

ОПИСАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТАТИСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

О.В. Рымкевич¹, П.П. Рымкевич², А.А. Романова³

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД),
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

^{2,3}Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики (СПбГУСЭ),
191015, Санкт-Петербург, ул. Кавалергардская, 7, лит. А

Предложено описание вязкоупругости полимерных материалов, используемых для защиты автомобильных деталей, статистическим методом. Получено уравнение, позволяющее описать режимы деформации в различных температурных полях.

Ключевые слова: термоусаживающаяся трубка, эффект памяти формы, вязкоупругость, коэффициент продольной и поперечной усадки.

VISCOELASTICITY OF POLYMERIC MATERIALS DESCRIPTION BY STATISTICAL METHOD

O. V. Rymkevich, P. P. Rymkevich, A.A.Romanova
Technology and design St. Petersburg State University, 191186,
St. Petersburg, Bolshaya Morskaya St., 18
St.-Petersburg state university of service and economy (SPbSUSE),
191015, St.-Petersburg, street Kavalergardsky, 7, lit. A

Description of the polymeric materials viscoelasticity by the statistical method used for automobile parts defence is suggested. An equation for description of the deformation modes in different temperature fields is received.

Keywords: Heat-shrinkable tubing, the shape memory effect, viscoelasticity, ratio of the longitudinal and transverse shrinkage.

Автомобильные детали со сложным профилем в режиме эксплуатации подвергаются негативному воздействию окружающей среды. Поэтому очень важно для повышения их износостойкости, а также для улучшения изоляционных свойств защищать их специальными термоусаживающимися трубками. Эти трубки изготавливаются из, так называемых, "умных материалов" – материалов с эффектом памяти формы [1 – 2]. Такие материалы под действием температурного поля усаживаются, возвращаясь к своим первоначальным размерам, обеспечивая деталям со сложным профилем герметичную защиту. Выбор оптимального температурного воздействия для обеспечения термоусадки изделий является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка метода, позволяющего вывести уравнение для расчета коэффициента усадки термоусаживающейся трубки в различных температурных режимах.

Разобьем всю структуру полимерной нити на множество сегментов макромолекул [3

– 7] Будем называть такие сегменты кластерами, которые могут находиться в двух основных энергетических состояниях. Состояние 1 соответствует нити перед ее вытяжкой при температуре, близкой к температуре плавления, и является наиболее энергетически выгодным, состояние 2 – состояние, которое занимает структура после охлаждения. На рисунке 1 изображена зависимость внутренней энергии U кластера от его линейных размеров

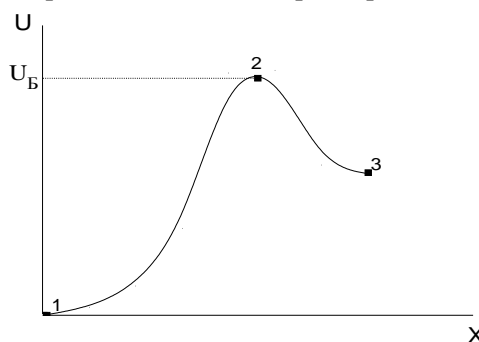


Рисунок 1. Зависимость внутренней энергии U кластера от его линейных размеров

Проведем исследование в обратимой области деформации. Найдем вероятность перехода кластера W_{13} в единицу времени в результате тепловых флуктуаций из состояния 1 в состояние 3. Вероятность данного перехода пропорциональна $e^{-\frac{U_{13}}{kT}}$. Обозначим коэффициент пропорциональности за ν_0 и примем, что $U_{13} = U_{12}$ и $U_{13} - U_{31} = U_{32}$. С учетом этого вероятность W_{13} равна:

$$W_{13} = \nu_0 e^{-\frac{U_{12}}{kT}}. \quad (1)$$

Аналогично, вероятность обратного перехода W_{31} можно представить как:

$$W_{31} = \nu_0 e^{-\frac{U_{32}}{kT}}. \quad (2)$$

Перейдем к приведенным значениям энергий, т.е. к энергиям, отнесенным к абсолютной температуре. Приведенные величины будем обозначать надстрочным символом – звездочка. Тогда :

$$W_{13}^* = \nu_0 e^{-U_{12}^*}; \quad (3)$$

$$W_{31}^* = \nu_0 e^{-U_{32}^*}. \quad (4)$$

В условиях, когда система находится в деформированном состоянии, кластеры обладают еще и упругой энергией. Так как упругая энергия пропорциональна σ^2 , то механическое напряжение играет активирующую роль. Оно понижает барьер, т.е. способствует переходу 1 – 3 и повышает наоборот барьер в направлении 3 – 2 на величину упругой энергии. Все переходы в напряженном состоянии будем обозначать символом ”~”. С учетом вышесказанного:

$$\tilde{U}_{12}^* = U_{12}^* - \gamma^* x^2; \quad (5)$$

$$\tilde{U}_{32}^* = U_{32}^* + \gamma^* x^2, \quad (6)$$

где $\gamma^* \sim \frac{1}{T}$ и является структурночувствительным коэффициентом, зависящим от рода нити.

В напряженно-деформированном состоянии вероятности переходов 1 – 3 и 3 – 1:

$$\tilde{W}_{13} = \nu_0 e^{-\tilde{U}_{12}^*}; \quad (7)$$

$$\tilde{W}_{31} = \nu_0 e^{-\tilde{U}_{32}^*}. \quad (8)$$

Составим уравнение, отражающее закон сохранения общего числа кластеров с учетом двух возможных устойчивых состояний;

$$d\tilde{N}_3 = \tilde{W}_{13}dt\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}dt\tilde{N}_3; \quad (9)$$

$$d\tilde{N}_1 = \tilde{W}_{31}dt\tilde{N}_3 - \tilde{W}_{13}dt\tilde{N}_1; \quad (10)$$

$$d(\tilde{N}_3 + \tilde{N}_1) = dN_0 = 0, \quad (11)$$

где: $d\tilde{N}_3$ – изменение числа кластеров в состоянии 3 за единицу времени; $d\tilde{N}_1$ – изменение числа кластеров в состоянии 1 за единицу времени; N_0 – начальное число кластеров.

Рассмотрим образец синтетической нити с первоначальной длиной L_0 . В состоянии 1 находится число кластеров равной N_1 с длиной a , в состоянии 3 – N_3 с длиной b .

Назовем $b - a = \delta$ – квантом деформации.

Введем число кластеров N_4 с длиной c . N_4 – число кластеров, которые дают остаточную деформацию.

Так как время жизни макромолекул на вершине барьера в состоянии 2 мало, их числом можно пренебречь. Тогда первоначальная длина образца равна:

$$L_0 = N_1a + N_3b + N_4c. \quad (12)$$

При деформировании (растяжении) образца число кластеров в состоянии один – \tilde{N}_1 , а в состоянии 3 – \tilde{N}_3 . Число кластеров в состоянии N_4 остается неизменным. Длина образца L при приложении нагрузки:

$$L = \tilde{N}_1a + \tilde{N}_3b + N_4c + L_0x, \quad (13)$$

где L_0x – упругая часть.

Найдем абсолютное удлинение

$$\Delta L = (\tilde{N}_1 - N_1)a + (\tilde{N}_3 - N_3)b + L_0x \quad (14)$$

Вычислим относительную деформацию, поделив уравнение (14) на L_0 :

$$\varepsilon = x + \frac{a}{L_0}(\tilde{N}_1 - N_1) + \frac{b}{L_0}(\tilde{N}_3 - N_3) \quad (15)$$

Часть $\frac{a}{L_0}(\tilde{N}_1 - N_1) + \frac{b}{L_0}(\tilde{N}_3 - N_3)$ представляет собой конформационную часть деформации $\varepsilon_{\text{конф}}$.

Продифференцируем уравнение (15) по времени, воспользуемся формулами (9) и (10) и

учтем, что $(\tilde{W}_{31}\tilde{N}_3 - \tilde{W}_{13}\tilde{N}_1)$ и $(\tilde{W}_{13}\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}\tilde{N}_3)$ отличаются только знаком. В итоге получим следующее выражение:

$$\frac{d}{dt}(\varepsilon - x) = \frac{b-a}{L_0} [\tilde{W}_{13}\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}\tilde{N}_3] = \dots \quad (16)$$

$$\dots = \frac{\delta}{L_0} [\tilde{W}_{13}\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}\tilde{N}_3].$$

Так как

$$\begin{aligned} \tilde{N}_1 + \tilde{N}_3 &= N_0; \\ \tilde{N}_3 &= N_0 - \tilde{N}_1, \end{aligned} \quad (17)$$

то уравнение (16) преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\varepsilon - x) &= \frac{\delta}{L_0} [\tilde{W}_{13}\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}N_0 + \tilde{W}_{31}\tilde{N}_1] = \dots \\ \dots &= \frac{\delta}{L_0} [(\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31})\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}N_0]. \end{aligned} \quad (18)$$

В стационарном состоянии левая часть уравнения (18) обращается в ноль. Состояния можно считать стационарными, так как вследствие малой скорости деформации переходы в кластерах успевают отрелаксировать быстрее, чем происходит растяжение. Тогда:

$$\begin{aligned} (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31})\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31}N_0 &= 0; \\ (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31})\tilde{N}_1 &= \tilde{W}_{31}N_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Отсюда находим число кластеров, находящихся в состоянии 1, для образца в напряженно-деформированном состоянии.

$$\tilde{N}_1 = N_0 \left(\frac{\tilde{W}_{31}}{\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}} \right). \quad (20)$$

Аналогично, число кластеров, находящихся в состоянии 1 и 3, для недеформированного образца равно

$$N_1 = N_0 \left(\frac{W_{31}}{W_{13} + W_{31}} \right); \quad (21)$$

$$N_3 = N_0 \left(\frac{W_{13}}{W_{13} + W_{31}} \right). \quad (22)$$

Перепишем уравнение (15), учитывая уравнение (17):

$$\frac{\delta \tilde{N}_1}{L_0} = \frac{bN_0}{L_0} - (\varepsilon - x) - \frac{1}{L_0} (aN_1 + bN_3). \quad (23)$$

Подставим в уравнение (23) выражения (21) и (22):

$$\frac{\delta \tilde{N}_1}{L_0} = -(\varepsilon - x) + \frac{N_0 \delta W_{31}}{L_0 (W_{13} + W_{31})}. \quad (24)$$

Обозначим $\frac{N_0}{L_0} = m_0$, где m_0 – число

кластеров на единицу длины, т.е. линейная плотность кластеров. С учетом m_0 уравнение (24) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \tilde{N}_1}{L_0} &= -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta W_{31}}{W_{13} + W_{31}} = \dots \\ \dots &= -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{\frac{W_{13}}{W_{31}} + 1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Подставим в уравнение (25) выражения для W_{13} и W_{31} из уравнений (3) и (4) и учтем, что

$$U_{32}^* - U_{21}^* = -U_3^*:$$

$$\frac{\delta \tilde{N}_1}{L_0} = -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1}. \quad (26)$$

Подставим в уравнение (18) выражение

для $\frac{\delta}{L_0}$ из уравнения (25):

$$\frac{d}{dt}(\varepsilon - x) = \left[-(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} \right] (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}) - \frac{\delta}{L_0} \tilde{W}_{31}N_0 \quad (27)$$

Учитывая, что $\frac{N_0}{L_0} = m_0$ и после ряда

преобразований уравнение (27) перепишем в ином виде:

$$\begin{aligned} \frac{d(\varepsilon - x)}{dt} + (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31})(\varepsilon - x) &= m_0 \delta \left[\frac{\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}}{e^{-U_3^*} + 1} - \tilde{W}_{31} \right] = \dots \\ \dots &= \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} [\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*}]. \end{aligned} \quad (28)$$

Обозначим $I = [\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*}]$ и рассмотрим отдельно, учитывая уравнения (5) – (8), а также равенство $U_{32}^* + U_3^* = U_{12}^*$:

$$\begin{aligned} I &= [\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*}] = v_0 (e^{-U_{12}^* + \gamma^* x^2} - e^{-U_{12}^* - \gamma^* x^2 - U_3^*}) = \dots \\ \dots &= v_0 e^{-U_{12}^*} (e^{\gamma^* x^2} - e^{-\gamma^* x^2}). \end{aligned} \quad (29)$$

Учитывая, что по определению $shZ = \frac{e^z - e^{-z}}{2}$ – гиперболический синус, то

$$sh\gamma^* x^2 = \frac{e^{\gamma^* x^2} - e^{-\gamma^* x^2}}{2} \quad (30)$$

Тогда уравнение (29) можно переписать в виде:

$$I = 2\nu_0 e^{-U_{12}^*} sh(\gamma^* x^2) \quad (31)$$

Учитывая выше сказанное:

$$\begin{aligned} \frac{d(\varepsilon - x)}{dt} + \nu_0 e^{-U_{12}^*} (e^{\gamma^* x^2} + e^{U_{12}^* - \gamma^* x^2}) (\varepsilon - x) = \dots \\ \dots = \frac{2m_0 \delta}{e^{-U_{12}^*} + 1} \nu_0 e^{-U_{12}^*} sh(\gamma^* x^2). \end{aligned} \quad (32)$$

Пусть $\Theta_p = \frac{1}{W_{12}}$ – время релаксации, т.е.

среднее время прохождения системы через потенциальный барьер в состоянии при отсутствии нагрузки. С учетом того, что $W_{12} = \nu_0 e^{-U_{12}^*}$, получаем выражение для времени релаксации:

$$\Theta_p = \frac{1}{\nu_0} e^{U_{12}^*}. \quad (33)$$

Введем новое безразмерное время прохождения через барьер, которое будет выражаться в долях от времени релаксации Θ_p , и зависящее от температуры

$$\tau = \frac{t}{\Theta_p}. \quad (34)$$

Пусть выражение $\frac{2m_0 \delta}{e^{-U_{12}^*} + 1} = \chi_{f(T)}$, где

$\chi_{f(T)}$ – безразмерный параметр, являющийся функцией температуры.

Произведение $m_0 \delta$ показывает максимальную деформацию, вызванную конформационными переходами.

Параметр $\chi_{f(T)}$ – это максимальная деформация, вызванная конформационными переходами при определенной температуре. С учетом $\chi_{f(T)}$ уравнение (32) можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d\tau} (\varepsilon - x) + (\varepsilon - x) (e^{\gamma^* x^2} + e^{U_{12}^* - \gamma^* x^2}) = \chi sh(\gamma^* x^2). \quad (35)$$

Уравнение (35) работает при гипотезе о независимости кластеров друг от друга, т.е. при отсутствии корреляции. Таким образом, в рамках предложенной модели было получено определяющее уравнение (35).

Обыкновенное нелинейное дифференциальное уравнение 1-го порядка (35) позволя-

ет описать различные режимы деформирования, в частности, процесс термической усадки. Условия термической усадки: $\sigma = const = 0$; $T = f(t)$.

При условии $x = 0$ уравнение (35) переписывается в виде:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} + (1 + A)\varepsilon = 0, \quad (36)$$

где $e^{U_{12}^*} = A$.

Уравнение (36) – это дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными.

Здесь $\tau = \frac{t}{\Theta}$, где t – время выдерживания образца в печи. При этом выполняется условие: при $\tau \rightarrow \infty$, $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{нас}$

Приведем решение уравнения (36):

$$\varepsilon = \varepsilon_{нас} [1 - e^{-(1+A)\tau}] \quad (37)$$

Уравнение (37) с достаточной точностью соответствует экспериментальным данным по усадке мононити из модифицированного полиолефина, комплексной полиэтилентерефталатной нити и текстильного полотна, состоящего из слабоусаживающейся основы в продольном направлении и указанных мононити и комплексной нити в поперечном направлении в диапазоне температур 115 – 200 °С [8]. Продольная усадка мононити и комплексной нити приводит к усадке полотна в поперечном направлении. В частности, можно привести зависимость деформации от времени для указанных систем при 150 °С. На рисунках 2 – 4 приведены экспериментальные и теоретические зависимости коэффициента продольной деформации $\varepsilon_{прод}, \%$ от времени выдерживания в печи для мононити, комплексной нити и текстильного полотна соответственно, а также указаны соответствующие дифференциальные уравнения с их решениями.

Предложенная статистическая модель в достаточной степени точно описывает процесс усадки различных полимерных систем при воздействии температуры. Данная модель применима не только к “простым” моделям – мононити, комплексной нити, но и к более сложным конструкциям, в частности, к текстильному полотну. Возможность применения статистической теории обусловлена хорошей согласованностью с экспериментом в широком диапазоне температур 115 – 200 °С.

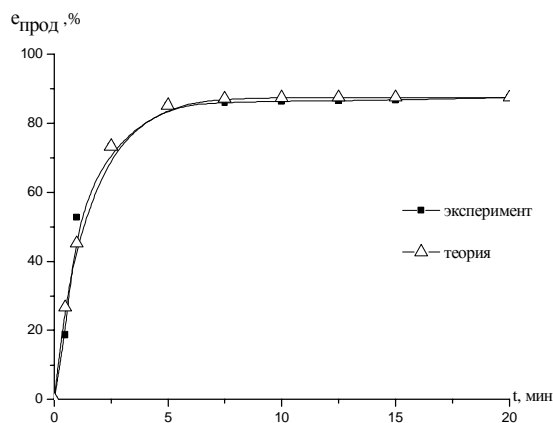


Рисунок 2. Зависимость коэффициента продольной деформации мононити от времени выдерживания в печи при температуре 150 °С: 1 – эксперимент; 2 – теория

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + 0,73\varepsilon = 0; \varepsilon = 87,5(1 - e^{-0,73t})$$

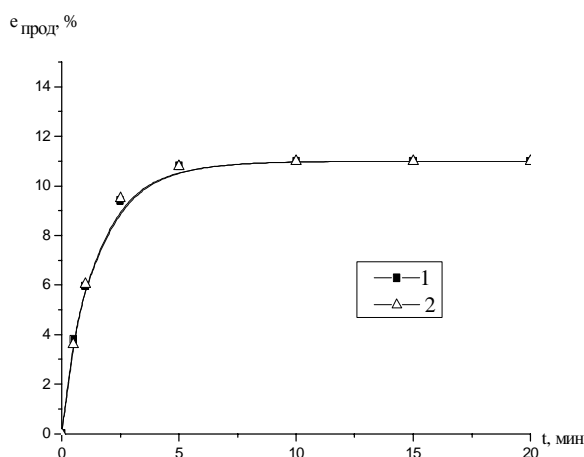


Рисунок 3. Зависимость коэффициента продольной деформации комплексной нити от времени выдерживания в печи при температуре 150 °С: 1 – эксперимент; 2 – теория

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + 0,8\varepsilon = 0; \varepsilon = 11(1 - e^{-0,80t})$$

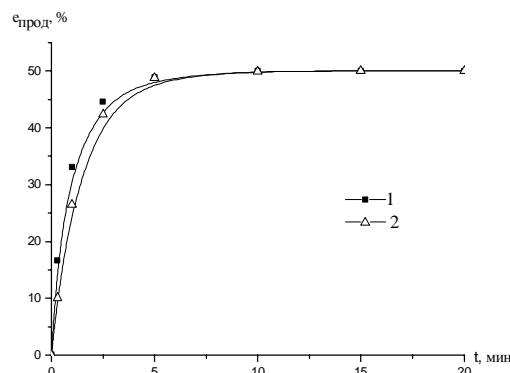


Рисунок 4. Зависимость коэффициента поперечной деформации полотна от времени выдерживания в печи при температуре 150 °С: 1 – эксперимент; 2 – теория

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + 0,76\varepsilon = 0; \varepsilon = 50(1 - e^{-0,76t})$$

Литература

1. Белошенко В.А. Эффект памяти формы в полимерах//Успехи химии:Обзорный журнал по химии.- 2005. –Т.74. №3. –с.285 – 306.
2. Каюмов Р.А, Строганов И.В., Строганов В.Ф., Мухаметшин А.Т. Математические модели поведения полимерного материала с "памятью формы"// Известия КазГАСУ.-2009.- № 2 (12). –с.250 – 256.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А. Р. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. –М.: 2010.
4. Гросберг А.Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.:Наука, 1989.
5. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур.-Новосибирск: Наука, 1982.
6. Рымкевич П.П., Романова А.А., Сталевич А.М. Кинетическое описание релаксации механического напряжения в синтетических нитях//Изв. Вузов Технол.текст.пром. 1999. №3 –с.56 –61.
7. Сталевич А.М., Макаров В.Г. Вариант прогнозирования процессов деформирования синтетических нитей // Хим.волокна. –2001.№4. – с.67 – 69.
8. Рымкевич О.В., Цобкалло Е.С. Влияние температурных режимов на усадку модифицированной полиолефиновой мононити термоусаживающейся трубки.//Изв. Вузов. Технол.лег.пром.// 2012. №2. с.13 – 16.

¹ Рымкевич Ольга Васильевна – аспирант СПбГУТД, моб.: +7 921 316 92 26, e-mail:olga.rymkevich@gmail.com;

² Рымкевич Павел Павлович – кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры «Прикладная физика», СПбГУСЭ, моб.:+7(911) 224 59 13, e-mail: pprymkevich@gmail.com;

³ Романова Алла Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Прикладная физика», СПбГУСЭ, моб.:+7(911)2113426, e-mail:romallaa@yandex.ru.