

УДК 541.64

© 1991 г. А. Л. Свистков

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПРИ ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИЛОЖЕННОЙ НАГРУЗКИ

Найдены аналитические решения, описывающие эволюцию малых отклонений по концентрации пластификатора от однородного состояния эластомера. Их анализ позволяет сделать заключение об условиях потери диффузионной устойчивости среды под действием приложенной нагрузки, появления структур в материале, их виде (слоистом, волокнистом, зернистом) и пространственном расположении. Приведен пример использования теории для конкретных расчетов.

В пластифицированных эластомерных матрицах возможно выделение пластификатора как в самостоятельную фазу, так и в области с высокой концентрацией жидкого компонента. Материал из однородного становится структурно неоднородным. Изменяя условия внешнего нагружения, можно переводить материал из одного состояния в другое [1–3]. Этот процесс потери диффузионной устойчивости среды носит обратимый характер. В данной работе рассматриваются математические особенности моделирования начального этапа структурообразования в условиях фазового разделения пластифицированного эластомера.

Используем для описания процессов массообмена в сложно-напряженном состоянии теорию смеси упругодеформируемого и жидкого континуумов [4–6]. Пусть X_1, X_2, X_3 и x_1, x_2, x_3 — координаты точек эластомера в текущий и отсчетный моменты времени. Полагаем, что в отсчетном состоянии материал не нагружен. Процессы массообмена в предположении изотропности, изотермичности, малости ускорений и скоростей в координатах x_1, x_2, x_3 описываются уравнениями равновесия [7]

$$\dot{\nabla} \sigma_0 = 0 \quad (1)$$

и неразрывности

$$\rho_1^0 = \text{const} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_2^0}{\partial t} + \dot{\nabla} \cdot (\rho_2^0 \mathbf{U}) = 0 \quad (3)$$

Свойства материала задаются тензором напряжений Пиола

$$\sigma_0 = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\nabla} \mathbf{R}} \quad (4)$$

выражением потока жидкого компонента

$$\rho_2^0 \mathbf{U} = - \frac{(\rho_2^0)^2}{m \eta \sqrt{I_3}} (\dot{\nabla} \mathbf{R} \cdot \dot{\nabla} \mathbf{R}^T)^{-1} \cdot \dot{\nabla} \mu \quad (5)$$

и химическим потенциалом пластификатора

$$\mu = m \frac{\partial \varphi}{\partial \rho_2^0} \quad (6)$$

Здесь σ_0 — тензор напряжений Пиола; ρ_1^0 и ρ_2^0 — массы эластомера и пластификатора, отнесенные к единице объема смеси в отсчетном состоянии; t — текущий момент времени; φ — свободная энергия материала, отнесенная к единице объема смеси в отсчетном состоянии; m — масса 1 моля жидкого компонента; η — характеристика диффузионного сопротивления; I_s — третий вариант меры деформации Коши — Грина; μ — химический потенциал пластификатора. Оператор градиента места ∇ имеет следующий вид:

$$\dot{\nabla} \dots = \mathbf{l}_i \frac{\partial}{\partial x_i} \dots,$$

где \mathbf{l}_i — базисные векторы прямоугольной декартовой системы координат. Вектор-радиус \mathbf{R} связан с координатами X_1, X_2, X_3 зависимостью

$$\mathbf{R} = X_i \mathbf{l}_i$$

Потеря устойчивости материала наступает в состояниях, сколь угодно малые отклонения от которых вызывают значительные изменения в смеси. Пусть вектор-радиус положения точек эластомера в пространстве задается следующим выражением:

$$X_i = \lambda_i x_i + u_i(x_1, x_2, x_3),$$

где u_i обозначает малое отклонение от однородного состояния, в котором удлинения материала по осям задаются константами λ_i . Линеаризация уравнений (1) — (6) приводит к следующей системе:

$$\begin{aligned} & \lambda_n^{2m-1} \frac{\partial \sigma_m}{\partial \rho_2^0} \frac{\partial \rho_2^0}{\partial x_n} \mathbf{l}_n + \lambda_n^{2m-1} \lambda_k^{2s-1} \sigma_{ms} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_n \partial x_k} \mathbf{l}_n + \\ & + \sigma_1 \frac{\partial^2 u_n}{\partial x_k \partial x_k} \mathbf{l}_n + \sigma_2 \left[(\lambda_k^2 + \lambda_n^2) \frac{\partial^2 u_n}{\partial x_k \partial x_k} + \lambda_n \lambda_k \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_n \partial x_k} \right] \mathbf{l}_n + \\ & + \sigma_3 \left[\lambda_k \lambda_n (\lambda_k^2 + \lambda_n^2) \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_k \partial x_n} + (\lambda_n^4 + \lambda_n^2 \lambda_k^2 + \lambda_k^4) \frac{\partial^2 u_n}{\partial x_k \partial x_k} \right] \mathbf{l}_n = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_2^0}{\partial t} = \frac{(\rho_2^0)^2}{m \eta \sqrt{I_3} \lambda_n^2} \left[\frac{\partial \mu}{\partial \rho_2^0} \frac{\partial^2 \rho_2^0}{\partial x_n^2} + \mu_s \lambda_i^{2s-1} \frac{\partial^3 u_i}{\partial x_n^2 \partial x_i} \right] \quad (8)$$

Символами обозначены выражения, вычисленные в отсутствие отклонений от однородного состояния ($u_i = 0$)

$$\sigma_i = \Phi_i(\varphi)$$

$$\sigma_{ij} = \Phi_j(\sigma_i)$$

$$\mu_i = \Phi_i(\mu),$$

в которых операторы Φ_1, Φ_2, Φ_3 имеют вид

$$\Phi_1(\dots) = 2 \left[\frac{\partial}{\partial I_1} \dots + I_1 \frac{\partial}{\partial I_2} \dots + I_2 \frac{\partial}{\partial I_3} \dots \right]$$

$$\Phi_2(\dots) = -2 \left[\frac{\partial}{\partial I_2} \dots + I_1 \frac{\partial}{\partial I_3} \dots \right]$$

$$\Phi_3(\dots) = 2 \frac{\partial}{\partial I_3} \dots,$$

где I_i — инварианты меры деформации Коши — Грина.

Легко проследить эволюцию рассматриваемого неравновесного состояния в частном случае. Подставим в систему уравнений (7)–(8) функции

$$\begin{aligned} u_1 &= C_1 \exp(\kappa t) \sin(K_1 x_1) \cos(K_2 x_2) \cos(K_3 x_3) \\ u_2 &= C_2 \exp(\kappa t) \cos(K_1 x_1) \sin(K_2 x_2) \cos(K_3 x_3) \\ u_3 &= C_3 \exp(\kappa t) \cos(K_1 x_1) \cos(K_2 x_2) \sin(K_3 x_3) \\ \rho_2^0 &= C \exp(\kappa t) \cos(K_1 x_1) \cos(K_2 x_2) \cos(K_3 x_3) \end{aligned}$$

Получим равенства, позволяющие найти такие константы C_1, C_2, C_3, κ , при которых система уравнений (7)–(8) автоматически выполняется. Показатель κ в рассматриваемой ситуации характеризует реакцию материала на малые отклонения от однородного состояния. При значении $\kappa < 0$ система с течением времени вернется в исходное состояние. Выполняется необходимый признак диффузионной устойчивости равновесного состояния смеси. При значениях $\kappa > 0$ сколь угодно малые отклонения от однородного состояния приводят к экспоненциальному росту неоднородности. В исходное состояние смесь вернуться не может. Критерий $\kappa > 0$ является достаточным условием диффузионной неустойчивости системы.

Выбирая значения всех трех констант K_1, K_2, K_3 не равными нулю, можно анализировать условия появления структур в смеси зернистого типа. Выбор одного из параметров K_i равным нулю при двух других, отличных от нуля, позволяет моделировать условия появления структур волокнистого типа. Равенство нулю двух констант K_i и K_j при отличной от нуля третьей константе позволяет рассмотреть условия появления структур слоистого типа. Естественно, слоистые и волокнистые структуры можно рассматривать как в направлении максимального главного макроскопического удлинения, так и в направлениях, перпендикулярных ему. Описанный математический аппарат позволяет анализировать условия появления диффузионной неустойчивости смеси жидкого и упругого континуумов, ее вид (зернистый, волокнистый, слоистый) и преимущественное ориентирование возникающих структур.

Осуществим расчет условий потери термодинамической устойчивости в смеси применительно к материалу, свободная энергия которого может быть записана в виде следующего выражения:

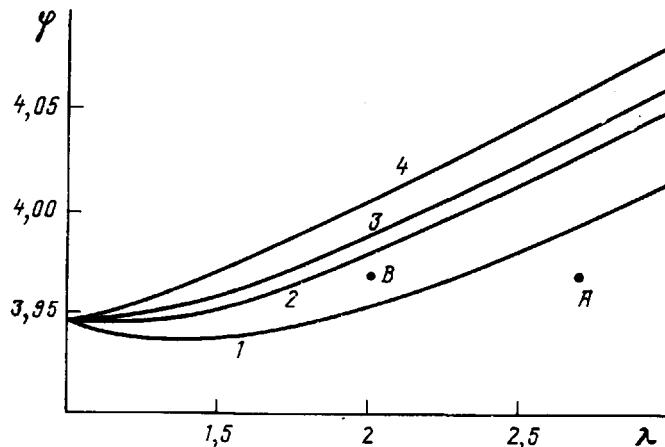
$$\begin{aligned} \vartheta = & \frac{C_1}{2} \frac{(1-\varphi_0)}{(1-\varphi)} \left[\left(\frac{1-\varphi}{1-\varphi_0} \right) \bar{I}_3 - 1 \right]^2 + (1-\varphi_0) \left[C_2 (1-\varphi)^{-\frac{\gamma_3}{\gamma_2}} \frac{I_1}{I_3^{\frac{\gamma_3}{\gamma_2}}} + C_3 (1-\varphi)^{\gamma_4} \frac{I_2}{I_3^{\frac{\gamma_4}{\gamma_2}}} \right] + \frac{C_5 (1-\varphi_0)}{(1-\varphi)} [\varphi \ln \varphi + (C_6 + C_7 \varphi + C_8 \varphi^2) \varphi (1-\varphi)] + \varphi \left(\frac{1-\varphi_0}{1-\varphi} \right) \vartheta_{пл}, \end{aligned}$$

где $\vartheta_{пл}$ — плотность свободной энергии пластификатора. В приведенном выражении первое слагаемое фиксирует реакцию материала на всестороннее нагружение с учетом изменения объема смеси при набухании, второе слагаемое — энергию деформирования полимерной сетки, третье — влияние концентрации пластификатора на изменение свободной энергии смеси. φ_0, φ — объемные доли жидкой фазы в отсчетном и текущем состояниях; C_1, \dots, C_8 — константы материала. Изменение параметра Хаггинса задано зависимостью

$$\chi(\varphi) = C_6 + C_7 \varphi + C_8 \varphi^2$$

Связь между объемной долей жидкого компонента φ и параметрами ρ_1^0, ρ_2^0 осуществляется по следующей формуле:

$$\varphi = \frac{\rho_2^0}{\rho_2^0 + \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) \rho_1^0},$$



Области диффузионной неустойчивости в системе эластомер – пластификатор

где ρ_1 , ρ_2 — плотности сухого упругого материала (не содержащего растворенной в нем жидкости) и чистой жидкости. Для вычисления используем следующие значения констант: $C_1=10\,000 C_2$; $C_3=5 C_2$; $C_4=2$; $C_5=-1000 C_2$; $C_6=1$; $C_7=0,4$; $C_8=-0,9$. Считаем, что при механическом нагружении количество содержащегося в образце жидкого компонента не меняется.

Результаты расчета условий потери диффузионной устойчивости пластифицированного эластомера при одноосном нагружении представлены на рисунке. Кривыми обозначены границы неустойчивых состояний по отношению к процессам образования структур следующих типов: 1 — слоистых (поперек оси нагружения); 2 — волокнистых (поперек оси нагружения); 3 — зернистых; 4 — слоистых и волокнистых (вдоль оси нагружения). Неустойчивыми являются состояния, значения параметров φ и λ которых фиксируют на рисунке точку, расположенную выше соответствующей кривой. По оси ординат отложено количество содержащегося в образце жидкого компонента (измеряемое объемной долей φ), по оси абсцисс — главное удлинение λ вдоль оси нагружения.

В рассматриваемом диапазоне изменения параметров φ и λ химический потенциал пластификатора в эластомере меньше, чем в состоянии чистой жидкости. Следовательно, пластификатор не может выйти на поверхность материала и образовать там капельки жидкости. По закону массообмена перетекание пластификатора происходит из областей с более высоким химическим потенциалом в области, где он ниже. В рассматриваемом случае это означает поглощение пластификатора с поверхности (если он нанесен на нее и образует жидкую каплю) внутрь эластомера. Сами по себе капельки образоваться и существовать на поверхности не могут. Однако это не означает, что фазовое разделение внутри образца невозможно. Состояние, в котором пластификатор равномерно распределен по объему материала, может быть неустойчивым, и сколь угодно малые флуктуации концентрации пластификатора приводят к образованию новых фаз, содержащих иную концентрацию пластификатора.

Поясним это на примере. Пусть в материале содержится пластификатор, объемная доля которого равна значению $\varphi=0,397$, и он растянут до удлинения $\lambda=2,7$. На рисунке указанному состоянию соответствует точка A. Пластификатор распределен по эластомеру равномерно, состояние устойчивое. Однако стоит уменьшить вытяжку до $\lambda=2$ (на рисунке это точка B), как в материале должно произойти образование структур новой фазы слоистого типа, перпендикулярных оси приложения нагрузки. Дальнейшее уменьшение нагрузки приведет к последовательному появлению

(в дополнение к уже имеющимся) структур волокнистого типа (направленных поперек оси нагружения), потом структур зернистого типа, и в последнюю очередь — структур слоистого и волокнистого типов, направленных вдоль оси нагружения. Естественно, описанный математический аппарат претендует на моделирование только начального этапа структурообразования. При дальнейшей эволюции системы силы поверхностного напряжения могут привести к формированию областей новой фазы, имеющих сферическую форму. Но это уже следующая задача, решать которую нельзя в линеаризованной постановке.

В реальных материалах наблюдается расслоение внутри полимерной системы в ненагруженном состоянии и исчезновение фазового разделения, превращение материала в однородный при растяжении и сжатии [1–3]. Условия появления и исчезновения фаз можно моделировать на ЭВМ. В окрестности произвольного сложно-напряженного однородного состояния пластифицированного эластомера можно найти аналитические решения, описывающие эволюцию малых отклонений от однородного состояния, и с их помощью определить достаточные условия появления структур в материале, их виде (слоистом, волокнистом, зернистом) и пространственном расположении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
2. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1182.
3. Вшивков С. А., Раков К. В., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
4. Crochet M. J., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 383.
5. Green A. E., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1965. V. 3. № 2. P. 231.
6. Green A. E., Steel T. R. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 483.
7. Свистков А. Л. // Модели и методы исследования упругого и неупругого поведения материалов и конструкций. Свердловск, 1987. С. 47.

Институт механики сплошных сред
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
18.03.91

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. М. Е. Соловьев, Н. А. Буданов, А. Р. Басаев,
А. Н. Привалов, Ю. Е. Шапиро

ФРАГМЕНТАРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СШИТОГО *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Методом релаксометрии ЯМР ^{13}C изучено влияние температуры на фрагментарную подвижность полибутадиена. Рассмотрены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 , CH_2 -звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации в спищтом и неспищтом полимерах. Результаты подтверждают предположения о наличии в *цис*-полибутадиене флуктуационных областей с локальной упорядоченностью.

Анализ молекулярной подвижности в полимерах методом релаксометрии ЯМР ^{13}C позволяет получать ценную информацию об элементах структуры с различными конфигурационными и композиционными характеристиками [1–3].

Сопоставляя времена спин-решеточной релаксации ядер углерода, принадлежащих звеньям разной конфигурации, можно сделать вывод о характере надмолекулярной организации полимера — наличии фазовой или композиционной неоднородности.