

УДК 541.64:539.199

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ, УЧИТЫВАЮЩИЙ КОНЕЧНОСТЬ ДЛИН ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

© 1998 г. А. Л. Свистков*, Л. А. Свисткова**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Пермский государственный технический университет
614600 Пермь, Комсомольский пр., 29а

Поступила в редакцию 17.02.97 г.

Принята в печать 30.09.97 г.

Предложен потенциал свободной энергии пластифицированного эластомера, учитывающий ограниченную возможность деформирования эластомерной сетки без разрывов макромолекул (конечность длин полимерных цепей). Он состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое сформулировано на основе модели одинаковых свободносочлененных цепей. Второе слагаемое – эмпирическое. Его назначение – обеспечить удовлетворительное совпадение предсказываемых упругих характеристик с экспериментальными данными. Потенциал учитывает содержание жидкой фазы в материале при образовании эластомерной сетки и при ее испытании. Полученное выражение пригодно для моделирования поведения материала в области высоких напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Упругие свойства эластомерных материалов полностью определяются потенциалом свободной энергии. Предложены эмпирические выражения, позволяющие описать поведение эластомеров в различных видах нагружения [1, 2]. Получены они для образцов с характерными размерами, измеряемыми сантиметрами (макрообразцы). Этот момент, по нашему мнению, имеет принципиальное значение, так как в эластомерах наблюдается масштабный эффект прочности. Макрообразцы с меньшими размерами выдерживают более высокие нагрузки, чем образцы с большими размерами [3, 4]. Причиной эффекта могут быть поры, неоднородности полимерной сетки, примеси в ней, термофлуктуации.

Не исключено, что масштабный эффект прочности имеет место на микронном уровне. Поэтому около мелких частиц повреждения появляются позже, чем около крупных [5, 6]. Если масштабный эффект прочности действительно существует вплоть до характерных размеров в доли микрон, то в зазорах между включениями эластомер выдерживает без разрушения во много раз большие нагрузки, чем макрообразцы. Эмпирической информации, необходимой для точного воспроизведения в математических моделях поведения эластомера при таких нагрузках, нет и получить ее на макрообразцах невозможно. В связи с этим представляется целесообразным использовать, хотя бы в общих чертах, существующие теоретические представления.

При больших нагрузках полимерные цепи в эластомере почти полностью разворачиваются, напоминая натянутую струну. Происходит упорядочение в расположении макромолекул. Набор возможных состояний цепей становится очень ограниченным. Энтропия системы стремится к минус бесконечности. Свободная энергия материала становится сколь угодно большой. Естественно, что степень развернутости полимерных клубков при этом должна быть главной молекулярной характеристикой деформированного состояния. Она зависит от длины полимерных цепей.

Без разрывов макромолекул материал может деформироваться только до момента полного разворачивания полимерных цепей. Модели статистической физики полимерных сеток, позволяющие деформироваться материалу до бесконечных удлинений (неогуковый материал [7], сетки со стесненными флуктуациями узлов [8–11], сетки со скользящими связями [12]), непригодны для описания состояний с высокими напряжениями. В свою очередь простые модели сред с ограниченным растяжением (сетки из свободносочлененных цепей [13]) неудовлетворительно представляют реальное поведение эластомеров.

Хорошее описание одноосного растяжения материала с учетом ограниченной возможности деформирования цепей без разрушения дает полуэмпирическая модель в рамках ван-дер-ваальсового приближения [14–18]. Однако при ее использовании возникают трудности описания состояний сжатия среды. Уточненная модель сеток

со скользящими связями [19] позволяет моделировать поведение эластомерного материала. В ней учитывается ограничение, связанное с конечностью длины полимерных цепей. Однако ее применение к описанию пластифицированных эластомеров требует знания зависимости количества скользящих узлов и их подвижности от содержания пластификатора в момент образования полимерной сетки и в момент испытания.

В настоящей работе предлагается новое полуэмпирическое выражение для свободной энергии, которое имеет простую физическую интерпретацию и приемлемую точность. Одна часть выражения основана на статистической физике макромолекул и обеспечивает качественно правдоподобное описание поведения материала в области высоких нагрузок (относительно которых нет экспериментальной информации). Вторая часть представляет собой эмпирическое уточнение потенциала, предназначенног для согласования с экспериментальными данными в области нагрузок, исследованной на макрообразцах.

ПОТЕНЦИАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Будем полагать, что плотность свободной энергии f в отсчетной конфигурации (свободная энергия элемента среды, деленная на его объем в отсчетном состоянии) может быть представлена выражением

$$f = f_0 + \Delta f$$

$$f_0 = \frac{\rho_0}{3}(\psi(\theta, \zeta_1) + \psi(\theta, \zeta_2) + \psi(\theta, \zeta_3)),$$

где f_0 – слагаемое, определяющее упругие свойства полимерных сеток; $\Delta f = \Delta f(\phi)$ – слагаемое, учитывающее особенности взаимодействия полимера с пластификатором (ϕ – объемная доля жидкой фазы); ρ_0 – плотность эластомера в отсчетной конфигурации (масса эластомерных цепей в элементе среды, деленная на объем этого элемента в отсчетном состоянии); $\psi(\theta, \zeta_i)$ – массовая плотность свободной энергии одной цепи; θ – температура; ζ_i – характеристика степени развернутости полимерных цепей вдоль i -го главного направления. Для простоты здесь предполагается, что вдоль каждого из трех главных направлений деформации материала ориентирована треть полимерных цепей (рис. 1).

Плотность ρ_0 связана с плотностью сухого вулканизата ρ_0^d выражением

$$\rho_0 = \rho_0^d(1 - \Phi_r)$$

Здесь Φ_r – объемная доля пластификатора в отсчетном состоянии (она может не совпадать с объемной долей низкомолекулярного компонента Φ_c при сшивании полимерных цепей, т.е. при образовании сетки).

На молекулярном уровне параметр

$$\zeta_i = \frac{l_i}{l_{\max}} \quad (1)$$

имеет смысл отношения расстояния l_i между концами полимерных цепей, ориентированных вдоль i -го направления, к максимально возможному расстоянию l_{\max} – длине предельно растянутых цепей. Полагаем, что все полимерные цепи имеют одинаковую длину и все цепи i -й ориентации одинаково растянуты.

Сформулированные утверждения очень грубо отражают реальность. Однако сейчас речь идет не о построении строгой физической модели, а о более или менее разумной записи выражений, отвечающих следующим требованиям. Они должны быть по возможности математически просты и с помощью подгоночных констант удовлетворительно описывать эмпирические данные. Подгоночных констант не должно быть много и алгоритм их нахождения должен быть прост. В данной работе основным при выборе потенциала является простота и общность математического выражения, а не точность по отношению к конкретному вулканизату. Тем более, что в реальном материале на исследуемые свойства влияет множество факторов (действующих при его изготовлении и хранении), учесть которые сложно.

Плотность свободной энергии одной цепи разумно определить в виде

$$\psi(\theta, \zeta_i) = \frac{R\theta}{m_d}(a_1\beta_1(\zeta_i) + a_2\beta_2(\zeta_i)),$$

где R – универсальная газовая постоянная; m_d – ММ полимерных цепей; a_1 и a_2 – упругие константы; $\beta_1(\zeta_i)$ – свободная энергия упругого деформирования цепи, записанная на основе представлений статистической физики макромолекул; $\beta_2(\zeta_i)$ – эмпирическое выражение, необходимое для более точного совпадения расчетов с экспериментальными данными. Оно учитывает вклад в упругие свойства полимерных сеток факторов, природа которых недостаточно изучена.

Отношение (1) представим в виде

$$\zeta_i = \frac{l_i}{l_{\max}} = \frac{l_i l_r l_c}{l_r l_c l_{\max}},$$

где $l_r = l_r(\phi)$ – расстояние между концами полимерных цепей в ненагруженном состоянии (параметр l_r меняет свое значение при изменении концентрации жидкой фазы); l_c – расстояние между концами полимерных цепей в момент образования полимерной сетки.

Главные коэффициенты деформации среды характеризуются степенью развернутости полимерных клубков. Их определяют отношения

$$\lambda_i = l_i/l_r$$

Максимально возможное удлинение материала λ_{\max} при формировании сетки зависит только от длины цепей l_{\max}

$$\lambda_{\max} = l_{\max}/l_c$$

Естественно считать, что отношение величин l_r и l_c определяется кубическим корнем из отношения объемов V и V_c

$$\left(\frac{V}{V_c}\right)^{1/3} = \left(\frac{1 - \Phi_c}{1 - \Phi}\right)^{1/3} = \frac{l_r}{l_c},$$

где V и V_c – объемы материала в текущий момент времени и при образовании эластомерной сетки; Φ_c – объемная доля пластификатора при формировании сетки. Это дает возможность выразить параметры состояния ζ_i через макроскопические характеристики

$$\zeta_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} \left(\frac{1 - \Phi_c}{1 - \Phi} \right)^{1/3}$$

Для расчетов используем следующие функции:

$$\beta_1(\zeta_i) = -\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i)$$

$$\beta_2(\zeta_i) = \frac{1}{2\lambda_{\max}} (\ln(\zeta_i))^2$$

Плотность свободной энергии вулканизата принимает вид

$$f_0 = \frac{R\theta\rho_0}{3m_d} \sum_{i=1}^3 \left(a_1 \left(-\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i) \right) + \frac{a_2}{2\lambda_{\max}} (\ln(\zeta_i))^2 \right)$$

Поскольку производная от функции $\beta_1(\zeta_i)$ по аргументу ζ_i с точностью до 3% совпадает с обратной функцией Ланжевена, связь первого слагае-

мого f_0 с физической моделью трехмерных сеток из свободносочлененных цепей [13] очевидна.

Главные компоненты равновесных напряжений однозначно определяются потенциалом f

$$\sigma_i = p + \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \left(\lambda_i \frac{\partial f}{\partial \lambda_i} \right)_{(i)},$$

т.е.

$$\sigma_i = p + \frac{R\theta\rho_0^d}{3m_d} (1 - \Phi) \times \\ \times \left(a_1 \left(3\zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{a_2}{\lambda_{\max}} \ln(\zeta_i) \right)_{(i)}$$

Индекс (i) означает, что выражение в скобках не суммируется по i . Условие механической несжимаемости системы задается требованием

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \Phi_r}{1 - \Phi} = 0$$

При описании изотермических процессов удобно использовать параметры

$$b_1 = \frac{R\theta\rho_0^d a_1}{3m_d}, \quad b_2 = \frac{R\theta\rho_0^d a_2}{3m_d}$$

Они не меняют своего значения. В этом случае главные компоненты напряжений определяются формулами

$$\sigma_i = p + (1 - \Phi) \times \\ \times \left(b_1 \left(3\zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{b_2}{\lambda_{\max}} \ln(\zeta_i) \right)_{(i)}$$

ОПИСАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

Пусть мы имеем дело с ПДМС вулканизатом. Рассмотрим изотермические процессы деформирования образцов при комнатной температуре. Используем следующие значения упругих констант материала: $b_1 = 1.4$, $b_2 = 1.4$ МПа. Постоянную λ_{\max} будем вычислять по формуле

$$\lambda_{\max} = \sqrt{5m_d},$$

где m_d – ММ полимерных цепей, измеренная в кг/моль. Данная зависимость отражает то, что расстояние между концами свободной полимерной цепи пропорционально квадратному корню из длины цепи. Это утверждение получено в рамках упрощенного представления о возможности взаимопроникновения звеньев полимерных

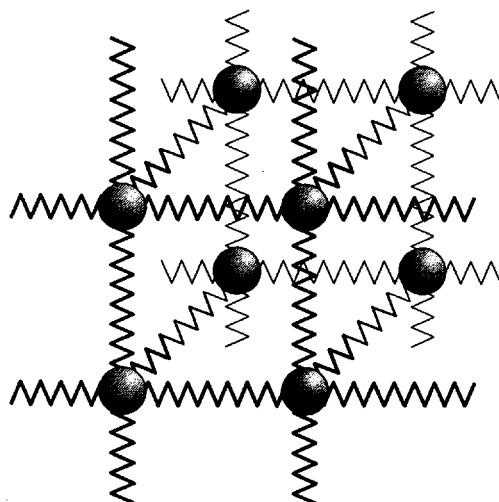


Рис. 1. Упрощенная схема полимерной сетки. Упругие элементы показывают ориентацию полимерных цепей в пространстве, сферы – расположение сшивок макромолекул.

цепей. Оно допускает уточнение с помощью моделей макромолекул с исключенным объемом, объемным взаимодействием и т.д. Однако для нас сейчас этот момент не является существенным.

На рис. 2 расчетные кривые растяжения сухого материала ($\phi_r = \phi = 0$) сравниваются с соответствующими экспериментальными данными. Необходимая для вычисления дополнительная информация приведена в таблице. Видно, что предложенные потенциалы плотности свободной энергии компонент смеси отражают главные особенности упругого поведения системы. Заметное расхождение между моделью и экспериментальными данными имеется только при $m_d = 1.1$ кг/моль (кривая 2). В остальных случаях теоретическое описание можно признать удовлетворительным.

На рис. 3 приведена зависимость отношения констант Муни–Ривлина C_2/C_1 от ММ полимерных

Параметры образцов, используемые для расчета кривых одноосного нагружения

Образец	m_d , кг/моль	ϕ_c	Источник данных
1	0.66	0.15*	[20]
2	1.1	0.15*	[20]
3	13	0.2	[21]
4	21	0.14	[21]

* Величины заданы произвольно, поскольку относительно них в литературе нет необходимой информации.

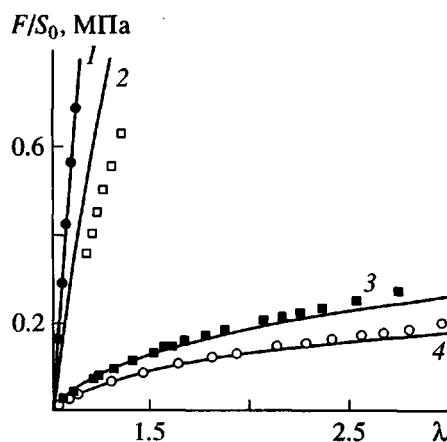


Рис. 2. Экспериментальные данные и теоретические кривые одноосного нагружения сухих ПДМС вулканизаторов. ММ полимерных цепей $m_d = 0.66$ (1), 1.1 (2), 13 (3) и 21 кг/моль (4). S_0 – площадь начального сечения образца, F – растягивающая сила.

цепей. Константы C_1 и C_2 определяют положение начального участка нагружения материала в координатах Муни–Ривлина. Для их нахождения использовался следующий прием. Начальный участок кривой растяжения в координатах Муни–Ривлина, рассчитанный в рамках предложенной модели, аппроксимировали прямой линией, проходящей через точки, соответствующие значениям коэффициента удлинения материала λ_1 , равным 1.0 и 1.5. Константы C_1 и C_2 определяли как параметры этой прямой. Полученные таким путем теоретические аналоги констант Муни–Ривлина соопоставлены с экспериментальными данными [20]. Вычисление выполнено для сухого вулканизата ($\phi_r = \phi = 0$, $m_d = 21$ кг/моль) в предположении, что при образовании сетки в нем содержалось 15% жидкой фазы ($\phi_c = 0.15$).

На рис. 4 показана связь начального модуля сдвига с содержанием жидкой фазы. Теоретические кривые рассчитаны для $\phi_c = 0.15$ и $\phi_r = \phi$. Экспериментальные точки взяты из графика, приведенного в работе [2].

Зависимости, представленные на рис. 2–4, подтверждают разумность используемого описания. Подчеркнем еще раз, что мы не претендует на очень высокую точность предсказания свойств. Они меняются при переходе от одной партии образцов к другой, зависят от множества факторов, которые нельзя описать с помощью только трех констант материала. Это видно, например, из рис. 5, на котором экспериментальные данные [2] сопоставлены с результатами расчетов.

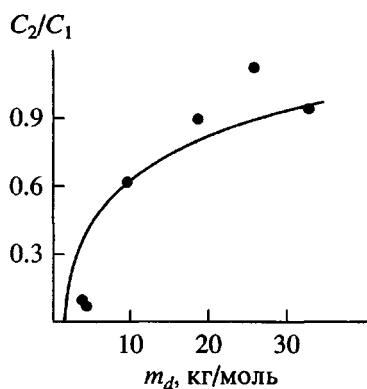


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные значения (сплошная линия) отношения констант Муни–Ривлина C_2 и C_1 в зависимости от ММ цепей m_d .

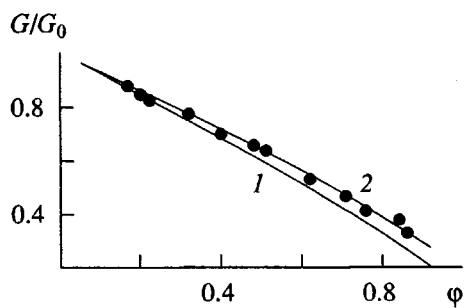


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) зависимости начального модуля сдвига ПДМС вулканизата G от содержания жидкого компонента. G_0 – модуль сдвига сухого вулканизата. ММ полимерных цепей $m_d = 21$ (1) и 7 кг/моль (2).

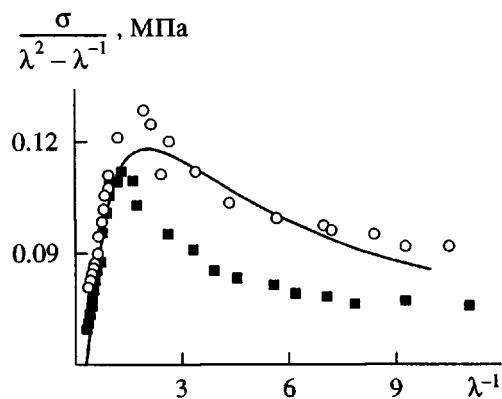


Рис. 5. Кривые одноосного нагружения сухого вулканизата ПДМС в координатах Муни–Ривлина. Точки – экспериментальные данные для двух образцов с ММ полимерных цепей $m_d = 21$ кг/моль. Сплошная линия – результат расчета при $\varphi_c = 0.1$, $\varphi = \varphi_r = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный потенциал свободной энергии пластифицированного эластомера позволяет описывать упругие свойства полимерной сетки. Он учитывает конечность длины полимерных цепей и ограниченную возможность деформирования эластомерной сетки без разрывов макромолекул. Главной областью его применения является моделирование поведения материала в области высоких напряжений, недоступных для исследования на макрообразцах. Потенциал рассматриваемого типа необходим для компьютерного моделирования особенностей появления повреждений около частиц наполнителя, например, в рамках кинетико-статистических представлений о характере разрушения [23, 24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blatz P.J., Tschöegl N.W., Sharda S.C. // Trans. Soc. Rheology. 1974. V. 18. № 1. P. 145.
- Ogden R.W. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1972. V. 326. P. 565.
- Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
- Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.; Л.: Химия, 1964.
- Gent A.N., Park B. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1947.
- Oberth A.E. // Rubber Chem. and Technol. 1967. V. 40. P. 1337.
- Treloar L.R.J. // Trans. Faraday Soc. 1943. V. 39. P. 241.
- Erman B., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 5363.
- Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5720.
- Flory P.J. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1317.
- Flory P.J., Erman B. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 800.
- Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1010.
- Treloar L.R.J. // Reports on Progress in Physics. 1973. V. 36. P. 755.
- Kilian H.G. // Polymer. 1981. V. 22. P. 209.
- Kilian H.G. // Colloid Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 985.
- Kilian H.G., Vilgis T. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 15.
- Kilian H.G. // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. P. 410.
- Vilgis T., Kilian H.G. // Polymer. 1982. V. 24. P. 949.
- Edwards S.F., Vilgis T. // Polymer. 1986. V. 27. P. 483.
- Mark J.E. // Advances in Polymer Science. Polymer Networks. Berlin: Springer-Verlag, 1982. V. 44. P. 1.

21. Xu P., Mark J.E. // *Rubber Chem. and Technol.* 1990. V. 63. P. 276.
22. Erman B., Flory P.J. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 1607.
23. Свистков А.Л., Комар Л.А. // *Высокомолек. соед.* А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2385.
24. Свистков А.Л. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 3. С. 412.

Semiempirical Free Energy Potential of a Polymer Network for Finite Polymer Chain Lengths

A. L. Svistkov* and L. A. Svistkova**

* *Institute of Mechanics and Continuous Media, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

** *Perm State Technical University,
Komsomolskii pr. 29a, Perm, 614600 Russia*

Abstract—The free energy potential of a plasticized elastomer, which takes into account the finite extensibility of the elastomer network without ruptures of macromolecules (finite polymer chain lengths) was suggested. The potential consists of two terms: the first term is formulated based on the model of identical freely jointed chains. The second term is empirical and is intended to fit the predicted elastic properties to experimental data. The potential takes into account the content of the liquid phase in a material at the formation of an elastomer network and on trials. The resulting expression is suitable for modeling the behavior of a material at high stresses.