

УДК 541.64:536.7:539.3

А. Л. Свищков

**СОВМЕСТИМОСТЬ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В СИСТЕМЕ
ЭЛАСТОМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР В СЛОЖНОНАПРЯЖЕННОМ
СОСТОЯНИИ**

Предложена форма потенциала свободной энергии, являющаяся обобщением известных потенциалов на класс слабосжимаемых сред. Ориентация полимерной сетки в системе эластомер — пластификатор всегда действует в направлении уменьшения совместимости и проявляется при больших деформациях системы. Рассмотрены два вида потери устойчивости материала: появление в ранее сплошной среде капелек чистого пластификатора и выход растворителя на свободную поверхность. На примере системы ПДМС — бензол в условиях одноосного нагружения показано, что медленное нагружение материала не позволяет осуществить потерю устойчивости, сопровождающуюся выделением пластификатора в самостоятельную фазу внутри материала.

В литературе методами статистической физики рассмотрен молекулярный механизм формирования упругого поведения пластифицированного вулканизата и изменения в нем химического потенциала растворителя (теория Флори — Ренера [1]). Последующие экспериментальные и теоретические работы позволили уточнить вид выражения для свободной энергии [2]. Его можно применять для расчета полей напряжений. Прежде чем перейти к вычислениям, необходимо провести ряд математических преобразований. Предварительно уточним физический смысл используемых терминов. Они дают возможность расшифровать связь между выражениями, определяемыми экспериментально и рассчитываемыми в рамках статистической физики.

Введем следующие определения. Под отсчетным будем понимать ненагруженное состояние эластомера, содержащего равномерно распределенный по объему пластификатор. Под эталонным будем подразумевать ненагруженное состояние полимера, не содержащего растворителя (сухой вулканизат) с той же морфологией сетки. В зависимости от того, какое из состояний выбрано в качестве начального, будем говорить об описании процесса в отсчетной или эталонной конфигурациях.

Рассмотрим следующий эксперимент. Сухой вулканизат набухает в пластификаторе и к нему не приложены внешние силы. Количество выделенной энергии при переходе из эталонного в рассматриваемое ненагруженное состояние назовем энергией набухания. Под упругой энергией будем понимать количество накопленной энергии в результате совершения механической работы при деформировании образца из отсчетного в рассматриваемое состояние с тем же содержанием растворителя. Их необходимо отличать от энергии смешения и энергии деформирования полимерной сетки [2].

В статистической физике постулируется положение о том, что свободная энергия набухшего вулканизата является суммой энергии деформирования полимерной сетки $\mathcal{E}_{\text{деф}}$ и энергии смешения $\mathcal{E}_{\text{см}}$.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{деф}} + \mathcal{E}_{\text{см}} \quad (1)$$

Его справедливость проверяется экспериментально.

Любое состояние материала можно получить набуханием полимера в растворителе из эталонного в отсчетное состояние (с заданным содержа-

нием пластификатора) и последующим деформированием его в рассматриваемое. Поэтому, по определению, справедливо равенство свободной энергии сумме упругой $\mathcal{E}_{\text{упр}}$ и энергии набухания $\mathcal{E}_{\text{наб}}$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{упр}} + \mathcal{E}_{\text{наб}} \quad (2)$$

Ни теоретически доказывать, ни экспериментально проверять его не требуется. В этом заключается его принципиальное отличие от суммы (1). В формулах (1), (2) используются плотности энергий, отнесенные к единице объема в отсчетном состоянии. Естественно, слагаемые свободной энергии не равны друг другу $\mathcal{E}_{\text{см}} \neq \mathcal{E}_{\text{наб}}$, $\mathcal{E}_{\text{деф}} \neq \mathcal{E}_{\text{упр}}$.

Выражение для упругой энергии определяется из анализа экспериментов, осуществляемых при механическом нагружении (одноосном растяжении, сдвиге, кручении и т. д.). Математическая запись энергии набухания определяется из опытов по измерению активности растворителя в ненагруженном полимере. Измерение химического потенциала пластификатора в набухших ненагруженных образцах не требуется. Они дублируют уже полученную информацию.

Рассмотрим предложенное нами выражение потенциала свободной энергии

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & (1-\varphi_0) \left\{ \frac{K}{2(1-\varphi)} \left(\frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} \sqrt{I_3} - 1 \right)^2 + C_1 (1-\varphi)^{-\frac{m}{2}} \frac{I_1}{I_3^{\frac{m}{2}}} + \right. \\ & + C_2 \left(\frac{\sqrt{I_3}}{1-\varphi_0} \right)^{m-\frac{m}{2}} \left(\frac{I_2}{I_3^{\frac{m}{2}}} - 3 \right) + 3C_2 (1-\varphi)^{\frac{m}{2}-m} + 2C_3 \ln(1-\varphi) + \\ & \left. + \frac{RT}{V_{\text{пл}}(1-\varphi)} \left[\varphi \ln \varphi + \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{вул}}} (1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \chi(\varphi) \varphi (1-\varphi) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где K – модуль объемного расширения; C_1 , C_2 , C_3 , m – упругие константы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; $V_{\text{вул}}$, $V_{\text{пл}}$ – объемы 1 моля сухого вулканизата и чистого пластификатора; χ – параметр Хаггинса; φ , φ_0 – объемные доли пластификатора в рассматриваемом и отсчетном состояниях. Инварианты деформации I_1 , I_2 , I_3 выражаются через главные удлинения λ_1 , λ_2 , λ_3 известными формулами

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \\ &+ \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned}$$

Требование независимости от выбора отсчетного состояния автоматически выполняется [3], поскольку выражение (3) можно представить в виде функции от параметра изменения объема при набухании ω и инвариантов Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \omega(\varphi_0) \left\{ \frac{K}{2(1-\varphi)} \Gamma_3^2 + C_1 (1-\varphi)^{-\frac{m}{2}} (\Gamma_1 + 3) + \right. \\ & + C_2 \left(\frac{\Gamma_3 + 1}{1-\varphi} \right)^{m-\frac{m}{2}} \Gamma_2 + 3C_2 (1-\varphi)^{\frac{m}{2}-m} + 2C_3 \ln(1-\varphi) + \\ & \left. + \frac{RT}{V_{\text{пл}}(1-\varphi)} \left[\varphi \ln \varphi + \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{вул}}} (1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \chi(\varphi) \varphi (1-\varphi) \right] \right\} \\ \omega(\varphi) &= 1-\varphi, \quad \Gamma_1 = \frac{I_1}{I_3^{\frac{m}{2}}} - 3 \\ \Gamma_2 &= \frac{I_2}{I_3^{\frac{m}{2}}} - 3, \quad \Gamma_3 = \frac{\omega(\varphi)}{\omega(\varphi_0)} \sqrt{I_3} - 1 \end{aligned}$$

Согласно формулировкам многих задач, исходное ненагруженное состояние эластомера характеризуется заданным количеством пластификатора. Этим объясняется необходимость использования выражения потенциала свободной энергии (3), сформулированного для произвольной от-

счетной конфигурации вместо отнесенного к эталонной, как это обычно делается в статистической физике.

Важно отметить, что численные расчеты могут быть существенно упрощены использованием предположения о механической несжимаемости материала (изменения объема происходят только вследствие набухания в растворителе). Ниже будут выписаны уравнения состояния среды с указанным видом несжимаемости. Осуществим следующий предельный переход. Устремим модуль объемного расширения материала от действия всестороннего растягивающего напряжения к бесконечности. Считаем, что при любом виде механического нагружения объем пластифицированного эластомера не меняется, и только процесс набухания приводит к его увеличению. Сформулируем это в виде требования выполнения следующего равенства в любом состоянии среды:

$$\frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} \sqrt{I_3} = 1 \quad (4)$$

Входящую в выражения напряжений и химического потенциала пластификатора неопределенность раскроем введением нового дополнительного параметра состояния p

$$p = \lim K \left(\frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} \sqrt{I_3} - 1 \right) \quad \text{при} \quad K \rightarrow \infty, \quad \frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} \sqrt{I_3} \rightarrow 1$$

Вычисленные по формулам работы [3] напряжения и химический потенциал примут вид

$$\begin{aligned} \sigma_i &= p + 2C_1(1-\varphi)(1-\varphi_0)^{-\frac{1}{3}} \left(\lambda_i^2 - \frac{I_1}{3} \right) + \\ &+ (m-2/3)C_2(1-\varphi)^{-m+1/3} \left[\frac{(1-\varphi)^{4/3}}{(1-\varphi_0)^{4/3}} I_2 - 3 \right] + \\ &+ 2C_2(1-\varphi)^{-m+3}(1-\varphi_0)^{-4/3} \left[\frac{I_2}{3} - \frac{(1-\varphi_0)^2}{(1-\varphi)^2} \frac{1}{\lambda_i^2} \right] \\ \mu &= -V_{\text{пл}} p + \frac{2}{3} C_1 V_{\text{пл}} (1-\varphi)(1-\varphi_0)^{-\frac{1}{3}} I_1 + \\ &+ (3m-2)C_2 V_{\text{пл}} (1-\varphi)^{1/3-m} - 2C_3 V_{\text{пл}} (1-\varphi) + \\ &+ RT \left[\ln \varphi + \left(1 - \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{вул}}} \right) (1-\varphi) + \left(\chi + \varphi \frac{\partial \chi}{\partial \varphi} \right) (1-\varphi)^2 \right] \end{aligned}$$

Решая их совместно с наложенной связью (4) и законами неравновесной термодинамики [4–7], можно исследовать состояния равновесия в материале, находящемся в том числе и в контакте с растворителем или другим пластифицированным полимером.

Нетрудно проверить, что выражения для свободной энергии, напряжений и химического потенциала после осуществления предельного перехода к механически несжимаемым средам и записанные в эталонной конфигурации ($\varphi_0=0$) принимают вид, полученный в рамках статистической физики и уточненный экспериментально [2], т. е. приходим к уже известным формулам.

Рассмотрим конкретный пример использования потенциала свободной энергии для анализа совместимости системы ПДМС – бензол в условиях сложного напряженного состояния. Покажем, что наряду с хорошо известными факторами, вызывающими массообменные процессы в вулканизате (концентрационной неоднородностью, давлением), действует еще один – степень ориентации полимерной сетки. Для расчета используем экспериментальные данные работы [2]: $C_2/C_1=0,95$; $C_3/C_1=0,5$; $m=0,5$; $V_{\text{вул}} \approx \infty$; $C_1 V_{\text{пл}} / RT = 0,001925$; $\chi = -0,1839\varphi + 0,8418$.

Известно, что приложение к полимерному образцу всестороннего сжи-

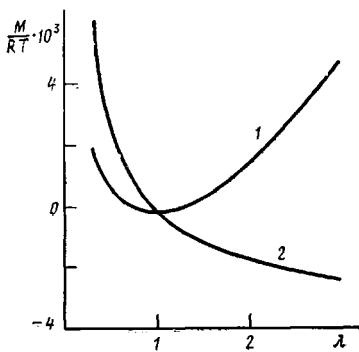


Рис. 1

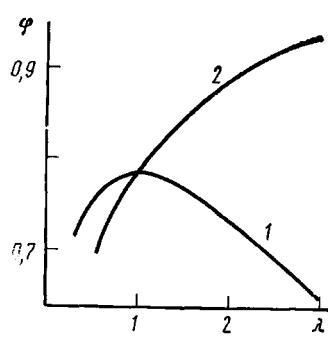


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость химического потенциала пластификатора от удлинения образца при нагружении без давления (1) и при одноосном нагружении образца (2)

Рис. 2. Зависимость объемной доли пластификатора в предельно набухшем состоянии от удлинения образца, нагруженного без давления (1) или в условиях одноосного нагружения (2)

мающего напряжения вызывает выдавливание из материала пластификатора, находящегося до нагружения в предельно набухшем состоянии. Приложение всесторонне растягивающих напряжений приводит к противоположному результату — впитыванию пластификатора из окружающей среды. Указанное свойство объясняется пропорциональностью химического потенциала растворителя действующему давлению

$$\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = -\frac{1}{V_{\text{пл}}} \mu,$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ — главные напряжения.

Иной характер носит зависимость химического потенциала от степени ориентации полимерной сетки. Приложим к образцу растягивающее напряжение σ_1 по одной оси и одновременно осуществим сжатие материала по двум другим осям

$$\sigma_2 = \sigma_3 = -\frac{1}{2} \sigma_1$$

Тем самым исключим влияние среднего давления на совместимость системы. Расчетное изменение химического потенциала, вызванное действием приложенных напряжений, показано на рис. 1. Фактор ориентации полимерной сетки всегда (как при сжатии $\sigma_1 < 0$, так и при растяжении $\sigma_1 > 0$) приводит к уменьшению совместимости ПДМС с бензolem (рис. 2). Однако действие данного фактора становится существенным только при больших удлинениях материала ($>50\%$) и не может быть заметным при малых деформациях.

Для сравнения вычислим изменение химического потенциала растворителя при одноосном растяжении. В этом виде нагружения на механизм изменения совместимости влияют оба фактора: всесторонне растягивающие напряжения и ориентация сетки. Первый увеличивает совместимость, второй — уменьшает. Однако действие первого фактора в системе ПДМС — бензол оказывается решающим, и химический потенциал принимает вид монотонно убывающей функции (рис. 1). При растяжении предельно набухший образец, согласно проведенным расчетам, должен впитывать из окружающей среды дополнительные количества пластификатора (рис. 2).

Малоизученным явлением в пластифицированных вулканизатах являются механизмы фазового разделения в сложноНапряженном состоянии. Известно, что растворитель может появиться в виде капелек жидкости в эластомерной матрице при достижении определенного уровня внешнего нагружения. Это явление в прозрачном материале визуально восприни-

мается как побеление, которое исчезает при изменении нагрузки [8]. Но возможно и другое явление — выделение пластификатора на свободной поверхности образца.

Термодинамику сплошной среды, состоящей из упругого компонента и растворителя, описывает теория смесей деформируемого и жидкого континуумов [4–7]. Она качественно отличается от точки зрения на пластифицированный вулканизат как на смесь низкомолекулярной и высокомолекулярной жидкостей. Уравнения теории смесей не описывают движения центра масс компонент материала — они фиксируют перемещение эластомерной сетки. Тем самым устраняется трудность вычисления деформаций вулканизата, неизбежно присутствующая при описании поведения разбавленной высокомолекулярной жидкости. Одним из следствий теории смесей является строгий математический вывод из первого и второго законов термодинамики следующего положения. При постоянной температуре диффузия пластификатора идет из областей с более высоким значением химического потенциала растворителя в области, где он ниже. Понятие химического потенциала полимерной фазы (удобное для оценки совместимости системы эластомер — растворитель в ненагруженном состоянии) в теории смесей не используется. Для наших целей важен отмеченный выше вывод о движении пластификатора в направлении, противоположном градиенту химического потенциала.

Введем в рассмотрение два вида потери устойчивости системы. Назовем неустойчивостью первого типа (или неустойчивостью по отношению к внешним условиям) наступление критического состояния, в котором происходит выделение пластификатора на свободной поверхности образца (выход растворителя на внешнюю границу, в поры и микротрешины внутри материала). Капельки пластификатора на свободной поверхности могут существовать только при условии равенства потенциалов в соприкасающихся фазах. Будем считать, что нагружение происходит в отсутствие внешнего давления, т. е. внутри капельки растворителя химический потенциал равен нулю. Если в вулканизате он положителен, происходит диффузия пластификатора из полимера в капельку жидкости и ее рост. Отрицательное значение свидетельствует о процессе поглощения растворителя из капельки жидкости в вулканизат, ее уменьшении и полном исчезновении. Следовательно, появление пластификатора на свободной поверхности возможно только в состоянии, характеризующемся положительным значением химического потенциала в вулканизате (когда на границе материала начнет действовать механизм перетекания растворителя из областей с более высоким химическим потенциалом в области с более низким, равным в данном случае нулю).

Назовем неустойчивостью второго типа наступление критического состояния, в котором происходит выделение капелек растворителя в полимере в виде самостоятельной фазы. Этот эффект реализуется по следующей схеме. Вулканизат достигает условий, в которых производная от химического потенциала растворителя по его объемной доле становится отрицательной. Неизбежно присутствующие в системе флуктуации приводят к появлению зародышей новой фазы, в которых содержится чуть больше пластификатора, чем в окружающем материале (рис. 3). Но химический потенциал пластификатора в них меньше. Начнется диффузия растворителя из прилегающих областей в рассматриваемый зародыш. Там станет его еще больше. Приток растворителя будет продолжаться до момента появления капелек жидкой фазы (это утверждение уточним в конце статьи). Таким образом, состояние материала, в котором производная от химического потенциала отрицательна, неустойчиво. Неизбежно должно произойти фазовое расслоение вулканизата. Сколь угодно малые флуктуационные отклонения выводят систему из равновесия, делают ее структурно-неоднородной.

Проследим на конкретном примере появление неустойчивых состояний в материале под действием приложенных напряжений. Рассмотрим одноосное нагружение пластифицированного вулканизата. На рис. 4 приведены кривые, соединяющие точки, для которых выполняется одно из

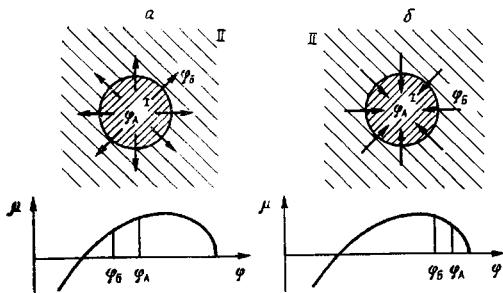


Рис. 3

Рис. 3. Поведение зародыша новой фазы в вулканизате: *а* – уход пластификатора из зародыша новой фазы (исчезновение структурной неоднородности); *б* – увеличение содержания пластификатора в зародыше новой фазы. I – область, занимаемая зародышем новой фазы, II – материал, окружающий зародыш новой фазы; стрелки указывают направление движения пластификатора

Рис. 4. Области потери устойчивости материала в одноосном нагружении: А – устойчивая область; Б – область неустойчивости первого типа (неустойчивость по отношению к внешним условиям); В – область неустойчивости второго типа (расслоение материала). 1 – $\mu=0$, 2 – $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma}=0$

$$\text{или } \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma}=0$$

условий

$$\mu=0 \text{ (кривая 1) или } \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma}=0 \text{ (кривая 2)} \quad (5)$$

Они делят всю область на три части: устойчивую (А), неустойчивую первого (Б) и второго типа (В). Индекс у вертикальной черты в выражении (5) означает, что частная производная берется от μ при условии неизменности приложенных напряжений

$$\text{А: } \mu < 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma} > 0$$

$$\text{Б: } \mu > 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma} > 0$$

$$\text{В: } \mu > 0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma} < 0$$

Физический смысл этих соотношений выявляется при описании поведения образца, погруженного в растворитель, в режиме нагружение – разгрузка.

Возьмем сухой вулканизат и дадим ему набухнуть в пластификаторе. Система перейдет в состояние, отмеченное на рис. 4 точкой A_1 ($\varphi=0,79$, $\lambda=1$). Растинем материал до $\lambda=5$ (точка A_2) и снова дадим ему набухнуть в пластификаторе. Новому положению соответствует точка A_3 ($\varphi=0,97$, $\lambda=5$). После мгновенной разгрузки в вулканизате создаются условия, при которых неизбежно должно произойти фазовое расслоение материала (точка A_4 , $\varphi=0,97$, $\lambda=1$, $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \Big|_{\sigma} < 0$). После выделения избытка

пластификатора в виде капелек чистого растворителя система станет структурно-неоднородной, состоящей из жидких включений и матрицы, в которой объемная доля растворителя соответствует значению $\varphi=0,79$.

Для сравнения рассмотрим второй путь разгрузки материала. Уменьшим вытяжку вулканизата до $\lambda=2,5$ (точка A_5). В этих условиях потеря устойчивости второго типа не наблюдается. В соответствии с первым механизмом избыток пластификатора выделится на свободной поверхности (A_6). После завершения его выхода окончательно разгрузим

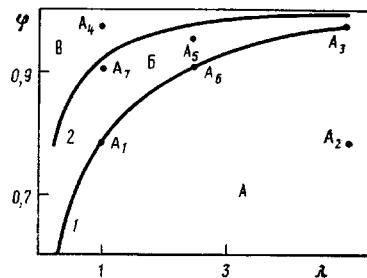


Рис. 4

образец (A_7). Снова лишний растворитель выделяется из материала. В итоге, совершив разгрузку, отмеченную на рис. 4 траекторией $A_3A_5A_6A_7A_1$, вулканизат переведем в исходное ненагруженное состояние, содержащее 79% пластификатора. Фазовое расслоение не произойдет. В этом состоит основное отличие второго пути разгружения материала от описанного ранее.

Нетрудно видеть, что аналогичный результат получается при постепенном (пошаговом) снижении приложенных напряжений. Более того, вывод об отсутствии расслоений остается справедливым, в том числе и для медленной непрерывной разгрузки материала. Выделение капелек жидкого растворителя в объеме вулканизата возможно только при быстром переводе системы из состояния с высоким содержанием пластификатора (достигаемого при растяжении) в ненагруженное или сжимаемое состояние, когда выход избытка жидкой составляющей в системе не в состоянии осуществиться по первому механизму.

Проведенные выше рассуждения не учитывают влияния поверхностных явлений на границе раздела фаз (в первую очередь, действие сил поверхностного натяжения). Безусловно, они имеют место и должны влиять на рассматриваемые процессы. Изложенная выше схема точно моделирует условия начала разделения фаз. Строгий учет явлений на границе сред может отразиться лишь на конечной стадии процесса. Не исключено, что неустойчивость второго типа приведет к расслоению материала, в результате которого образуется матрица с включениями в виде областей с четкой границей и высоким содержанием растворителя. Но они не будут представлять чистую жидкость, несмотря на то, что содержание пластификатора в выделившихся областях будет большим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943, V. 11, № 11. P. 512.
2. Flory P. J., Tatara Y.-I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 683.
3. Свишков А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 542.
4. Свишков А. Л. // Модели и методы исследования упругого и неупругого поведения материала и конструкций. Свердловск, 1987. 47 с.
5. Crochet M. J., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 383.
6. Green A. E., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1965. V. 3. № 2. P. 231.
7. Green A. E., Steel T. R. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 483.
8. Вишков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.

Институт механики сплошных сред
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
25.05.88

A. L. Svistkov

COMPATIBILITY AND PHASE PLY SEPARATION IN THE RUBBER — PLASTICIZER SYSTEM IN THE COMPLICATED STRESSED STATE

Summary

The expression for the free energy potential is proposed being a generalization of all known potentials for the slightly compressed media class. Orientation of a polymer network in the rubber — plasticizer system acts always in the direction of decrease of compatibility and is manifested under high strains of a system. Two types of the loss of the stability are described: appearance of pure plasticizer drops in the earlier continuous medium and an exit of a solvent onto the free surface. Impossibility of the loss of the stability of the second type under slow loading of the material is shown for the PDMSO — benzene system in conditions of the uniaxial loading.