

ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ АНАЛОГИЙ

Постановка проблемы

Полимерные пленки представляют особый интерес для современных технологий. Пленки отличаются своей удивительной неоднородной структурой, которую можно контролировать, изменяя параметры мономеров, такие, как молекулярная масса, их взаимодействие друг с другом, относительная длина мономерных звеньев, а также внешние технологические параметры: давление, температура, прикладываемое электрическое поле, способ приготовления.

Существует большое количество видов полимерных пленок. Популярность этого вида материала обусловлена тем, что несмотря на его низкую стоимость, он может использоваться во многих сферах: строительстве, упаковочной промышленности, легкой промышленности, авиационной и космической технике, биоинженерии.

Проблема производства полимерных материалов с заданными свойствами, например с заданными механическими характеристиками, не решается только лишь получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры полимера, его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей.

Структура полимерной пленки характеризует не только ее деформационные, но также и прочностные свойства как материала, так и его соединений. Однако несмотря на то, что полимеры являются аморфными веществами и имеют нерегулярную структуру, для расчета их параметров используют формулы, известные из теории изотропных материалов. Для исследования прочности полимерных пленок используют ультразвуковой и рентгенографический методы. Однако на сегодняшний день наиболее часто применяемым методом определения прочности полимерной пленки является испытание образцов на разрушение под нагрузкой в лабораторных условиях с последующим контролем промышленных изделий [1]. Несмотря на то, что этот метод позволяет получить много различных данных, которые позволяют оценить разрушение, актуальной является проблема определения прочности полимеров и их соединений теоретическим путем.

Анализ последних исследований и публикаций

Сегодня существует большое количество теорий кинетического разрушения полимеров, которые предполагают связать разрыв связей и переход от отдельных актов воздействия на молекулярные цепи к

макроскопической деформации, росту дефекта и разрушению структуры материала [1]. Согласно теории Эйринга, представленной в работе [2], движение молекул происходит вдоль направления действующего напряжения; в теории Тобольского, Эйринга [3] основным фактором, влияющим на прочность, является суммарный разрыв вторичных связей, а в теориях Журкова [4] и Буше [5] – суммарный разрыв основных связей; Сяо и Кауш [1, 6] изучили влияние локальной деформации чувствительных к деформациям цепей на суммарную скорость их разрыва; теория Готлиба и Добродумова [7,8] описывает увеличение нагрузки и последующий быстрый разрыв связей, примыкающих к разорванной; Хольцмюллер [1], Бартнев [9] и Салганник [10] проанализировали количество тепловой энергии и направленность ее при разрушении полимера; Валанисом [1] была выдвинута энергетическая вероятностная теория. Все рассмотренные теории в той или иной степени учитывают термическую активацию разрыва некоторого вида молекулярных связей как основополагающий акт разрушения, однако они не дают возможности построения обобщенной теории разрушения полимерной пленки при различных вариантах нагружения.

Для приближенного описания вязкоупругих свойств полимеров широко используется метод механических моделей, при котором состояние полимера описывается системой, состоящей из упругих пружин с различными модулями упругости и вязких элементов с различными вязкостями.

Пружинам приписываются механические свойства идеальной упругости (закон Гука), а вязким элементам – свойства идеально вязкой жидкости (закон Ньютона).

На этом принципе построены модели Максвелла и Кельвина – Фойгта, Зинера, Слонимского [11]. Обычно их рассматривают как характеристические для всего объема вещества, а не для индивидуальных молекул или молекулярных агрегатов. Объясняется это тем, что важными и удобными для измерения объемными свойствами материала являются только механическая прочность, проницаемость для паров, оптическая прозрачность и устойчивость к свету.

В то же время указанные выше модели не дают сведений о конформации молекулы полимера, связях между мономерами в полимере, структуре полимера. Упомянутые свойства молекулы не имеют технического значения, т.е. эти характеристики не включают в характеристики имеющихся в продаже пленок. Однако эти свойства составляют основную информацию, которую можно использовать для характеристики состояния полимера, и определяют большинство его важных свойств.

Таким образом, рассмотрение работы полимера сводится к рассмотрению работы полимерных молекул. Известно, что полимер

какаморфное вещество может находиться в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. В зависимости от разновидности полимера и состояния, в котором он находится, его молекулы также могут иметь различную конфигурацию. Основной целью представленной работы является создание универсального принципа построения модели полимерной молекулы позволяющей проводить исследования прочности как полимерной молекулы любой конфигурации, так и полимера в целом при различных видах нагружения.

Постановка задачи и ее решение

Механизм разрушения полимера при растяжении сводится к разрушению вытянутых линейных макромолекул [12], и все сложные приведенные выше формы молекул получаются путем изменения ее линейной структуры под действием различных факторов.

Поэтому наибольший интерес представляет построение механической модели молекулы линейной структуры.

В качестве основы была взята модель Драйдинга(рис.1),при которой строго соблюдаются внутримолекулярные расстояния, но не учитываются относительные размеры отдельных атомов, т.е. заполненность внутримолекулярного пространства.

Используя метод аналогий[13],можно отметить подобие модели Драйдинга стержневой системе.Таким образом, в основу построения модели может быть положен механический подход, основанный на представлении полимерной молекулы как механизма, реализовывающего процессы, происходящие при деформировании и разрушении полимерной молекулы.

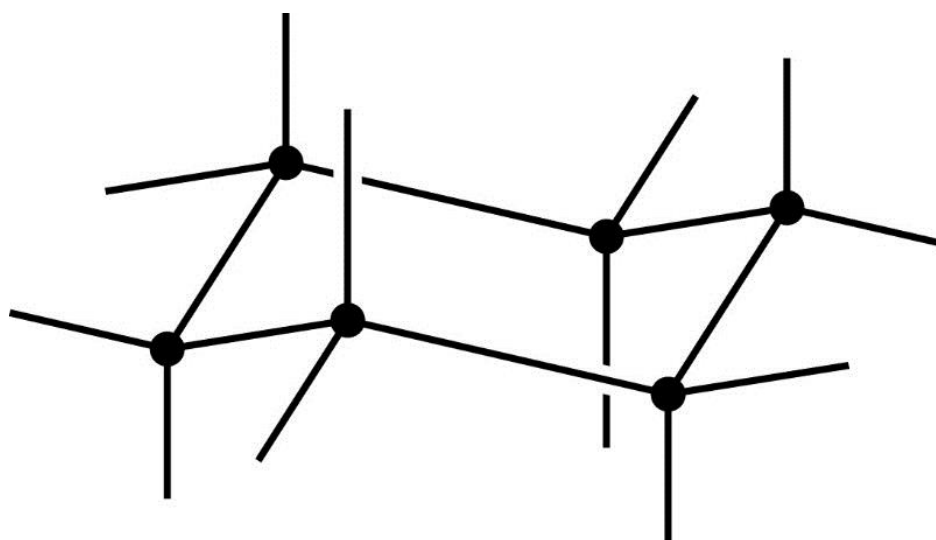


Рисунок 1 – Модель Драйдинга молекулы циклогексана

Поскольку полипропилен является одним из самых распространенных и изученных полимерных материалов, то построения механической системы были проведены на основе его молекулы.

Полипропилен является карбоцепным разветвленным полимером, т.е. его цепь состоит из атомов углерода, к которой присоединены метильные группы CH_3 и водород. Длины химических связей углеродной $\text{C}-\text{C}$ и углерод-водородной $\text{C}-\text{H}$ имеют определенную длину – 0,152 нм и 0,110 нм соответственно, поэтому в модели их можно представить в виде звеньев-стержней постоянной длины.

Реальная полимерная цепь не является свободносочлененной, ее звенья ограничены в движении. Эти ограничения связаны с химическим строением молекулы, а именно с наличием валентных углов γ между звеньями. Валентные углы $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ неизменны и равны $109,5^\circ$. Таким образом, атомы углерода в цепи полипропилена расположены зигзагообразно. Угол между соседними химическими связями остается равным $109,5^\circ$ (рис. 2) и ни при каких условиях и воздействиях на молекулу не может быть заметно изменен без ее разрушения.

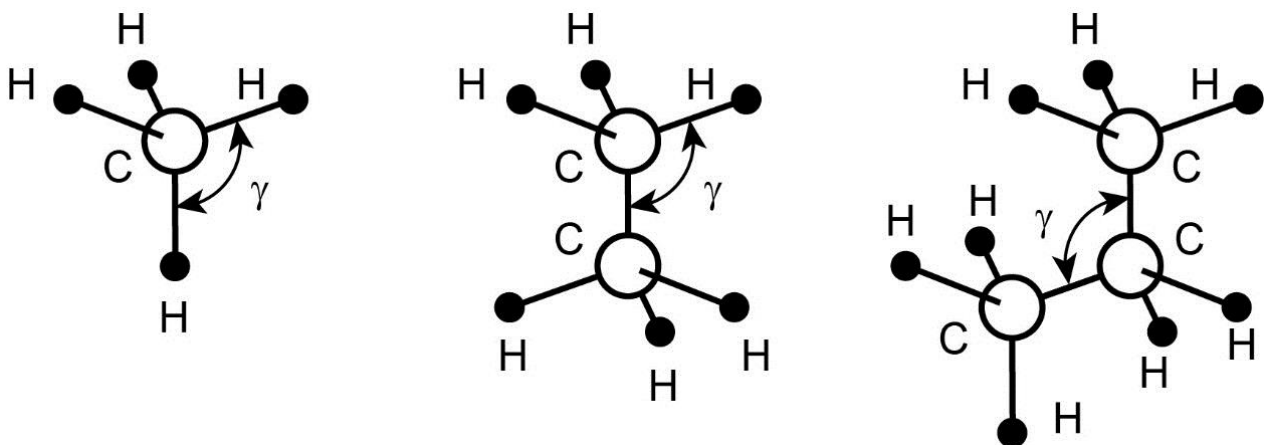


Рисунок 2– Расположение валентных углов

Поскольку в работе рассматривается линейная структура молекулы, работающей на растяжение, то нагрузка в этом случае будет восприниматься углеродным скелетом, и на данном этапе построения модели наличием боковых метильных групп и атомами водорода можно пренебречь.

Постоянство валентных углов не означает, что углеродный скелет молекулы является жестким и его конфигурация в дальнейшем не может быть изменена. В общем случае полимерная цепь вообще не имеет какой-либо одной определенной формы – она непрерывно изменяется под воздействием случайных факторов, каковым является, в первую очередь, тепловое движение звеньев. На любой фазе этого движения валентный угол не может изменяться, поэтому звеньям доступен только

один вид движения – вращение вокруг оси OO' , совпадающей по направлению с соседней связью $C-C$. На рис.3 показано изменение конфигурации молекулярной цепи путем пространственного вращения вокруг оси $O-O'$ одной части цепи (пунктир) относительно другой. Валентный угол на всех промежуточных стадиях вращения остается неизменным.

Для обеспечения вращения всех звеньев при построении механической модели места соединения всех звеньев (расположения атомов в модели Драйдинга) были представлены как шарниры с тремя степенями свободы (рис.4) [14, 15].

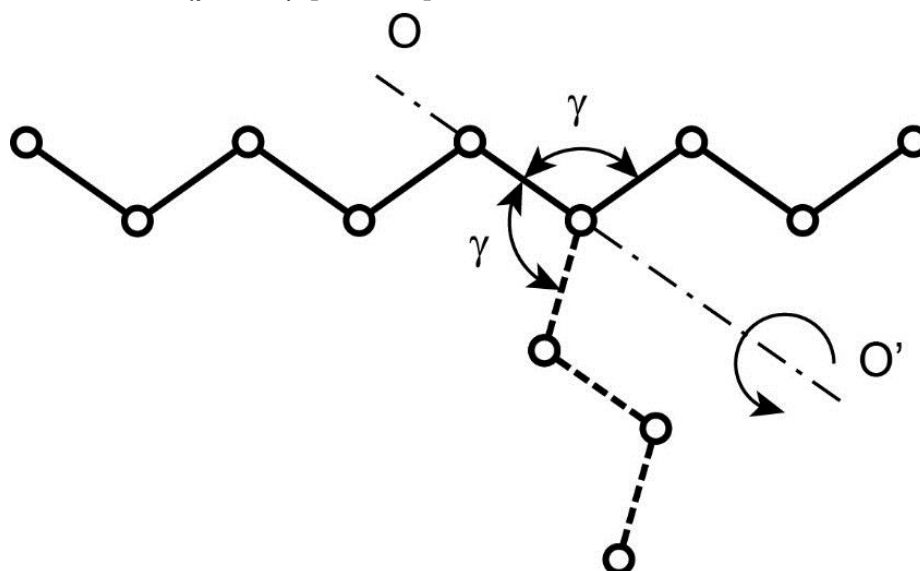


Рисунок 3 – Изменение конфигурации (изгибание) молекулярной цепи

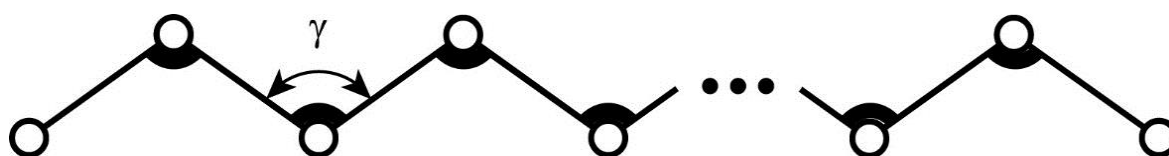


Рисунок 4 – Стержневая модель молекулы полимера

Поскольку межатомные расстояния и валентные углы имеют постоянные значения и их изменение приводит к разрушению молекулы, то в дальнейшем модель может быть представлена как рамная конструкция (рис. 5), состоящая из трехэлементных звеньев.

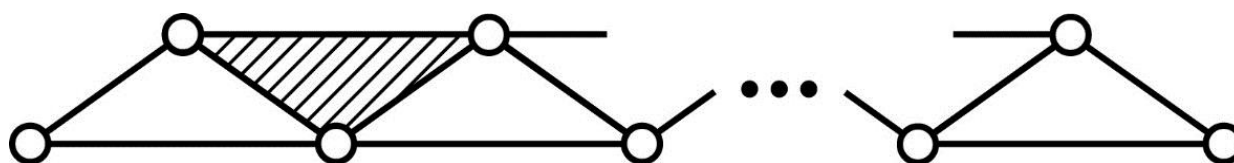


Рисунок 5 – Рамная модель молекулы полимера

Каждое такое звено способно совершать только вращательное движение относительно осей, проходящих через совместные с соседними звеньями элементы. Таким образом, можно провести эквивалентное преобразование, заменив трехэлементные звенья системой вращательных кинематических пар (рис. 6). Длина каждого элемента может быть определена как средняя линия треугольника, образованного при построении трехэлементной рамной конструкции. Элементы соединены между собой угловыми шарнирами скольжения, которые расположены относительно друг друга под углом $109,5^\circ$, что соответствует валентному углу между атомами.

Одним из основных правил построения механизма является правильное его закрепление. Для рассматриваемого случая – разрушение линейной полимерной молекулы при растяжении – выполнено крепление только концевых звеньев, одно из которых зафиксировано на шарнирно неподвижной опоре (рис. 7).

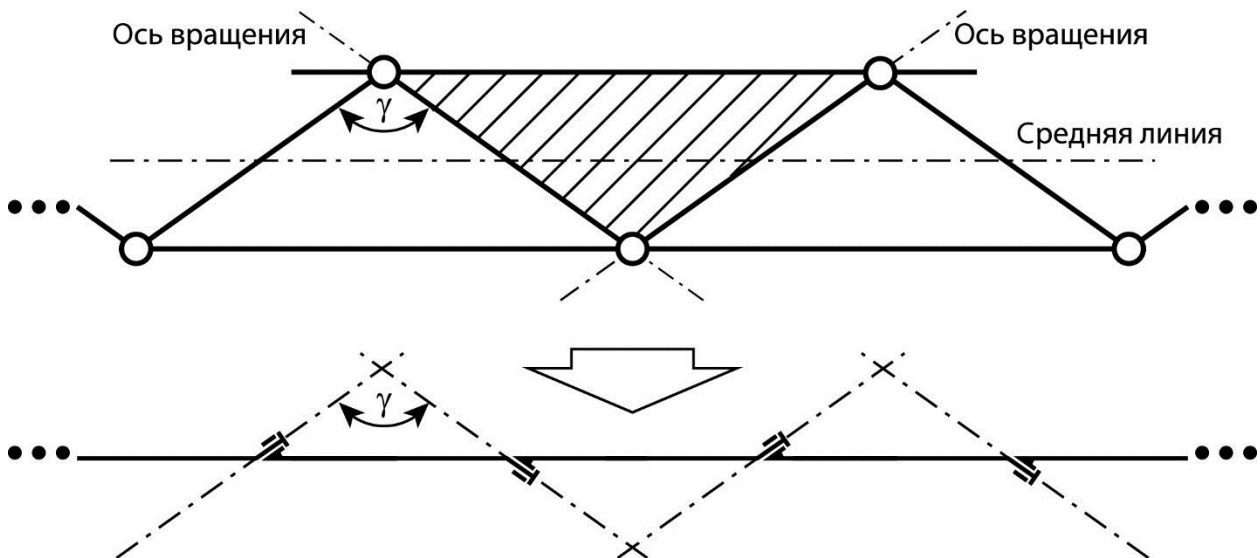


Рисунок 6 – Приведенная стержневая модель молекулы полимера

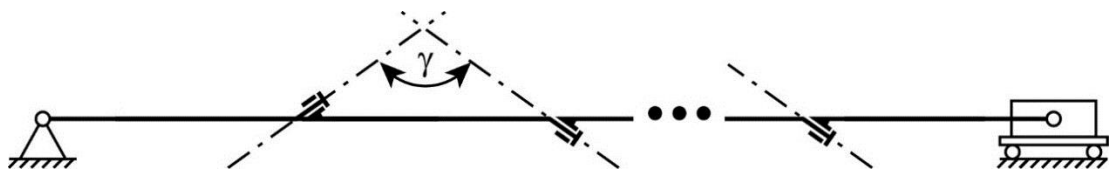


Рисунок 7 – Механическая линейная модель молекулы полимера

При построении механизма крепления второго концевго звена необходимо учитывать разрушение межмолекулярных связей, разрыв двух молекул. От величины сил межмолекулярного взаимодействия зависят многие характеристики полимера – вязкость расплава, растворимость, совместимость с другими полимерами и пластификаторами, механические и диэлектрические свойства,

плотность упаковки и т.д. Поэтому второе концевое звено было шарнирно закреплено на ползуне, преодолевающим при движении силу трения, величина силы трения будет прямопропорциональна силе межмолекулярных связей.

Выводы

Предложенный механический подход к моделированию структуры и поведения полимерной молекулы под действием внешнего нагружения, а также модель, сформированная на его основе, позволят анализировать прочность полимерной молекулы аналогично прочностистержневого механизма с использованием всех допущений и ограничений, применяемых для расчета механических систем: упругость, сплошность, однородность материала; линейная деформируемость системы; малость перемещений [14]. Расчеты для такого механизма могут проводиться по общепринятым формулам строительной механики.

В дальнейших исследованиях необходимо представляется формализация соответствующих зависимостей и их экспериментальная отработка в целях проверки применимости представленной модели для решения задачи определения прочностных свойств полимерных материалов.

Список использованных источников

1. Кауш, Г. Разрушение полимеров [Текст] / Г. Кауш.– М.: Мир, 1981. – 440 с.
2. Glasstone, S. Theory of Rate Processes [Текст] / Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. New York, McGraw Hill, 1941. – 611р.
3. Tobolsky, A., Mechanical Properties of Polymeric Materials [Текст] / Tobolsky A., Eyring H. //Journal of Chemical Physics.– 1943. –Vol. 11. Pp.125-134.
4. Журков, С.Н. Зависимость долговечности от напряжения[Текст]/ С.Н Журков, Э.Е. Томашевский // ЖТФ. – 1955. –Т.25, №1. – С. 66-73.
5. Bueche, F. Tensile Strength of Plastics above the Glass Temperature [Текст] / Bueche F // Journal ofApplied Physics. –1955. –Vol. 26, №9. – Pp.1133-1140.
6. Kausch, H.H Behavior of elastic networks of various degree of orientation in the kinetic theory of fracture [Текст] / Kausch H.H, Hsiao C.C. // Journal ofApplied Physics. –1968. –Vol.39, №11. – Pp.4915-4919.
7. Добродумов, А.В. Имитация хрупкого разрушения полимеров на сетчатой модели методом Монте-Карло [Текст] / А.В. Добродумов, А.М. Ельяшевич // Физика твердого тела. – 1973. –Т.15, №6. – С.1891-1893.

8. Кооперативная кинетика разрушения твердых полимеров. Очаговый механизм [Текст] / Ю.Я. Готлиб, А.В. Добродумов, А.М. Ельяшевич, Ю.Е. Светлов // Физика твердого тела. – 1973. – Т.15, №3. – С.801.

9. Бартнев, Г.М. Теоретическая прочность полимеров в полностью ориентированном состоянии [Текст] / Г.М. Бартнев, А.А. Валишин // Механика полимеров. – 1970. – Т. 3. – С. 458-464.

10. Salganik, R.L. On the fracture kinetics of solid [Текст] / Salganik R.L. // International Journal Fracture Mechanics. – 1970. – Vol. 6, №11. – Pp.1-5.

11. Бартнев, Г.М. Физика полимеров [Текст] / Г.М. Бартнев, С.Я Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432с.

12. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров [Текст] / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУИТМО, 2010. – 45с.

13. Батороев, К.Б. Аналогии и модели в познании [Текст] / К.Б. Батороев. – Новосибирск: Наука, 1981. – 320 с.

14. Шутенко, Л.Н. Строительная механика: краткий курс. Раздел 1. Статически определимые стержневые системы [Текст] / Л.Н. Шутенко, В.П. Пустовойтов, Н.А. Засядько. – Х.: ХГАГХ, 2003. – 90 с.

15. ГОСТ 2.770–68. Обозначения условные графические в схемах. Элементы кинематики. – М.: ИПК Изд-во стандартов. – 13 с.

Поступила в редакцию 15.01.2016.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.Е. Гайдачук,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*