

УДК 539.199:541.68:678.01

ПРОЧНОСТЬ РЕЗИНЫ. МОДЕЛЬ И РАСЧЕТ

© 2005 г. Ю. А. Гамлицкий, М. В. Швачич

Общество с ограниченной ответственностью

*“Научно-технический центр “Научно-исследовательский институт шинной промышленности”
105118 Москва, ул. Буракова, 27*

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Принята в печать 25.10.2004 г.

Выведены соотношения, позволяющие определить прочность и разрывное удлинение ненаполненной и наполненной нанометровыми частицами активного наполнителя резины. Резина рассмотрена как сетка ланжевенных цепей. Взаимодействие между активной поверхностью наполнителя и макромолекулами приводит к переходу каучуковой матрицы вблизи поверхности наполнителя в псевдостеклообразное состояние. При деформации резины наиболее натянутые цепи не рвутся, как в ненаполненной резине, а “вытягиваются” из псевдостеклообразного слоя по механизму вынужденной эластичности. Расчет по предложенной теории показал, что в ненаполненной резине плотность функции распределения цепей по натяжениям во много раз шире, чем это следует из статистики ланжевенных цепей. Получено предельное значение прочности резины в высокоэластическом состоянии при отсутствии взаимодействия между цепями.

ВВЕДЕНИЕ

Механические свойства резин, наполненных активными наночастицами, характеризуются двумя основными признаками: 1) их прочностные характеристики (статическая и усталостная прочность, износостойкость, сопротивление раздиру и т.п.) существенно выше аналогичных характеристик ненаполненных некристаллизующихся резин; 2) понятие равновесной упругости для наполненных резин практически не применимо, что проявляется в так называемом эффекте размягчения Маллинза.

В работе [1] была сделана попытка построения молекулярной модели резины и расчета ее прочности, однако большое число неочевидных допущений (например, выражение для вероятности разрушения цепей не следует из строгой статистики и практически постулируется) ставит под сомнение окончательный результат. Принимается без доказательства, что при разрыве одной цепи в ненаполненной и некристаллизующейся резине нагрузку воспринимают две ближайшие цепи, а для наполненных или кристаллизующихся резин – существенно большее число. Это и объясняется основной причиной повышения прочности.

В наших предыдущих работах [2, 3] предложена модель усиления и приведены некоторые соотношения, позволяющие записать упругий потенциал наполненной резины, исходя из упругого потенциала ненаполненного вулканизата и степени его наполнения активным наполнителем. Важную роль в предложенной теории играет приграничный слой каучуковой матрицы, который находится в псевдостеклообразном состоянии и постепенно переходит в высокоэластическое состояние по мере удаления от поверхности наполнителя. Толщина слоя зависит от потенциала взаимодействия активной поверхности наполнителя с макромолекулами каучука. Существенно, что частицы наполнителя имеют нанометровые размеры. Это проявляется в виде потенциала Гамакера [4], описывающего взаимодействие поверхности наполнителя с каучуковой матрицей. Для наночастиц объем приграничного слоя соизмерим с объемом самих частиц.

В качестве основной причины повышения прочностных характеристик принимается одинаковое натяжение цепей вулканизационной сетки [5] или, другими словами, близкий к δ -образному вид плотности функции распределения полимерных цепей (макромолекул) по натяжениям.

При деформировании вулканизационной сетки без наполнителя распределение цепей по натя-

E-mail: gamlit47@mtu-net.ru (Гамлицкий Юрий Анатольевич).

жениям широкое, вследствие чего вначале рвутся сильно натянутые цепи. Это приводит к возникновению областей с концентрациями напряжений, которые и являются причиной разрушения материала (о возникновении и разрастании трещин см., например, работу [6]).

В описанной модели усиления не рассматриваются в явном виде межмолекулярные взаимодействия, играющие определяющую роль в стеклообразном состоянии. Мы предполагаем, что эти взаимодействия в первом приближении одинаковые в ненаполненных и наполненных эластомерах, находящихся в высокоэластическом состоянии.

В настоящей работе излагается дальнейшее развитие теории, имеющее целью получить аналитические выражения для упомянутой выше качественной модели и описать эффект повышения прочности наполненных вулканизатов по сравнению с ненаполненными.

ТЕОРИЯ

Примем в качестве критерия прочности такое максимальное напряжение, которое может выдержать ансамбль макромолекул при наличии некоторой предельной нагрузки, вызывающей диссоциацию химических связей в полимерной цепи. Такой подход не принимает во внимание проблемы, связанные с необходимостью расчета полей неоднородного растяжения цепей сетки, расположенных вблизи разорвавшейся цепи. Решение задачи с учетом межмолекулярных взаимодействий возможно, видимо, лишь методами численного моделирования, например методом молекулярной динамики [7] или методом Монте-Карло [8].

На данном этапе также не учитываются кинетические эффекты, проявляющиеся, в частности, в зависимости прочности от скорости нагружения образца резины или времени приложения нагрузки. Кинетические эффекты, описываемые больцмановским фактором, одинаково влияют на прочность макромолекул, находящихся в ненаполненной и наполненной резинах, а потому не могут быть причиной существенного различия прочности этих резин. Рассматриваемая в данной работе задача относится к разряду квазистатических.

С учетом сказанного условие разрушения вулканизационной сетки имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial h} \int_0^{f_{\text{разр}}} f W^*(h, f) df = 0 \quad (1)$$

Здесь $W^*(h, f)$ – нормированная плотность функции распределения межузловых цепей сетки по натяжениям f при расстоянии между концами h ; $f_{\text{разр}}$ – сила, при которой цепь разрушается. Интеграл дает общее натяжение цепей сетки. Очевидно, что интеграл имеет максимум, определяющий предельное состояние сетки перед разрушением.

При построении $W^*(h, f)$ будем исходить из функции Ланжевена для описания распределения по расстоянию между концами h (при отсутствии внешней силы) для ансамбля свободносочлененных цепей с числом звеньев (или сегментов Куна) Z и длиной каждого звена (или сегмента Куна) b [9]:

$$W(h) = B \exp \left\{ -\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh \right\}, \quad (2)$$

где $\beta = L^{-1} \left(\frac{b}{Zb} \right)$ – обратная функция Ланжевена.

В работе [9, с. 145] показано, что

$$\beta = 3 \frac{h}{Zb} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{Zb} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{Zb} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left(\frac{h}{Zb} \right)^7 + \dots \quad (3)$$

С учетом формулы (3) выражение (2) примет вид

$$W(h) = B \exp \left\{ -\frac{3}{2} \frac{h^2}{Zb^2} \right\} \times \exp \left\{ -Z \left[\frac{9}{20} \left(\frac{h}{Zb} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{Zb} \right)^6 + \dots \right] \right\} \quad (4)$$

Средняя сила между концами цепи $\bar{f}$, найденная как производная свободной энергии, такова:

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \frac{kT}{b} \beta = \frac{3kT}{Zb^2} h + \frac{9kT}{5Z^3 b^4} h^3 + \dots = \\ &= \frac{3kT}{b} \left\{ \frac{h}{Zb} + \frac{3}{5} \left(\frac{h}{Zb} \right)^3 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогично среднее расстояние между концами цепи $\bar{h}$ определяется соотношением

$$\begin{aligned}\bar{h} &= ZbL(\beta) = Zb\left(\operatorname{cth}\beta - \frac{1}{\beta}\right) = \\ &= Zb\left\{\frac{1}{3}\beta - \frac{1}{45}\beta^3 + \dots\right\}\end{aligned}\quad (6)$$

Запишем выражение для ненормированной плотности функции распределения цепей по длине, когда сила f действует между концами цепи [9, с. 371]:

$$W(h, f) = W(h)\exp\left(\frac{fh}{kT}\right) \quad (7)$$

Формулу (7) легко интерпретировать для случая, когда цепи имеют фиксированное расстояние между концами h , а сила f флуктуирует. Для этого в выражение (4) следует подставить вместо отношения h/Zb значение, вытекающее из соотношения (6):

$$\frac{h}{Zb} = L(\beta) = \left\{\frac{1}{3}\beta - \frac{1}{45}\beta^3 + \dots\right\} \quad (8)$$

В результате получим следующую формулу для плотности функции распределения по натяжениям:

$$\begin{aligned}W(f) &= B\exp\left\{-\frac{3Z}{2}L^2(\beta)\right\} \times \\ &\times \exp\left\{-Z\left[\frac{9}{20}L^4(\beta) + \frac{99}{350}L^6(\beta) + \dots\right]\right\}\end{aligned}\quad (9)$$

По аналогии с формулой (7) запишем выражение для функции $W^*(h, f)$

$$W^*(h, f) = \frac{W(f)\exp\left(\frac{fh}{kT}\right)}{\int_0^\infty W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df'} \quad (10)$$

Величины f и h , стоящие под знаком экспоненты, определяются соотношениями (5) и (6) соответственно, причем в соотношение (5) подставляется значение h , для которого строится $W^*(h, f)$, а

в соотношение (6) – текущее значение f . Этим обеспечивается стремление к нулю функции (10) при конечном h и $f \rightarrow 0$.

Подставим выражение (10) в формулу (1):

$$\frac{\partial}{\partial h} \int_0^{f_{\text{разр}}} f \frac{W(f)\exp\left(\frac{fh}{kT}\right)}{\int_0^\infty W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df'} df = 0 \quad (11)$$

Перенесем операцию дифференцирования в соотношении (11) под интеграл:

$$\begin{aligned}&\int_0^{f_{\text{разр}}} \left\{ f \int_0^\infty W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df' - \right. \\ &\left. - \int_0^\infty f' W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df' \right\} df = 0\end{aligned}\quad (12)$$

Перепишем в виде

$$\int_0^{f_{\text{разр}}} \{fQ_1(h) - Q_2(h)\} df = 0, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned}Q_1(h) &= \int_0^\infty W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df' \\ Q_2(h) &= \int_0^\infty f' W(f')\exp\left(\frac{f'h}{kT}\right)df'\end{aligned}\quad (14)$$

Уравнение (13) после интегрирования преобразуется к виду

$$f_{\text{разр}} = 2 \frac{Q_2(h)}{Q_1(h)} \quad (15)$$

Очевидно, что дробь в правой части уравнения (15) представляет собой среднее значение силы между концами цепей, находящимися на расстоянии h , при условии, что цепи не рвутся.

Уравнение (15) решается численно относительно h . В результате находится значение $h_{\text{макс}}$, при котором ансамбль цепей выдержит максимальную нагрузку. Максимальная нагрузка определяется интегралом в формуле (1).

В приведенных соотношениях основная вычислительная трудность – плохая сходимость рядов (3)–(5) и (9), что связано с близостью к единице величины h/Zb . Для аппроксимации обратной функции Ланжевена (3) предложено несколько выражений, однако наиболее удачным является

$$f = \frac{kT}{b} \left[3 \frac{h}{Zb} + \frac{\left(\frac{h}{Zb} \right)^3}{1 - \frac{h}{Zb}} \right], \quad (16)$$

предложенное в работе [10]. Данная аппроксимация описывает искомую зависимость с погрешностью, не превышающей 3% во всем диапазоне области изменения, и достаточно просто интегрируется и дифференцируется.

С учетом равенства (16) выражение (2) примет вид

$$W(h) = B \exp \left\{ -\frac{1}{b} \int_0^h \frac{fb}{kT} dh \right\} = B \exp \left\{ -\frac{3Z}{2} \left(\frac{h}{Zb} \right)^2 + \right. \\ \left. + Z \left[\frac{1}{3} \left(\frac{h}{Zb} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{Zb} \right)^2 + \frac{h}{Zb} + \ln \left| 1 - \frac{h}{Zb} \right| \right] \right\} \quad (17)$$

Выражение (17), в отличие от уравнения (4), не представляет трудностей для использования.

Для построения $W(f)$ в формулу (17) следует подставить вместо h/Zb его значение, полученное из формулы (8). В результате имеем

$$W(f) = B \exp \left\{ -\frac{3Z}{2} L^2(\beta) + \right. \\ \left. + Z \left[\frac{L^3(\beta)}{3} + \frac{L^2(\beta)}{2} + L(\beta) + \ln |1 - L(\beta)| \right] \right\} \quad (18)$$

В реальной вулканизационной сетке флуктуируют как расстояния между узлами, так и силы. При наличии фиксированной силы между концами одной цепи внутри нее на разных звеньях может возникать разная сила, в том числе и превосходящая разрывное значение $f_{\text{разр}}$. Аналогично при общем удлинении цепи, не превышающем разрывное, может оказаться, что на отдельных участках цепи (субцепях) возникают удлинения, большие разрывных.

Как обстоит дело в действительности, может дать ответ только компьютерное моделирование с учетом реальной структуры макромолекул и параметров их внутрицепного и межцепного взаимодействия. Мы будем использовать соотношения (10) и (18), предполагая, что в процессе деформирования резины все цепи растягиваются на одну длину h , а имеющиеся отклонения от этой величины не слишком сильно изменяют распределение цепей по натяжениям.

Для проверки последнего предположения в качестве альтернативы выражению (7) запишем $W(h, f)$ в виде

$$W(h, f) = W(f - f_h), \quad (19)$$

где f_h – средняя сила, которую необходимо приложить к цепи для получения среднего растяжения на величину h . Все выкладки для соотношения (19) аналогичны тому, что изложено для выражения (7).

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что все цепи имеют одинаковое число звеньев Z . И если для ненаполненного вулканизата еще можно рассмотреть в качестве модели сетку из цепей равной длины, то для наполненной это не годится, так как при анализе явления вынужденной эластичности необходимо учитывать позвенное увеличение длины цепи при ее “отлипании” от псевдостеклообразного граничного слоя. Но в данной работе мы закроем на это глаза, поскольку реальное распределение цепей в сетке по числу звеньев неизвестно.

Следующий шаг – установление связи между главными условными напряжениями σ_i ($i = 1, 2$), возникающими в резиновом образце при его деформировании, и силами натяжения макромолекул. (Отметим, что рассматриваются два, а не три главных напряжения, так как резина несжимаема и третье главное напряжение всегда можно привести к нулевому значению без изменения деформированного состояния с помощью корректировки остальных двух главных напряжений [11].)

Для связи σ_i ($i = 1, 2$) с упругим потенциалом резины $U(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ воспользуемся соотношениями [12, 13]

$$\sigma_1 = \frac{\partial U}{\partial \lambda_1} - \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \frac{\partial U}{\partial \lambda_3}, \quad \sigma_2 = \frac{\partial U}{\partial \lambda_2} - \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \frac{\partial U}{\partial \lambda_3} \quad (20)$$

Здесь $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – главные удлинения.

Введем понятие эффективного напряжения $\sigma_{эф}$

$$\sigma_{эф} = \sqrt{\lambda_1^2 \sigma_1^2 + \lambda_2^2 \sigma_2^2 - \lambda_1 \lambda_2 \sigma_1 \sigma_2} \quad (21)$$

($\sigma_i \lambda_i$ – истинное главное напряжение по оси i).

Среднюю нагрузку на одну цепь $\bar{f}$ определим из соотношения

$$\bar{f} = \frac{\sigma_{эф}}{N^{2/3}}, \quad (22)$$

где $N = \frac{\delta \gamma}{Zv}$ – число активных цепей в единице объема; v – объем одного звена цепи (сегмента Куна); $0 < \delta < 1$ – доля активных цепей в сетке; $0 < \gamma < 1$ – доля неразрушенных цепей, определяемая соотношением

$$\gamma(h) = \int_0^{f_{разр}} W^*(h, f) df$$

Итак, для определения прочности резины следует с использованием выражений (14), (15) найти такое максимальное значение $h_{\max}$, при котором еще выполняется соотношение (1), а также $\bar{f}(h_{\max})$. Значение $h_{\max}$ будет зависеть от параметров структуры материала $Z, b, \delta, f_{разр}$. (Вопрос о зависимости вида функции распределения цепей по удлинениям и нагрузкам от температуры, скорости нагружения, типа нагружения (растяжение с постоянной скоростью до разрушения или усталостное утомление) и т.д. выходит за рамки данной работы и требует специального рассмотрения.) Далее из равенства (22) находится эффективное напряжение $\sigma_{эф}$, которое позволяет с использованием формул (20) и (21) при знании напряженно-деформированного состояния и вида упругого потенциала резины $U(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ определять предельные значения σ_1 и σ_2 , т.е. прочность и предельные деформации, соответствующие предельным напряжениям.

При выборе вида $U(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ нельзя использовать классические потенциалы, определенные из теории высокоэластичности или не описывающие существенную нелинейность зависимости на-

пряжения от деформации в предразрывной области [9, 11]. Причина такого ограничения в том, что все теории сеток используют гауссову функцию распределения цепей по длине, что заведомо не выполняется в области предельных деформаций. По этой же причине нельзя использовать потенциалы, предложенные в работе [14], так как там ставилась задача адекватного описания напряженно-деформированного состояния в области деформаций до 50–100%, но не в предельной зоне.

Остановимся еще на одной особенности соотношения (22). Из него следует, что чем больше густота вулканизационной сетки, тем выше прочность резины. Эта закономерность выполняется до определенного предела. Как только число звеньев Z между узлами сетки будет меньше ~100, прочность начнет уменьшаться [15]. Это объясняется тем, что при малых Z цепи становятся жесткими, механизм их упругости переходит от энтропийного к энергетическому, и распределение цепей по натяжениям становится существенно шире, чем для высокоэластического состояния. Сказанным определяется область применимости соотношения (22).

Перейдем к рассмотрению прочности резин, наполненных активным наполнителем. В основе теории лежит представление о том, что при деформировании наполненной резины наблюдается переход части матрицы, находящейся вблизи поверхности активного наполнителя в псевдостеклообразном состоянии, в высокоэластическое состояние по механизму, подобному явлению вынужденной эластичности. Понятие вынужденной эластичности (хладотекущность, пластичность) описано в работах [15, 16].

Введем среднюю нагрузку на одну цепь $f_{вын}(r_c)$, которую необходимо приложить для перехода звена этой цепи из псевдостеклообразного в вынужденно-эластическое состояние. Величина $f_{вын}(r_c)$ будет расти с уменьшением толщины псевдостеклообразного слоя r_c или, что то же самое, расстояния от данного звена до активной поверхности наполнителя. Следовательно, $f_{вын}(r_c)$ будет увеличиваться с повышением степени удлинения испытываемого образца резины. Зависимость $f_{вын}(r_c)$ может быть получена из потенциала Гамакера, описывающего взаимодействие звеньев макромолекул с активной поверхностью [4]. Понят-

но, что при таком механизме прочности разрушение будет происходить после того, как $f_{\text{вын}}(r_c)$ станет больше $f_{\text{разр}}$.

При оценке прочности наполненных вулканизатов может быть применена изложенная выше теория для ненаполненных вулканизатов. Следует лишь ввести новую функцию распределения цепей по натяжениям, которая, в отличие от выражения (10), будет иметь бимодальный вид. Приведем рис. 1, иллюстрирующий идеи работы [3]. На нем изображены разные зависимости $W^*(h, f)$. Кривая 1 соответствует вулканизационной сетке с химическими узлами, подчиняющейся классической теории высокоэластичности [9]. При растяжении такой сетки с учетом аффинности перемещения узлов часть цепей окажется растянутой больше, чем разрывное удлинение цепи (кривая 2). Именно этот случай и был рассмотрен выше для ненаполненного вулканизата.

В наполненной резине в соответствии с представлениями, изложенными в работах [2, 3], наиболее натянутые цепи не рвутся, а переходят из приграничного слоя каучука, находящегося в псевдостеклообразном состоянии, в высокоэластическое состояние, при этом $W_{\text{наполн}}^*(h, f)$ приобретает бимодальный вид (кривая 3).

Задача состоит в том, чтобы записать аналитическое выражение для зависимости, изображенной кривой 3 на рис. 1. Смысл этой процедуры ясен из описанного выше механизма “вытягивания” цепей из псевдостеклообразного слоя. Нужно ту часть цепей, которые отвечают площади под кривой 2 на рис. 1 при $f > f_{\text{вын}}$, “перенести” левее этого значения. Запишем $W_{\text{наполн}}^*(h, f)$ в виде

$$W_{\text{наполн}}^*(h, f) = W^*(h, f) + \Delta W_{\text{наполн}}(f_{\text{вын}}, f) \int_{f_{\text{вын}}}^{\infty} W^*(h, f) df \quad (23)$$

Выражение (23) представляет собой функцию (10), к которой добавлен член, нормированный на площадь под графиком этой функции при $f > f_{\text{вын}}$. Множитель $\int_{f_{\text{вын}}}^{\infty} W^*(h, f) df$ приравнивает площадь под кривой 2 (рис. 1) правее значения $f = f_{\text{вын}}$ и добавленную площадь под кривой 3 при $f < f_{\text{вын}}$. Выражение (23) соответствует кривой 3 на рис. 1.

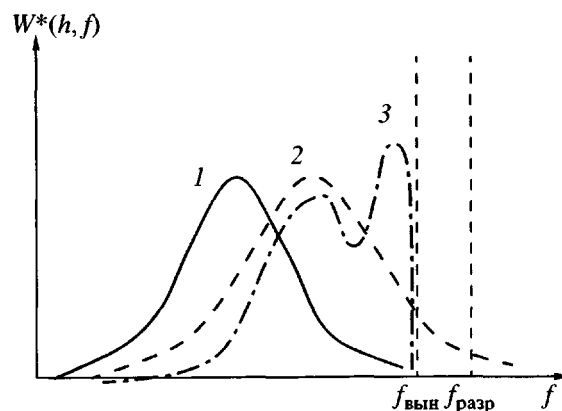


Рис. 1. Плотность функции распределения цепей по натяжениям $W^*(h, f)$ (f – натяжение цепи) при расстоянии между концами h : 1 – в исходном состоянии, выражение (9); 2 – при растяжении ненаполненного вулканизата, выражение (10); 3 – с учетом “отлипания” сегментов от приграничного жесткого поля, выражение (23).

Отметим, что формально выражение (23) существует при $f > f_{\text{вын}}$, однако рассмотрение этой области не имеет физического смысла.

Добавочный член $\Delta W_{\text{наполн}}$ может быть математически представлен в разных формах. Запишем для него два варианта.

В первом варианте

$$\Delta W_{\text{наполн}}(f_{\text{вын}}, f) = \frac{\frac{f}{(f_{\text{вын}} - f)^n} \exp\left(-\frac{f}{f_{\text{вын}} - f}\right)}{\int_0^{f_{\text{вын}}} \frac{f}{(f_{\text{вын}} - f)^n} \exp\left(-\frac{f}{f_{\text{вын}} - f}\right) df} \quad (24)$$

Показатель степени n определяет положение максимума функции (24) и, следовательно, правого максимума на кривой 3 на рис. 1. Очевидно, что выражение (24) нормировано на единицу.

Во втором варианте

$$\Delta W_{\text{наполн}}(f_{\text{вын}}, f) = \frac{\left(\frac{f}{f_{\text{вын}}}\right)^n - \left(\frac{f}{f_{\text{вын}}}\right)^m}{\frac{1}{n+1} - \frac{1}{m+1}} \quad (25)$$

Выражение (25) также нормировано на единицу. В отличие от функции (24) в зависимости (25) две константы, причем $m > n$.

Из условия положения максимума функции (25) в заданном месте $f_{\max} = af_{\text{вын}}$ ($a \leq 1$) следует связь между константами

$$ma^m = ma^n \quad (26)$$

Трансцендентное уравнение (26) решается численно.

В изложенной теории рассматривается случай, когда все цепи сетки имеют возможность при деформировании резины выйти из псевдостеклообразного слоя с уменьшением силы натяжения цепи. Такой случай может быть реализован лишь при некоторой оптимальной степени наполнения $\phi_{\text{опт}}$. Если реальная степень наполнения будет отличаться от $\phi_{\text{опт}}$, то появятся цепи, которые не смогут уменьшить свое натяжение. Если $\phi < \phi_{\text{опт}}$, то рассматриваемая цепь может оказаться слишком далеко от поверхности наполнителя; если $\phi > \phi_{\text{опт}}$, то в композите может не остаться матрицы в высокоэластическом состоянии, так как она вся будет испытывать влияние поверхности наполнителя.

Оценить долю цепей высокоэластичной сетки ε , которые при данной степени наполнения доступны для релаксации натяжений, в рамках предлагаемого подхода не представляется возможным. Иными словами, мы не можем сказать, на каком расстоянии от псевдостеклообразного слоя полимерные цепи перестанут переходить из псевдостеклообразного в высокоэластическое состояние при растяжении резины. На данном этапе величина ε введена в виде параметра, зависящего от ϕ как

$$\varepsilon = 1 - \varepsilon_0 \left(\frac{\phi - \phi_{\text{опт}}}{\phi_{\text{опт}}} \right)^2 \quad (27)$$

Значение $\phi_{\text{опт}}$ примем равным 0.2–0.4. Такая степень наполнения считается оптимальной для технических (в частности, шинных) резин. Параметр ε_0 в формуле (27) будем считать подгоночным.

Запишем зависимость эффективной степени наполнения $\phi_{\text{эф}} = \phi_{\text{нап}} + \phi_c$ от толщины приграничного слоя r_c , находящегося в псевдостеклообразном состоянии:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{эф}} &= \frac{V_{\text{нап}} + V_c}{V_{\text{комн}}} = \phi_{\text{нап}} + \frac{V_c}{V_{\text{комн}}} = \\ &= \phi_{\text{нап}} \left(1 + \frac{V_c}{V_{\text{нап}}} \right) = \phi_{\text{нап}} [1 + \alpha(\alpha^2 + 3\alpha + 3)] \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь V_c – объем приграничного слоя каучуковой матрицы в псевдостеклообразном состоянии; $V_{\text{нап}}$ – объем частицы наполнителя (принята сферическая форма); $V_{\text{комн}}$ – объем элементарной ячейки композита; $\alpha = r_c/r_{\text{нап}}$.

Запишем связь между r_c и средней силой $\bar{f}$, действующей на цепь, с учетом потенциала Гамакера:

$$\bar{f} = f_{\text{вын}}(r_c) = C_{\text{вын}} \frac{r_c^0 - r_c}{r_c^3} \quad (29)$$

Из выражения (29) легко найти r_c в зависимости от $\bar{f}$. Константа $C_{\text{вын}}$ может быть определена методами квантовой химии или из условия, что при $r_c < 1$ нм $f_{\text{вын}} > f_{\text{разр}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведем результаты расчетов по изложенной теории.

Для описания свойств ненаполненной резины используем потенциал вида

$$U = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_1 - 3)^2, \quad I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

Константы определим из условий одноосного нагружения: при $\lambda = 2$ $\sigma = 0.5$ МПа; при $\lambda = 6$ $\sigma = 10$ МПа. Тогда $C_1 = 0.0986$ МПа, $C_2 = 0.0011$ МПа. (В дальнейшем предполагается проверить влияние вида потенциала на результаты расчетов прочности более детально.)

Параметры цепей и вулканизационной сетки следующие: $Z = 100$, $b = 1$ нм, $v = 0.5$ нм³, $\delta = 1$, $f_{\text{разр}} = 6 \times 10^{-9}$ Н.

Расчеты по полученным соотношениям показали, что условная прочность $\sigma_{\text{разр}}$ ненаполненной резины при 300 К составляет 44.40 МПа при разрывной степени удлинения $\lambda_{\text{разр}} = 9.95$. Найденная величина $\sigma_{\text{разр}}$ в 10–40 раз превышает экспериментальные значения для некристаллизующихся в процессе растяжения резин. Цепи растя-

гиваются на практически максимально возможную длину $h \geq 0.999Zb$.

Такие результаты объясняются тем, что функция распределения $W^*(h, f)$ оказалась очень “узкой”, т.е. с малой дисперсией. Это справедливо для зависимостей (7) и (19) и объясняется использованием в предлагаемой теории одномолекулярного приближения. Очевидно, что в реальной структуре вулканизационной сетки имеется большое количество факторов (часть из них называлась выше), которые способствуют существенному расширению $W^*(h, f)$.

Для проверки этого в теорию был введен коэффициент θ , расширяющий функцию плотности распределения цепей по натяжениям при фиксированном расстоянии между концами. Результаты расчетов приведены в таблице. По ним можно заключить следующее.

Степень растяжения цепей при разрыве $h_{\text{макс}}/Zb$ близка к единице во всем диапазоне изменения θ . Это является следствием ланжевеновской зависимости f от λ , согласно которой f возрастает до бесконечности при стремлении степени растяжения к единице (см. соотношение (16)). Отметим, что рассматриваемая модель предполагает абсолютную жесткость валентных углов и химических связей.

Реальные значения $\sigma_{\text{разр}}$ и $\lambda_{\text{разр}}$ достигаются при $\theta \sim 50000$ и выше. Этот результат позволяет оценить, насколько в реальной резине разброс по натяжениям цепей сетки больше, чем следует из статистики одномолекулярного приближения, которое может быть использовано для регулярных бездефектных сеток с цепями равной длины, не содержащих топологических узлов.

При реальных значениях $\sigma_{\text{разр}}$ и $\lambda_{\text{разр}}$ разрушение резины начинается после того, как будут разрушены около 80% цепей между узлами сетки. Об этом свидетельствует параметр γ .

Если исходить из того, что прочность системы однонаправленных цепей составляет $10^{18} \times (6 \times 10^{-9})$ Па = 6000 МПа (здесь 10^{18} – число цепей на 1 м^2 , 6×10^{-9} Н – разрывное усилие одной цепи), то даже при $\theta = 1$ истинная прочность (~ 440 МПа) более чем на десятичный порядок ниже указанного значения. Такая величина прочности объясняется тем, что в соотношении (21) эффективное напряжение пропорционально $N^{2/3}$, а не общему

Прочностные характеристики ненаполненного вулканизата

θ	$h_{\text{макс}}/Zb$	$f_{\text{макс}}, \text{нН}$	$\sigma_{\text{разр}}, \text{МПа}$	$\lambda_{\text{разр}}$	γ
1	0.9993	5.994	44.40	9.948	1.000
5	0.9993	5.922	43.72	9.898	0.999
10	0.9993	5.978	44.26	9.938	0.998
20	0.9993	5.915	43.69	9.895	0.997
50	0.9993	5.940	44.00	9.919	0.996
100	0.9993	5.909	43.85	9.907	0.994
500	0.9993	5.652	42.27	9.786	0.990
1000	0.9992	5.387	40.57	9.651	0.979
5000	0.9988	3.983	30.69	8.784	0.880
10000	0.9982	2.972	20.86	7.950	0.755
50000	0.9840	0.8666	5.574	4.900	0.280
100000	0.9735	0.4732	2.659	3.771	0.154

Примечание. θ – кратность расширения функции распределения $W^*(h, f)$; $h_{\text{макс}}/Zb$ – степень растяжения цепей при разрыве (учитываются только неразрушенные цепи); $f_{\text{макс}}$ – средняя разрывная нагрузка на цепи (учитываются все цепи, в том числе и разрушенные); $\sigma_{\text{разр}}$ – условная прочность резины; $\lambda_{\text{разр}}$ – степень одноосного удлинения резины при разрыве; γ – доля неразрушенных цепей при разрыве.

числу цепей N . Далее наблюдаемая в эксперименте условная прочность ($\sim 2\text{--}5$ МПа) на порядок ниже, чем условная прочность идеальной сетки, где все цепи растянуты одинаково. Это, как указано выше, свидетельствует о существенном разбросе натяжений цепей сетки.

Результаты расчета наполненных резин будут даны в дальнейших публикациях. Сейчас же можно заключить, что для рассмотренной модели и принятых значений параметров вулканизационной сетки условная прочность наполненной резины не может быть выше ~ 45 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bueche F. // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. P. 189.
2. Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. // Докл. 13 Симп. “Проблемы шин и резинокордных композитов”. М., 2002. Т. 1. С. 81.
3. Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 5. С. 101.
4. Meng-Jiao Wang // Rubber Chem. Technol., Rubber Rev. 1998. V. 71. № 3. P. 520.
5. Александров А.П., Лазуркин А.С. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 45. № 7. С. 308.

6. Разрушение. Сб. статей / Под ред. Либовиц Г. М.: Мир, 1976. Т. 7. Ч. 2.
7. Lemak A.S., Balabaev N.K., Karnet Yu.N., Yanovsky Yu.G. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 2. P. 797.
8. Биндер К., Сиперли Д., Ансен Ж.-П., Кейлос М., Лэндоу Д., Левек Д., Мюллер-Крумбахер Х., Штауффер Д., Вейс Ж.-Ж. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Биндер К. М.: Мир, 1982.
9. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 365.
10. Мошев В.В., Свистков А.Л., Гаришин О.К., Евлампиева С.Е., Роговой А.А., Ковров В.Н., Комар Л.А., Голотина Л.А., Кожевникова Л.Л. Структурные механизмы формирования механических свойств и прочности зернистых полимерных композитов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. С. 302.
11. Treloar L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
12. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В. // Докл. 10 Симп. "Проблемы шин и резинокордных композитов". М., 1999. С. 46.
13. Черных К.Ф. Нелинейная теория упругости в машиностроительных расчетах. Л.: Машиностроение, 1986.
14. Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И., Швачич М.В. // Каучук и резина. 2002. № 3. С. 29.
15. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.

Rubber Strength: Model and Calculation

Yu. A. Gamlitskii and M. V. Shvachich

*Tire Industry Research Institute Limited Liability Company,
ul. Burakova 27, Moscow, 105118 Russia*

Abstract—Relationships were derived that allow the tensile strength and breaking elongation of both unfilled rubber and the rubber filled with nanosized particles of an active filler to be determined. The rubber is considered as a network of Langevin chains. Interaction between the active filler surface and macromolecules leads to the transition of the rubber matrix at the filler surface to a pseudoglassy state. During rubber deformation, the most strained molecules do not break, unlike the case of unfilled rubber, but are drawn from the pseudoglassy layer by the mechanism of forced elasticity. Calculation in terms of the proposed theory showed that the density distribution function for strained chains is many times broader than the one that follows from the statistics of Langevin chains. The ultimate tensile strength in the rubbery state in the absence of interchain interaction was determined.