

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА СОВМЕСТИМОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

© 1998 г. А. Л. Свистков

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

Поступила в редакцию 17.02.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Рассмотрена математическая запись химического потенциала пластификатора в эластомерном материале, учитывающая длину полимерных цепей, а также концентрации жидкой фазы при образовании эластомерной сетки, при выборе отсчетного состояния и при испытании образца. Исследованы условия, когда влияние напряжений на химический потенциал можно учитывать только с помощью среднего давления. На примере системы ПДМС–бензол установлена связь между прочностью эластомера и влиянием деформаций на его совместимость с пластификатором. Сделан вывод о необходимости учета масштабного фактора прочности при анализе совместимости эластомера с пластификатором при нагружении.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении полимерных материалов в высокоэластичном состоянии возможны следующие ситуации. Эластомер изготавливается при одном количестве пластификатора, в отсчетном ненагруженном состоянии имеет другое значение концентрации жидкой фазы, а в момент испытания – третье. Это происходит, когда материал поглощает или испаряет часть жидкого компонента после изготовления и после выбора отсчетного состояния среды. Естественно, все отмеченные условия необходимо учитывать в математических выражениях при моделировании свойств и решении прикладных задач. Ниже показано, что два фактора начинают играть исключительно важную роль при анализе предельно растянутого материала. Это конечность длин полимерных цепей и отсутствие разрывов в эластомерной сетке.

УЧЕТ МЕХАНИЧЕСКОЙ НЕСЖИМАЕМОСТИ СРЕДЫ

В большинстве случаев эластомерный материал можно считать механически несжимаемым. Никакие внешние нагрузки не изменяют его объема (если не идет процесс накопления повреждений). Только поглощение жидкости или выделение ее из полимера приводят к объемным изменениям. Учтем это в математических выражениях.

Пусть все точки материала находятся в один и тех же условиях (имеют одинаковую температуру, содержат одинаковое количество жидкого

компоненты, одинаково нагружены). В момент сшивания полимерных молекул, т.е. при образовании сетки, и при введении лагранжевых (помощных) координат состояние среды считаем также однородным. Обозначим следующими символами объемы среды: V – в рассматриваемый момент времени; V_r – в отсчетном состоянии (когда вводились лагранжевые координаты и объемная доля жидкой фазы равнялась ϕ_r); V_c – при сшивании полимерных молекул (при объемной доле жидкой фазы ϕ_c); V_d – сухого вулканизата (сшитого эластомера).

Постулируем существование связей

$$V_d = (1 - \phi)V = (1 - \phi_c)V_c = (1 - \phi_r)V_r,$$

что означает равенство

$$\frac{V}{V_r} = \frac{1 - \phi_r}{1 - \phi} \quad (1)$$

Выражение (1) с учетом физического смысла отношения объемов позволяет сформулировать требование механической несжимаемости среды

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \phi_r}{1 - \phi} = 0 \quad (2)$$

(λ_i – главные коэффициенты деформации материала).

В сжимаемой среде главные компоненты тензора напряжений и химический потенциал жидкой фазы определяются выражениями

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

$$\mu = \frac{\partial f}{\partial n_r},$$

где f – плотность свободной энергии материала в отсчетной конфигурации (отношение свободной энергии среды к объему V_r); n_r – мольная концентрация жидкой фазы в среде в отсчетной конфигурации (количество молей, отнесенное к объему V_r). Индекс (i) означает, что выражение в скобках не суммируется по i .

Чтобы учесть механическую несжимаемость среды, используем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого вместо потенциала плотности свободной энергии f подставим в выражения новый потенциал

$$f_+ = p \left(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \phi_r}{1 - \phi} \right) + f$$

и в конкретных приложениях будем выбирать значение неопределенного параметра p таким образом, чтобы условие (2) не нарушалось.

$$\sigma_i = p + \frac{(1 - \phi)}{(1 - \phi_r)} \left(\lambda_i \frac{\partial f}{\partial \lambda_i} \right)_{(i)}$$

$$\mu = \frac{\partial}{\partial \phi} \left(p \left(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \phi_r}{1 - \phi} \right) \right) \frac{\partial \phi}{\partial n_r} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial n_r} \quad (3)$$

Средние (гидростатические) напряжения в материале определяются выражением

$$\sigma_s = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = p + \frac{1}{3} \frac{(1 - \phi)}{(1 - \phi_r)} \lambda_i \frac{\partial f}{\partial \lambda_i} \quad (4)$$

Здесь и далее имеет место суммирование по повторяющимся индексам, если нет специального указания с помощью угловых скобок.

Для уточнения равенства (3) необходимо установить связь между мольной концентрацией жидкого компонента n_r и объемной долей ϕ . Последнюю можно выразить через отношение количества молей N низкомолекулярного компонента в объеме V материала к максимально возможному числу молей N_{\max} в данном объеме

$$\phi = \frac{N}{N_{\max}} \quad (5)$$

В свою очередь параметр N_{\max} определяется через объем v_ϕ одного моля жидкой фазы

$$N_{\max} = \frac{V}{v_\phi}$$

Учитывая связь равенства (1), получаем

$$N_{\max} = \frac{(1 - \phi_r) V_r}{(1 - \phi) v_\phi}$$

Выражение (5) принимает вид

$$\phi = \frac{(1 - \phi)}{(1 - \phi_r)} \left(\frac{N}{V_r} \right) v_\phi = \frac{(1 - \phi)}{(1 - \phi_r)} n_r v_\phi$$

Следовательно,

$$n_r = \frac{(1 - \phi_r) \phi}{(1 - \phi) v_\phi}, \quad (6)$$

а частная производная от ϕ по n_r определяется формулой

$$\frac{\partial \phi}{\partial n_r} = \left(\frac{\partial n_r}{\partial \phi} \right)^{-1} = \frac{(1 - \phi)^2 v_\phi}{(1 - \phi_r)}$$

Таким образом, химический потенциал жидкой фазы в материале принимает вид

$$\mu = -p v_\phi + \frac{(1 - \phi)^2 v_\phi}{(1 - \phi_r)} \frac{\partial f}{\partial \phi}$$

Исключив неопределенный параметр p с помощью равенства (4), получим окончательную запись

$$\mu = -\sigma_s v_\phi + \frac{(1 - \phi) v_\phi \lambda_i \partial f}{3(1 - \phi_r) \partial \lambda_i} + \frac{(1 - \phi)^2 v_\phi \partial f}{(1 - \phi_r) \partial \phi} \quad (7)$$

Нам необходимо установить условия, при которых особенности деформирования среды существенно влияют на совместимость ее с жидким компонентом. Для этого рассмотрим конкретную систему ПДМС-бензол и конкретную математическую запись потенциала f .

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПЛАСТИФИКАТОРА

В качестве плотности f свободной энергии используем полуэмпирическое выражение [1]

$$f = f_0 + \Delta f$$

Здесь

$$f_0 = \frac{(1-\varphi_r)\rho_0^d R\theta}{3m_d} \sum_{i=1}^3 \left(a_1 \left(-\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1-\zeta_i) \right) + \frac{a_2}{2\lambda_{\max}} (\ln(\zeta_i))^2 \right) \quad (8)$$

$$\Delta f = R\theta n_r (\ln(\varphi) + (1-\varphi)\beta(\theta, \varphi)) + n_r \mu_\varphi \quad (9)$$

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

где ρ_0^d – плотность сухого эластомера; m_d – ММ полимерных цепей; R – универсальная газовая постоянная; θ – температура материала; $\mu_\varphi = \mu_\varphi(\theta)$ – химический потенциал растворителя (пластификатора) вне полимерного образца; λ_{\max} – константа. Зависимость параметра n_r от φ задается формулой (6). Равенства (7)–(9) позволяют определить химический потенциал жидкой фазы

$$\begin{aligned} \mu - \mu_\varphi = & -\sigma_s v_\varphi + R\theta (\ln(\varphi) + 1 - \varphi + \chi(1-\varphi)^2) + \\ & + \frac{2R\theta\rho_0^d v_\varphi}{9m_d} (1-\varphi) \times \\ & \times \sum_{i=1}^3 \left(a_1 \left(3\zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1-\zeta_i} \right) + \frac{a_2}{\lambda_{\max}} \ln(\zeta_i) \right), \end{aligned}$$

где параметр взаимодействия компонент материала (параметр Хаггинса) имеет вид

$$\chi = \beta + \varphi \frac{\partial \beta}{\partial \varphi}$$

В изотермическом процессе химический потенциал жидкой фазы определяется выражением

$$\begin{aligned} \mu - \mu_\varphi = & -\sigma_s v_\varphi + R\theta (\ln(\varphi) + 1 - \varphi + \chi(1-\varphi)^2) + \\ & + \frac{2v_\varphi}{3} (1-\varphi) \times \\ & \times \sum_{i=1}^3 \left(b_1 \left(3\zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1-\zeta_i} \right) + \frac{b_2}{\lambda_{\max}} \ln(\zeta_i) \right), \end{aligned}$$

где

$$b_1 = \frac{R\theta\rho_0^d a_1}{3m_d}, \quad b_2 = \frac{R\theta\rho_0^d a_3}{3m_d}$$

Его мы и будем использовать для расчетов. Константы b_1 и b_2 возьмем равными 1.4 МПа.

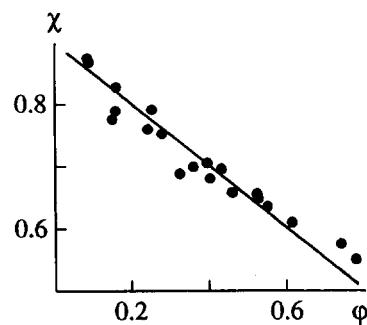


Рис. 1. Зависимость параметра Хаггинса от концентрации жидкой фазы в системе ПДМС–бензол. Прямая линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных [2].

Зависимость λ_{\max} от m_d будем задавать формулой $\lambda_{\max} = \sqrt{5m_d}$ (m_d имеет размерность кг/моль [1]).

СОВМЕСТИМОСТЬ С ЖИДКИМИ КОМПОНЕНТАМИ И ПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛА

Определим зависимость параметра Хаггинса от объемной доли жидкой фазы с помощью выражения

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi,$$

где $\chi_0 = 0.9$; $\chi_1 = -0.5$. Оно согласуется с данными работы [2] (рис. 1). Мольный объем бензола v_φ равен 8.87×10^{-5} м³/моль, и выражение $R\theta/v_\varphi$ имеет значение 27.4 МПа. Нетрудно убедиться в том, что вклад в свободную энергию от слагаемых, учитывающих степень растяжения материала, в области невысоких деформаций мал. Поэтому небольшие деформации не должны существенно влиять на совместимость эластомера с жидким компонентом.

Совсем иные выводы могут быть сделаны для предельно растянутого материала. Используемое для расчетов выражение свободной энергии учитывает (с помощью параметра λ_{\max}) длину полимерных цепей [1]. Любое изменение количества жидкости в эластомере приводит к изменению объема среды. Но изменение объема означает разворачивание или сворачивание полимерных клубков. В предельно растянутом состоянии цепи, ориентированные вдоль оси деформирования, напоминают натянутую струну. Даже для малого их разворачивания требуется очень большое усилие. Изменение содержания пластификатора должно приводить к колоссальным изменениям в свободной энергии. Следовательно, химический потенциал жидкой фазы при приближении системы

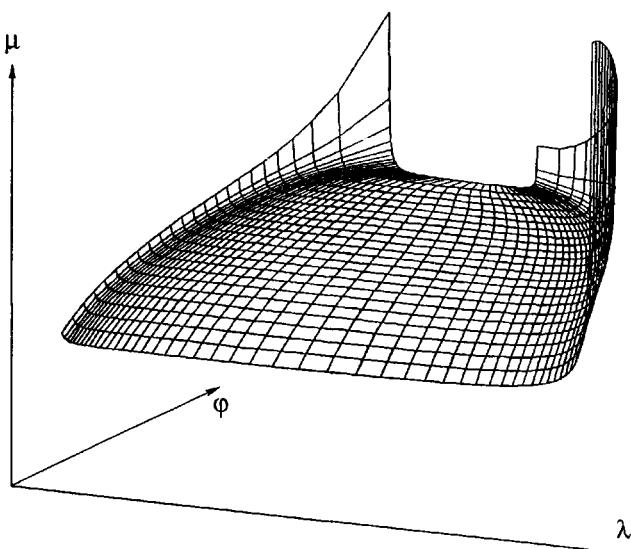


Рис. 2. Общий вид зависимости химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала при одноосном нагружении и содержания жидкой фазы в момент испытания.

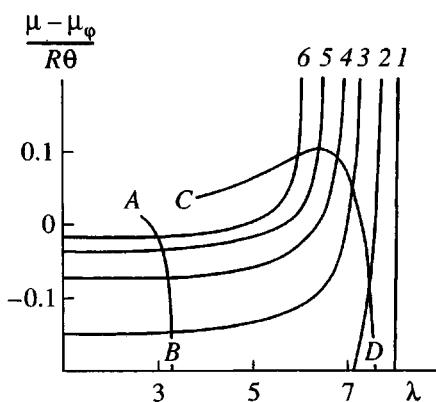


Рис. 3. Зависимость химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала при одноосном нагружении. Содержание жидкой фазы $\phi = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5) и 0.6 (6). Кривые AB и CD соответствуют значениям действующей нагрузки, которая равна разрывному усилию (кривая AB) или в 10 раз больше его (кривая CD). Расчет при $m_d = 13$ кг/моль; $\phi_c = 0.15$; $\Phi_r = 0$.

эластомер–пластификатор к предельно растянутому состоянию стремится к бесконечному значению.

Именно такое поведение демонстрирует математическая модель среды (рис. 2). Химический потенциал жидкой фазы практически не зависит от удлинения λ при одноосном нагружении материала почти для всей области изменения значений удлинения. Исключение составляют области

максимально возможного растяжения (когда полимерные цепи вдоль оси нагружения предельно растянуты) и максимально возможного сжатия (когда полимерные цепи в плоскости, перпендикулярной оси нагружения, находятся в предельно развернутом состоянии). В этих областях химический потенциал стремится к бесконечности.

Более детально зависимость химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала показана на рис. 3. Если при деформировании в эластомере не идет процесс разрыва цепей, материал становится термодинамически несовместимым с жидкой фазой. Это означает следующее. Химический потенциал жидкой фазы стремится к бесконечности. Начинается процесс перетекания жидкости из материала в области пространства, где химический потенциал ниже. Такими областями являются поры в материале и окружающая среда. Жидкость начинает выделяться из эластомера. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы внутри материала и в окружающей среде не станут равными.

В действительности материал может просто не "дожить" до состояний, когда массообмен примет яркие формы и будет доступен для экспериментального изучения. Полимерный образец может разорваться раньше, чем будет заметно выступление пластификатора на его поверхности. Так и произойдет в рассматриваемом примере.

На рис. 3 показана экспериментальная граница возможного растяжения образца (кривая AB). При достижении соответствующих значений удлинения (для каждой концентрации жидкой фазы они свои) происходит макроразрушение. Все, что находится правее и выше кривой AB, соответствует состоянию разрушения материала. В приведенном расчете полагалось, что разрыв образца наступает в тот момент, когда растягивающая сила F , отнесенная к площади сечения сухого образца S_f , достигает критического значения f_σ

$$\frac{F}{S_f} = f_\sigma(m_d)$$

Зависимость $f_\sigma(m_d)$ (рис. 4) взята из эксперимента [3]. В итоге условие разрыва образца сформулировано в виде

$$\frac{\sigma}{\lambda} = (1 - \phi)^{2/3} \frac{C_\sigma}{\sqrt{m_d}}, \quad (10)$$

где σ – растягивающее напряжение в условиях одноосного нагружения; λ – удлинение вдоль оси растяжения; $C_\sigma = 1.1$ МПа. Таким образом, мы приходим к следующим выводам.

В рассматриваемом материале нельзя наблюдать процесс выделения жидкой фазы из образца при нагружении.

Слагаемые, учитывающие влияние удлинений среды в выражении для химического потенциала (7), малы в области допустимых напряжений (не вызывающих разрыва образцов). Для практических расчетов можно использовать формулу

$$\mu \approx -\sigma_s v_\phi + \frac{(1-\phi)^2 v_\phi \partial \Delta f}{(1-\phi_r) \partial \phi}$$

На этом, казалось бы, можно было закончить. Эластомерный образец разрушается раньше, чем удлинения начнут существенно влиять на химический потенциал пластификатора. Но есть аргумент, заставляющий нас внимательнее присмотреться к сделанному выводу. Хорошо известно, что наполнение эластомера мелкодисперсным твердым наполнителем может приводить к повышению прочности такого композита на порядок по сравнению с прочностью связующего [4, 5]. Частицы наполнителя в такой системе расположены недалеко друг от друга. Поэтому в зазорах между включениями материал должен выдерживать усилия, на 2 порядка более высокие, чем чистое однородное связующее. Объяснить такие эффекты могут, в частности, следующие гипотезы.

1. Цепи полимерной сетки скользят по поверхности наполнителя. В результате нагрузка распределяется более равномерно по цепям [6, 7].

2. Около частиц наполнителя имеются ориентированные слои полимера, обладающие высокой прочностью [8].

3. Разрушение материала начинается с прорастания разрыва около дефекта. Но вероятность нахождения дефекта матрицы в зазоре между включениями мала. Поэтому прочность матрицы в зазоре очень высока (гипотеза высказана Мощевым).

4. Появление повреждений в эластомере идет по термофлуктуационному механизму [9, 10].

На рис. 3 кривой *CD* отмечены состояния эластомера, в которых действующие напряжения в 10 раз превышают нагрузки, определяемые формулой (10). Все, что находится ниже и левее кривой *CD*, соответствует меньшим усилиям. Им отвечают и области состояний, где деформация среды существенно влияет на химический потенциал жидкой фазы.

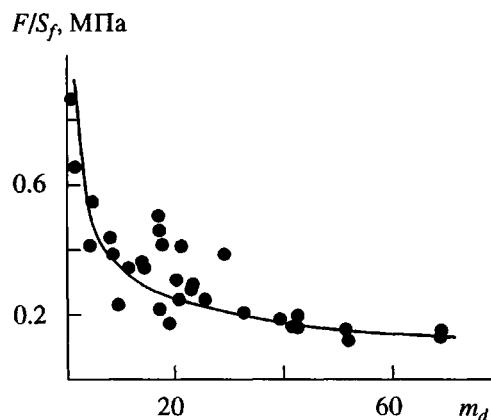


Рис. 4. Зависимость разрывного усилия F , относенного к площади сечения образца в сухом состоянии S_f , от ММ полимерных цепей m_d для ПДМС эластомеров. Сплошная линия – использованная в расчете аппроксимация экспериментальных данных [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нагружении эластомеров, усиленных мелкодисперсным активным наполнителем, возможны следующие явления. В зазорах между твердыми частицами могут возникать напряжения, вызывающие процессы перетекания жидкой фазы из областей с высоким химическим потенциалом в области, где он ниже. Такие явления будут происходить на масштабном уровне отдельных включений. В то же время на масштабах, соизмеримых с размерами образца, никаких массообменных процессов не будет.

Помешать описываемому выше явлению может только недостаточная прочность полимерного материала.

Сформулированные выводы нельзя проверить на основе анализа экспериментов с макрообразцами, как это показали приведенные выше расчеты. Масштабный фактор прочности не позволит деформировать образцы в такой степени, которая возможна (согласно ряду высказанных гипотез) на микроскопическом уровне отдельных включений. Моделирование свойств эластомера на компьютере позволяет внести некоторую ясность в эти вопросы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Свистков А.Л., Свисткова Л.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
- Flory P.J., Tatara Y.-I. // J. Polym. Sci. 1975. V. 13. P. 683.

- 3. *Mark J.E.* // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 44. P. 1.
- 4. *Kraus G.* // *Rubber Chem. and Technol.* 1978. V. 51. P. 297.
- 5. *Boonstra B.B.* // *Polymer*. 1979. V. 20. P. 691.
- 6. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* // *Докл. АН СССР*. 1944. Т. 24. № 7. С. 308.
- 7. *Rigbi Z.* // *Adv. Polym. Sci.* 1980. V. 36. P. 21.
- 8. *Gessler A.M., Hess W.M., Medalia A.L.* // *Plast. and Rub. Proc.* 1978. V. 3. P. 141.
- 9. *Свистков А.Л., Комар Л.А.* // *Высокомолек. соед.* А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2385.
- 10. *Свистков А.Л.* // *Высокомолек. соед.* А. 1994. Т. 36. № 3. С. 412.

Effect of Stresses Induced by Uniaxial Stretch on the Compatibility of Elastomers with Plastisizers

A. L. Svistkov

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

Abstract—A mathematical form is suggested for the chemical potential of a plastisizer in an elastomer, accounting for the chain length and the liquid-phase content of the elastomer during network formation, in the reference state, and during tensile testing. The conditions for average pressure to be sufficient to describe strain-induced changes in chemical potential are examined. PDMS–benzene was a sample system to establish relations between the elastomer tensile strength and the strain-induced effect on the compatibility of the elastomer and plastisizer. It is inferred that the scale factor of tensile strength should be accounted for in analyzing the elastomer compatibility with a plastisizer under load.