

УДК 541.64:539.2:533.7

## МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКОЛО ПОР В НАСЫЩЕННОМ ГАЗОМ ЭЛАСТОМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. Л. Свистков, А. В. Черепанов

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

Предложена модель изменения размеров поры в эластомере в результате выделения в нее растворенного газа после резкого сброса внешнего давления. Для описания упругих свойств полимерной сетки использован потенциал, учитывающий конечность длины полимерных цепей. Рассмотрены приложения теории к системе ПДМС–углекислый газ. Показано, что сброс внешнего давления приводит к значительному увеличению размеров поры в материале. Это происходит в два этапа – мгновенное увеличение радиуса поры в результате изменения напряженно-деформированного состояния и дальнейший рост радиуса в результате диффузии растворенного газа из полимера. Ключевую роль на втором этапе процесса играет потеря совместимости полимера с растворенным газом.

### ВВЕДЕНИЕ

Изготовление эластомерных материалов часто осуществляется под давлением. После сброса давления размер имеющихся в материале пор возрастает. Пользуясь теорией больших упругих деформаций, можно рассчитать это увеличение. Дальнейшая эволюция системы связана с протеканием массообменных процессов. При этом теряется совместимость эластомера с растворенным газом и начинается его выход в поры материала и окружающую среду. В результате растет давление внутри пор и их размер увеличивается. Процесс может происходить очень интенсивно и заканчиваться разрывом эластомера на границе пор и появлением микроразрывов.

Моделирование роста пор в результате массообменных процессов в простой постановке с помощью уравнения диффузии Фика и закона Генри не позволяет учесть особенности взаимодействия эластомера с растворенным газом, влияние деформаций на совместимость системы, роль конечной длины полимерных цепей в поведении материала. Для правильного понимания процессов в системе требуется решение задачи в полном объ-

еме с привлечением неравновесной термодинамики конечно деформируемых сред и теории совместимости полимеров с низкомолекулярными компонентами. Решение задачи в такой постановке рассматривается в данной работе.

### УРАВНЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ЭЛАСТОМЕР–РАСТВОРЕНИЙ ГАЗ

Для моделирования процессов массообмена в нелинейной деформируемой среде, работающей в области конечных деформаций, целесообразно использовать теорию смеси деформируемого и жидких континуумов [1–4]. Описание процессов в материале будем осуществлять в начальной конфигурации. Полагаем, что температура смеси во всех точках постоянна (изотермический процесс). Как показано в работе [5] все изменения в начальной конфигурации описываются уравнением равновесия среды

$$\mathbf{F}^{-T} \cdot \nabla^0 \mathbf{T} = 0, \quad (1)$$

уравнением движения растворенной компоненты смеси, которая в диффузионном приближении имеет вид

$$\frac{\rho_1}{m_1} \mathbf{F}^{-T} \nabla^0 \mu = -\eta (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0), \quad (2)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 01-04), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта р2002урал\_a 02-01-96404).

E-mail: svistkov@icmm.ru (Свистков Александр Львович).

уравнением неразрывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\sqrt{I_3}\rho_0) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}(\sqrt{I_3}\rho_1) + \overset{0}{\nabla}(\sqrt{I_3}\rho_1 v_1^*) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

и уравнением механической несжимаемости

$$\sqrt{I_3} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \frac{(1 - \phi_0)}{(1 - \phi)}, \quad (4)$$

где набла-оператор имеет вид

$$\overset{0}{\nabla} \dots = e_i \frac{\partial}{\partial x_i^0} \dots$$

Здесь использованы следующие обозначения:  $T$  – тензор напряжений Коши,  $\mu$  – химический потенциал растворенного компонента,  $m_1$  – мольная масса растворенного газа,  $v_1^*$  – скорость движения газа относительно полимерной сетки,  $v_1$  – скорость движения газа,  $v_0$  – скорость движения точек полимера,  $\phi_0$  – объемная доля газа в момент зашивания полимерной сетки,  $\phi$  – объемная доля газа в текущий момент времени,  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  – плотность деформируемого и диффундирующего компонентов смеси (полимера и растворенного газа) в актуальной конфигурации,  $x_i^0$  – координаты точек полимера в начальный момент времени,  $e_i$  – базисные вектора прямоугольной декартовой системы координат,  $F$  – упругий деформационный градиент,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – главные кратности длиний,  $\eta$  – коэффициент внутреннего трения,  $I_3$  – третий инвариант тензора  $FF^T$ .

Упругий деформационный градиент определяется зависимостью

$$F = \frac{\partial x}{\partial x_0},$$

где  $x$  и  $x_0$  – радиус-векторы деформируемого континуума в текущий и начальный моменты времени.

Скорость движения растворенного газа относительно полимерной сетки в начальной конфигурации характеризуется вектором

$$v_1^* = F^{-1}(v_1 - v_0) \quad (5)$$

и представляет собой относительную скорость движения в начальной конфигурации.

В работах [6–8] был выполнен сравнительный анализ двух упругих потенциалов: потенциал Трелоара и потенциал, учитывающий конечность длины полимерных цепей [9, 10]. Исследована допустимая область применения потенциала Трелоара. Показано, что при использовании потенциала Трелоара возможен парадокс неограниченного роста размеров поры. Этого не происходит при применении второго потенциала. В данной работе все расчеты будем проводить с помощью потенциала, учитывающего конечность длины полимерных цепей.

Целью является анализ процессов при более точном описании упругих свойств эластомера, анализ роли длины полимерных цепей в эластомерной сетке в заключительном этапе роста пор в результате массообменных процессов.

Используем для выполнения расчетов процессы в смеси эластомер–растворенный газ объемную плотность свободной энергии, задаваемую выражением [9, 10]

$$\begin{aligned} w &= w_e + \\ &+ C_R \theta \frac{(1 - \phi)\phi}{(1 - \phi)v_\phi} (\ln \phi + \chi(1 - \phi) + C_\mu) + \text{const} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\chi$  – параметр взаимодействия компонентов материала. Его связь с концентрацией задается в виде

$$\chi = \chi_1 \phi + \chi_2,$$

$w_e$  – упругий потенциал, записанный следующим образом:

$$\begin{aligned} w_e &= (1 - \phi_0) \sum_{i=1}^3 \left( b_1 \left( -\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{b_2}{2\lambda_{\max}} (\ln(\zeta_i))^2 \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\zeta_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} \left( \frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \right)^{1/3},$$

$\lambda_i$  – кратности удлинений материала,  $\theta$  – температура,  $C_1, b_1, b_2, \chi_1, \chi_2, C_\mu, v_\phi$  – константы среды,

$C_R$  – универсальная газовая постоянная. Исходя из плотности свободной энергии можно вычислить химический потенциал растворенной компоненты смеси

$$\mu = \partial w / \partial n_1 \quad (8)$$

Для газа запишем объемную плотность свободной энергии в виде

$$w_g = -C_R \theta n_1 \ln\left(\frac{\lambda_V}{n_1}\right) + n_1 C_g, \quad C_g = C_g(\theta) \quad (9)$$

Здесь  $C_g$  – функция температуры,  $\lambda_V = V/V_0$  – относительное изменение объема газа ( $V, V_0$  – объемы газа в текущий и начальный моменты времени),  $n_1$  – мольная плотность идеального газа в начальной конфигурации (количество молей газа в единице объема деленное на параметр  $\lambda_V$ ).

Нетрудно убедиться, что выражение для свободной энергии (9) приводит к уравнению состояния идеального газа. Для механически несжимаемой смеси с плотностью свободной энергии (6) получается зависимость Флори–Хаггинса для химического потенциала растворенного вещества [11, 12]. Изменение упругого модуля при изменении концентрации растворенного вещества происходит в соответствии с установленными для эластомеров закономерностями [13].

На рис. 1 показано набухание эластомера в углекислом газе. Из этих экспериментальных данных находились константы  $C_\mu - C_g, v_\phi, \chi_1, \chi_2$ . Их значения в безразмерном виде приведены ниже.

#### ФОРМУЛИРОВКА НЕЛИНЕЙНОЙ ОДНОМЕРНОЙ ЗАДАЧИ В СФЕРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Опишем процессы, происходящие в окрестности поры в эластомерном материале в условиях быстрого сброса внешнего давления. Полагаем, имеется единичная сферическая пора в бесконечной упругой среде, содержащей растворенный газ. При наличии многих пор в материале качественный характер процессов останется тем же. Однако решение задачи со многими порами, расположенными недалеко друг от друга, значительно сложнее.

Полагаем, что в начальный момент времени давление газа внутри поры и на значительном

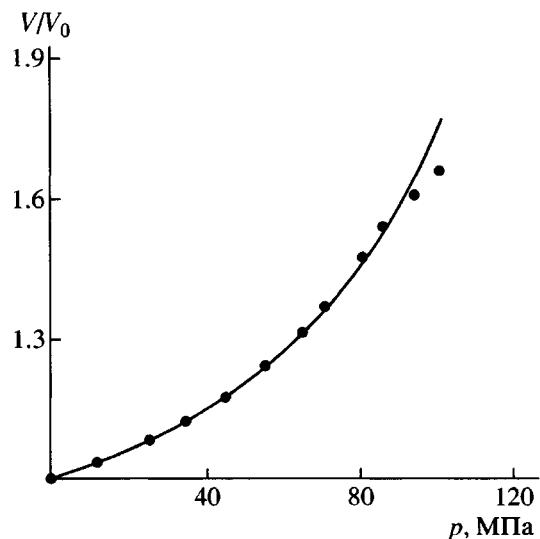


Рис. 1. Изменение относительного объема ПДМС  $V/V_0$  в углекислом газе в зависимости от давления газа  $p$ . Точки – экспериментальные данные [14].

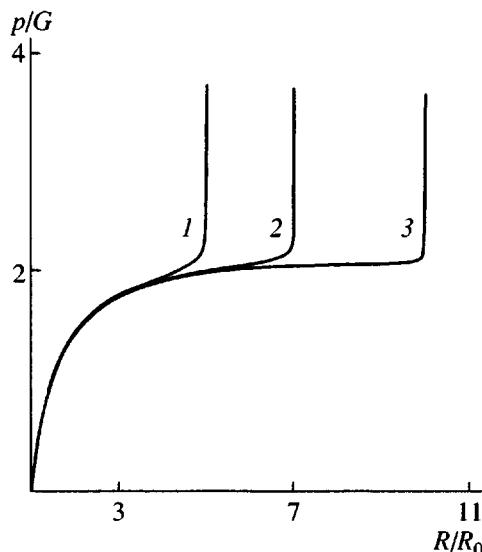
удалении от нее одинаково. Материал недеформирован (все  $\lambda_i = 1$ ). Растворенный газ равномерно распределен по объему эластомера. Это соответствует ситуации, в которой материал создавался в условиях высокого давления. Требуется определить его поведение при резком сбросе давления на бесконечности. Соответствующий момент времени будем считать начальным.

Поместим начало координат в центр сферической поры и найдем решение задачи в сферических координатах. Все величины, определяющие состояние среды (деформации эластомера, концентрация растворенного газа и т.д.), зависят только от расстояния рассматриваемой точки среды до начала координат. Задача является одномерной. Кратность удлинений эластомера  $\lambda_r, \lambda_\theta, \lambda_\alpha$  связана с перемещениями его точек  $u$ , вдоль оси  $r$  формулами

$$\lambda_r = 1 + \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \lambda_\theta = \lambda_\alpha = 1 + \frac{u}{r},$$

где  $u$  – радиальное перемещение.

В работе [5] приведены общие уравнения термодинамики смеси деформируемого и жидкого компонента, позволяющие моделировать массообменные процессы растворенного газа. В статье [6] эти уравнения переписаны для нашей конкретной задачи. В безразмерном виде определяющие



**Рис. 2.** Связь между давлением в поре  $p$  и ее радиусом  $R$ , получаемая при решении упругой задачи. Расчеты проведены для материалов с максимальной кратностью удлинения  $\lambda_{\max} = 5$  (1), 7 (2) и 10 (3).  $G$  – начальный модуль сдвига материала,  $R_0$  – начальный радиус поры.

уравнения и граничные условия были записаны в работе [8]. В результате для решения рассматриваемой задачи необходимо знать четыре безразмерных константы:  $k_1, k_2, \chi_1, \chi_2$

$$k_1 = \frac{C_R \theta}{C_1 v_\phi}, \quad k_2 = \frac{C_\mu - C_g}{C_1 v_\phi}$$

Они определены из эксперимента по набуханию ПДМС в углекислом газе и имеют следующие значения:  $k_1 = 268, k_2 = 3510, \chi_1 = -1.35, \chi_2 = -0.88$ . Температура среды выбрана равной 293 К. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по набуханию [14] показано на рис. 1.

### КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Прежде, чем перейти к анализу поведения системы после сброса внешнего давления с учетом массообменных процессов, поясним особенности упругой реакции материала на изменение радиуса поры. Свойства эластомера, задаваемые формулами (6) и (7), существенно отличаются от свойств, задаваемых потенциалом Трелоара. Бесконечное увеличение размеров поры в материале невозможно. Посмотрим, как ведет себя система в условиях упругого деформирования. Будем считать, что диффузионные процессы в эластомере

не происходят. Нас интересует вопрос, как связаны друг с другом давление в поре и ее размеры. На рис. 2 приведена зависимость изменения радиуса поры от давления в ней для полимерного материала с разной длиной полимерных цепей. Видно, что на начальном этапе кривые совпадают. При приближении наибольшей кратности удлинения на границе поры к максимально возможному значению давление в поре (необходимое для получения соответствующего увеличения ее размеров) резко увеличивается. Это состояние соответствует ситуации, когда для дополнительного деформирования системы требуются бесконечно большие затраты энергии. Естественно, что такой тип упругого поведения материала проявляется и при решении задачи в полной постановке с учетом процесса диффузии растворенного в эластомере газа.

Рассмотрим процессы, происходящие в окрестности поры в условиях быстрого сброса внешнего давления. Поскольку в численной реализации нельзя рассматривать бесконечно большой объем материала, решим задачу для толстостенной сферической оболочки. Внешний радиус выберем достаточно большим (в 20 раз больше внутреннего). Для представления результатов счета вместо реального времени  $t$  используем безразмерное время  $\tau$

$$\tau = \frac{Gt}{2\eta R_0^2},$$

где  $G$  – начальный модуль сдвига,  $R_0$  – начальный радиус поры,  $\eta$  – коэффициент сопротивления относительному движению компонентов среды (использование его в определяющих уравнениях поясняется в работе [6]).

На рис. 3 показано, как сброс давления приводит к мгновенному увеличению размеров поры, соответствующему изменению напряженно-деформированного состояния в окрестности поры. На этом процесс не останавливается. После снятия внешнего давления теряется совместимость компонент смеси. Газ начинает выходить из полимера и выделяется во внешнюю среду и в пору. Это приводит к увеличению давления в поре и дальнейшему ее росту. Процесс будет продолжаться до выравнивания химических потенциалов газа в соприкасающихся средах. Упругое увеличение размеров поры в рассматриваемом при-

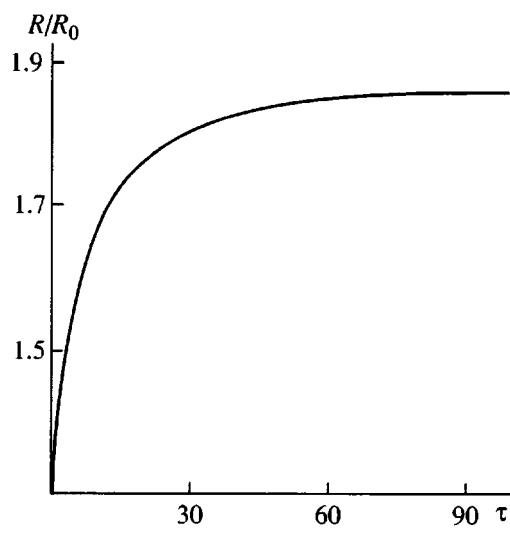


Рис. 3. Изменение радиуса поры во времени при сбросе внешнего давления с 0.3 МПа. Начальный модуль сдвига 0.12 МПа, что соответствует  $\lambda_{\max} = 10$ .

мере в результате изменения напряженно-деформированного состояния системы после сброса внешнего давления равно 30%, тогда как конечное увеличение ее размеров составляет почти 90%. Расчет проведен для материала с максимальной кратностью растяжения  $\lambda_{\max} = 10$  при изменении внешнего давления с 0.3 МПа до нуля.

На рис. 4 показано, как происходит выравнивание концентрации растворенного газа. Сброс давления приводит к появлению большого градиента концентрации в материале, который уменьшается во времени. Конечный диффузионный профиль в равновесной системе будет неоднородным, поскольку на формирование химического потенциала существенно влияет деформация.

Осуществим расчеты для ПДМС с начальным значением модуля сдвига 0.33, 0.20 и 0.12 МПа, что связано с разной плотностью сетки. Указанные значения соответствуют максимальным кратностям удлинения материала  $\lambda_{\max} = 5, 7$  и 10 соответственно. Расчеты показывают, что существует такое внешнее давление, при сбросе с которого увеличение размеров поры будет практически соответствовать максимально возможному (рис. 5). Дальнейшее повышение внешнего давления не влияет на конечный размер поры. Однако

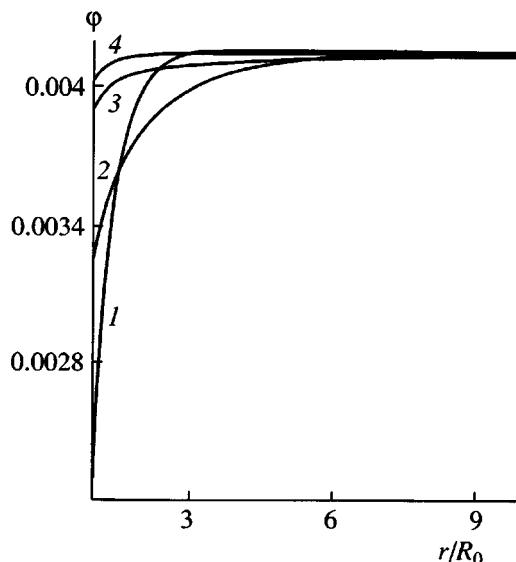


Рис. 4. Распределение объемной доли газа  $\phi$  при резком сбросе внешнего давления с 0.3 МПа для безразмерных моментов времени 0.8 (1), 4 (2), 30 (3) и 90 (4).  $r$  – текущая координата; начальный модуль сдвига 0.12 МПа.

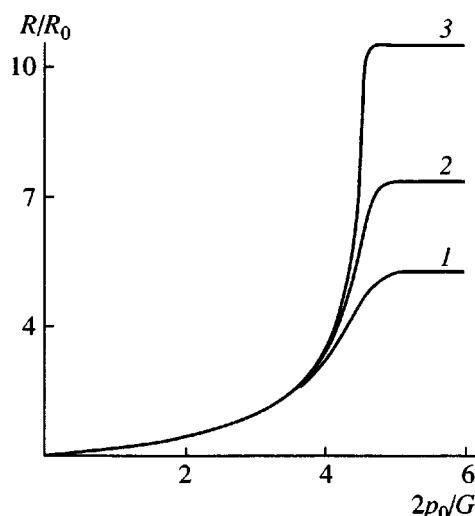


Рис. 5. Зависимость относительного изменения размеров поры от величины начального внешнего давления. Расчеты выполнены для материалов с начальными модулями сдвига  $G = 0.33$  (1), 0.20 (2) и 0.12 МПа (3).

оно существенно влияет на время протекания процессов, а также на конечное давление в поре (рис. 6).

Опубликовано большое количество работ, посвященных раздуванию толстостенных сферических оболочек внутренним давлением. При этом

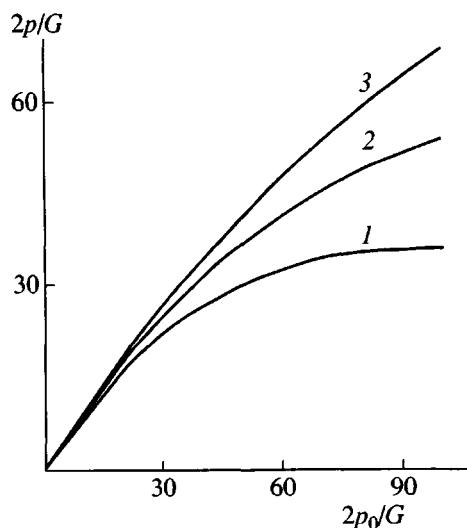


Рис. 6. Зависимость конечного давления в поре  $p$  от величины начального внешнего давления  $p_0$ .  $G = 0.33$  (1),  $0.20$  (2) и  $0.12$  МПа (3).

большинство из них не рассматривает диффузионный этап увеличения размеров поры. Чтобы лучше понять роль второго этапа роста поры (вследствие массообменных процессов) мы вывели зависимость отношения конечного увеличения размеров поры к чисто упругой составляющей от первоначального внешнего давления (рис. 7). Видно, что ошибка при неучете второго этапа может достигать 700% и более. Была также вычислена зависимость отношения конечного давления в поре  $p$  к давлению в первый момент времени после снятия нагрузки  $p_{el}$  от величины начального внешнего давления  $p_0$  (рис. 8). Как оказалось, конечное давление может более чем в 20 раз превышать давление в поре, полученное без учета массообменных процессов.

## ВЫВОДЫ

Сброс внешнего давления приводит к значительному увеличению размеров поры в материале. Это происходит в два этапа — мгновенное увеличение радиуса поры в результате изменения напряженно-деформированного состояния и дальнейший рост радиуса в результате диффузии растворенного газа из полимера. Ключевую

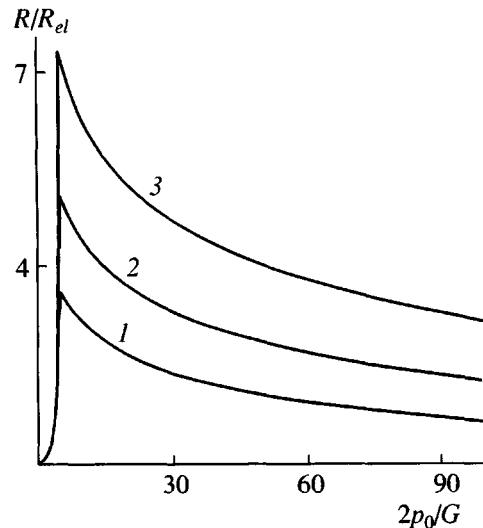


Рис. 7. Зависимость отношения радиуса поры  $R$  в конечном состоянии к радиусу  $R_{el}$  в первый момент времени после снятия нагрузки от величины начального внешнего давления  $p_0$ .  $G = 0.33$  (1),  $0.20$  (2) и  $0.12$  МПа (3).

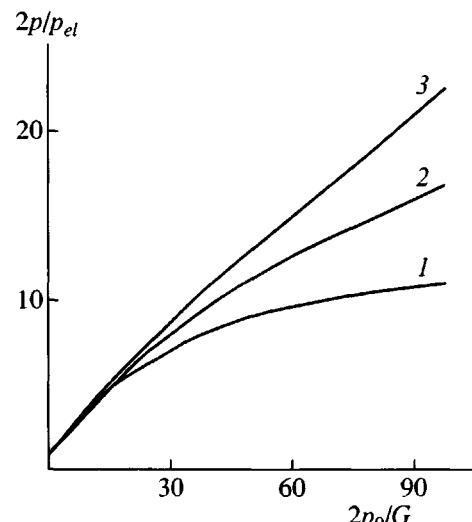


Рис. 8. Зависимость отношения конечного давления  $p$  в поре к давлению  $p_{el}$  в первый момент времени после снятия нагрузки от начального внешнего давления  $p_0$ .  $G = 0.33$  (1),  $0.20$  (2) и  $0.12$  МПа (3).

роль на втором этапе играет явление потери совместности полимера с растворенным газом.

## ПРИМЕЧАНИЕ

К сожалению, по вине авторов при оформлении статей [9, 10] допущена опечатка. В формулах для плотности свободной энергии одной цепи  $\Psi$ ,

свободной энергии  $f_0$ , напряжений  $\sigma_i$ , химического потенциала  $\mu$ , констант  $b_1$  и  $b_2$  вместо мольной массы полимерной цепи  $m_d$ , следует использовать мольную массу одного полимерного звена  $m_l$ . Так, свободная энергия  $f_0$  должна иметь вид

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

а постоянные для изотермического процесса  $b_1$  и  $b_2$  определяются формулами

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

где  $\rho_0^d$  – плотность сухого эластомера;  $a_1$ ,  $a_2$  – константы материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Truesdell C., Toupin R. F. // Encyclopedia of Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1960. V. III. Ch. I.
2. Crochet M. J., Naghdi P. M. // Int. J. Eng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 383.
3. Green A. E., Naghdi P. M. // Int. J. Eng Sci. 1965. V. 3. № 2. P. 231.
4. Green A. E., Steel T. R. // Int. J. Eng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 483.
5. Svistkov A. L. // Int. J. Eng Sci. 2001. V. 39. P. 1509.
6. Свистков А. Л., Черепанов А. В. // Физическаяmezomehanika. 1999. Т. 2. № 3. С. 97.
7. Черепанов А. В. // Тез. докл. Восьмого Всероссийского съезда по теоретической и прикладной механике. Пермь, 2001. С. 594.
8. Черепанов А. В., Свистков А. Л. // Тр. Двенадцатого симпозиума “Проблемы шин и резинокордных композитов”. М., 2001. Т. 2. С. 197.
9. Свистков А. Л., Свисткова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 835.
10. Свистков А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 841.
11. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 8. P. 660.
12. Huggins M. L. Physical Chemistry of Polymers. New York: Interscience, 1958.
13. Treloar L. R. G. // Rep. Prog. Phys. 1973. V. 36. № 7. P. 755.
14. Vincent M. F., Kazarian S. G., West B. L. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 2176.

## Mass Transfer Processes near Voids in a Gas-Saturated Elastomer Material

A. L. Svistkov and A. V. Cherepanov

Institute of Continuum Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

**Abstract**—A model is proposed for variation in the size of a void in an elastomer as a result of the liberation of the dissolved gas into the void after a sudden release of external pressure. To describe the elastic properties of the polymer network, a potential that takes into account the finite length of polymer chains is used. Applications of the theory to the poly(dimethylsiloxane)–carbon dioxide system are considered. A release of external pressure is shown to cause a significant increase in the void size in the material. This process takes place in two steps, the instantaneous increase in the void radius because of a change in the stressedly deformed state and a further increase in the radius because of a diffusion of the dissolved gas from the polymer. The key role at the second step of the process is due to a loss of compatibility between the polymer and the dissolved gas.