7
7-57-7014-3	50,76	50	1,5
26-4314	54,20	62	12,3
26-4315	55,00	62	11,3
51-1524	60,60	68	10,9
7-57-7018	53,00	60	11,7

некоторых промышленных резин [34]

СТИ

В [35] показано, что зависимость условной прочности резин, вулканизованных в оптимуме, от типа и содержания наполнителя, в области дозировок наполнителя $\phi \leq \phi_{ont}$, может быть описана уравнением

$$f_p = f_0 + A_\kappa S_{y_\mu} m$$
, (5.34)

где f₀ условная прочность ненаполненного вулканизата; A_к коэффициент, характеризующий активность наполнителя; S_{уд} удельная адсорбционная поверхность наполнителя, м²/г; т содержание наполнителя в композиции, г (на 100 мас.ч. каучука).

Зависимость А_к от типа наполнителя и эластомерной матрицы описывается уравнением, подобным (5.33).

На рис. 5.9 приведены зависимости f_p от содержания и типа наполнителя для композиций на основе этиленпропиленового каучука, рассчитанные по формуле (5.34). В [35] показано, что коэффициенты, характеризующие активность технического углерода (ТУ), практически не зависят от его природы и близки между собой. Такая же закономерность была установлена и для оксида кремния, полученного жидкофазным способом (БС-50, БС-100, БС-120).

Допуская, что зависимость $f_p = f(S_{yd}, m)$ симметрична, относительно точки максимума, уравнение (5.34) для интервала $\phi > \phi_{ont}$ преобразуется к виду [35]

 $f_p = f_0 + A_\kappa S_{yg}(2m_{ont} - m)$, (5.35) где m_{ont} оптимальная дозировка наполнителя. Таким образом, в интервале дозировок наполнителя m=0÷(2m_{опт}) зависимость f_p от дозировки наполнителя можно определить в виде сплайна [35]

$$\begin{cases} \mathbf{f}_{p} = \mathbf{f}_{0} + \mathbf{A}_{\kappa} \mathbf{S}_{ya} \mathbf{m} , & \text{при } \mathbf{m} \le \mathbf{m}_{onr} \\ \mathbf{f}_{p} = \mathbf{f}_{0} + \mathbf{A}_{\kappa} \mathbf{S}_{ya} (2\mathbf{m}_{onr} - \mathbf{m}) , & \text{при } \mathbf{m} > \mathbf{m}_{onr} \end{cases}$$
(5.36)

В действительности зависимости (5.34) и (5.35) нелинейные, то есть имеют вид

$$f_p = f_0 + A_\kappa S_{y_{\mu}} m^n$$
, (5.37)

где n > 1.

Однако данное уточнение не имеет существенного практического значения с точки зрения технологической практики, так как не намного увеличивает точность расчетов.



Рис. 5.9. Расчетные по формуле (5.34) и экспериментальные значения f_p композиций на основе этиленпропиленового каучука (1-2 – композиции, наполненные техническим углеродом; 3 – композиция, наполненная аэросилом А-175)

В работе [35] рассматривается возможность использования базы данных экспертных оценок влияния наполнителя на изменение деформационно-прочностных характеристик резины в ходе высокотемпературного старения. Предлагается экспертные оценки выражать в виде коэффициентов старения K_f или K_ϵ . Тогда, с учетом зависимости (5.34), можно представить уравнение оценки f_p при старении

$$f_p = K_{\Im}(f_0 + A_{\kappa} S_{yg} m)$$
, (5.38)

где К_э оценка влияния старения в заданном температурновременном режиме на условную прочность композиции.

Рассмотренные математические модели "состав–свойство" могут быть использованы для разработки компьютерных и экспертных систем, направленных на проектирование рецептов резин и деталей из эластомерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров.– М.: Высш. шк., 1979.– 352 с.

3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.– М.: Химия, 1989.– 432 с.

4. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров.– М.: Высшая школа, 1983.– 391 с.

5. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров.– М.: Химия, 1979.– 288 с.

6. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Э.Л. Калинчев, Л.Б. Кандырин и др.– М.: Химия, 1995.– 528 с.

7. Наполнители для полимерных композиционных материалов/ Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски.– М.: Химия, 1981.– 632 с.

8. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.М. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий. – М.: Химия, 1978. – 280 с.

9. Усиление эластомеров: Пер. с англ./ Под ред. Дж. Крауса.– М.: Химия, 1968.– 484 с.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. – М.: Наука, 1986. – 736 с.

11. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. – М.: Химия, 1968. – 216 с.

12. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М.: Химия, 1973. – 448 с.

13. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров.– М.: Химия, 1981.– 320 с.

14. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. – М.: Химия, 1976. – 416 с.

15. Кобенко П.П. Аморфные вещества. – Л.: Изд-во академии наук, 1952. – 432 с.

16. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

17. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 216 с.

18. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров.– М.: Мир, 1972.– 240 с.

19. Харитонов В.В. Теплофизика полимеров и полимерных композиций.– Мн.– Высш. шк., 1983.– 162 с.

20. Точилова Т.Г., Лукомская А.И., Ионов В.А. Теплофизические характеристики резинометаллических систем. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 52 с.

21. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.М. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. – М.: Химия, 1972. – 360 с.

22. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.

23. Дульнев Г.Н. и др.// ИФЖ.– 1976.– т. 31, № 1.– С. 150.

24. Чудновский А.Ф., Горфункель Л.Ф.// ИФЖ.– 1976.– Т.31, № 6.– С. 1000.

25. Андреева Н.Г.// Механика полимеров.– 1973.– № 2.– С. 259.

26. Красовский В.Н., Воскресенский А.М., Харчевников В.М. Примеры и задачи по технологии переработки эластомеров.– Л.: Химия, 1984.– 240 с.

27. Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации/ В.А. Беляева, Г.С. Конгаров, И.П. Пятецкая и др.– М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1972.– 84 с.

28. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров.– М.: Химия, 1984.– 224 с.

29. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров.– М.: Наука, 1970.– 419 с.

30. Уплотнения и уплотнительная техника/ Л.А. Кондаков, А.И. Голубев, В.В. Гордеев и др.– М.: Машиностроение, 1994.– 448 с.

31. Воеводская М.В., Бартенев Г.М. Влияние наполнителей на тепловую усадку и температуру стеклования резин// Каучук и резина. – 1964. – № 3. – С. 21-25.

32. Бекин Н.Г. Машины и аппараты заводов резиновой промышленности.– Ярославль: ЯПИ, 1975.– 100 с.

33. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров.– Л.: Химия, 1976.– 288 с.

34. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Каблов В.Ф. Моделирование зависимости твердости резин от состава // Сырье и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее. РКР-98: Тез. докл. V Рос. науч.-практ. конф. резинщиков.– М., 1998.– С. 402-404.

35. Петрюк И.П. Разработка материалов на основе этиленпропиленовых каучуков для высокотемпературной эксплуатации в условиях ограниченного доступа воздуха/ Диссертация канд. техн. наук.– Волгоград, 1997.– 125 с.

36. Гофманн В. Вулканизация и вулканизующие агенты. – Л.: Химия, 1968. – 464 с.

37. Методика М 405 346-76. Резины. Метод определения степени вулканизации в резинотехнических изделиях посредством автоматического вычислительного устройства АВУ-2 конструкции НИИРП.– М.: НИИРП, 1976.– 20 с.

38. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача.– М.: Высшая школа, 1988.– 479 с.

39. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. – М.: Химия, 1968. – 500 с.

40. Шеин В.С., Шутилин Ю.Ф., Гриб А.П. Основные процессы резинового производства. – Л.: Химия, 1988. – 160 с.