

Copyright©Taylor&FrancisGroup, LLC
ISSN: 0022-2348 print / 1525-609Xonline
DOI: 10.1080/00222341003641560

Изменения энергии активации при деформации резины

В.И.Карцовник

Culture, Engineer, and Scientific Society, (KIW-Gesellschaft e.V.) Dresden, Germany

Резюме

На основании простой молекулярной модели предлагается механизм течения резины с возрастающей вязкостью в ходе обратимой высокоэластической деформации. При этом энергия активации вязкого течения увеличивается пропорционально внешнему напряжению с учетом сил энтропийной упругости макромолекул. Этот рост энергии активации перескоков молекулярно-кинетических элементов полимерной сетки в вакансии при деформировании резины связан с ростом сопротивления деформированию растягиваемой макромолекулярной сетки в силу энтропийной природы деформации макромолекул.

Ключевые слова

Деформация резины, модель стандартного линейного тела, полимерные сетки, сила энтропийной упругости, теория вязкости Эйринга, энергия активации.

Введение

Наиболее характерной особенностью процесса растяжения резин, является возрастание скорости роста напряжения вплоть до разрывных удлинений. Расчетные зависимости напряжения от деформации, построенные на базе кинетической теории высокоэластичности, не совпадают полностью с экспериментальными кривыми растяжения резин, особенно при больших степенях растяжения [1].

Привлечение идеи Эйринга [2] о воздействии внешней силы на процесс термоактивированного течения в конденсированных средах дает возможность просто и в полном объеме описать кривые растяжения резин на базе трехэлементной модели стандартного линейного тела (модели СЛТ), изображенной на рис.1.

Received 4October 2009; accepted 24November 2009.

Address correspondence to Vladimir I. Kartsovnik, Bunsenstr. 9, 01139 Dresden, Germany.

E-mail: vkartsovnik@googlemail.com

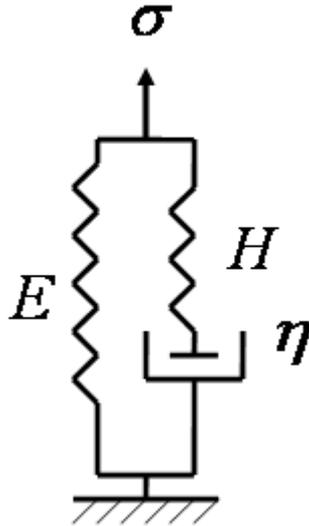


Рис. 1. Модель стандартного линейного тела (СЛТ).

Для модели СЛТ H - модуль упругости при растяжении для пружины, последовательно соединенной с вязким элементом (демпфером) модели. Этот модуль представляет Гуковские силы упругости. E - модуль высокоэластической упругости, представленный упругой пружиной, параллельной вязкому элементу. Эта пружина отвечает за обратимую высокоэластическую деформацию. η - коэффициент вязкости для вязкого элемента, σ - напряжение, приложенное к модели СЛТ, ε - общая деформация модели при растяжении.

При феноменологическом описании поведения полимера в соответствии с моделью СЛТ общая деформация ε равна высокоэластической деформации ε_{en} , которая носит энтропийный характер. Пружина с модулем упругости E представляет энтропийную составляющую напряжения $\sigma_{en} = E\varepsilon_{en} = E\varepsilon$. Общее напряжение складывается из энтропийного напряжения σ_{en} и упругого напряжения σ_e , для пружины с модулем упругости H . Упругое напряжение σ_e равно напряжению на демпфере σ_η . Таким образом, напряжение на демпфере, или упругое напряжение, равно разности между общим напряжением и энтропийным напряжением: $\sigma_\eta = \sigma_e = \sigma - \sigma_{en} = \sigma - E\varepsilon$.

Френкель предложил рассматривать процесс течения в жидкостях как термоактивированный перескок атомов в вакансии с преодолением энергетического барьера [3]. Эйринг использовал теорию абсолютных скоростей реакций для описания процесса течения жидкостей [2,4]. При этом он учитывал влияние внешней силы на уменьшение энергии активации в соответствии с формулой:

$$\eta = Af \exp \frac{E_0 - bf}{k_B T} \quad (1)$$

Здесь A - предэкспоненциальный множитель, рассчитываемый по теории абсолютных скоростей реакций, f - напряжение сдвига при тчении, E_0 - энергия активации при 0°K , т.е. высота барьера потенциальной энергии для перескока в вакансию молекулярно-кинетической единицы в ходе теплового движения молекул в отсутствие

внешней силы, b - коэффициент «вязкостного объема» по Эйрингу, k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура.

Дискуссия

Из формулы (1) следует, что вязкость жидкости экспоненциально падает с ростом напряжения сдвига при течении. Это явление известно как «аномалия вязкости» при течении, и экспериментально подтверждается, главным образом, для полимерных расплавов и растворов [5]. Однако для подавляющего большинства неполимерных жидкостей вязкость не зависит от напряжения сдвига. Это противоречие можно убрать, если учесть главную особенность цепочечных макромолекул – энтропийный характер их обратимой высокоэластической деформации. Стремление макромолекул, вытянутых в потоке жидкости, свернуться обратно в исходную, наиболее вероятную при данной температуре конформацию, и является фактором, уменьшающим энергию активации течения полимерных жидкостей. Карцовником и Пелех [6] была предложена зависимость вязкости от величины обратимой высокоэластической деформации:

$$\eta = B\tau_e \exp\left(\frac{E_0 - \delta G_e \gamma_e}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Здесь B - предэкспоненциальный множитель, τ_e - касательное напряжение сдвига, δ - коэффициент, характеризующий объем молекулярно-кинетических единиц макромолекулы, связанный со строением полимера и условиями режима течения, E_0 - энергия активации, определяемая высотой энергетического барьера, G_e - модуль сдвига макромолекулярной сетки, γ_e - обратимая высокоэластическая деформация сдвига.

В отсутствие деформаций и напряжений в твердом теле не происходит самопроизвольный переход атомов через вакансии по всему объему материала. Однако возможен переход атомов в вакансию и обратно в ходе их колебательных движений благодаря флуктуациям тепловой энергии, причем скорости прямого и обратного перехода равны [7]. В случае растяжения эластомера с заданной скоростью за счет упругого растяжения ковалентных связей макромолекул и последующего термоактивированного перескока молекулярно-кинетических единиц макромолекул в вакансии начинается перемещение этих единиц в направлении внешней силы. При этом происходит изменение взаимного расположения единиц относительно друг друга, что по существу является проявлением течения материала.

Попытка описания процесса деформирования твердых тел, в том числе полимеров, при помощи теории абсолютных скоростей реакций была сделана Эйрингом и сотрудниками с использованием моделей Максвелла и СЛТ [4, 8, 9]. Однако эти описания приводят к кривым растяжения с монотонно снижающейся скоростью увеличения напряжения при испытаниях с постоянной скоростью растяжения. При этом напряжение выходит со временем либо на постоянную величину - предел текучести, описываемый моделью Максвелла, либо на постоянную скорость роста напряжения, описываемую моделью СЛТ [10]. Во всех случаях описание деформации материалов производилось в соответствии с формулой (1).

Однако данный подход противоречит факту увеличения скорости роста напряжения при деформации эластомеров. На наш взгляд этот факт может быть объяснен влиянием

обратимой высокоэластической деформации на энергию активации процесса деформации резин. В основе такого влияния лежит энтропийный характер деформации цепей в полимерных сетках.

Механизм растяжения резины

Эту важнейшую особенность полимерных сеток, сказывающуюся на процессе их деформации, можно отразить, используя молекулярную модель деформации полимера, схематически изображенную на рис. 2.

Рассмотрим для начала упрощенную схему растяжения фрагмента полимерной цепочки как растягиваемой межузловой цепи полимерной сетки. Концы этой цепочки зафиксированы в захватах разрывной машины (рис.2). Неподвижный захват изображен на рисунке слева заштрихованной границей. На подвижном захвате справа стрелкой показано направление растяжения. В ходе деформации происходит растяжение полимерной цепи с изменением ее конформации при сохранении ковалентных связей основной цепи. Приложенная внешняя сила помогает преодолению сил межмолекулярного взаимодействия, а также сил, препятствующих поворотам звеньев основной цепи относительно друг друга. Сам процесс растяжения цепи реализуется путем перескока кинетической единицы цепи в вакансию в ходе флуктуаций тепловых колебаний атомов [3]. При этом внешняя сила, передающая упругую энергию растяжения через ковалентные связи основной цепи, помогает преодолеть потенциальный барьер при переходе кинетической единицы из одного положения равновесия в другое, в вакансию [4]. Для простоты рассмотрения процесса течения примем, что такая растягиваемая цепочка расположена в одной верхней плоскости (цепочка черных кружков, рис.2) и перемещается под действием внешнего напряжения относительно соседних атомов других макромолекул, расположенных в нижней плоскости. Соседние атомы, или молекулярно-кинетические единицы, изображены в виде черных кружков.

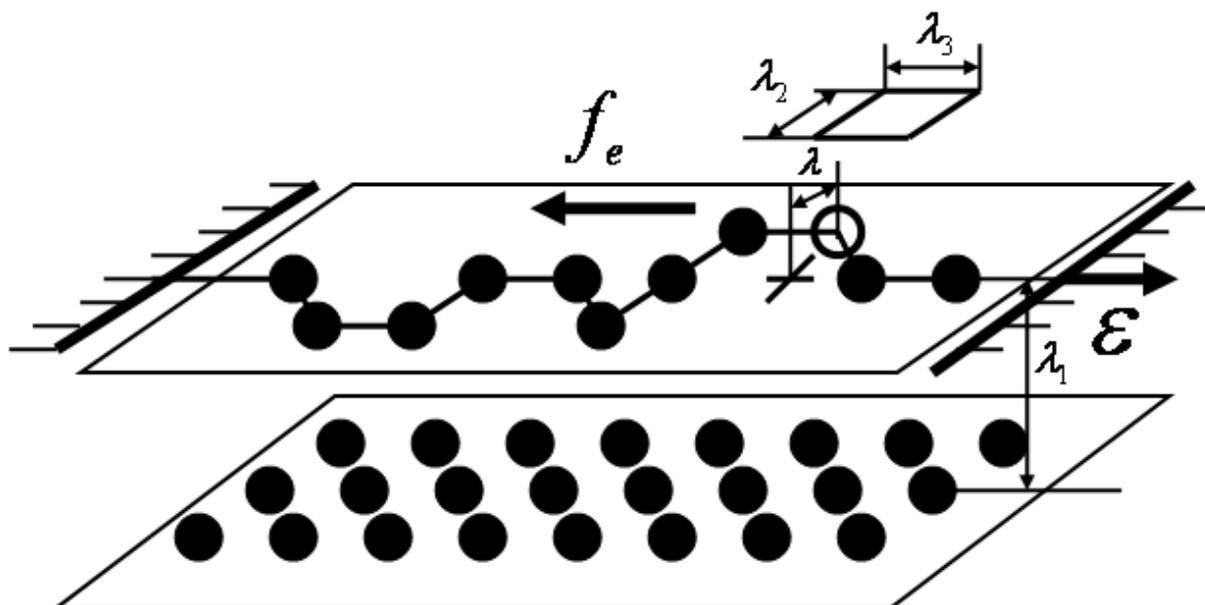


Рис.2. Схема, иллюстрирующая переход молекулярно-кинетических единиц цепи растянутой полимерной сетки в вакансию для случая одноосного растяжения

Аналогично выводу Эйринга для процесса течения жидкости с позиций теории абсолютных скоростей реакций [4] примем, что для модели на рис.2 разность скоростей перемещения молекулярно-кинетических единиц растягиваемой цепи в верхней плоскости относительно соседних единиц в нижней плоскости равна Δu , расстояние между плоскостями - λ_1 , расстояние между соседними молекулярно-кинетическими единицами в одной плоскости - λ_2 и λ_3 , расстояние между двумя положениями равновесия - λ .

Распрямление и перемещение фрагментов макромолекул в объеме сетчатого полимера под действием напряжения приводит к пространственному перераспределению их молекулярно-кинетических единиц относительно друг друга, т. е к течению. Перемещение молекулярно-кинетических единиц происходит путем поворота звеньев основной цепи. Перемещающаяся единица, изображенная на рис.2 в виде белого кружка на верхней плоскости, в ходе флуктуаций тепловых колебаний под действием внешней силы перепрыгивает в новое положение равновесия в вакансию, изображенную крестиком.

Рассмотрим распределение сил на перемещающуюся единицу течения в некоторый промежуток времени после перескока в вакансию и наступающего за этим установления равновесия сил. Справа на эту единицу действует внешняя сила. Слева на эту самую единицу действует сила сопротивления деформации f_e противоположная по направлению внешней силе. Обе эти силы затрудняют перемещение кинетической единицы в вакансию, так как флуктуация тепловой энергии должна преодолеть и эти силы упругой энергии.

Дальнейший рост деформации вызывает увеличение сил энтропийной упругости растягивающихся цепей $\sigma_{en} = E\varepsilon$, где E высокоэластический модуль упругости (см. рис.1), а ε -высокоэластическая деформация, равная общей деформации образца для модели СЛТ. Это приводит к росту сопротивления кинетических единиц к течению. Т.е. к росту потенциального барьера перескока в вакансию. Для реализации процесса перескока кинетических единиц необходимо увеличение внешней силы σ на некоторую величину, превышающую растущую величину силы сопротивления перескоку, т.е. силы энтропийной упругости $E\varepsilon$. Этот прирост внешней силы на величину $(\sigma - E\varepsilon)$ в ходе деформации резины и обеспечивает необходимую энергию для преодоления растущего потенциального барьера перескока кинетических единиц растягиваемой полимерной сетки резины, т.е. приводит к течению материала в ходе деформации.

Учитывая, что градиент течения между двумя слоями молекулярной модели на рис. 2 равен $\frac{\Delta u}{\lambda_1}$, а сила приводящая к течению, т.е. к движению верхнего слоя, равна $(\sigma - E\varepsilon)$, получим коэффициент вязкости η при течении равным:

$$\eta = \frac{(\sigma - E\varepsilon)\lambda_1}{\Delta u} \quad (3)$$

В соответствии с этим и применительно к схеме на рис.2 сила, приложенная к перемещающейся кинетической единице в направлении движения, равна $(\sigma - E\varepsilon)\lambda_2\lambda_3$, так как $\lambda_2\lambda_3$ - эффективная площадка, приходящаяся на одну молекулярно-кинетическую единицу течения (рис.2). Эта сила способствует перемещению кинетической единицы в вакансию. Но при этом валентные связи макромолекулы не разрываются, а сопротивление перемещению атома в вакансию увеличивается. Следовательно, дополнительная энергия, которую должна приобрести кинетическая единица, чтобы достигнуть вершины энергетического барьера на расстоянии $\frac{1}{2}\lambda$ и преодолеть потенциальный барьер с энергией активации E_0 , равна величине $(\sigma - E\varepsilon)\lambda_2\lambda_3\frac{1}{2}\lambda = \frac{1}{2}(\sigma - E\varepsilon)\lambda_2\lambda_3\lambda$. На эту величину увеличивается энергия активации при перескоке кинетической единицы в вакансию. Согласно теории активированного комплекса [4] удельная скорость течения в направлении силы k_σ (число переходов кинетической единицы через барьер за одну секунду) будет равна:

$$k_\sigma = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{F_a}{F} \exp\left(-\frac{E_0 + \frac{1}{2}(\sigma - E\varepsilon)\lambda_2\lambda_3\lambda}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Здесь F и F_a - сумма состояний на единицу объема для кинетической единицы в исходном и активированном состоянии соответственно, h - постоянная Планка. В силу принудительного характера деформации твердого тела, когда направление действия внешней силы непрерывно направлено к движущемуся захвату, скоростью перескоков кинетических единиц в направлении, обратном внешней силе, можно пренебречь. Так как кинетическая единица за один скачок проходит расстояние λ , то скорость движения Δu слоя с растягиваемой макромолекулой относительно нижнего слоя будет равна $\Delta u = k_\sigma \lambda$, и коэффициент вязкости при деформировании будет равен:

$$\eta = \frac{(\sigma - E\varepsilon)\lambda_1}{k_\sigma \lambda} = \frac{(\sigma - E\varepsilon)\lambda_1}{\lambda \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{F_a}{F} \exp\left(-\frac{E_0 + \frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

Представим это выражение в виде:

$$\eta = A_i(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{E_0 + b_i(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (6)$$

где $A_i = \frac{\lambda_1 h}{\lambda k_B T} \cdot \frac{F}{F_a}$ - предэкспоненциальный множитель в выражении для вязкости

течения под нагрузкой при деформировании резины, а $b_i = \frac{1}{2}\lambda_2\lambda_3\lambda$ - объемный коэффициент, характеризующий структуру молекулярно-кинетических единиц,

участвующих в перескоках в вакансии, т.е. в течении. Присвоим коэффициентам A_i и b_i индекс i (*increment*), чтобы указать на рост энергии активации и вязкости для данной зависимости. Таким образом, при растяжении полимерной сетки резин с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon}$ по мере увеличения деформации происходит ускоряющийся рост вязкости и напряжения в соответствии с законом течения Ньютона: $\sigma = \eta \dot{\varepsilon}$, где коэффициент вязкости η определяется по формуле (6).

Однако для начального участка кривых растяжения резин после небольшого участка упругой гуконской деформации скорость роста напряжения уменьшается с увеличением деформации до некоторых пределов, после которых начинается увеличение скорости роста напряжения (см. рис.3 и 4). Можно предположить, что на начальном участке неупругая деформация идет при перескоках молекулярно-кинетических единиц в вакансии за счет передачи внешнего напряжения через упругие межмолекулярные и межатомные связи макромолекул с разрушением старых межмолекулярных связей и возникновением новых связей после перескока кинетических единиц. Этот процесс похож на процесс неупругой деформации неполимерных твердых тел, который может описываться механизмом течения с уменьшением энергии активации по Эйрингу [2] в соответствии с формулой (1). Но для полимерных сеток, деформирующихся в соответствии с моделью СЛТ, движущей силой течения является разность между напряжением и силой энтропийной упругости $(\sigma - E\varepsilon)$, связанная с упругим элементом (пружиной) с модулем H , который отражает воздействие упругих сил на течение в демпфере. Вероятно, при малых деформациях идет не столько растяжение общей для всего образца полимерной сетки, сколько распад аморфной глобулярной структуры агрегатов, объединенных межмолекулярными связями. В этом процессе перескок молекулярно-кинетических единиц облегчается упругими силами, передаваемыми по всей совокупности связей агрегатов первичной структуры полимера. При этом часть таких связей рвется, и перескок кинетических элементов в вакансии в направлении приложенной силы облегчается за счет этой силы. Что приводит к уменьшению энергетического барьера при движении в направлении силы на величину, пропорциональную силе $(\sigma - E\varepsilon)$, в соответствии с моделью СЛТ. Тогда вязкость течения при деформации резины можно описать формулой (7), выведенной с позиций теории Эйринга, аналогично выводу формулы (6).

$$\eta = A_d (\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{E_0 - b_d (\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Здесь индекс d (*decrement*) при коэффициентах A_d и b_d указывает, что данная зависимость описывает процессы деформации с уменьшением вязкости и энергии активации. Такой вид зависимости вязкости от напряжения для модели СЛТ связан с тем, что уменьшение энергии активации предполагается в основном, как было выше сказано, за счет воздействия упругих связей на разрушение и последующее восстановление межмолекулярных связей при течении в ходе перескоков кинетических единиц в вакансии. При этом торможением перескока кинетических единиц силой энтропийной упругости разворачивающихся цепей по сравнению с воздействием внешней силы на уменьшение потенциального барьера для этого перескока можно, вероятно, пренебречь. По крайней мере, до момента начала ускоряющегося роста напряжения на кривой растяжения резины.

После этого момента рост сопротивления растяжению межузловых цепей приводит к росту энергии активации течения в соответствии с формулой (6) и тем самым к экспоненциальному росту вязкости. Что и проявляется в ускорении роста напряжения при постоянной скорости деформации на втором, основном участке кривой растяжения эластомера.

Известно, что вязкость η и время релаксации τ_r при рассмотрении механического поведения материалов с использованием моделей Максвелла и Кельвина-Фогта связаны между собой [11]:

$$\tau_r = \frac{\eta}{H} \quad (8)$$

где H - модуль упругости. Тогда для процесса неупругой деформации с уменьшающейся скоростью роста напряжения в соответствии с формулой (7) можно записать:

$$\tau_r = C_d(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{E_0 - b_d(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (9)$$

Здесь предэкспоненциальный множитель C_d равен $\frac{A_d}{H}$.

Для второго участка неупругой деформации, с увеличивающейся скоростью роста напряжения, время релаксации в соответствии с формулой (10) экспоненциально растет с ростом напряжения:

$$\tau_r = C_i(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{E_0 + b_i(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (10)$$

где $C_i = \frac{A_i}{H}$. Отсюда вытекает, что время релаксации в феноменологических моделях, описывающих деформацию полимеров с использованием элементов Максвелла и Кельвина-Фогта, является не константой, а переменным параметром, зависящим от напряжения и обратимой высокоэластической деформации, т.е. от фундаментальной особенности полимерного тела – энтропийного характера деформирования цепочечных макромолекул.

С учетом выведенных закономерностей можно количественно описать кривые деформирования резин с использованием основных моделей вязкоупругого поведения. Для полимерной сетки с обратимой высокоэластической деформацией используем трехэлементную модель стандартного линейного тела (СЛТ), изображенную на рис.1. Связь между двумя упругими и вязким элементом в этой модели можно записать в виде дифференциального уравнения [11]

$$\tau_r(H + E)\dot{\varepsilon} + E\varepsilon = \tau_r\dot{\sigma} + \sigma \quad (11)$$

или в виде дифференциального уравнения

$$\eta(H + E)\dot{\varepsilon} + HE\varepsilon = \eta\dot{\sigma} + H\sigma \quad (12)$$

где $\dot{\varepsilon}$ - скорость деформации, $\dot{\sigma}$ - скорость изменения напряжения в ходе деформирования.

Из уравнения (12) выделим коэффициент вязкости в модели СЛТ:

$$\eta = \frac{H(\sigma - E\varepsilon)}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} \quad (13)$$

Для описания процесса деформирования сетчатого полимера с помощью формулы (13) используем уравнения (6) и (7). Для участка с увеличивающейся скоростью роста напряжения применим уравнение (6). Приравнявая правые части уравнений (6) и (13), получим:

$$\frac{H(\sigma - E\varepsilon)}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = A_i(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{E_0 + b_i(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (14)$$

При этом имеется в виду, что коэффициент вязкости η отражает механизм течения в соответствии с молекулярной моделью, показанной на рис.2 и относящейся ко всему растягиваемому образцу материала. Учитывая, что $C_i = \frac{A_i}{H}$, из уравнения (14) после сокращения множителей $H(\sigma - E\varepsilon)$ получим:

$$\frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = C_i \exp\left(\frac{E_0 + b_i(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Логарифмирование уравнения (15) приведет его к следующему виду:

$$\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = \ln C_i + \frac{E_0}{k_B T} + \frac{b_i}{k_B T}(\sigma - E\varepsilon) \quad (16)$$

Если экспериментальные данные по деформированию полимеров покажут соблюдение линейной зависимости y от x , где:

$$y = \ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} \quad \text{и} \quad x = \sigma - E\varepsilon \quad (17)$$

то это даст основание считать правильной предложенную молекулярную модель растяжения макромолекулярной сетки (рис.2) с увеличением энергии активации вязкого течения по мере роста напряжения и сил энтропийной упругости. Сочетание этой модели со стандартными моделями вязкоупругости позволит количественно описывать деформационные кривые резин и давать их экстраполяционный прогноз.

Аналогичные выкладки можно провести для первого участка неупругой деформации резин, когда скорость роста напряжения с ростом деформации уменьшается. Приравнявая правые части уравнений (7) и (13) получим в итоге уравнение:

$$\frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = C_d \exp\left(\frac{E_0 - b_d(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (18)$$

После логарифмирования этого уравнения получаем:

$$\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = \left(\ln C_d + \frac{E_0}{k_B T} \right) - \frac{b_d}{k_B T} (\sigma - E\varepsilon) \quad (19)$$

По углам наклона линейных зависимостей (16) и (19) можно рассчитать величины b , как угловые коэффициенты при аргументе $(\sigma - E\varepsilon)$. Эти коэффициенты определяют размеры объема материала b , по всей вероятности, зависящие от числа и структуры молекулярно-кинетических единиц, участвующих в процессе течения и изменения конформаций цепей. Т.е. они являются объемно-кинетическими параметрами, отражающими как размеры и структуру кинетических единиц макромолекул, участвующих в релаксационном процессе, так и заданные условия нагружения (вид и скорость деформирования) для проводимого механического испытания.

Отрезок $\left(\ln C_i + \frac{E_0}{k_B T} \right)$, отсекаемый линейной зависимостью (16) на оси ординат, позволяет рассчитать величину C_i , если известна величина E_0 . Величину E_0 можно определить, если провести серию экспериментов по деформированию при разных температурах. Возможно в ряде случаев, исходя из химической и физической структуры полимера, сделать допущения о величинах E_0 , определенных другими методами. Например, известно, что потенциальный барьер при изменении конформации цепей определяется заторможенностью внутреннего вращения мономерных звеньев полимерной цепи вокруг С-С связей и может составлять около 13,8 кДж/моль (3,3 ккал/моль) [12]. Энергия межмолекулярных взаимодействий для органических полимеров составляет примерно 4,18-29,27 кДж/моль (1-7 ккал/моль). Приняв в первом приближении $E_0 = 20,93$ кДж/моль (5 ккал/моль), можно рассчитать величины C из уравнений (16) и (19).

Сопоставление результатов экспериментов

Для проверки достоверности (правильности) предложенных зависимостей указанных в уравнениях (6), (7), (16) и (19) были проведены эксперименты по измерению кривых «напряжение-деформация» резины и пересчету их в координатах уравнений (17).

Образец резины растягивали на испытательной машине типа „Frank“ со скоростью 200 мм/мин. Температура 23°C. Расчет кривых растяжения велся для зависимостей истинного напряжения σ от деформации ε с учетом уменьшения площади поперечного сечения образца по мере его вытяжки с коэффициентом Пуассона равным 0,5.

На рис. 3 приведены кривые растяжения образца резины как для истинного напряжения, так и, для сравнения, номинального, или условного напряжения, рассчитанного на начальное сечение образца, при растяжении резины со скоростью $0,1667 \text{ с}^{-1}$.

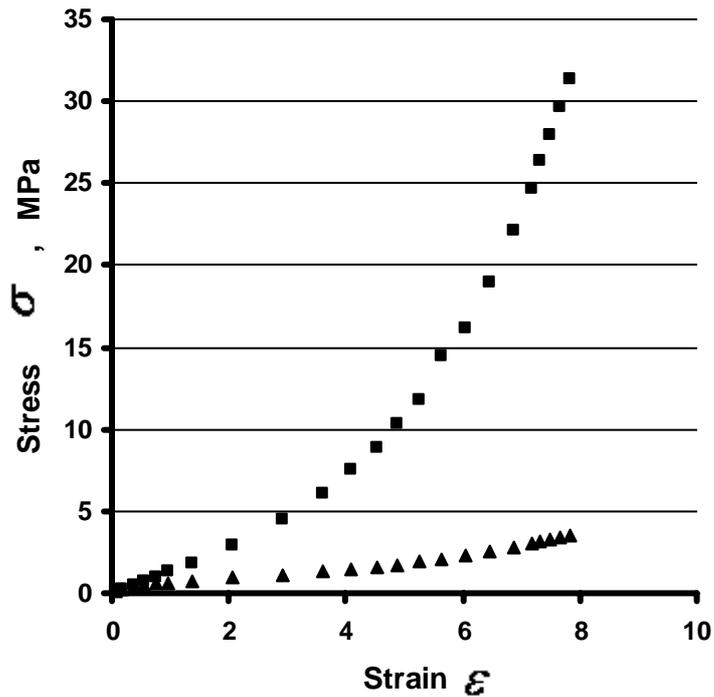


Рис.3 Зависимость истинного напряжения (квадраты) и номинального напряжения (треугольники) от удлинения резины при растяжении образца со скоростью $0,1667 \text{ c}^{-1}$.

На рис.4 приведена кривая растяжения с номинальным напряжением в увеличенном масштабе, чтобы яснее выделить два участка кривой растяжения.

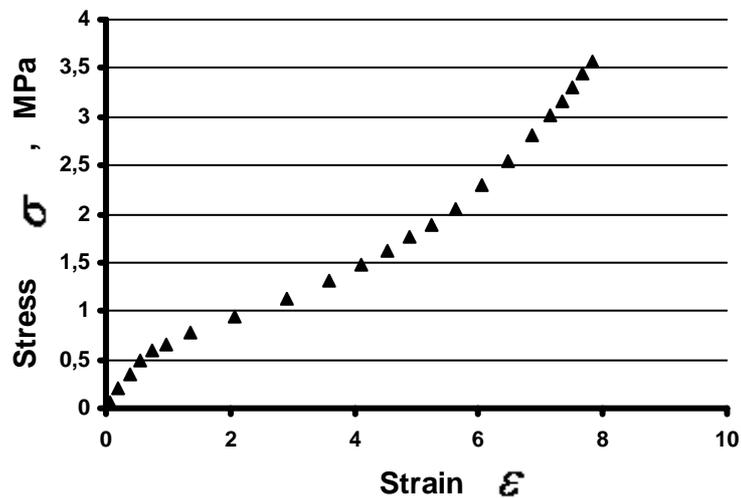


Рис.4 Зависимость номинального напряжения резины от деформации при растяжении образца резины со скоростью $0,1667 \text{ c}^{-1}$.

Вид кривых растяжения, показанный на рисунках 3 и 4, и характерный для резин, может объясняться, как уже предполагалось выше, что на первом этапе растяжения резин после небольшого участка упругой деформации по Гуку начинаются процессы неупругого растяжения по механизму Эйринга с нелинейным уменьшением вязкости в

соответствии с уравнением (7). На втором этапе усиливается вклад растяжения макромолекулярной сетки, сопротивление течению которой связано с увеличением силы энтропийной упругости межузловых цепей. Что приводит к увеличению скорости роста напряжения при дальнейшем деформировании.

Поэтому описывать деформацию резин следует с учетом двух уравнений: на первом участке кривой деформирования с понижающейся скоростью подъема напряжения – уравнения (19). А на втором участке кривой деформирования с увеличивающейся скоростью подъема напряжения - уравнения (16). Оба уравнения базируются на модели СЛТ с использованием предложенных зависимостей вязкости от напряжения (6) и (7).

На рис.5 показана зависимость y от x для резины, рассчитанная в соответствии с формулами (17). При построении этой зависимости были использованы значения деформации ε и напряжения σ , а также скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ и скорости роста напряжения $\dot{\sigma}$, полученные из экспериментальных данных кривой «истинное напряжение-деформация» резины. Значения модулей упругости H и высокоэластичности E были приняты, исходя из теоретических оценок, приведенных в работе^[12]: $H = 2000\text{MPa}$, $E = 0,5\text{MPa}$.

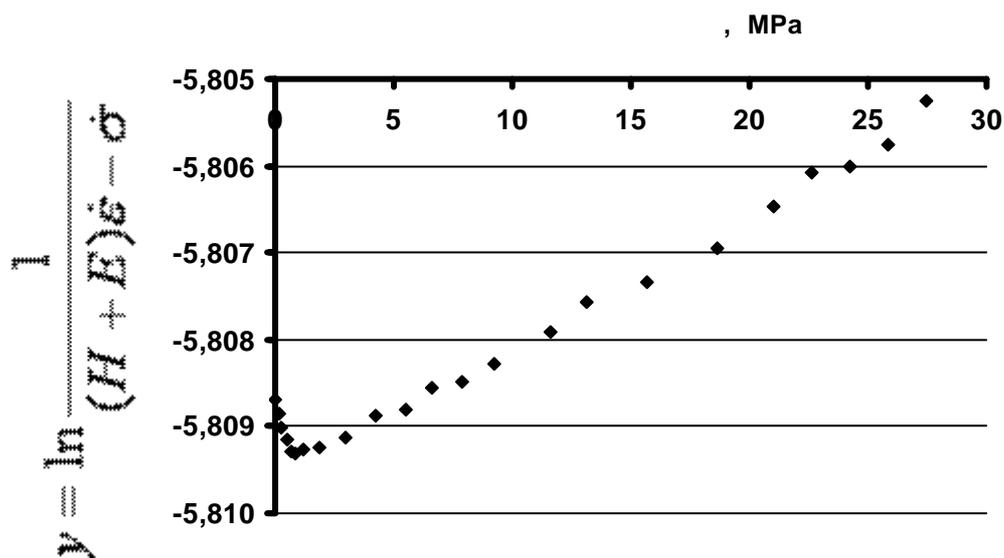


Рис. 5 . Зависимость y от x , рассчитанная в координатах (16).

В соответствии с вышесказанным график на рис.5 отражает два этапа неупругой деформации с отрицательным и положительным углами наклона зависимостей левых частей уравнений (19) и (16) от напряжений $(\sigma - E\varepsilon)$, проходящихся на демпфер в модели СЛТ.

Линеаризация двух участков кривой растяжения резины с отрицательным и положительным наклоном выведенной выше логарифмической зависимости для предложенной модели деформирования полимерной сетки дает основание для подтверждения высказанных предположений о механизме деформирования резины.

На рис.6 показана зависимость y от x по формуле (17) для первого участка кривой растяжения резины, где преобладают процессы течения молекулярно-кинетических единиц с уменьшением энергии активации при сравнительно малых величинах

обратимой деформации, не превышающих 100-200 %. Это и отражено в отрицательном угле прямой уравнения (19). Для первых пяти точек, учитывая трудности графического дифференцирования на начальном участке кривой растяжения, коэффициент корреляции линейной зависимости равный 0,9851 можно считать удовлетворительным подтверждением соблюдения уравнения (18), имеющего знак минус у аргумента $(\sigma - E\varepsilon)$.

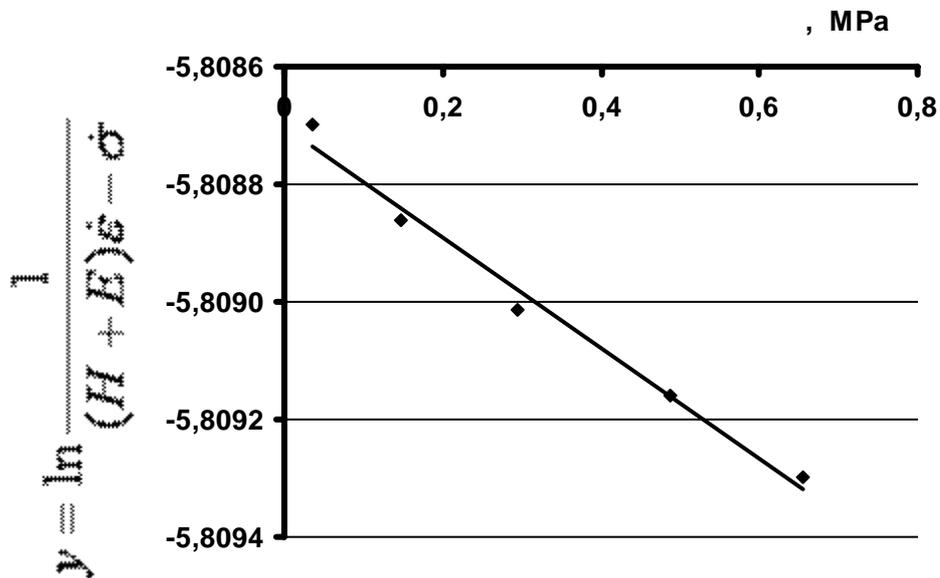


Рис.6. Зависимость y от x по уравнению (19) для начального участка кривой растяжения резины

На рис.7 показана зависимость (16) y от x для второго, основного участка кривой растяжения резины с большими обратимыми деформациями. На этом участке, где изменения конформаций растягиваемых цепей велики, преобладают процессы роста энтропийного сопротивления деформированию образца с увеличением суммарной энергии активации. Это и отражено в положительном наклоне линейной зависимости (16). Коэффициент корреляции линейной зависимости для графика на рис.7 равен 0,9944, что свидетельствует о хорошем соблюдении зависимостей (16) и (6).

Из углов наклона линейных зависимостей (16) и (19) и отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, можно найти величины коэффициентов b_i и b_d , и величин $(\ln C_i + \frac{E_0}{k_B T})$ и

$$(\ln C_d + \frac{E_0}{k_B T}).$$

Для начального участка кривой растяжения резины в соответствии с зависимостью (19) величина $\frac{b_d}{k_B T}$ составляет $-0,0009 \text{ МПа}^{-1}$, а величина объемного коэффициента

$b_d = 3,68 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Величина $(\ln C_d + \frac{E_0}{k_B T})$ для первого участка кривой деформирования равна $-5,8087$. Если принять, что $E_0 \cong 20,93 \text{ кДж/моль}$ (5 kcal/mol),

что характерно для энергии активации межмолекулярного взаимодействия, то величина $C_d = 6,137 \cdot 10^{-7}$ сек/МПа и $A_d = C_d H = 1,227 \cdot 10^{-3}$ сек.

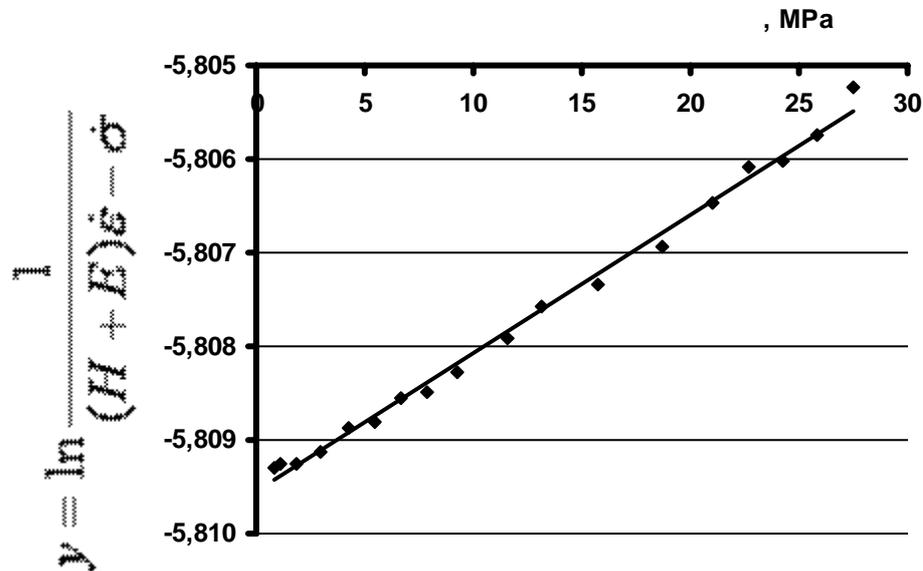


Рис.7. Зависимость y от x по уравнению (16) для второго, основного участка кривой растяжения резины

Для второго, основного участка кривой растяжения резины величина объемного коэффициента $b_i = 0,6 \cdot 10^{-24}$ см³. Меньшие значения объемного коэффициента для зависимости (16) могут означать участие большего числа кинетических единиц в процессе деформирования образца в основном процессе его растяжения.

Для этого же второго участка кривой деформирования резины, где с ростом деформации напряжение экспоненциально увеличивается, величина $(\ln C_i + \frac{E_0}{k_B T})$ составляет -5,8096, $C_i = 6,132 \cdot 10^{-7}$ сек/Мпа и $A_i = C_i H = 1,226 \cdot 10^{-3}$ сек.

Для сравнения можно привести величины времени релаксации τ_r и вязкости η при деформациях и напряжениях в начале и в конце кривой растяжения резины, изображенной на рис.3. При деформации 0,187 и напряжении 0,242 МПа время релаксации $\tau_r = 2,22 \cdot 10^{-4}$ сек и вязкость $\eta = 4,439 \cdot 10^2$ Па·сек. При деформации 7,666 и напряжении 29,671 МПа величина времени релаксации $\tau_r = 3,88 \cdot 10^{-2}$ сек, а величина вязкости $\eta = 776,8 \cdot 10^2$ Па·сек. Эти цифры иллюстрируют, что при заданных значениях энергии активации E_0 , модуля упругости H и модуля высокоэластичности E вязкость резины в начале процесса деформирования мала. Это свидетельствует о слабых силах межмолекулярного взаимодействия. При деформациях близких к разрывным и напряжениях порядка 30 МПа вязкость при растяжении вырастает на два-три порядка.

Заключение

Хотя предложенные в данной статье модель и механизм деформирования рассматривались для резин, т.е. полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии при отсутствии остаточной деформации, нет оснований считать, что найденные закономерности не применимы ко всем полимерам. Но при этом необходимо иметь в виду, что расчет по формулам (6), (7), (16) и (19) корректен при условии, что в ходе испытания образец деформируется однородно, без образования шейки или разрушения образца. В ином случае необходимо найти способы определения рабочего сечения и истинного напряжения образца. Кроме того, необходима оценка возможного необратимого течения материала. Для образцов полимеров различных размеров и формы, с разной подготовкой при формовании, с разной химической и надмолекулярной структурой возможно большое разнообразие механического поведения. Например, появление в начале деформирования узкой шейки, которая затем распространяется на весь образец, достигая больших величин деформации [13]. Это обстоятельство потребует дальнейшей детализации модели, например, рассмотрения локальных областей течения материала под действием касательных сдвиговых напряжений.

Особенности структуры, связанные с различной степенью кристалличности, с различной плотностью сшивки для сетчатых полимеров, с температурами, обеспечивающими стеклообразное, высокоэластическое или вязкотекучее состояние термопластов, накладывают отпечаток на деформационное поведение полимеров при различных видах испытаний. При сильном межмолекулярном взаимодействии цепей или для часто сшитых полимерных сеток возможно интенсивное разрушение валентных связей при больших напряжениях. Все это, в том числе скорость и время деформирования, может отражаться как на коэффициентах b_d и b_i , так на предэкспоненциальных множителях в формулах (6), (7) и (16), (19). Это необходимо учитывать при количественной оценке деформационных кривых и в методах прогноза механических свойств полимерных материалов. С учетом выше сказанного, по-видимому, можно считать общим для всех полимеров при наличии больших обратимых деформаций механизм деформирования, предложенный в настоящей статье. В основе его лежит энтропийная упругость макромолекулярной сетки, приводящая к растущему сопротивлению течению материала по мере роста деформации образца. Это сопротивление увеличивает энергию активации перескоков молекулярно-кинетических единиц макромолекул в вакансии.

Благодарность.

Автор очень благодарен проф. Ф.Х. Гейлу за внимательное рассмотрение рукописи и ценные замечания.

Литература

- 1) Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*; At the Clarendon Press: Oxford, 1949, Chap.V.

- 2) Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, *J.Chem.Phys.* **1936**, *4*, 283.
- 3) Frenkel, J. Ueber die Waermebewegung in festen und fluessigen Koerpern, *Zeits. Phys.*, **1926**, *35*, 652.
- 4) Glasston, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *The theory of rate processes*; McGraw-Hill: New York, 1941, Chap. IX.
- 5) Vinogradov, G.V.; Malkin, A.Ya. *The Rheology of Polymers* (in Russian); Khimiya: Moscow, 1977, s. 146.
- 6) Kartsovnik, W.I.; Pelekh, V.V. On the mechanism of the flow of polymers, **2007**, <arXiv.org>, 0707.0789v1
- 7) Krausz, A.S., Eyring, H. *Deformation Kinetics*; John Wiley& Sons: New York, London, Sydney, Toronto, 1975, 37
- 8) Tobolsky, A.; Eyring, H. Mechanical Properties of Polymeric Materials, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 125.
- 9) Halsey, G.; White, H.J.; Eyring, H. Mechanical properties of textiles. *Text. Res. J.* **1945** Vol. XV, №9, 295.
- 10) Golberg, I.I. *Mechanical behavior of polymers (the mathematical description)* (in Russian); Khimiya: Moscow, 1970, p. 45.
- 11) Ward, I. M. *Mechanical Properties of Solid Polymers* (Russian translation); Khimiya: Moscow, 1975, p. 92.
- 12) Tobolsky, A. *Properties and Structure of Polymers*, (Russian translation); Khimiya: Moscow, 1964, pp. 34, 47, 82
- 13) Haward, R.N. Strain hardening of high density polyethylene. *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 1090

Kultur-Ingenieur und Wissenschaftlichen Gesellschaft e.V. (KIW-Gesellschaft e.V.),
 Dr. Kartsovnik,
 Bautzner str.20, HH,
 01097 Dresden, Germany

Домашний адрес:
 V.I.Kartsovnik
 Bunsenstr. 9
 01139 Dresden
 Deutschland