

Ермилов А. С.

ТЕОРИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ЭЛАСТОМЕРА, НАПОЛНЕННОГО ЭНЕРГОЁМКИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/1/26.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 1 (8). С. 68-70. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/1/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

Рассматривается структурно-механическое поведение трёхмерно сшитого пластифицированного эластомера, высоконаполненного твёрдыми частицами энергоёмких компонентов, в условиях одноосного растяжения. Феноменологическое уравнение Муни-Ривлина [Treloar 1974: 5], основанное на упругом потенциале деформированной межузловой молекулярной цепи в полимерной сетке, формально удовлетворительно описывает связь между условным напряжением (силой растяжения, отнесённой к начальному сечению) и удлинением образца. Однако оно не отражает в явном виде влияние основных физико-химических параметров материала на указанную зависимость. В связи с этим уравнение дополнено нами нормированной функцией температурно-скоростной зависимости «физической» составляющей поперечных (межмолекулярных) связей в полимерной сетке связующего. Предложено аналитическое соотношение между условным напряжением и удлинением. Теория усиления полимерного связующего частицами твёрдых компонентов учитывает влияние основных физико-химических параметров состава на вязкоупругие свойства энергоёмкого полимерного композиционного материала.

Упругий потенциал полимерной пространственной сетки имеет вид:

$$U = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3), \quad (1)$$

где: U - упругий потенциал межузловой молекулярной цепи, равный внутренней энергии, накопленной за счёт работы, совершаемой при растяжении образца; I_1, I_2 - инварианты тензора удлинений второго ранга, когда относительные удлинения (обозначим: $\alpha_{xx} = \alpha_1, \alpha_{yy} = \alpha_2, \alpha_{zz} = \alpha_3$) направлены параллельно осям декартовой системы координат; C_1, C_2 - половины соответствующих параметров уравнения Муни-Ривлина. В свою очередь, указанные инварианты равны:

$$I_1 = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2; I_2 = \alpha_1^{-2} + \alpha_2^{-2} + \alpha_3^{-2}, \text{ причём } I_3 = \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 = 1.$$

При этом относительные удлинения (α_i) связаны с относительными деформациями (ϵ_i) следующим образом:

$$\alpha_1^2 = 1 + 2\epsilon_1; \alpha_2^2 = 1 - 2\epsilon_2; \alpha_3^2 = 1 - 2\epsilon_3$$

при коэффициенте Пуассона, равным 0,5.

Соответствующие параметры уравнения Муни-Ривлина как следствия из (1):

$$\sigma = (2C_1 + 2C_2\alpha^{-1})(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2)$$

связывают обычно с химической и физической (межмолекулярной) составляющими эффективной концентрации (v_{eff}) поперечных связей в полимерном связующем.

Действительно, из (2) формально следует выражение:

$$\sigma = 2C_1(\alpha - \alpha^{-2}) + 2C_2\alpha^{-1}(\alpha - \alpha^{-2}), \quad (3)$$

в котором $2C_1(\alpha - \alpha^{-2})$ соответствует идеальному случаю теории эластичности сшитых каучуков (резин) при температуре испытания ($T_\infty = T_g + 200^\circ$; T_g - температура структурного стеклования полимера), при которой силы межмолекулярного взаимодействия бесконечно малы (вязкостная составляющая пренебрежимо мала):

$$\sigma = v_{ch} k N_A T_\infty (\alpha - \alpha^{-2}) = v_{ch} R T_\infty (\alpha - \alpha^{-2}), \quad (4)$$

где v_{ch} - мольная концентрация химических поперечных связей в сшитом полимере, k - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро, R - универсальная газовая постоянная.

Эксперименты показывают, что повышение температуры испытания, снижение скорости растяжения, уменьшение полярности групп в структуре полимерной цепи, а также введение в полимер термодинамически совместимого пластификатора приводит к асимптотному падению значения параметра $2C_2$ до 0. Поэтому формулы (2) или (3) переходят в выражение для частного случая (4), также соответствующего опытным данным при $T \rightarrow T_\infty$, что можно проверить, используя линейную форму уравнения (2):

$$\sigma / (\alpha - \alpha^{-2}) = 2C_1 + 2C_2\alpha^{-1}. \quad (5)$$

Вторая составляющая формулы (3), $2C_2\alpha^{-1}(\alpha - \alpha^{-2})$, отражает в неявной форме «релаксирующее» по мере удлинения образца влияние межмолекулярной компоненты поперечных связей в эластомере на зависимость $\sigma(\alpha)$. Необходимо учитывать температурную удалённость испытания полимерного материала от температуры его структурного стеклования. Коэффициент температурной зависимости изменения межмолекулярной составляющей поперечных связей в эластомере можно определить в виде: $a_T = (2C_1 + 2C_2) / 2C_1$ для температурного диапазона от T_g до T_∞ , равного примерно 200° для большинства полимеров. Так, например, анализ испытаний различных наполненных материалов и соответствующих эластомерных связующих на основе полиизобутилизопрена, полиэфируретана, полидиенуретанэпоксида, полибутилформальсульфида и др. показал, что максимальное среднестатистическое значение коэффициента a_T равно примерно 30. Соответствующая нормированная зависимость начального модуля вязкоупругости (E) от приведённой температуры ($T - T_g$) аппроксимируется формулой:

$$(E_T - E_{T_\infty}) / (E_{T_g} - E_{T_\infty}) = \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2]. \quad (6)$$

Изложенное выше позволяет записать уравнение Муни-Ривлина в принципиально уточнённой нами феноменологической форме:

$$\sigma = v_{ch} RT_{\infty} \left\{ 1 + 29 \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2] \alpha^{-1} a_{\alpha}^{-1} \right\} (\alpha - \alpha^{-2}), \quad (7)$$

где T - температура механического испытания эластомера, a_{α}^{-1} - коэффициент смещения, учитывающий влияние скорости растяжения (равен 1 для стандартной скорости деформирования, выбранной в соответствующей отрасли науки или техники). Из (7) следует также количественное соотношение составляющих сетки:

$$v_{eff} = v_{ch} + v_{ph} (T - T_g) = v_{ch} \{ 1 + 29 \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2] \}. \quad (8)$$

В случае пластифицированного эластомера выражение (7) имеет общий вид:

$$\sigma = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_{\infty} \left\{ 1 + 29 \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2] \alpha^{-1} a_{\alpha}^{-1} \right\} (\alpha - \alpha^{-2}), \quad (9)$$

где $\varphi_r = (1 - \varphi_{sw})$ - объёмная доля полимера в термодинамически устойчивом растворе, φ_{sw} - объёмная доля пластификатора в полимерной композиции.

Полученное уравнение (9) содержит важнейшие физико-химические параметры, определяющие функцию $\sigma(\alpha)$, а именно: концентрацию химических поперечных связей, температурную зависимость физических (межмолекулярных) поперечных связей, температуру структурного стеклования эластомера с учётом степени его пластификации и температуры замерзания пластификатора. Отметим также, что: $v_{ch} = d / M_c$, где d - плотность полимера, а M_c - среднестатистическая межузловая молекулярная масса.

Для инженерной практики проектирования новых материалов на основе линейных полимеров с концевыми функциональными группами и последующим сшиванием можно построить соответствующий молекулярный граф. Обозначим комбинацией подстрочных индексов при f текущий молекулярный фрагмент как продукт реакции i -ой и j -ой антиподных концевых функциональных групп бифункциональных каучуков сортов R_1 , R_2 и сшивающего трёхфункционального агента вида R_3 . При этом, например, $f_1 = f_3$ - $-CH(O)CH_2$ (эпоксидная группа); а f_2 - $-COOH$ (карбоксильная группа). В случае стехиометрического соотношения компонентов:

$$[M]_{\infty} = [(-f_{32})_2 - R_3 - f_{32} - R_2 - f_{21} - R_1 - f_{12} - R_2 - f_{23} - R_3 - (f_{32})_2]_{\infty}. \quad (10)$$

Дальнейшее увеличение межузловой молекулярной массы с целью повышения эластичности полимерной основы композиции возможно при условии соблюдения стехиометрии внутри межузловой молекулярной цепи:

$$[M]_{\infty} = [(-f_{32})_2 - R_3 - f_{32} - R_2 - f_{21} - (-R_1 - f_{12} - R_2)_n - f_{23} - R_3 - (f_{32})_2]_{\infty}. \quad (11)$$

Полагая, что обычно $R_3 \ll R_1$ и R_2 , можно оценивать M_c как величину, пропорциональную приращению мольной доли линейной полимеризации $(-R_1 - f_{12} - R_2)_n$ - в соответствии с молекулярным графом (11). Естественно, что необходимо также учитывать молекулярно-массовое распределение в исходных полимерных компонентах, участвующих в образовании трёхмерной сетки.

Для перехода к армированному состоянию эластомера воспользуемся функцией усиления (R_f) полимерных связующих твёрдыми частицами дисперсных компонентов, обоснованной нами теоретически и подтверждённой экспериментально применительно к материалам на основе различных эластомерных связующих [Ермилов 2001:1]:

$$R_f = \frac{E_f}{E_n} = \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2, \quad (12)$$

где φ - объёмная доля наполнителя, φ_m - предельная объёмная доля наполнителя, зависящая от фракционного состава и формы частиц наполнителя, а также от физико-химического взаимодействия на границе «связующее - наполнитель»; индексы « f » и « n » означают наполненное и свободное состояние связующего. Значение φ_m может быть определено вискозиметрическим способом или рассчитано, например, комбинаторно-мультипликативным методом [Ермилов 2004: 2]. В последнем случае в качестве величин предельных наполнений эластомерного связующего исходными фракциями или видами наполнителя (φ_m) целесообразно использовать их значения, определённые вискозиметрическим методом. При этом, в отличие от насыпного состояния исходных дисперсных компонентов, «автоматически» учитывается объёмная доля полимерного связующего, иммобилизованного наполнителем. Параметр φ / φ_m имеет смысл объёмной степени эффективного наполнения связующего. Использование (12) позволяет преобразовать формулу (9) в искомый вид:

$$\sigma = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_{\infty} \left\{ 1 + 29 \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2] \alpha^{-1} a_{\alpha}^{-1} \right\} \times \left(1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right)^2 (\alpha - \alpha^{-2}). \quad (13)$$

Для описания структурно-механической ситуации в случае возможного отслоения эластомерного связующего от поверхности частиц дисперсных компонентов с образованием пор, обычно нежелательных с точки зрения обеспечения нормального процесса горения материала, формула (13) преобразуется в выражение:

$$\sigma = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_\infty \left\{ 1 + 29 \exp[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2] \alpha^{-1} a_\alpha^{-1} \right\} \times \left\{ 1 + 1,25 \frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \sum_{i=1}^n \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\alpha \exp(-0,5t_i^2) dt_i \right] \varphi_i \right\}^2 (\alpha - \alpha^{-2}), \quad (14)$$

в котором кинетика накопления объёма отслоившихся частиц описывается с помощью функции нормального распределения Гаусса. Здесь: n - число объёмных долей (φ_i) отслоившихся фракций (видов) наполнителя; $t_i = (\alpha - \alpha_{0,5}) / \bar{\sigma}_i$ - параметр функции; $\alpha_{0,5}$ - удлинение образца, соответствующее половине объёма отслоившихся частиц i -ой фракции (вида) наполнителя; $\bar{\sigma}_i$ - среднеквадратичное рассеивание для i -ой фракции (вида) наполнителя. Величина $\alpha_{0,5}$ определяет начало отслоения, $\bar{\sigma}_i$ - скорость процесса нарушения сплошности материала. Применимость функции Гаусса подтверждена экспериментами на плоских прозрачных моделях («полиуретан - перхлорат аммония», «полиуретан - дисперсный алюминий»), растяжение которых сопровождалось киносъёмкой процесса отслоения частиц указанных видов наполнителя от связующего. К отслоению склонны крупные фракции наполнителя, что связано с природой микродеформаций эластомерного связующего около твёрдых частиц в полимерном композите [Ермилов 1987: 3].

Предельные характеристики (α_b, σ_b) при растяжении полимерного связующего, усиленного наполнителем, можно оценить, если учесть скорость и величину деформирования среднестатистической прослойки полимерного связующего между твёрдыми частицами дисперсных компонентов с помощью аналитической зависимости:

$$\alpha_b = \alpha_o (1 - \sqrt[3]{\varphi / \varphi_m}) + \sqrt[3]{\varphi / \varphi_m}, \quad (15)$$

где $\alpha_o = (1 + \varepsilon_o / 100)$ - разрывное удлинение свободного связующего, связанное с его разрывной деформацией (в процентах) и определённое опытным путём.

В таблице представлены расчётные и экспериментальные значения условного напряжения ($\sigma^{cal}, \sigma^{exp}$) и начально-релаксационного модуля вязкоупругости (E^{cal}, E^{exp}) в зависимости от удлинения (α) применительно к энергоёмкому материалу на основе пластифицированного дибутилфталатом полидиенэпоксидуретанового связующего, наполненного твёрдыми частицами смеси перхлората аммония и алюминия определённого фракционного состава. Трёхмерное сшивание молекул исходного каучука ПДИ-3А с концевыми эпоксидными группами осуществлялось каучуком СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами и аминоксолом. Диаграмма одноосного растяжения получена при температуре 293 К и относительной скорости деформирования $1,4 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ ($a_{\dot{\alpha}} = 1$, что соответствует стандарту отрасли).

Из данных видно, что максимальное значение условного напряжения оказалось в обоих случаях сопоставления равным примерно 0,73 МПа при $\alpha_{max} = 1,28$, что подтверждает адекватность структурно-механической модели опытным данным [Ермилов 2004: 4].

Таблица. Расчётные и экспериментальные механические характеристики энергоёмкого материала

α	σ^{cal} , МПа	σ^{exp} , МПа	E^{cal} , МПа	E^{exp} , МПа
1,02	0,09	0,08	4,50	4,37
1,08	0,33	0,35	4,12	4,25
1,16	0,56	0,59	3,50	3,69
1,24	0,68	0,69	2,83	2,87
1,28	0,72	0,74	2,57	2,64
1,32	0,68	0,66	2,12	2,06
1,37	0,63	0,62	1,70	1,68
1,40	0,55	0,54	1,37	1,35
1,45	0,47	0,45	0,92	0,91

Теория вязкоупругого поведения пластифицированного эластомера, высоконаполненного энергоёмкими компонентами, может быть использована при проектировании новых материалов с требуемым комплексом механических характеристик в условиях одноосного растяжения при различных температурах испытания методом решения обратной задачи.

Список использованной литературы

1. Ермилов А. С., Зырянов К. А. Концентрационная зависимость усиления каучуков и резин дисперсными наполнителями // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. - Т. 67. - № 9. - С. 62-64.
2. Ермилов А. С., Федосеев А. М. Комбинаторно-мультипликативный метод расчёта предельного наполнения композиционных материалов твёрдыми дисперсными компонентами // Журнал прикладной химии. 2004. - Т. 77. - Вып. 7. - С. 1218-1220.
3. Ермилов А. С., Вальцифер В. А., Аликин В. Н. Анализ микродеформаций в композите с дисперсными компонентами // Механика композитных материалов. 1987. - № 5. - С. 934-935.
4. Ермилов А. С. Инженерное проектирование механических характеристик смесевых твёрдых ракетных топлив // Вестник ПГТУ. Аэрокосмическая техника. 2004. - № 19. - С. 36-41.
5. Treloar L. R. G. The Elasticity and Related Properties of Rubbers // Rubber Reviews. - 1974. - Vol. 47. - Pp. 625-696.