



Prediction of the Creep of Elastomers Taking into Account the Forces of Entropic Elasticity of Macromolecules (Prediction of Creep of Elastomers)

Vladimir I. Kartsovnik

The Society of Sciences & Engineering “KIW-Gesellschaft e.V.”, Dresden, Germany

Прогнозирование ползучести эластомеров с учетом сил энтропийной упругости макромолекул (Прогнозирование ползучести эластомеров)

В.И.Карцовник¹

The Society of Sciences & Engineering “KIW-Gesellschaft e.V.”, Bautzner Str. 20, HH, 01099

Dresden, Germany

Резюме

Учет роста энергии активации вязкого течения полимера на величину, пропорциональную силе энтропийной упругости растянутых макромолекул, позволяет количественно описать кривые деформации эластомеров в моделях Кельвина – Фойгта и стандартного линейного тела. Использование для этих моделей высокоэластического (rubber-like) модуля упругости, увеличивающегося с ростом деформации, дало возможность рассчитать поправку на дефекты сетки по Флори для кривых деформации резины. Измерены кривые ползучести кремнийорганической резины при постоянных нагрузках для разных температур. Для дифференциальных уравнений модели Кельвина-Фойгта измерена зависимость коэффициентов линейных аппроксимаций этих уравнений от нагрузок и температур. Показана возможность прогнозирования времени достижения заданных величин ползучести на основе предложенных уравнений модели Кельвина – Фойгта.

Ключевые слова

Ползучесть резин, теория Эйринга, высокоэластический (rubber-like) модуль упругости, модель Кельвина – Фойгта, прогноз ползучести, энергия активации

¹ Address correspondence to Vladimir I. Kartsovnik, Bunsenstr. 9, 01139 Dresden, Germany. Ph./Fax: +49-351-849-2316; e-mail: vkartsovnik@googlemail.com

Введение

При обсуждении теплового движения атомов в жидких и твердых телах Френкель анализировал перескок атомов и молекул в вакансии при течении [1]. Эйринг ввел представления о воздействии внешних сил f на уменьшение энергии активации E_0 при перескоке атомов в вакансии [2]. При этом вязкость течения η может уменьшаться по Эйрингу в соответствии с формулой

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

где A - предэкспоненциальный множитель, b - множитель, пропорциональный «вязкостному объему» по Эйрингу [3]. Его можно назвать объемным коэффициентом:

$$b = \frac{1}{2} \lambda_2 \lambda_3 \lambda$$

Эти представления были подтверждены в ходе изучения деформации металлов [4]. Однако, для полимеров необходимо дополнительно учитывать передачу внешних воздействий через валентные связи цепочечных структур макромолекул [5, 6].

Изменения конформаций макромолекул при течении расплавов полимеров или при деформации твердых полимеров приводят к проявлению сил упругости, имеющих энтропийный характер [7]. Учет влияния сил энтропийной упругости макромолекул на энергию активации течения полимеров дал возможность рассчитывать уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига (аномалию вязкости) при течении полимерных расплавов [6]. А увеличение энергии активации при деформации резины позволило количественно описать растяжение резины с помощью простой модели стандартного линейного тела (модели СЛТ) [8]. Дифференциальное уравнение (2) модели СЛТ (рис.1) записывается в виде:

$$\tau_r (H + E) \dot{\varepsilon} + E \varepsilon = \tau_r \dot{\sigma} + \sigma \quad (2)$$

где τ_r - время релаксации, H - модуль Гука в модели СЛТ, E - высокоэластический (каучукоподобный) модуль упругости в модели СЛТ, σ - общее напряжение, приложенное к модели СЛТ, ε - общая деформация в модели СЛТ, $\dot{\sigma}$ и $\dot{\varepsilon}$ - скорость изменения напряжения и скорость изменения деформации соответственно в модели СЛТ.

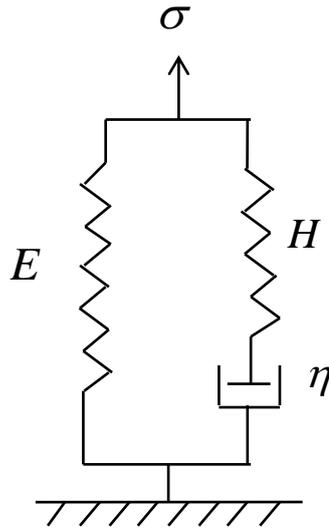


Рис.1 Механическая модель стандартного линейного тела (СЛТ)

Поскольку время релаксации τ_r связано с вязкостью демпфера η в модели СЛТ соотношением: $\tau_r = \frac{\eta}{H}$, уравнение (2) можно записать в виде:

$$\eta(H + E)\dot{\varepsilon} + HE\varepsilon = \eta\dot{\sigma} + H\sigma \quad (3)$$

С учетом того, что при растяжении твердых полимеров воздействие сил энтропийной упругости растягиваемых макромолекул увеличивает потенциальный барьер перескока кинетической единицы макромолекулы в вакансию при деформации полимера, вязкость демпфера в модели СЛТ может быть записана в виде [7]:

$$\eta = A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (4)$$

Здесь A - предэкспоненциальный фактор, рассчитываемый по Эйрингу [3], и b -, объемный коэффициент, имеющий размерность объема, и дающий свой вклад в суммарную эффективную энергию активации в экспоненте уравнения (4). Величина $(\sigma - E\varepsilon)$ это напряжение на вязком элементе в модели СЛТ, равное силе энтропийной упругости, с которой растягивающиеся макромолекулы сопротивляются внешней силе при растяжении образца.

Из уравнений (3) и (4) можно вывести соотношение:

$$\frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = B \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (5)$$

где $B = \frac{A}{H}$.

После логарифмирования уравнение (5) можно представить в виде:

$$\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}} = \left(\ln B + \frac{E_0}{k_B T} \right) + \frac{b}{k_B T} (\sigma - E\epsilon) \quad (6)$$

В статье [7] было показано, что уравнение (6) описывает экспоненциально возрастающий участок кривой растяжения резины. Такой рост истинного напряжения σ от деформации ϵ показан на экспериментальной кривой растяжения силиконовой резины при скорости растяжения 200 мм/мин (рис.3). Этот возрастающий участок кривой растяжения был рассчитан в соответствии с уравнением (6). Как видно на рис.4 для возрастающего участка кривой растяжения величина $\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}}$ линейно меняется с величиной $(\sigma - E\epsilon)$ с коэффициентом корреляции 0,9944.

Линеаризация уравнения (6) для восходящей части кривой растяжения резины на рис.4 может свидетельствовать в пользу правильности предположения об увеличении энергии активации процесса деформации резины по уравнению (4)

Описание процессов деформации резины на базе простой модели СЛТ при учете сил энтропийной упругости, увеличивающих энергию активации вязкого течения при деформации растягиваемой резины, является перспективным при измерении ползучести резин в условиях постоянной нагрузки. Линеаризация кривых ползучести в рамках уравнения (6) позволит измерить параметры уравнения (6). С одной стороны при этом может выявиться связь между структурными особенностями резин и кинетикой процесса ползучести. С другой стороны появится возможность простого прогнозирования кривых ползучести. В третьих, линейная зависимость на основе предлагаемого подхода позволит определить время достижения заданных предельных величин ползучести, которые нельзя превышать в условиях эксплуатации изделий из исследуемых резин. Наконец, анализ деформационных свойств эластомеров на основе предлагаемых закономерностей позволит лучше разобраться в механизме деформации и долговечности полимеров [9].

Анализ деформации эластомеров по модели Кельвина - Фойгта

Фундаментальным свойством полимерных молекул является энтропийный характер их растяжения [10]. Модуль упругости эластомеров растет с ростом их деформации. В соответствии со статистической теорией упругости полимерной сетки величина изотермического модуля Юнга E для истинного напряжения σ при растяжении эластомера может быть выражена формулой [11]:

$$E = nRT \left(2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (7)$$

где n - число молей цепей сетки в единице объема, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, λ - степень растяжения, равная отношению деформации растянутого образца к его первоначальной длине. Этот модуль упругости можно назвать энтропийным модулем.

В формуле (7) величина модуля сдвига $G = nRT$ из теории деформации сеток [11] может быть выражена через молекулярную массу M_c - отрезка цепи сетки между узлами, и его плотность ρ :

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (8)$$

Более точная формула, где учтены свободные концы макромолекул и другие дефекты, влияющие на число узлов полимерной сетки, была предложена Флори [12] :

$$G = g \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \quad (9)$$

где g - поправка Флори, учитывающая дефекты сетки, например, переплетения или другие физические связи.

Тогда модуль высокоэластической (каучукоподобной) упругости эластомера E в зависимости от степени растяжения λ можно представить в виде:

$$E = g \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \left(2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda}\right) \quad (10)$$

Ползучесть эластомеров при напряжении σ можно описывать простой моделью Кельвина – Фойгта с параллельным соединением пружины, имеющей модуль Юнга E , и демпфера, имеющего вязкость η (рис.2):

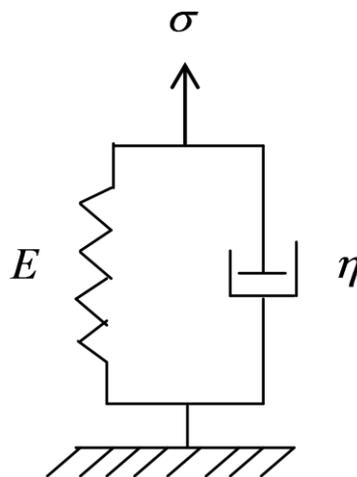


Рис.2 Механическая модель Кельвина – Фойгта (КФ)

Для этой модели общее напряжение σ равно сумме упругого напряжения $\sigma_e = E\varepsilon$ и напряжения на вязком элементе по Ньютону $\sigma_\eta = \eta\dot{\varepsilon}$, где ε - деформация модели Кельвина – Фойгта и $\dot{\varepsilon}$ - скорость деформации:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\eta = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (11)$$

Из уравнения (11) можно выделить вязкость η :

$$\eta = \frac{\sigma - E\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} \quad (12)$$

Принимая, что при растяжении резины из-за роста сил энтропийной упругости растягиваемых цепей вязкость η растет в соответствии с уравнением (4) для уравнения (12) можем записать:

$$\frac{\sigma - E\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} = A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (13)$$

После сокращения получим дифференциальное нелинейное уравнение Кельвина - Фойгта:

$$\frac{1}{\dot{\varepsilon}} = A \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (14)$$

Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}} = \left(\ln A + \frac{E_0}{k_B T} \right) + \frac{b}{k_B T} (\sigma - E\varepsilon) \quad (15)$$

Это уравнение можно представить в виде зависимости напряжения от деформации:

$$\sigma = \frac{k_B T}{b} \left(\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}} - \ln A - \frac{E_0}{k_B T} \right) + E\varepsilon \quad (16)$$

Линеаризация уравнения (15) в экспериментах с ползучестью эластомеров и уравнения (16) в экспериментах с растяжением с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon} = const$ даст основание подтвердить правильность предложенной зависимости вязкости по уравнению (4) от сил энтропийной упругости растягиваемых полимерных цепей при деформировании эластомеров.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Процесс ползучести резины изучался на стенде, снабженном механизмом плавного нагружения образца резины с заданной скоростью грузами различного веса. Стенд имел термокамеру с обогревом от комнатных температур до 120°C. Деформация резины измерялась по величине перемещения нижнего зажима с помощью механического оптико-электронного устройства. Показания этого устройства регистрировались на компьютере

через электронный преобразователь с точностью до 0,39 мм при общей деформации резины до 300 мм. Испытуемый образец вырезали из пластины резины толщиной 2 мм. Длина рабочей части составляла 43 мм, ширина рабочей части - 3 мм. Для испытаний была использована кремнийорганическая резина (КР) из полидиметилвинилсилоксана. На рис.3 представлена кривая растяжения КР при скорости деформирования 200 мм/мин. Сплошной линией обозначена зависимость истинного напряжения σ от деформации ε , рассчитанного с учетом изменения площади поперечного сечения по мере удлинения. Пунктиром для сравнения показана зависимость измеряемого напряжения σ_m от деформации ε , без учета изменения площади сечения с ростом этой деформации

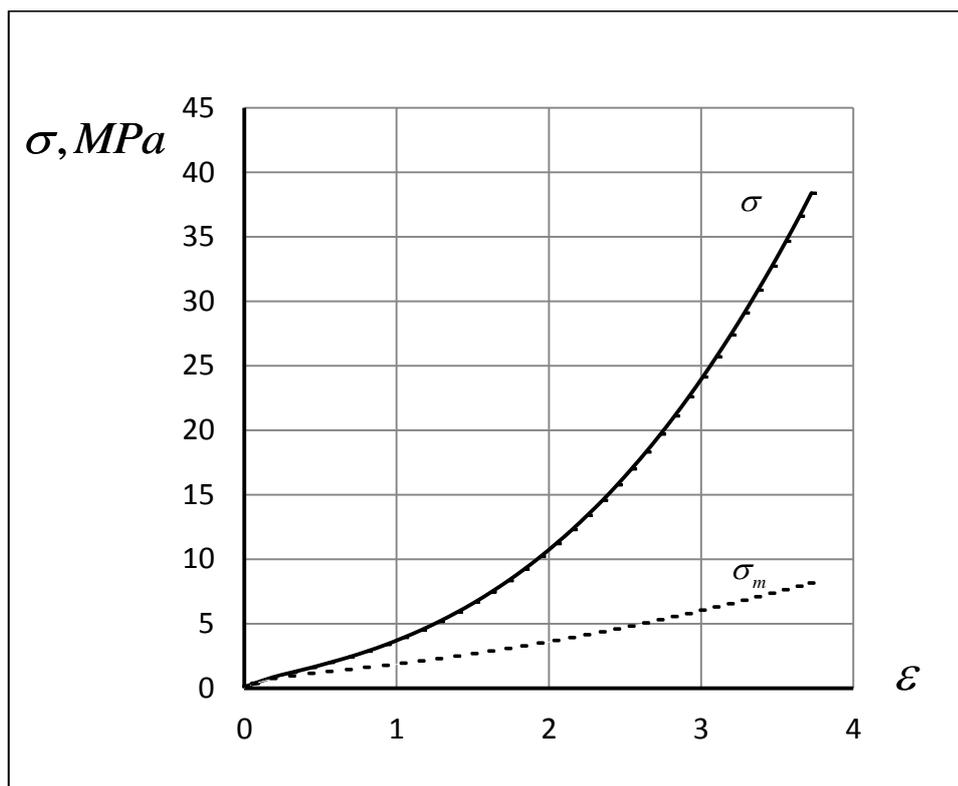


Рис. 3 Кривая растяжения КР при скорости 200 мм/мин. Сплошная линия – зависимость истинного напряжения σ от деформации, пунктир – зависимость измеряемого напряжения σ_m от деформации.

Описание деформации резины с использованием уравнений (6), (15) и (16) дает возможность оценить изменения индуцированного деформацией модуля энтропийной упругости по уравнению (10). Другими словами, позволит определить поправки Флори при расчетах модуля высокоэластичности E в моделях СЛТ и Кельвина – Фойгта (КФ).

Для расчета этого модуля необходимо знать величины молекулярной массы полимера M_n и молекулярной массы отрезков цепей между сшивками M_c . Для их определения, как правило, определяют степень сшивки полимеров по набуханию в растворителях с использованием формулы Флори – Ренера [14]. В виду отсутствия таких данных для образцов КР, кривые ползучести которых были измерены в данной работе, были использованы величины $M_n = 6 \cdot 10^5$ и $M_c = 8 \cdot 10^4$, которые в первом приближении

соответствуют прочностным показателям использованной кремнийорганической резины (таблица 1.13.1 и 1.13.3 в справочнике [14]) . Отсюда формула для расчета энтропийного модуля для данной резины из КР по формуле (10) приняла вид:

$$E = g \cdot 0,0227 \cdot (2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda}) \quad (17)$$

Зависимость $\ln \frac{1}{[(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}]}$ от $(\sigma - E\epsilon)$ в соответствии с формулой (6) для КР с учетом уравнения (17) при скорости растяжения 200 мм/мин представлена на рис.4.

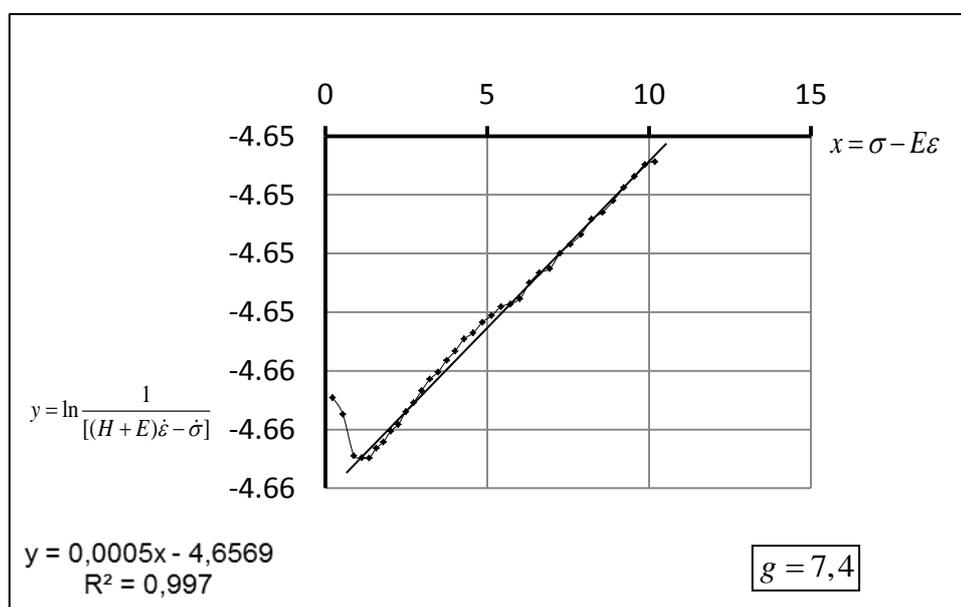


Рис.4 Зависимость $\ln \frac{1}{[(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}]}$ от $(\sigma - E\epsilon)$ для кривой растяжения КР, показанной сплошной линией на рис. 3, при скорости растяжения 200 мм/мин.

Как было указано в предыдущей работе [7] расчет по формуле (6) приводит к появлению на графике рис.4 двух участков: начального небольшого нисходящего, связанного с уменьшением $\ln \frac{1}{[(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}]}$, и основного – восходящего участка, на котором

$\ln \frac{1}{[(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}]}$ линейно растет с ростом $(\sigma - E\epsilon)$. Эти два участка коррелируют с

двумя участками на кривых растяжения $\sigma - \epsilon$ на рис. 3. На первом, небольшом участке $d\sigma/d\epsilon$ уменьшается. На втором, основном, $d\sigma/d\epsilon$ увеличивается экспоненциально. Эти два участка характерны для всех эластомеров. Они могут быть связаны с двумя различными механизмами деформации резин. Сначала может происходить незначительное распрямление начальной неоднородной структуры свернутых

соединенных, скомплексованных групп цепей. При этом происходит разрушение первоначальных межмолекулярных связей и течение с уменьшением энергии активации, пропорциональное напряжению $(\sigma - E\varepsilon)$ на вязком элементе в модели СЛТ. Затем при массовом растяжении межузловых цепей сетки идет рост энергии активации при перескоках в вакансии молекулярно-кинетических единиц полимерных цепей в соответствии с уравнением (6).

Во время расчетов по уравнению (6) было найдено, что степень линеаризации ~~второго~~ восходящего участка графика на рис.4 зависит от величины энтропийной упругости E . Степень линеаризации максимальна при таком подборе поправки Флори g в уравнении (17), для которого коэффициент корреляции R^2 для графика восходящего участка на рис.4 является максимальным. В частности, при скорости деформации растяжения КР равной 200 мм/мин, линейная зависимость (6), рассчитанная для модели СЛТ с энтропийным модулем $E = 7,4 * 0,0227 * (2\lambda_i^2 + \frac{1}{\lambda_i})$, привела к максимальной величине $R^2 = 0,997$. При меньших или больших значениях поправки Флори $g = 7.4$ коэффициент корреляции R^2 уменьшался.

Изменения величины g при изменении условий деформации – величин напряжения или скорости деформации, являются весьма примечательными. Во время деформации для конкретного полимера с заданной степенью сшивки поправка Флори, учитывающая свободные концы цепей, является постоянной для данных M_c и M_n в соответствии с формулами (9) и (10) при $g = 1$. А поправка g может зависеть от числа не только химических узлов, но и от числа физических, узлов сетки, в частности, переплетений и зацеплений. Время релаксации τ_r , а, следовательно, и вязкость $\eta = H\tau_r$, зависят от особенностей структуры полимера и режимов деформации. При больших скоростях деформации не все зацепления с большими временами релаксации успевают переместиться. И число фактически тормозящих деформацию узлов больше, чем число химических сшивок. Т.е. величина молекулярной массы M_c отрезков цепей между узлами в этом случае меньше, чем для химических узлов, и модуль сдвига G в формулах (8) и (9), соответственно модуль Юнга E в формуле (10), замеренные при данных условиях деформирования, увеличиваются. Что и отражено в увеличении коэффициента g .

Таким образом, появляется возможность оценивать число физических и химических связей полимерных сеток в процессах деформации. Возможность использования такого подхода может позволить более точно, чем без корректирующего коэффициента g , описывать деформационный кривые, т. е. отклик структуры материала на внешние воздействия.

С этих позиций можно проанализировать расчет кривой растяжения резины с постоянной скоростью по модели Кельвина – Фойгта. На рис. 5 представлена аппроксимация дифференциального нелинейного уравнения Кельвина – Фойгта (14) в координатах уравнения (16).

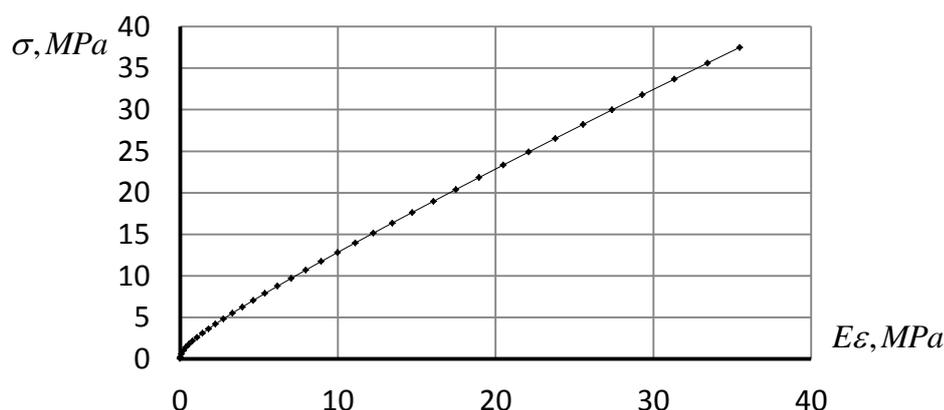


Рис.5. Зависимость истинного напряжения σ от величины $E\varepsilon$ для КР при скорости растяжения 200 мм/мин.

На рис.6 показана зависимость σ от $E\varepsilon$ для участка кривой растяжения на рис.3 после перегиба этой кривой от замедленной скорости роста напряжения к ускоренной скорости роста напряжения. Этот перегиб наблюдался при деформации, ε , около 1 (рис.3). Коэффициент корреляции R^2 линейной зависимости на рис.6 составил 0,9991.

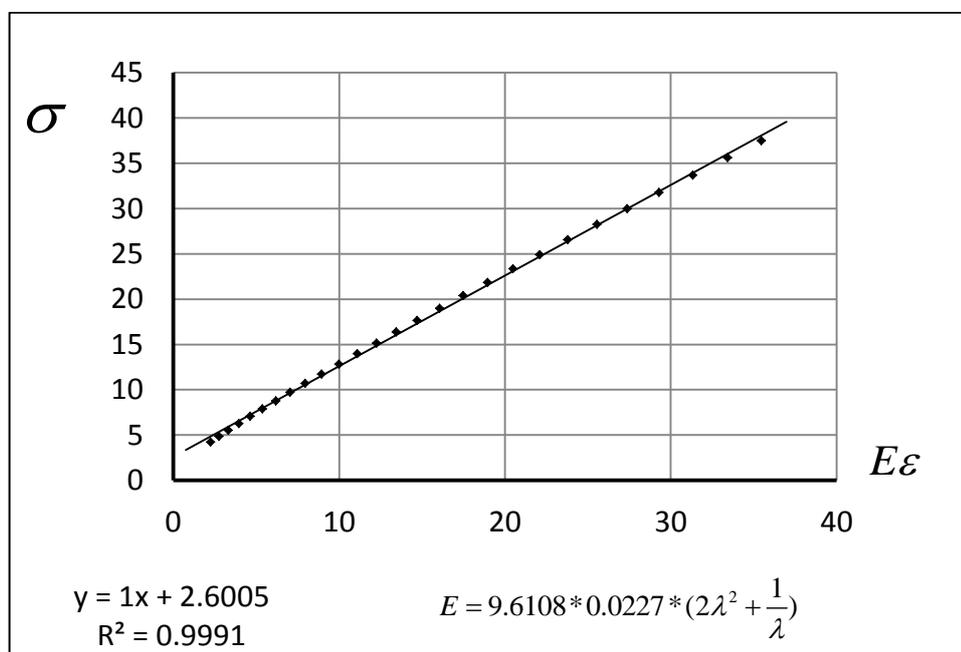


Рис. 6. Линейзация кривой растяжения КР, рассчитанная для участка кривой, начиная от деформации $\varepsilon = 1$, в координатах уравнения (16).

Такая линейзация кривой растяжения с постоянной скоростью по модели КФ дает еще одну возможность оценки величины поправки Флори. По уравнению (16) коэффициент

при аргументе $E\varepsilon$ должен быть равен единице. Это условие при расчете уравнения (16) для кривой растяжения на рис. 3, 5 и 6 выполняется тогда, когда в уравнении (17) величина поправки Флори равна $g = 9,6108$: $E = 9.6108 * 0.0227 * (2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda})$. При этом было найдено, что изменение величины g при расчете модуля Юнга по формуле (17) меняет угол наклона зависимости σ от $E\varepsilon$, но не влияет на коэффициент корреляции и на отрезок, отсекаемый этой зависимостью (16) на оси ординат. Т. е. на свободный член в линейном уравнении (16). При проведении растяжения с меньшей скоростью – 20 мм/мин для такого же образца была получена величина поправки Флори $g = 8.494$. Это значит, что часть физических сшивок с меньшими временами релаксации успевает деформироваться при этой скорости растяжения. И число физических узлов, сопротивляющихся растяжению резины при меньшей скорости растяжения, стало меньше. Т.е. величина g и, соответственно, модуль высокоэластической упругости, E стали меньше.).

Другим важным применением предлагаемого описания механического поведения эластомеров на основе модели КФ с использованием концепции Эйринга, учитывающей силы энтропийной упругости растягиваемых макромолекул, является обработка кривых ползучести в рамках уравнения (15).

Спрямление этого уравнения в координатах $y = f(x)$ (18) позволит рассчитывать на правильность предположений о связи энергии активации ползучести с силами энтропийной упругости в соответствии с уравнением (4):

$$y = \ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}, \quad x = (\sigma - E\varepsilon) \quad (18)$$

Ползучесть КР исследовалась при разных нагрузках и температурах. При расчете ползучести начальное напряжение σ_0 это нагрузка на образец, деленная на площадь поперечного сечения образца до его нагружения.

На рис. 7 показаны кривые ползучести, измеренные при одинаковых нагрузках для трех различных периодов времени, чтобы оценить воспроизводимость опытов.

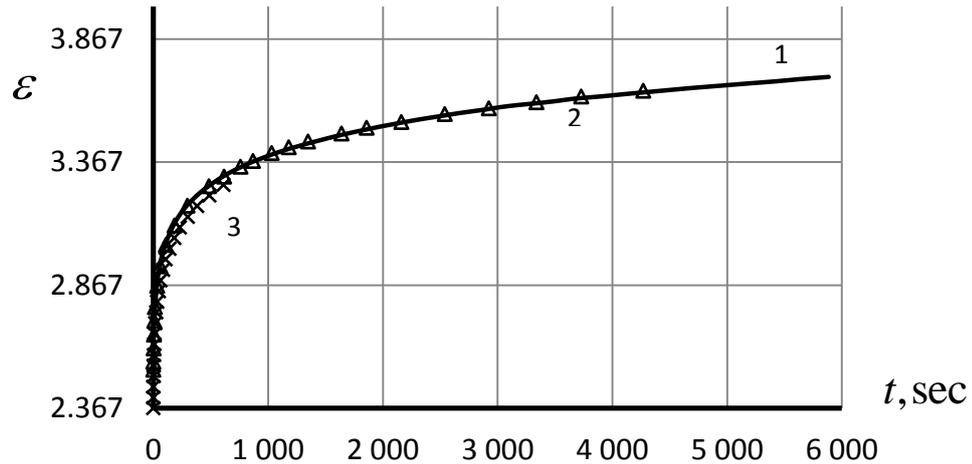


Рис. 7. Воспроизводимость кривых ползучести при начальном напряжении $\sigma_0 = 6.4947 \text{ МПа}$ при температурах: $80,3^\circ\text{C}$ – кривая 1 (сплошная линия), $80,6^\circ\text{C}$ – кривая 2 (треугольники) и $80,6^\circ\text{C}$ – кривая 3 (крестики).

На рис.8 показаны аппроксимации кривых ползучести, приведенных на рис.7, в соответствии с уравнением (15).

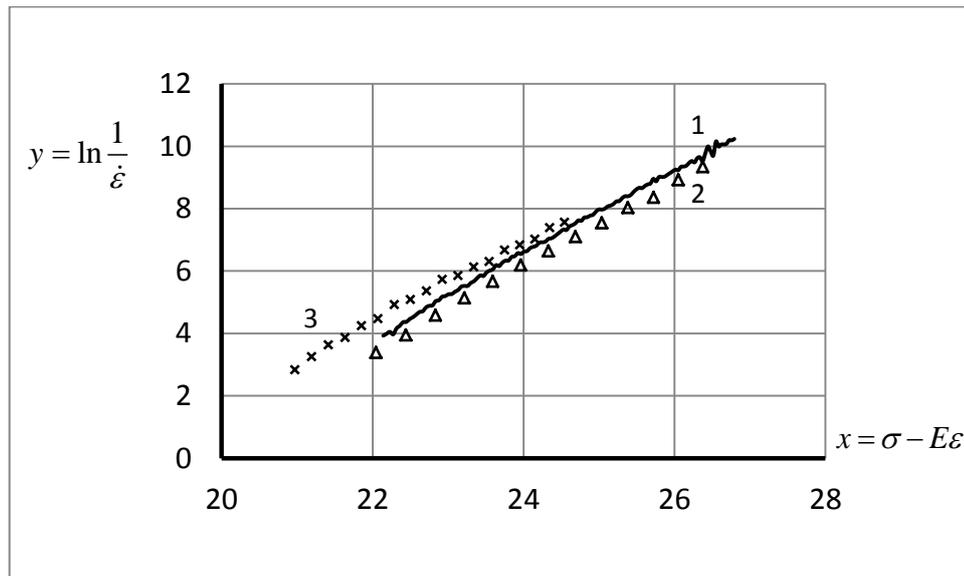


Рис.8. Зависимости кривых ползучести в соответствии с уравнением (15) при начальном напряжении $\sigma_0 = 6.4947 \text{ МПа}$ для кривых ползучести, показанных на рис. 7.

Как видно из рис. 7 и 8, кривые ползучести и их аппроксимация по уравнению (15) хорошо воспроизводимы и их графические зависимости совпадают достаточно близко.

На рис. 9 приведены зависимости деформации от времени при двух разных начальных напряжениях σ_0 и при четырех разных температурах.

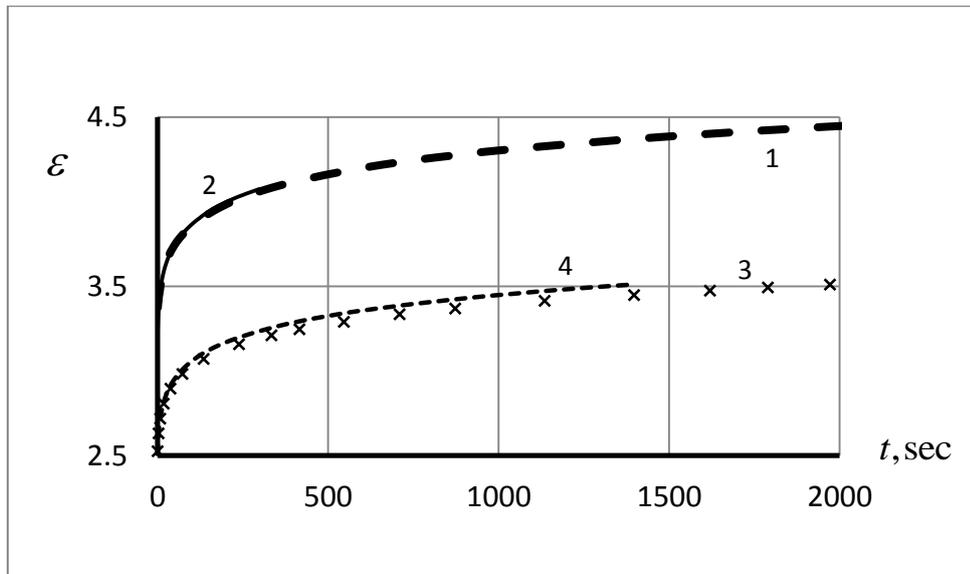


Рис. 9. Кривые ползучести при начальном напряжении $\sigma_0 = 8.1633 \text{ MPa}$ при $T = 26.2^\circ \text{C}$ (кривая 1 - толстая пунктирная линия) и $T = 54.8^\circ \text{C}$ (кривая 2 - тонкая сплошная линия). А также при начальном напряжении $\sigma_0 = 6.495 \text{ MPa}$ при $T = 80.3^\circ \text{C}$ (кривая 3 - крестики) и при $T = 106.5^\circ \text{C}$ (кривая 4 - тонкая пунктирная линия).

Как видно из графиков на фиг.9, кривые ползучести совпадали для одного и того же начального напряжения для двух температур, используемых для каждой нагрузки

На рис.10 приведены аппроксимации по уравнению (15) для кривых ползучести, показанных на рис. 9, при двух разных напряжениях и четырех разных температурах.

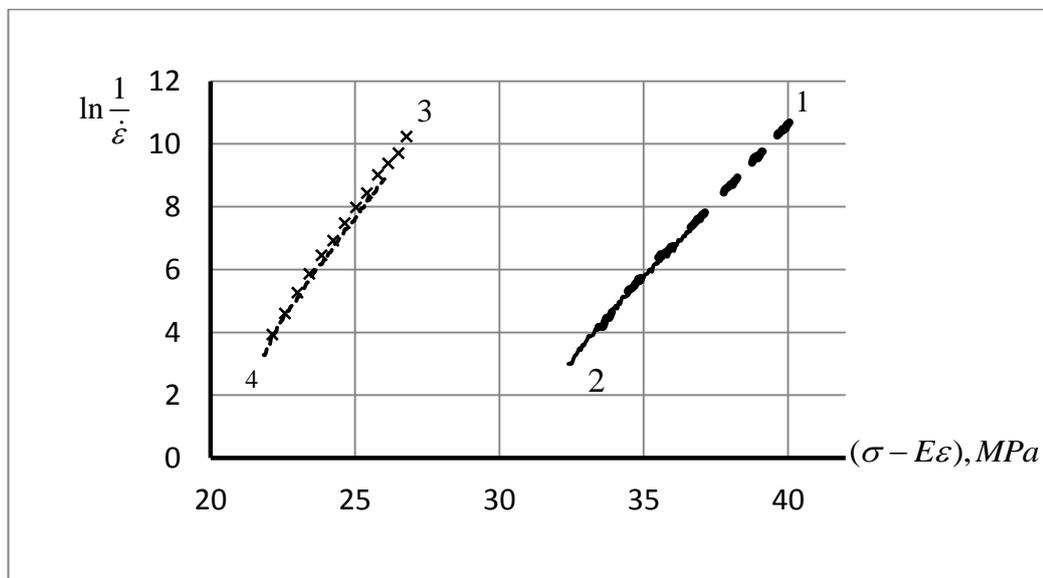


Рис.10. Аппроксимация по уравнениям (15) и (19) для кривых ползучести, приведенных на рис.9. Обозначения линий те же, что на рис.9.

График на рис. 10 показывает наличие линейной зависимости $\ln \frac{1}{\dot{\epsilon}}$ от $(\sigma - E\epsilon)$ для кривых ползучести из рис.9 .

На рис.11 показаны зависимости $\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ от $(\sigma - E\varepsilon)$ для широкого интервала начальных напряжений и температур. Расчет высокоэластического модуля велся по формуле (17) без определения поправки Флори g .

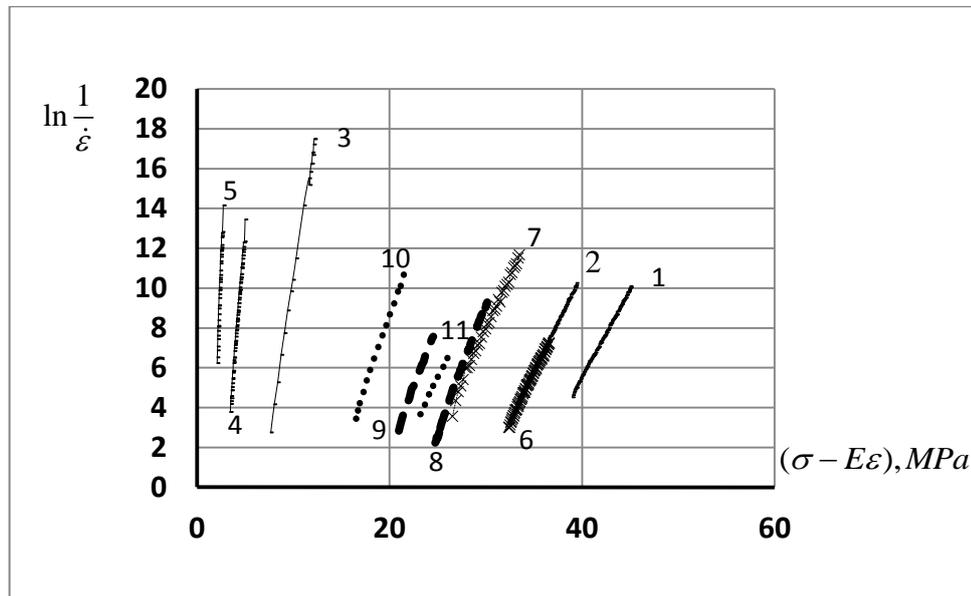


Рис. 11. Зависимости $\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ от $(\sigma - E\varepsilon)$ при разных начальных напряжениях и при разных температурах. Сплошные линии, при 25°C: 1 – $\sigma_0 = 8.835 \text{ MPa}$, 2 – $\sigma_0 = 8.163 \text{ MPa}$, 3 – $\sigma_0 = 3.365 \text{ MPa}$, 4 – $\sigma_0 = 2.428 \text{ MPa}$, 5 – $\sigma_0 = 1.722 \text{ MPa}$. Крестики, при 55°C: 6 – $\sigma_0 = 8.163 \text{ MPa}$, 7 – $\sigma_0 = 7.228 \text{ MPa}$. Пунктир, при 80°C: 8 – $\sigma_0 = 7.037 \text{ MPa}$, 9 – $\sigma_0 = 6.495 \text{ MPa}$. Точки, при 100°C: 10 – $\sigma_0 = 5.679 \text{ MPa}$, 11 – $\sigma_0 = 6.909 \text{ MPa}$

Эксперименты показали, что увеличение угла наклона прямых и их сдвиг к оси ординат связан с уменьшением начальных нагрузок. Сдвиг прямых к оси ординат при повышении температуры также связан с уменьшением нагрузок. Как видно из рис.11 соблюдение линейной зависимости по уравнению (15) для всей совокупности опытов по ползучести ПМВС подтверждает возможность описания кривых ползучести эластомеров в рамках принятых допущений по описанию ползучести по модели Кельвина – Фойгта с использованием концепции Эйринга о влиянии напряжений на энергию активации процесса деформирования. При этом необходим учет сил энтропийной упругости при растяжении полимерных цепей.

Для более глубокого понимания механизма деформирования эластомеров нужен анализ параметров уравнений (4) и (15), рассчитанных при измерении графиков, построенных по уравнению (15).

Примем краткие обозначения для уравнения (15) в виде $a = (\ln A + \frac{E_0}{k_B T})$, где a – свободный член (АТ) линейного уравнения (15) (absolute term - АТ). Для тангенса угла

наклона линейного уравнения (15) примем обозначение S (slope - S) в виде $c = \frac{b}{k_B T}$.

Тогда уравнение (15) можно записать в виде:

$$y = a + cx \quad (19)$$

где $x = (\sigma - E\varepsilon)$, и $y = \ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$.

Расчет экспериментальных данных ползучести для линейных уравнений на рис. 10 привел к следующим величинам a и c и коэффициенту корреляции линейных зависимостей R^2 :

Для зависимости 1 (см. рис. 9 и рис. 10): $a = -20.192$, $c = 0.9674$, $R^2 = 0.999$. Для зависимости 2: $a = -21.021$, $c = 0.9961$, $R^2 = 0.9967$. Для зависимости 3: $a = -17.376$, $c = 1.365$, $R^2 = 0.9976$. Для зависимости 4: $a = -16.662$, $c = 1.3111$, $R^2 = 0.9972$. Таким образом, для одинакового начального напряжения (см. рис.9 и рис.10) величины a и c близки даже при существенном различии в температурах испытаний (26,2°C, 54,8°C, 80,3°C и 106,5°C).

Величины A и S были измерены по уравнению (15) для кривых ползучести КР ПМВС в интервалах температур, и от 25°C до 100°C и при начальных нагрузках от 1,7275 МПа до 8,835 МПа, указанных на рис. 11.

На рис.12 представлены величины $A = a$ в зависимости от приложенных начальных напряжений σ_0 . Напряжения и температуры указаны на этом рисунке. С уменьшением начальных напряжений величины $a = (\ln A + \frac{E_0}{k_B T})$ увеличиваются, но разброс точек велик: коэффициент корреляции составляет 0,6647.

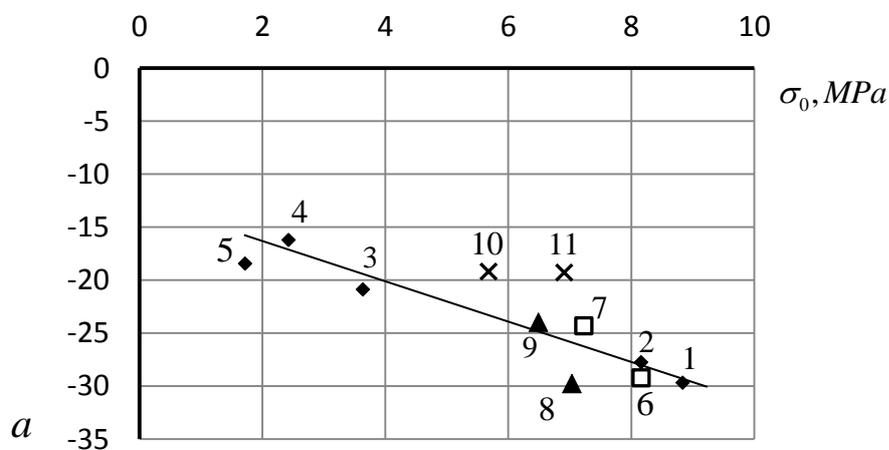


Рис.12. Зависимость величин a от начальных напряжений σ_0 при различных температурах. Ромбики, при 25°C : 1 – $\sigma_0 = 8.835\text{MPa}$, 2 – $\sigma_0 = 8.163\text{MPa}$, 3 – $\sigma_0 = 3.365\text{MPa}$, 4 – $\sigma_0 = 2.428\text{MPa}$, 5 – $\sigma_0 = 1.722\text{MPa}$. Квадраты, при 55°C : 6 – $\sigma_0 = 8.163\text{MPa}$, 7 – $\sigma_0 = 7.228\text{MPa}$. Треугольники, при 80°C : 8 – $\sigma_0 = 7.037\text{MPa}$, 9 – . Крестики, при 100°C : 10 – $\sigma_0 = 5.679\text{MPa}$, 11 – $\sigma_0 = 6.909\text{MPa}$.

На рис.13 представлены величины $S=c$, для тех же кривых ползучести, что и на рис.12, снова как функцию от приложенных начальных напряжений.

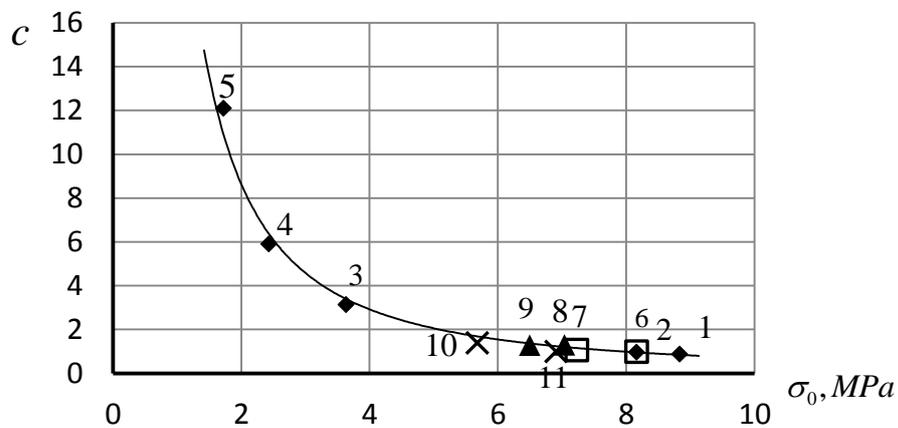


Рис.13. Зависимость величин c от тех же начальных напряжений и температур, которые указаны на рис.11: 25°C – ромбики, 55°C – квадратики, 80°C – треугольники, 100°C – крестики. Обозначение начальных напряжений и температур в соответствии с такими же числами, что и на рисунке 12.

Как видно из формул (15) и (19) и рисунков 10 и 11, величины a , равные $(\ln A + \frac{E_0}{k_B T})$, являются ординатами в точке пересечения линейной зависимости (15) с осью ординат. Разброс этих величин (рис.12) для линейной зависимости их от начальных напряжений σ_0 довольно большой. Что касается зависимости $c = \frac{b}{k_B T}$ от начальных напряжений на

рис.13, то они вообще далеки от линейной зависимости, но хорошо аппроксимируются степенной функцией $c = 25.442\sigma_0^{-1.586}$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9852$.

Большой разброс величин a может быть связан с тем, что небольшое изменение углов наклона c для прямых, описываемых уравнением (15) (Рис. 11 и 12), приводят к сильному смещению точек пересечения этих прямых с ординатой при большом удалении этих прямых от ординаты.

Величины c , и соответственно, значения b из формул (4), (6) и (15), могут быть связаны с числом молекулярно-кинетических единиц (МКЕ), сегментов гибких полимерных цепей, перемещающихся в вакансию в процессе деформирования. Величину b можно рассматривать как объем материала, приходящийся на одну перемещающуюся в вакансию МКЕ. Наличие физических сшивок в полимере в виде параллельных участков цепей, связанных межмолекулярными связями, в виде сцепления и переплетений цепей, уменьшает число МКЕ, перемещающихся в вакансию. Поэтому при малых нагрузках, когда число физических связей достаточно велико, число активных МКЕ меньше, а c - больше. И с уменьшением нагрузок величины c увеличиваются (см. рис. 13).

Поэтому интересно было рассмотреть взаимосвязь коэффициентов a и c в их зависимости от начальных напряжений. Для чего была рассмотрена зависимость частного от деления a на c от величины начального напряжения σ_0 . Т.е. зависимость своего рода приведенных коэффициентов $\frac{a}{c}$ уравнения (15) от величин σ_0 .

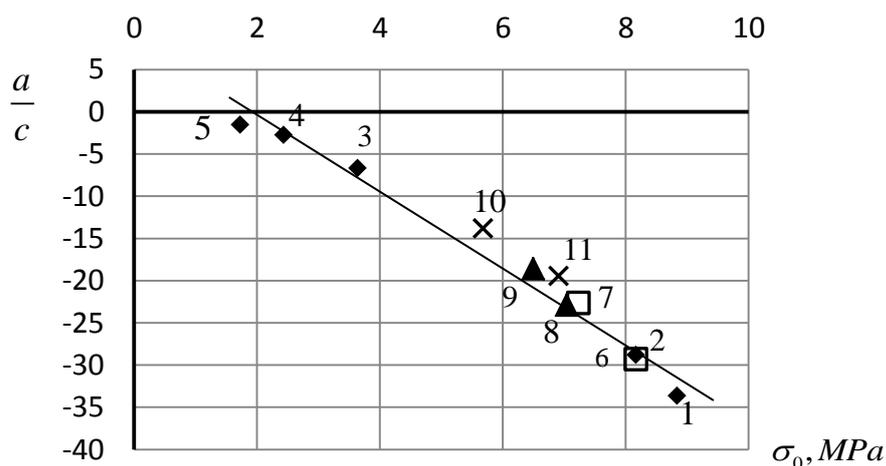


Рис.14. Зависимость приведенных коэффициентов $\frac{a}{c}$ от начальных напряжений σ_0 для температур от 25°C до 100°C. Обозначение начальных напряжений и температур в соответствии с такими же числами, что и на рисунке 12.

Как видно из сравнения рис. 14 и 12 разброс точек в линейной зависимости $\frac{a}{c}$ от начальных напряжений σ_0 уменьшился по сравнению с рис.12 Коэффициент корреляции для линейной зависимости на рис. 14 равен $R^2 = 0.9676$.

Как показали расчеты графиков, пример которых приведен на рис. 10, коэффициент корреляции R^2 для линейных уравнений (15) зависел от величины высокоэластического модуля Юнга E . Этот модуль рассчитывался по формулам (10) и (17) с принятыми для измеряемой КР величинами M_n и M_c . Если величина поправки Флори g принималась равной единице, коэффициент корреляции R^2 достигал 0,98 – 0,99. Но изменяя величины g в формуле (17) в большую или меньшую сторону можно подобрать максимальные значений коэффициента корреляции R^2 линейных уравнений (15); таким образом, величина поправки Флори может быть принята в качестве ~~характеристики~~ индикатора числа физических связей полимера, ползучесть которого измеряется при конкретных режимах деформации (нагрузка, температура, скорость нагружения и т.п.).

Например, для аппроксимации кривой ползучести 1 на рисунке 8 при $g = 1$ параметры уравнения (19) равны: $a = -17.376$, $c = 1.365$ и $R^2 = 0.9976$. При подборе максимального коэффициента корреляции для этой же аппроксимации было найдено:

$a = -23.173$, $c = 1.8452$, $R^2 = 0.9991$. Для этого коэффициента корреляции было получено значение поправки Флори: $g = 1.6$.

На рис. 15 показаны величины поправки Флори, рассчитанные для максимальных величин коэффициентов корреляции уравнений (15) и (19) для кривых ползучести при начальных напряжениях от 1,7275 МПа до 8,635 Мпа и в интервалах температур: 25°C , 55°C, 80°C и 100°C.

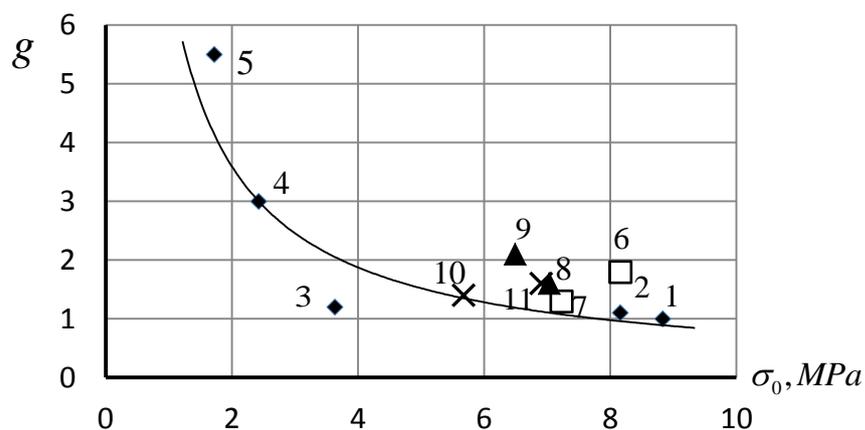


Рис. 15. Зависимость величин поправки Флори от начальных напряжений при измерении ползучести ПМВС для температур: 25°C (ромбики), 55°C (квадраты), 80°C (треугольники) и 100°C (крестики).

Как видно из рис. 15, при больших и средних нагрузках, величина поправки Флори меняется в пределах 1 -2, в среднем около 1,5 единиц. И растет в несколько раз при малых нагрузках. При этом практически не зависит от температуры ползучести.

Можно предположить, что при малых нагрузках в эластомере сохраняется большое число физических узлов, имеющих большие времена релаксации и не разрушающихся в процессе деформирования. Они принимают участие в процессе ползучести. Большее число узлов в материале ведет к росту величины поправки Флори, отражающей отклик текущей физической и химической структуры материала на конкретные условия процесса ползучести.

При больших постоянных нагрузках и больших деформациях в процессе ползучести физические узлы в виде петель могут исчезнуть, так как скольжение петли закончится, когда один из ее концов упрется в химическую сшивку[15]. После этого эластомерная сетка растягивается с участием только химических сшивок и поправка Флори станет равной единице.

Соблюдение линейной зависимости (15) позволяет за счет ее экстраполяции прогнозировать время достижения заданной деформации. Т.е. прогнозировать длительную прочность эластомера при постоянных нагрузках.

Что касается соотношения между логарифмом времени ползучести и деформацией при постоянной нагрузке, то как показали наши эксперименты с КР, это соотношение является нелинейным (рис.16).

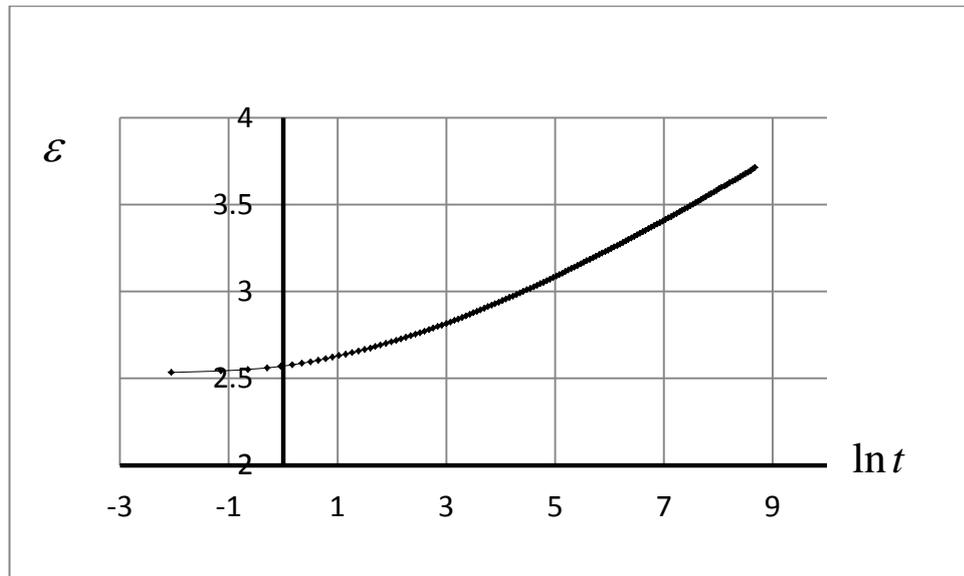


Рис.16 Соотношение между деформацией ползучести и логарифмом времени для кривой ползучести 1 из рис. 7 при напряжении $\sigma_0 = 6.4947 \text{ MPa}$ и температуре $80,3^\circ\text{C}$.

Как видно из рис.16, зависимость деформации ползучести от логарифма времени имеет выраженный нелинейный характер, что не позволяет использовать эту зависимость для обоснованного прогноза времени достижения заданных деформаций ползучести эластомеров.

Как известно из статистической теории высокоэластичности, сила энтропийной упругости пропорциональна расстоянию между концами растягиваемой полимерной цепи [10, 11, 7]:

$$f = \frac{3k_B T}{nl^2} r \quad (20)$$

Где f - сила, растягивающая макромолекулу, n - число звеньев макромолекулы, l - длина мономерного звена и r - расстояние между концами растянутой макромолекулы. Можно считать, что r пропорционально деформации ε растянутого образца эластомера.

Мы предлагаем, что вариантом более простого решения может являться допущение, что вязкость при ползучести эластомеров экспоненциально зависит от величины деформации ползучести ε , когда энергия активации деформации E_0 полимерной сетки в уравнении (4) увеличивается на величину, пропорциональную этой деформации. Такое предположение, как показывает уравнение (21), аналогично формуле (4), подчеркивает вклад энтропийной упругости растягиваемых полимерных цепей в сопротивление эластомера внешней силе при растяжении.

$$\eta = A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 + \delta\varepsilon}{k_B T} \quad (21)$$

В этом случае для модели КФ аналогично уравнению (13) можно записать следующее уравнение:

$$\frac{\sigma - E\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} = A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 + \delta\varepsilon}{k_B T} \quad (22)$$

После сокращения и логарифмирования получаем уравнение:

$$\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}} = \left(\ln A + \frac{E_0}{k_B T} \right) + \frac{\delta}{k_B T} \varepsilon \quad (23)$$

Здесь δ - активационный коэффициент, имеющий размерность энергии.

На рис.17 показаны зависимости $\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ от деформации ε в соответствии с уравнением (23) для кривых ползучести при разных температурах и начальных напряжениях, указанных в подписи под рисунком.

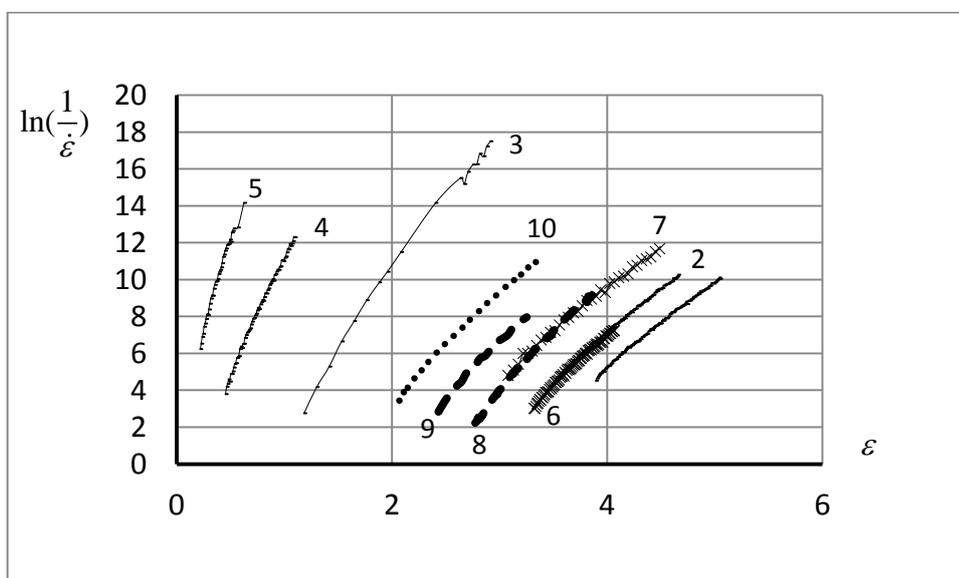


Рис.17. Зависимость $\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$ от ε при различных начальных напряжениях, σ_0 , и различных температурах. Сплошная линия, при 25°C: 1- $\sigma_0 = 8.835 \text{ MPa}$, 2- $\sigma_0 = 8.163 \text{ MPa}$, 3- $\sigma_0 = 3.365 \text{ MPa}$, 4- $\sigma_0 = 2.428 \text{ MPa}$, 5- $\sigma_0 = 1.722 \text{ Pa}$. Крестики, при 55°C: 6- $\sigma_0 = 8.163 \text{ MPa}$, 7- $\sigma_0 = 7.228 \text{ MPa}$. Пунктирная линия, при 80°C: 8- $\sigma_0 = 7.037 \text{ MPa}$, 9- $\sigma_0 = 6.495 \text{ MPa}$. Точки, при 100°C: 10- $\sigma_0 = 5.679 \text{ MPa}$, 11- $\sigma_0 = 6.909 \text{ MPa}$.

Коэффициенты корреляции R^2 для линейных зависимостей на рис. 17 превышают 0,99. Из этих зависимостей можно прогнозировать время достижения заданных величин деформации. Представим уравнение (23) в виде :

$$\ln \frac{1}{\dot{\varepsilon}} = k + m\varepsilon \quad (24)$$

где $k = (\ln A + \frac{E_0}{k_B T})$ и $m = \frac{\delta}{k_B T}$.

Уравнение (24) преобразуется к виду:

$$\frac{1}{\dot{\varepsilon}} = e^{k+m\varepsilon} \quad (25)$$

После интегрирования по времени уравнение (23) можно представить в виде:

$$t = \frac{e^{k+m\varepsilon}}{m} \quad (26)$$

Для кривой ползучести 1 на рис.8 при 26,2°C и начальном напряжении $\sigma_0 = 8.1633 \text{ MPa}$ время достижения 480,96% составляло 10 219 сек. Расчет по формуле (26) дал величину времени достижения этой деформации 10 276 сек. Погрешность составила 0,55%.

Таким образом, учет сил энтропийной упругости растягиваемых полимерных цепей при расчете вязкости в рамках термоактивируемой концепции (теории, как у редактора) Френкеля – Эйринга позволяет описывать процессы деформации и ползучести полимеров с помощью простых моделей КФ (уравнение 15) и СЛТ (уравнение 6). А также прогнозировать время достижения заданной деформации при ползучести полимера.

Заключение

Проведен анализ процессов деформирования с постоянной скоростью и ползучести полимеров на примере кремнийорганической резины. В рамках механизма термоактивированного течения Френкеля – Эйринга показано, что при растяжении эластомеров перескок молекулярно-кинетических единиц в вакансии происходит с увеличением энергетического барьера из-за сил энтропийной упругости растягиваемых цепей полимерной сетки. Учет роста энергии активации вязкого течения на величину, пропорциональную напряжению вязкого элемента ($\sigma - E\varepsilon$) модели КФ или СЛТ, а также на величину высокоэластической (каучукоподобной) деформации эластомера ε , позволил описать в полном объеме кривые растяжения и ползучести. Полученные линейные зависимости для уравнений (6) , (15), (16) и (23) были подтверждены в экспериментах с растяжением и ползучестью кремнийорганической резины в широких интервалах напряжений и температур.

На основе экспериментальных данных для этих зависимостей были рассчитаны предэкспоненциальные множители (АТ) $(\ln A + \frac{E_0}{k_B T})$ и тангенсы углов наклона этих линейных зависимостей (S) $\frac{b}{k_B T}$. Показано, что АТ увеличиваются практически пропорционально уменьшению начальных напряжений σ_0 . Величины S увеличиваются с уменьшением начальных напряжений значительно более резко. Обнаружена взаимосвязь величин АТ и S. Частное от деления АТ на S линейно растет с уменьшением приложенных нагрузок при ползучести эластомеров.

Роль энтропийной природы деформации эластомеров подчеркнута тем, что модуль высокоэластической (каучукоподобной) деформации, рассчитанный по уравнению (7) в соответствии с классической кинетической теорией деформации макромолекул обеспечивает высокую степень корреляции линейных зависимостей в уравнениях (6), (15) и (16).

При этом появилась возможность оценки участия физических флуктуационных связей полимерной сетки в эластомерах в процессах их деформации. Релаксационный характер деформирования полимеров позволяет оценить высокую долю участия физических связей в быстрых процессах деформирования. Например, при растяжении резины с большой скоростью (рис. 5).

Однако при больших нагрузках во время процессов деформации, близких к равновесию, например, во время ползучести, участие физических поперечных связей было почти незаметным. Эти физические сшивки могли быть уничтожены после полного нагружения резины. Но при небольших нагрузках участие сохранившихся физических сшивок полимерной сети было довольно ощутимым. Об этом свидетельствует увеличение коэффициента коррекции Флори до 3-5 единиц (рис.15).

Такое же резкое увеличение объемного коэффициента b , точнее величины $\frac{b}{k_B T}$, до 6-12 единиц с уменьшением начальных напряжений до 1,7275 Мпа (рис.13) также подтверждает возможность оценки объемных факторов на процесс ползучести и вообще деформации. И объемный коэффициент учитывает величину элементарного объема деформируемого тела, соответствующего единице перемещающегося структурного элемента.

В итоге, мы предлагаем:

использование предлагаемого подхода к исследованию деформации и ползучести может дать возможность лучше оценить, во-первых, влияние структуры полимеров с одной стороны, и воздействие условий деформирования с другой стороны, на понимание взаимосвязи структуры и механических свойств полимеров.

Во-вторых, количественное описание механического поведения с помощью простых механических моделей дает возможность лучшего понимания процессов деформирования.

При этом важно, что феноменологическое описание этих процессов не противоречит физическому осмыслению механизма их протекания. И в комплексе с физико-механическими методами исследования может дать полную картину механизмов деформирования конкретных материалов.

В-третьих, возможность простого количественного прогноза деформации при различных процессах воздействия на материалы является серьезным достоинством предлагаемого подхода.

Литература.

1. Frenkel, J. Ueber die Waermebewegung in festen und fluessigen Koerpern, *Zeits. Phys.* 1926, 36, 652- 669.
2. Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.* 1936, 4, 283-291.
3. Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H, *The Theory of Rate Processes*; McGraw- Hill, New York, 1941, p.477.
4. Honeycombe R.W.K., *Plastic Deformation of Metals* (London: Edward Arnold, 1968), 408
5. Kartsovnik, W. I.; Pelekh, V. V. On the mechanism of the flow of polymers, Cornell University Library, **2007**, <arXiv.org>, 0707.0789v1.
6. Kartsovnik V. I., Worlitsch R., Hermann F., Yu. Tsoglin Yu. Calculation of the Viscosity of Polymer Melts Based on Measurements of the Recovered Rubber-like Deformation, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Volume 55, Issue 2, 2016, p.149-157.
7. Kartsovnik V. I. Changes of Activation Energy during Deformation of Rubber, *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physick*, 50: 75-88, 2011
8. Ward I. M, *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto. 1971
9. А.Г. Макаров, Г.Я. Слуцкер, Н.В. Дроботун. Кинетика ползучести и разрушения полимеров, *Журнал технической физики*, 2015, том 85, вып. 2, стр. 82-87.
10. Treloar L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, England (1967).
11. Tobolsky A. V. *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York-London (1960).
12. Flory P., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, N.Y., 1953
13. Flory P. J.; Rehner J. J. *Chem. Phys.*, **11**, 512, 521, 1943
14. Reznichenko, S. V.; Morozov, Y. L, *Big Reference Book of a Rubber Scientist*; P. 1. Rubber and Ingredients; Techinform MAI: Moscow, 2012; p 527 (in Russian).
15. Van der Hoff B. M. E.; Bucler E. J. Transient changes in topology and energy on extension of polybutadiene networks, *J. Macrom. Sci.: Part A - Chemistry*, **1**, (4), 747 - 788, (1967). Нестационарные (неравновесные) переходные изменения в топологии и энергии при растяжении полибутадиеновых сетей