

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ¹

© 2005 г. А. Л. Свистков, Л. А. Комар

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

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Принята в печать 17.11.2004 г.

Для описания поведения резин предлагается модель эластомерной сетки, образованной свободно-сочлененными цепями с разбросом длины цепей от коротких до длинных. Структура сетки полимера перестраивается под действием приложенной нагрузки. Показано, что предложенная модель правильно описывает наблюдаемое поведение резин.

ВВЕДЕНИЕ

При циклическом деформировании наполненных эластомерных материалов кривые нагрузки–разгрузки второго и последующих циклов располагаются существенно ниже кривой первого цикла (рис. 1). Это явление называется эффектом размягчения Маллинза [1]. Оно заключается в уменьшении упругого сопротивления материала при повторном деформировании в области нагрузок, меньших максимальной нагрузки, достигнутой за всю предыдущую историю деформирования.

Часто эффект размягчения связывают с накапливанием необратимых изменений в материале – появлением повреждений. Высказывается предположение, что количество накопленных повреждений зависит только от величины максимальных напряжений, которые материал испытывал за всю предыдущую историю деформирования. Поэтому в большинстве феноменологических и структурно-механических моделей присутствует один или несколько параметров повреждаемости [2, 3]. Однако вопрос о его действительной приро-

де остается открытым. Размягчение материала существенно зависит от объемной доли наполнителя и в значительно меньшей степени от густоты сетки в эластомере [4]. После длительного отдыха (несколько десятков дней) при комнатной температуре первоначальные свойства резин могут восстанавливаться [5]. Такое же восстановление происходит после термостатирования образцов при повышенной температуре в течение суток. Это свидетельствует о залечивании появившихся дефектов или же о том, что обсуждаемый эффект имеет иную тиксотропную природу (например, является следствием десорбции напряженных цепей с поверхности наполнителя [6], фазового перехода эластомерной матрицы около частиц наполнителя [7], результатом скольжения полимерных цепей по поверхности частиц [8, 9]).

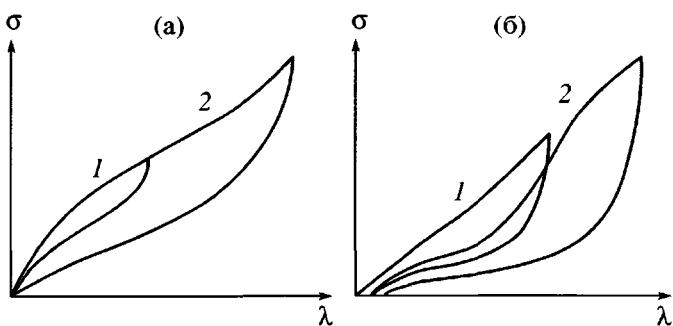


Рис. 1. Общий вид кривых нагружения наполненных эластомеров: а – упрощенное представление, используемое в ряде математических моделей, б – поведение реального материала; 1, 2 – первый и второй циклы нагружения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Департамента образования и науки администрации Пермской области (код проекта 04-01-96058), проекта фундаментальных исследований “Структурная механика материалов и элементов конструкций. Взаимодействие мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении” и при поддержке интеграционного проекта фундаментальных научных исследований, выполняемых совместно учеными Уральского, Сибирского и Дальневосточного отделений Российской академии наук.

E-mail: komar@icmm.ru (Комар Людмила Андреевна).

Однако эксперименты с резинами показывают, что в окрестности смены направления деформирования кривая второго цикла нагружения не сразу выходит на линию продолжения первого цикла (рис. 1б) [10]. Если материал выдержать без нагрузки несколько дней или поместить его в термокамеру и выдержать при повышенной температуре несколько часов, то кривая нагружения второго цикла пройдет выше или полностью совпадет с кривой первого нагружения. Это означает, что свойства материала частично или полностью восстановятся [7]. Следовательно, эффект размягчения наполненного эластомера нельзя объяснить ростом поврежденности. В основе его лежат обратимые процессы. К ним можно отнести скольжение топологических узлов, вытягивание полимерных цепей из клубков, скольжение цепей по поверхности наполнителя или вытягивание их из слоев около поверхностей включений и т.д.

Для описания размягчения эластомерного материала и восстановления его свойств после отдыха следует использовать модель, в которой учитывается обратимая перестройка структуры материала при деформировании. При этом необходимо иметь в виду, что хорошее описание эффекта размягчения резин дают модели, в которых структурные изменения в материале приводят к росту длины полимерных цепей, ориентированных вдоль оси нагрузки материала [11, 12].

Роль обратимой перестройки структуры эластомерной сетки в формировании механических свойств материала рассмотрена нами в работе [12]. Предлагавшаяся модель содержала существенный недостаток: длина всех полимерных цепей в исходном состоянии полагалась равной. В данной работе этот недостаток исправлен, что позволило не только повысить точность описания механических свойств резин, но и определить особенности поведения коротких и длинных участков цепей между скользящими узлами.

ПОТЕНЦИАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАТЕРИАЛА

При построении математической модели будем использовать условие несжимаемости среды. Полагаем, что температура материала при деформировании остается постоянной. Скользящие и неподвижные узлы перемещаются в соответст-

вии с требованиями аффинного деформирования. Роль многофункциональных узлов в эластомерной сетке играют частицы наполнителя. Они связывают друг с другом большое число полимерных цепей. При этом размер частиц наполнителя (сажи) сравним с размером полимерных клубков. Сажевые частицы объединены в агломераты. На их поверхности располагается слой связанного каучука. Полимерные цепи могут вытягиваться из этого слоя. Кроме того, цепи могут иметь топологические зацепления с молекулами связанного каучука (рис. 2а). Под действием внешней нагрузки происходит скольжение цепей в топологических узлах. В результате увеличивается длина участков цепей, ориентированных вдоль направления растяжения материала (рис. 2б). Взаимные зацепления участков полимерных молекул могут существенно замедлять скольжение цепей в топологических узлах. В расчетах для описания поведения участков цепей между узлами будем использовать формулы статистической механики, полученные для свободносочлененных цепей.

В дальнейшем термин “полимерная цепь” будем применять только для участков полимерных молекул между узлами сетки. Например, если полимерная молекула проходит через петлю, образованную другой молекулой, то будем говорить о двух полимерных цепях. Ими являются участки полимерной молекулы до петли и после нее. В результате смещения скользящего узла (передвижения петли вдоль молекулы) происходит увеличение контурной длины одной цепи и уменьшение на соответствующую величину другой.

Потенциал свободной энергии эластомерной сетки ω представим в виде суммы двух слагаемых $\omega = \omega_{el} + \omega_{st}$. Первое слагаемое ω_{el} определяет изменение энергии материала в результате разворачивания или сворачивания полимерных клубков. Второе слагаемое ω_{st} моделирует действие полимерных цепей друг на друга, вследствие которого энергетически выгодным является возвращение структуры эластомерной сетки к ее исходному состоянию. В результате указанного взаимодействия цепей материал при отдыхе или термостатировании медленно восстанавливает первоначальную структуру, которую он имел до деформирования.

Как уже отмечалось выше, в работе рассматривается материал с цепями разной длины. Для

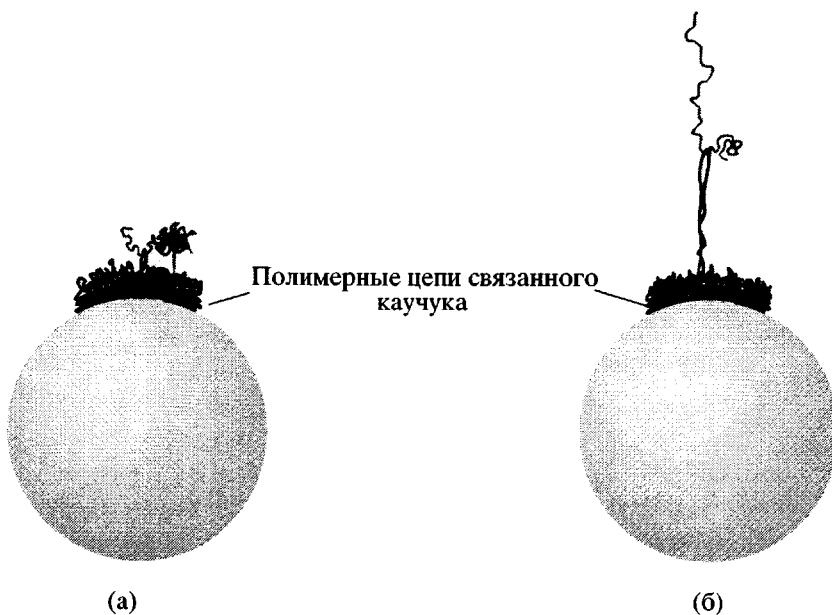


Рис. 2. Иллюстрация увеличения длины полимерных цепей при нагружении материала в результате вытягивания цепей из слоев у поверхностей наполнителя и скольжения цепей через топологические узлы: а – исходное положение цепей, б – положение цепей после растяжения материала.

упрощения расчетов полагаем, что все цепи расположаются по трем взаимно перпендикулярным направлениям, совпадающим с направлениями главных осей тензора растяжения материала. В этом случае выражение упругого потенциала имеет вид

$$\omega_{el} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^J n_{ij} \omega_{ij}^{ch},$$

где ω_{ij}^{ch} – потенциал свободной энергии цепей j -го типа, направленной по i -й оси и состоящей из k_j статистических сегментов Куна; n_{ij} – число цепей j -го типа в единице объема, ориентированных вдоль i -й оси.

Потенциал ω_{ij}^{ch} , описывающий изменение свободной энергии цепи, определим таким образом, чтобы растягивающая сила, приложенная к концам полимерной цепи, вычислялась по хорошо известной формуле статистической механики, полученной при моделировании растяжения свободносочлененных цепей:

$$F_{ij}^{ch} = \frac{c_k \theta}{l} \left(L^{-1} \left(\frac{\gamma \lambda_i}{\sqrt{k_j}} \right) - L^{-1} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{k_j}} \right) \right),$$

где F_{ij}^{ch} – сила, приложенная к концам цепи; c_k – постоянная Больцмана; θ – температура; l – длина одного звена цепи; L^{-1} – обратная функция Ланжевена; γ – коэффициент, значение которого зависит от объемной доли наполнителя; λ_i – кратность удлинения материала вдоль i -й оси.

Полагаем, что соседние цепи оказывают на рассматриваемую цепь такое действие, что в ненагруженном материале (когда все значения кратности удлинения λ_i равны единице) силы F_{ij}^{ch} равны нулю. Обратная функция Ланжевена с хорошей точностью может быть аппроксимирована зависимостью [13]

$$L^{-1}(\xi) \approx 3\xi + \frac{\xi^3}{1-\xi}$$

Именно эта формула будет использована для вычислений.

Появление коэффициента γ перед кратностью удлинения в формуле связано со следующим. При растяжении материала области эластомера деформируются неоднородно. Основную нагрузку принимают на себя части эластомера в зазорах между агломератами сажевых частиц [14]. В этих областях происходит существенное растяжение

эластомерной сетки. Остальная часть материала деформируется незначительно. Следовательно, деформации эластомерной сетки в зазоре между агломератами частиц намного выше макроскопических деформаций материала. В модели полагается, что они в γ раз выше макроскопических деформаций среды. Остальная часть эластомера деформируется незначительно. Энергией ее деформирования можно пренебречь.

Безусловно, введение коэффициента γ – упрощенный прием. Более аккуратная связь, учитывающая несжимаемость как самой резины, так и эластомерной матрицы, предложена в работе [15]. Но обсуждаемая там модель является только удобным упрощением. В данной статье не ставится условие равенства единице произведения кратностей удлинений эластомерной сетки в зазоре между агломератами частиц. Полагаем, что объем эластомера в зазоре увеличивается при растяжении за счет роста длины цепей с соответствующим уменьшением длины цепей в областях материала, которые остаются мало нагруженными. Объем также может увеличиваться за счет вытягивания цепей из слоев вокруг включений. Вследствие грубого описания связи между макроскопическими деформациями материала и деформациями эластомерной сетки в зазорах между агломератами частиц возникают большие погрешности при расчете поведения материала в области невысоких удлинений.

Второе слагаемое в потенциале свободной энергии ω_{st} , отвечающее за структурную перестройку сетки, зададим в следующем виде:

$$\omega_{st} = c \sum_{j=1}^J \ln [1 + (k_j - k_j^0)^2]$$

Здесь c – константа, определяющая величину сил, стремящихся вернуть структуру эластомерной сетки в материале к ее исходному состоянию, k_j^0 – количество куновских сегментов в цепях j -го типа в начальный момент времени. По своему физическому смыслу оно описывает действие цепей друг на друга, в результате которого энергетически выгодным в ненагруженном материале является его исходное состояние.

Для описания эволюции во времени структуры материала (изменение длины цепей в результате их скольжения) используем уравнение

$$\frac{dk_j}{dt} = -\frac{1}{\eta} \frac{\partial \omega}{\partial k_j},$$

где η – параметр, имеющий смысл вязкости. Легко показать, что это уравнение с учетом формулы для вычисления напряжений в материале

$$\sigma_i = p + \lambda_i \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_i}$$

и условия несжимаемости среды

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$$

обеспечивает удовлетворение неравенства диссипации, которое в изотермическом случае записывается в виде

$$\frac{\sigma_i \cdot \dot{\lambda}_i}{\lambda_i} - \dot{\omega} \geq 0$$

ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Рассмотрим поведение материала в условиях многократного растяжения–сжатия с постоянной скоростью движения захватов ($\dot{\lambda} = 0.1$ или -0.1 с^{-1}). Перед испытанием образцы термостатировали в течение 3 суток при 100°C . После этого образцы растягивали и разгружали несколько раз до кратности удлинения $\lambda = 2$. Такая тренировка осуществлялась до тех пор, пока кривые нагружения не начинали полностью совпадать (рис. 3)². Далее образцы растягивали до кратности удлинения $\lambda = 2.5$ и снова разгружали. При этом часть образцов нагружали сразу после тренировки, другую – после термостатирования в течение 3 ч при 100°C , а третью – после термостатирования в течение 3 суток.

Кажется естественным предположение о том, что при тренировке структура эластомерной сетки изменялась. Макромолекулы вытягивались из слоев около частиц наполнителя, скользили через петли, созданные другими молекулами, вытягивались из зацеплений (рис. 2). Во время термостатирования в образце протекали релаксацион-

² Экспериментальные данные предоставлены В.В. Шадриным (Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь).

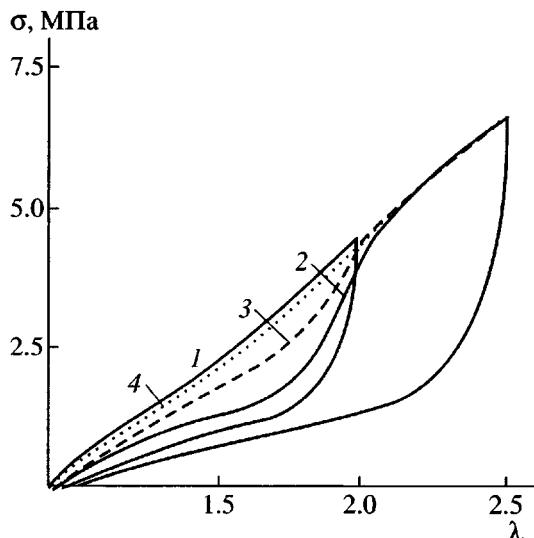


Рис. 3. Экспериментальные кривые циклического нагружения резинового образца: 1 – первичное нагружение; 2 – нагружение тренированного образца; 3, 4 – нагружение тренированного образца после 3 ч (3) и 3 суток (4) термостатирования.

ные процессы, которые позволили материалу частично (после 3 ч) или полностью (после 3 суток) восстановить исходную структуру материала. Длина удлиненных цепей при растяжении снова уменьшилась при термостатировании в результате как обратного скольжения через топологические узлы, так и обратного присоединения вытянутых участков молекул к слоям около частиц наполнителя.

Для теоретического описания поведения образцов проводили численные расчеты с помощью предложенного подхода. Предполагалось, что эластомерная сетка состоит из цепей, длина которых, измеряемая числом куновских сегментов k_j , распределена равномерно. Задавали следующий диапазон изменения длины:

$$2.2 \leq \frac{k_j}{\gamma^2} \leq 20$$

Во время счета различали 50 возможных значений длины полимерных цепей, т.е. индекс j пробегал значения от 1 до 50.

Сравнение результатов расчетов на рис. 4 с экспериментальными данными на рис. 3 демонстрирует качественно схожую картину. Наблюдается только различие на начальном участке кривых нагружения. Оно связано с тем, что в рассматриваемой модели использовано существенное

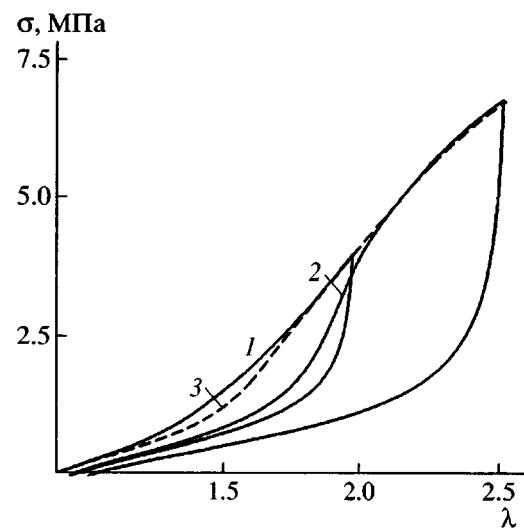


Рис. 4. Численное моделирование циклического нагружения эластомерной сетки: 1 – первичное нагружение, 2 – повторное нагружение, 3 – повторное нагружение образца после отдыха материала.

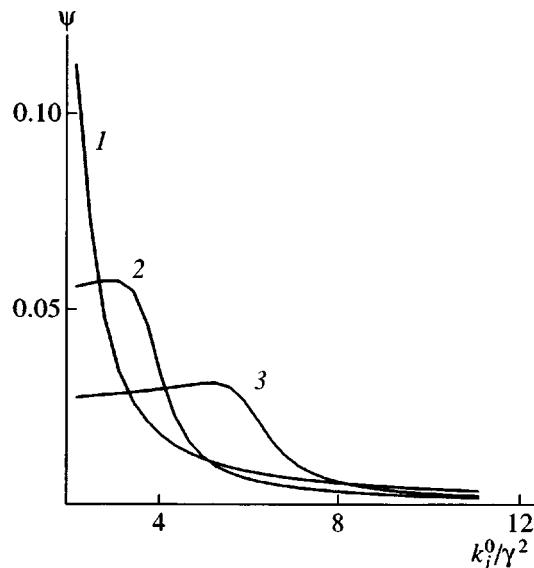


Рис. 5. Плотность ψ распределения нагрузки по цепям в зависимости от их первоначальной длины при $\lambda = 2$ (1), 2.25 (2) и 2.50 (3).

упрощение (введен коэффициент γ) и не учтены явления, имеющие место при небольших деформациях материала. К ним относятся изменения в структуре сажевых агрегатов [16].

В процессе деформирования цепи эластомерной сетки нагружаются по-разному (рис. 5). Из рисунка видно, что цепи, длина которых удовле-

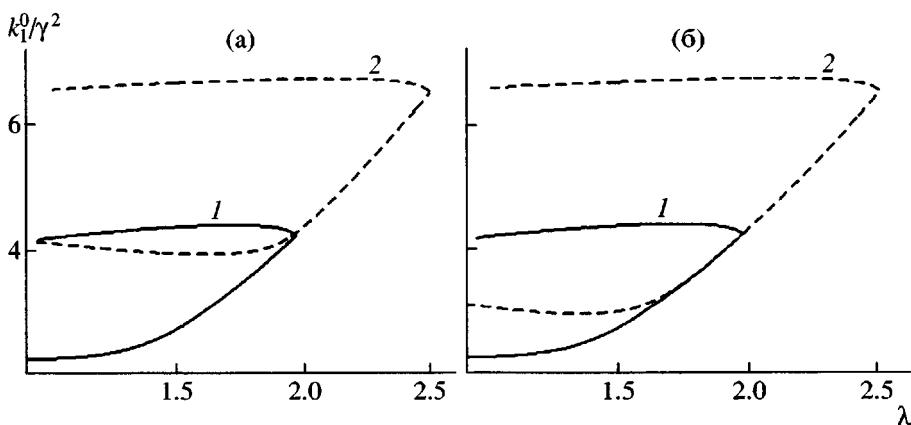


Рис. 6. Расчетные зависимости, иллюстрирующие изменение длины коротких цепей при деформировании материала без отдыха между циклами (а) и с отдыхом перед повторным нагружением (б). 1 – первый цикл нагружения, 2 – повторный цикл нагружения.

творяет соотношению $k_j/\gamma^2 > 10$, практически не испытывают нагрузки на данном уровне деформации – в основном сопротивление внешнему нагружению оказывают короткие цепи. Чем больше величина деформации, тем равномернее распределается нагрузка и тем большее количество цепей увеличивает свою контурную длину.

На рис. 6 показано, как во время деформирования изменяется длина коротких цепей. Они заметно удлиняются при первом растяжении и неизначительно сжимаются при разгрузке. Если же сразу после разгрузки начинается следующее нагружение, то изменение длины коротких цепей протекает без их заметного уменьшения (рис. 6а).

Некоторые различия появляются, если после первого цикла реализуется релаксационный процесс (рис. 6б). Во время длительного отдыха, как и во время термостатирования, короткие цепи заметно сокращаются. На рисунке этому процессу соответствует снижение значений k_j/γ^2 с 4.2 до 3.1. Стремление цепей прийти к первоначальному состоянию способствует частичному восстановлению механических свойств материала, и кривая нагружения образца после термостатирования или отдыха поднимается выше (рис. 4). Если вывести аналогичную зависимость для длинных цепей, то становится ясно, что их контурная длина практически не меняется при деформировании. Из этого следует, что основная роль в структурной перестройке принадлежит коротким цепям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mullins L., Tobin N.R. // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39. № 4. P. 799.
2. Govindjee S., Simo J.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1991. V. 39. № 1. P. 87.
3. Schäperey R.A. // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38. № 1. P. 215.
4. Bergstrom J.S., Boyce M.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1998. V. 46. № 6. P. 931.
5. Bueche F. // J. Appl. Sci. 1961. V. 5. P. 271.
6. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 45. № 7. С. 308.
7. Mullins L. // Rubber Chem. Technol. 1969. V. 42. № 1. P. 339.
8. Dannenberg E.M. // Rubber Chem. Technol. 1975. V. 48. № 3. P. 410.
9. Moshev V.V. // J. Adhesion. 1991. V. 35. P. 181.
10. Eisele U., Muller H.K. // Kautsh. Gummi Kunststoffe. 1990. B. 43. № 1. S. 9.
11. Marckmann G., Verron E., Gornet L., Chagnon G., Charrier P., Fort P. // J. Mech. Phys. Solids. 2002. V. 50. № 9. P. 2011.
12. Свистков А.Л., Комар Л.А., Комар Д.В. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 27.
13. Свистков А.Л., Свисткова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 835.
14. Moshev V.V., Garishin O.C. // Int. J. Solids and Structure. 1993. V. 30. № 17. P. 2347.

15. Гамицкий Ю.А., Басс Ю.П. // Иж.-техн. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 101.
16. Wang M.J. // Rubber Chem. Technol., Rubber Revs. 1998, V. 71, № 3, P. 520.

Modeling of Relaxation Processes in Filled Elastomer Materials

A. L. Svistkov and L. A. Komar

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

Abstract—The behavior of rubbers is described in terms of the model of elastomer network composed of freely jointed chains with a wide scatter in chain length ranging from short to long chains. Under the action of applied stress, the polymer network experiences structural rearrangements. The proposed model is shown to provide a fair description of the experimentally observed behavior of rubbers.