

**Связь между процессами деформации, происходящими в  
резинах, и их молекулярной структурой  
(Структура резин во время деформирования)**

ВЛАДИМИР И. КАРЦОВНИК <sup>1</sup>

Общество науки и техники "KIW-Gesellschaft e. V.", Bautzner Str. 20. NN, 01099, Дрезден,  
Германия

**Аннотация**

На основе измерений кривых гистерезиса резины анализируется связь между сетевой структурой эластомеров и их механическим поведением. На основе классической теории эластичности резины были рассчитаны поправки Флори, учитывающие физические сшивки в сетевых структурах эластомера в процессе деформации образца резины с постоянной скоростью. Для этого была использована термофлуктуационная теория Френкеля-Эйринга, учитывающая также энергию активации вязкости полимера, которая зависит от энтропийной упругости макромолекул в процессах их течения и деформации. Поправки Флори были рассчитаны в рамках стандартной линейной модели твердого тела.

---

<sup>11</sup> Address correspondence to Vladimir I. Kartsovnik, Mohnstr. 22, 01127, Dresden, Germany, Ph. +49-351-849-23-16; E-Mail: vkartsovnik@googlemail.com

**Ключевые слова:** Кривые гистерезиса, поправочный коэффициент Флори, теория вязкости Эйринга, энтропийная упругость макромолекул, связь между структурой эластомеров и их деформационными свойствами, физические сшивки эластомерных сетей.

## Введение и эксперимент

Способность эластомеров выдерживать высокие обратимые деформации связана с энтропийной природой поведения при растяжении длинных макромолекул в конденсированном аморфном состоянии. Статистическая теория упругости резины, разработанная в применении к сетям эластомеров, <sup>[1]</sup> устанавливает зависимость между истинным напряжением,  $\sigma_i$ , выдерживаемым эластомером, и удлинением образца,  $l$ , в следующем виде: <sup>[2]</sup>

$$\sigma_i = nRT \left[ \left( \frac{l}{l_0} \right)^2 - \frac{l_0}{l} \right] = nRT \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1)$$

где  $\lambda$  - степень удлинения:  $\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = 1 + \varepsilon$ ,  $l$  - текущая длина образца,  $l_0$

начальная длина образца до удлинения,  $\Delta l = l - l_0$  - разница между текущим и начальным

значениями длины образца,  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$  - относительное удлинение,  $n = \frac{\rho}{M_c}$  - количество молей

цепей сети в единице объема (см<sup>3</sup>),  $\rho$  - плотность эластомера,  $M_c$  - молекулярная масса

звеньев цепи между сшивками,  $R$  - газовая постоянная и  $T$  - абсолютная температура.

Изотермический модуль Юнга,  $E$ , для любой точки кривой деформации, также называемый модулем резины, может быть выражен как производная силы,  $\sigma_i$ , относительно деформации,  $\lambda$ , при данной температуре:<sup>[2]</sup>

$$E = \left( \frac{d\sigma_i}{d\lambda} \right)_T \quad (2)$$

После дифференцирования уравнения (1), мы получаем уравнение (3), которое дает модуль упругости резины,  $E$ , для истинного напряжения  $\sigma_i$ :

$$E = nRT \left[ 2 \left( \frac{l}{l_0} \right)^2 + \frac{l_0}{l} \right] = nRT \left( 2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (3)$$

Величина длины молекулярных цепей между сшивками каучука была учтена Флори<sup>[3]</sup> в уравнении (3) для модуля упругости,  $E$ , сети:<sup>[1]</sup>

$$E = g \frac{\rho RT}{M_c} \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right) \quad (4)$$

где -  $M_c$  молекулярная масса сегмента цепи, простирающегося между межцепочечными сшивками, а -  $M$  начальная молекулярная масса эластомера до сшивания,  $\rho$  - плотность резины. Значения  $M_c$  и  $M$  были введены Флори для характеристики количества химических сшивок в сети. Для учета других потенциальных дефектов сети, которые могут изменить количество поперечных связей в сети и повлиять на ее деформационное поведение, Флори ввел поправочный коэффициент  $g$ .

Используя поправку Флори  $g$  в уравнении (4) для учета дефектов сети, мы получаем для уравнения (3) следующее выражение для модуля упругости резины:  $E$

$$E = g \frac{\rho RT}{M_c} \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left( 2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (5)$$

Коэффициент Флори  $g$  может быть рассчитан на основе анализа кривых растяжения путем измерения изотермического модуля Юнга  $E$ , (уравн.5) для любой точки кривой деформации.

Однако, формула (1) совпадала с экспериментальными кривыми одноосного растяжения резин лишь при малых и средних степенях растяжения <sup>[1]</sup>. Поэтому появились другие зависимости для более полного описания кривых растяжения резины, содержащие два, три и более параметров и носящие эмпирический характер: формула Муни-Ривлина (Mooney - Rivlin), (Martin-Roth-Stiehler) и др. <sup>[4]</sup>.

Статистическая теория эластичности резины (уравн.1) обеспечивает хорошее и многогранное описание механизмов деформации эластомеров. Однако тот факт, что теоретическая зависимость не соответствует экспериментальным кривым растяжения при большом удлинении, требует объяснения, поскольку предполагает, что наше понимание того, как структура сетчатых эластомеров связана с механизмом, управляющим их деформацией, может быть неполным. Для выяснения таких отношений мы провели исследование механического гистерезиса резины.

Изменения в структуре при растяжении каучуков ярко проявляются в эффекте Маллинса. <sup>[5]</sup> Этот эффект легко наблюдается на кривых механического гистерезиса для резины. После того, как резиновый образец растягивается в первый раз, а затем ему дают восстановиться после деформации, повторное растяжение на ту же величину требует значительно меньших значений напряжения. Кривые гистерезиса для силиконового каучука [поли(метилвинилсилоксана)] показаны на рис. 1. Мы подвергали образец растягивающей деформации со скоростью 250 мм/мин до тех пор, пока показания

напряжения  $\sigma_m$  не достигали заданного номинального значения напряжения 3,8 МПа, рассчитанного для исходного сечения. После этого образец подвергался обратной деформации до полного снятия напряжения. Затем это повторялось четыре раза.

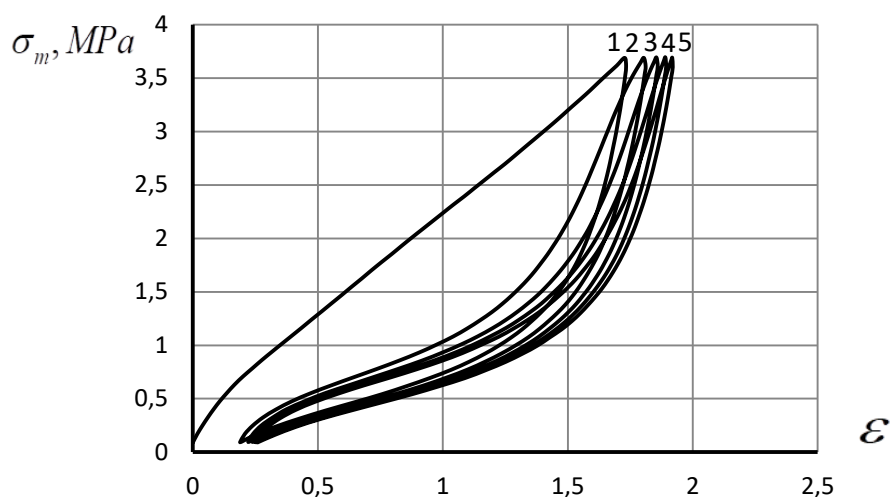


Рис. 1: Петли гистерезиса, полученные для силиконовой резины, подвергнутой 5 принудительным растяжениям и сжатиям со скоростью 250 мм/мин при комнатной температуре.

Сильный сдвиг первой восходящей кривой растяжения в сторону больших значений деформации для повторных петель гистерезиса указывает на значительное размягчение материала, что, по-видимому, естественно связано с изменением структуры эластомера. Для ненаполненной резины (в данном случае эластичной силиконовой резины) такое структурное изменение, скорее всего, связано с разрывом поперечных связей во время первого раунда деформации. Однако, что требует дополнительных исследований, так это

способы, с помощью которых мы могли бы уточнить наше понимание того, какой тип поперечных связей (химических или физических) был нарушен, и как первичные и, в меньшей степени, последующие структурные элементы будут изменяться по мере прохождения образца через дальнейшие раунды деформации.

Хотя эффект Маллинса изучается уже более шести десятилетий, он все еще считается серьезной проблемой в объяснении поведения резиноподобных материалов, причем не только с точки зрения понимания физики, лежащей в основе этого эффекта, но и с точки зрения его механического моделирования.

Целью нашего исследования, описанного здесь, был анализ кривых гистерезиса на базе основных положений статистической теории эластичности резины, включая некоторые дефекты структуры эластомерных сетей. Основную роль в механических свойствах различных типов поперечных связей, обеспечивающих высокоэластичную обратимую деформацию эластомерных сетей, играют химические поперечные связи. Флори обратил внимание на запутанность цепей как на дефект сети.<sup>[3]</sup> Они могут производить эффект, аналогичный эффекту химического сшивания, хотя и более слабый.

## Обсуждение

Кажется вполне логичным, что увеличение растягивающего напряжения, происходящее в эластомере, подвергающемся деформации растяжения с постоянной скоростью  $\dot{\epsilon}$ , должно быть описано в терминах модели стандартного линейного тела (СЛТ). Согласно этой модели, увеличение приложенного напряжения,  $\sigma$ , увеличивает обратимую деформацию  $\epsilon$ , регулируемую модулем упругости резиновой пружины,  $E$  (рис. 2):

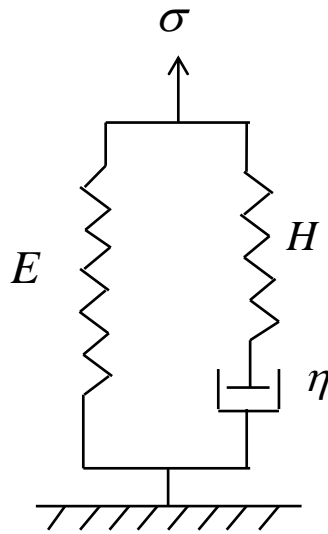


Рис. 2. Механическая модель стандартного линейного тела (СЛТ).

Для модели СЛТ внешнее напряжение  $\sigma$ , прикладываемое к образцу, равно сумме напряжений на резиноподобной пружине с модулем упругости  $E$  и на упругой пружине с модулем упругости Гука  $H$ . Это можно записать как  $\sigma = \sigma_{en} + \sigma_e$ . Здесь,  $\sigma_{en} = f_{en}$  это напряжение, связанное с силами энтропийной упругости  $f_{en}$  и обратимой деформацией  $\varepsilon$ , создаваемыми эластомером, а  $\sigma_e$  - напряжение на упругой пружине с модулем  $H$ ; это напряжение,  $\sigma_e$ , равно напряжению на демпфере  $\sigma_\eta$ , вязком элементе модели СЛТ. При условии, что для модели СЛТ,  $\sigma_{en} = E\varepsilon_{en} = E\varepsilon$ , получено следующее выражение для напряжения,  $\sigma_\eta$ , на вязком элементе  $\sigma$ :

$$\sigma_\eta = \sigma_e = \sigma - \sigma_{en} = \sigma - E\varepsilon \quad (6)$$

Дифференциальное уравнение для модели СЛТ имеет следующий вид<sup>[6]</sup>:

$$\eta(H + E)\dot{\varepsilon} + HE\varepsilon = \eta\dot{\sigma} + H\sigma \quad (7)$$

В уравнении (7)  $\eta$  есть вязкость демпфера в модели СЛТ,  $H$  есть модуль Гука упругой пружины, соединенной последовательно с демпфером,  $E$  модуль упругости обратимой (резиновой) пружины,  $\varepsilon$  есть относительная деформация,  $\dot{\varepsilon}$  есть скорость деформации при растяжении образца и  $\dot{\sigma}$  есть скорость изменения напряжения при растяжении резины с постоянной скоростью.

Для ситуаций с постоянной вязкостью модель СЛТ предсказывает, что по мере растяжения твердого тела с постоянной скоростью рост напряжения в зависимости от деформации постепенно замедляется и переходит в линейную зависимость напряжения от деформации <sup>[6]</sup> (рис. 3).

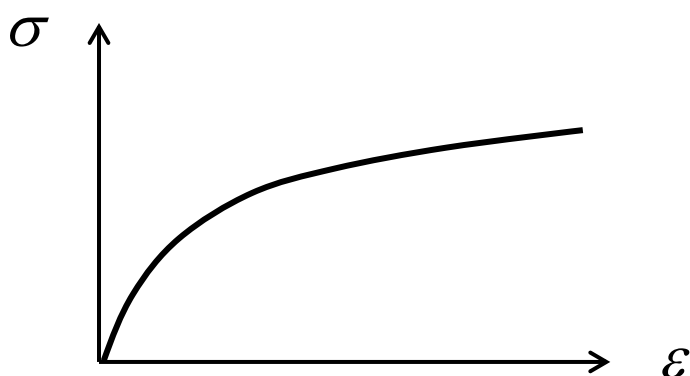


Рис. 3. Зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  для модели СЛТ с постоянной скоростью деформации  $\dot{\varepsilon}$ .



Чтобы выразить зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  для растяжения резины при постоянной скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  перепишем уравнение (7) так:

$$\eta(H + E)\dot{\varepsilon} - \eta\dot{\sigma} = H\sigma - HE\varepsilon \quad (8)$$

Отсюда можно записать:

$$\sigma = \frac{\eta[(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}] + HE\varepsilon}{H} = \eta \frac{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{H} + E\varepsilon \quad (9)$$

Для модели СЛТ при постоянной скорости роста деформации  $\dot{\varepsilon} = const$  и вязкость демпфера  $\eta = Ae^{\frac{E_0}{k_B T}} = const$  (уравнение Аррениуса – Андраде) не зависит от приложенной нагрузки  $\sigma$ . Здесь  $E_0$  - энергия активации течения в уравнении Аррениуса – Андраде.<sup>[7]</sup>

В момент приложения внешней силы  $\sigma$  сопротивление поршня в демпфере максимальное. Это сопротивление уменьшается до тех пор, пока скорость движения поршня станет равной скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = const$ . Поэтому скорость роста напряжения  $\dot{\sigma}$  на графике рис. 3 для модели СЛТ уменьшается, пока напряжение не станет пропорциональным деформации.

В отличие от графика на Рис. 3 экспериментальные кривые, полученные для фактического поведения каучуков при растяжении (Рис. 1), имеют своеобразный S-образный вид. Сначала рост напряжения замедляется, примерно до 20% - 30% деформации. После этого происходит быстро ускоряющийся рост напряжения при увеличении деформации в интервале примерно от 70% до 170%, как это видно для кривых 2 – 5 на рис. 1. Такая зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  близка к экспоненциальной зависимости.

Она может быть связана с экспоненциальным членом  $\eta = A \exp \frac{E_0}{k_B T}$  в уравнении 9. Но

это в том случае, если вязкость  $\eta$  в демпфере модели СЛТ зависит от напряжения  $\sigma$  или деформации  $\varepsilon$ .

Хорошо известна зависимость вязкости от напряжения для течения неньютоновских жидкостей по Эйрингу<sup>[7]</sup>:

$$\eta = Af \exp \frac{E_0 - bf}{k_B T} \quad (10)$$

Здесь  $A$  - предэкспоненциальный множитель в уравнении Эйринга, рассчитываемый по теории абсолютных скоростей реакций,  $f$  - напряжение сдвига при течении,  $b$  - коэффициент «вязкостного объема» по Эйрингу,  $E_0$  - энергия активации при  $0^\circ\text{K}$ , т.е. высота барьера потенциальной энергии при перескоке в вакансию молекулярно-кинетических единиц (МКЕ) в ходе теплового движения молекул в отсутствие внешней силы,  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Согласно статистической теории упругости<sup>[1]</sup> резины, разворачивание макромолекулярной цепи в полимере при растяжении приводит к тому, что силы энтропийной упругости  $f_{en}$ , противодействующие этому растяжению, увеличиваются пропорционально расстоянию  $r$ , между концами макромолекулы:

$$f_{en} = \frac{3k_B T}{Nl^2} r \quad (11)$$

Здесь,  $N$  - число статистических единиц в цепи,  $l$  - длина каждой единицы. В термически активированном процессе по механизму, предложенным Френкелем, течение атомов в жидкости происходит путем перескока атомов в вакансии в результате их собственного теплового движения.<sup>[8]</sup> Согласно Эйрингу (уравн..10), внешняя сила, приложенная к такой системе, уменьшает энергию активации перескока атомов в вакансии в направлении этой силы.<sup>[7]</sup> Кстати, аналогичный процесс пластической деформации может происходить и в металлах, когда воздействие внешних сил на атомы направляется через упругие межатомные связи.<sup>[9]</sup>

Как было показано в нашей работе <sup>[10]</sup> при течении полимерных жидкостей возникающие силы энтропийной упругости уменьшают энергию активации перескока МКЕ в направлении действия внешних сил на величину, пропорциональную силе энтропийной упругости.

В полимерных сетях, однако, силы энтропийной упругости вызывают противоположный эффект: они не уменьшают, а увеличивают энергию активации  $E_0$  перескока МКЕ в вакансии для молекулярных цепей эластомерной сети.<sup>[11]</sup> Цепи растягиваются во время прыжков МКЕ в вакансии в направлении внешней силы  $\sigma$ . По мере растяжения цепи сила энтропийной упругости  $f_{en}$  возрастает, и при постоянной скорости растяжения  $\dot{\epsilon}$  напряжение  $\sigma$  на образце увеличивается, чтобы преодолеть потенциальный барьер перехода МКЕ в вакансию в направлении растяжения.

Процесс деформации эластомерной цепи в соответствии с моделью СЛТ протекает как вязкопластическое течение с разворачиванием полимерных цепей сетки в направлении внешней силы  $\sigma$ . Процесс течения отражен в модели СЛТ в демпфере с вязкостью  $\eta$  и напряжением  $\sigma_\eta$ , под действием которого происходит прыжок МКЕ в вакансию в направлении деформации образца  $\epsilon$ . Так как с ростом деформации цепи растягиваются, и сила энтропийной упругости увеличивает сопротивление цепей внешней силе  $\sigma$ , это означает увеличение барьера потенциальной энергии для перескока МКЕ в вакансию в направлении роста деформации. В соответствии с выводом Эйринга<sup>[7]</sup> для процессов течения в его уравнении (10) величина энергии активации должна увеличиться на рост величины напряжения вязкого элемента  $\sigma_\eta$ .

Таким образом, при растяжении эластомера, формула Эйринга для вязкости  $\eta$  будет выглядеть следующим образом:

$$\eta = A\sigma_{\eta} \exp \frac{E_0 + b\sigma_{\eta}}{k_B T} \quad (12)$$

Теперь уравнение вязкости  $\eta$  при растяжении эластомеров по модели СЛТ с учетом уравнений (6) и (12) можно записать в виде:

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

Таким образом, согласно модели СЛТ увеличение вязкости эластомера при деформации отражает увеличение сопротивления макромолекул полимерной сети растягивающему напряжению, возникающему при растяжении эластомера. [11]

Для обратных деформационных кривых петель гистерезиса энтропийные силы упругости совпадают с направлением сокращения образца. Силы энтропийной упругости сворачивающихся цепей, помогают уменьшению образца в направлении деформации. Т.е. уменьшают потенциальный барьер для перескока МКЕ в вакансии. Для модели СЛТ в этом случае вязкость  $\eta$  уменьшается по аналогии с уравнением (10) с учетом уравнения (6):  $\sigma_{\eta} = \sigma - E\varepsilon$  :

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

Взаимосвязь внешних сил  $\sigma$  и сил энтропийной упругости  $f_{en}$  в процессах растяжения и возврата деформации эластомерных сеток позволяет оценить экспоненциальную зависимость внешнего напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$ . Для этого запишем уравнение (9) в следующем виде:

$$\sigma = \frac{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{H} \cdot A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 \pm b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \pm E\varepsilon \quad (15)$$

Экспоненциальный член в уравнении (15) со знаком плюс перед множителем  $b(\sigma - E\varepsilon)$  вносит вклад в быстро ускоряющееся, экспоненциальное увеличение напряжения в зависимости напряжения  $\sigma$  от деформации сетки  $\varepsilon$  при растяжении образца. И со знаком минус перед множителем  $b(\sigma - E\varepsilon)$  в экспоненциальную зависимость уменьшения напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  при сокращении образца, т.е. во время уменьшения деформации  $\varepsilon$ , при сжатии для кривых гистерезиса.

Измерения гистерезиса позволяют, таким образом, проверить вышеупомянутое влияние сил энтропийной упругости  $f_{en}$  на описание кривых деформации эластомеров на основе дифференциального уравнения модели СЛТ (уравн.7). В качестве подходящего инструмента мы можем использовать формулу Эйринга (уравн.10), которая модифицирована для сценариев деформации растяжения и сжатия, как показано в уравнениях (13) и (14).

Рассмотрим возможность подтверждения этих процессов деформации эластомерных сетей на примере модели СЛТ. Для этого мы можем выделить коэффициент вязкости,  $\eta$ , из уравнения (7), которое переписано в виде уравнения 16:

$$\eta(H + E)\dot{\varepsilon} - \eta\dot{\sigma} = H\sigma - HE\varepsilon \quad (16)$$

Отсюда:

$$\eta = \frac{H(\sigma - E\varepsilon)}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} \quad (17)$$

Из уравнений (13) и (17) получаем:

$$\frac{H(\sigma - E\varepsilon)}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = A(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (18)$$

Напишем  $C = \frac{A}{H}$ , и после чего разделим обе стороны уравнения (18) на коэффициент

$H(\sigma - E\varepsilon)$ , тогда получаем:

$$\frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = C \exp \frac{E_0 + b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (19)$$

Взяв логарифм уравнения (19), запишем его в виде уравнения (20):

$$\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = (\ln C + \frac{E_0}{k_B T}) + \frac{b}{k_B T} (\sigma - E\varepsilon) \quad (20)$$

На основании кривых гистерезиса, построенных по экспериментальным данным на образцах, подвергнутых растягивающей нагрузке, быстро ускоряющаяся возрастающая кривая растяжения должна, согласно модели СЛТ, демонстрировать линейную зависимость величины  $\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}$  от величины  $(\sigma - E\varepsilon)$  согласно уравнению (20).

Кроме того, значение модуля упругости резины,  $E$ , полученное по формуле (5), также должно изменяться по мере увеличения коэффициента удлинения  $\lambda = 1 + \varepsilon$ .

Аналогичная линейная зависимость (20), но с обратным знаком, для величины  $\frac{b}{k_B T} (\sigma - E\varepsilon)$ , должна наблюдаться при сокращении образца резины для обратной деформации петли гистерезиса в соответствии с графиком, представленном на рис. 5.

$$\ln \frac{1}{(H - E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = (\ln C + \frac{E_0}{k_B T}) - \frac{b}{k_B T} (\sigma - E\varepsilon) \quad (21)$$

Линеаризация экспериментальных кривых гистерезиса в соответствии с уравнениями (20) и (21) позволит подтвердить правильность предложенных схем воздействия сил энтропийной упругости  $f_{en}$  на процессы растяжения и сжатия эластомерных сеток.

## Экспериментальные результаты

Гистерезис резины измерялся на испытательной машине Zwick-Z 010 (ZwickRoell Group, ZwickRoell GmbH & Co.KG, Германия) в комплекте с экстензометром MultiXtens в соответствии с DIN EN ISO 527-2/S2. В испытаниях использовались образцы резины в форме лопатки в соответствии с ISO 527-2 в виде плоской полосы с прямоугольным узким сечением длиной 43 мм. Прямоугольные секции имели толщину 2 мм и ширину 4 мм. Испытательная длина образца, измеренная экстензометром, составляла 15 мм. Серии измерений кривой гистерезиса проводились при скоростях растяжения 250 и 25 мм/мин при комнатной температуре (каждая серия повторялась на новом образце для оценки воспроизводимости результатов). Затем были проведены дополнительные испытания при 50°C (2 серии для воспроизводимости), 75°C (3 серии) и 100°C (2 серии), при этом скорость растягивания составляла 25 мм/мин.

В каждой серии образцы резины подвергались 5 циклам деформации растяжения – сжатия. Деформация прекращалась, когда показания напряжения достигали заданного номинального значения около 3,8 МПа. За каждой деформацией растяжения немедленно следовала обратная деформация сжатия со скоростью сокращения образца равной скорости растяжения, использованной перед этим, пока показания напряжения не возвращались к исходному значению 0,1 МПа, после чего образец немедленно растягивался снова (рис. 1 и 4).

В качестве материала для эксперимента использовалась силиконовая резина на основе поли(метилвинилсилоксана) (ПМВС), которую мы использовали в работе.<sup>[12]</sup> Молекулярная масса, используемая в формуле (5) для расчета модуля упругости,  $E$ , - это молекулярная масса  $M_c$  сегмента цепи, связывающей две другие цепи химическими сшивками. Принята величина  $M_c = 80000$ , и средняя молекулярная масса для ПМВС до сшивки принята за  $M = 600000$ . С этими исходными данными формула, используемая для расчета модуля упругости резины  $E$ , основанная на уравнении (5) выше, представлена в уравнении (22):

$$E = g \cdot 0,0227 \cdot \left( 2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (22)$$

На рисунке 4 сравниваются первая (пунктирная линия) и вторая (сплошная линия) кривые гистерезиса, показанные на рис. 1, но построенные в координатах истинного напряжения  $\sigma_i$  от деформации  $\varepsilon$ .

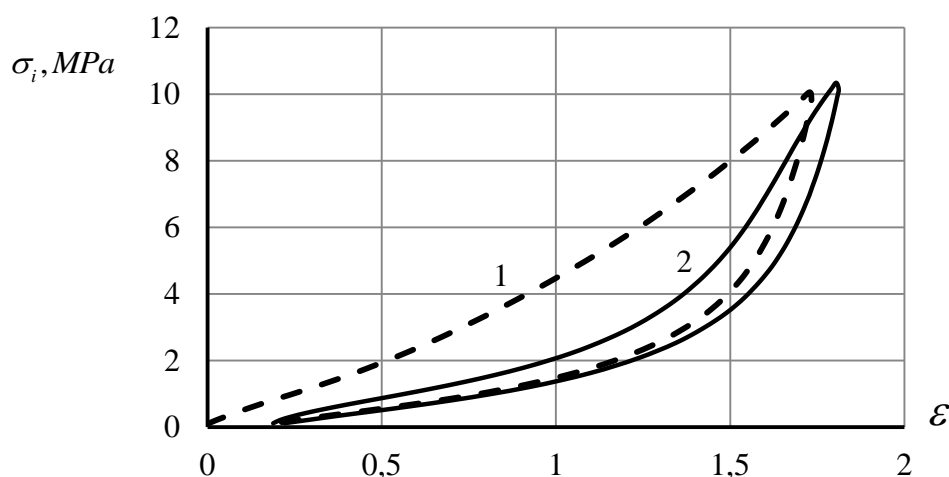




Рис. 4. Зависимость истинного напряжения  $\sigma_i$  от деформации  $\varepsilon$  для силиконовой резины при комнатной температуре со скоростью растяжения 250 мм/мин для первого (пунктирная линия 1) и второго (сплошная линия 2) циклов гистерезиса с рис. 1.

Экспериментальные данные для восходящих кривых деформации растяжения, описывающих первый (1) и второй (2) циклы гистерезиса, были рассчитаны с использованием уравнения (20) и (21), а результаты представлены на графике на рис.5.

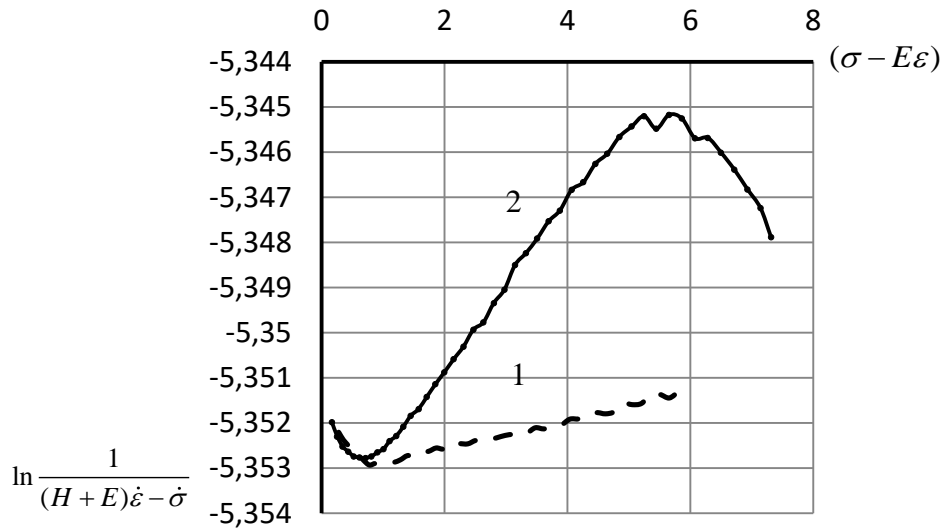


Рис. 5. Зависимость  $\ln \frac{1}{(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}$  от  $(\sigma - E\varepsilon)$  для восходящих кривых деформации, описывающих первый цикл гистерезиса из рис. 4 (пунктирная линия 1) и второй цикл гистерезиса из рис. 4 (сплошная линия 2).

Линейная зависимость, выраженная в уравнениях (20) или (21) для начального, замедляющегося участка (от  $\varepsilon = 0.018$  до  $\varepsilon = 0.2$ , Рис. 4, Табл.1) и для главного восходящего сегмента (от  $\varepsilon = 0.2$  до  $\varepsilon = 1.7$ , рис. 4) кривых гистерезиса позволяет

определить значения поправки Флори,  $g$ , в уравнениях (5) и (22). Это может быть достигнуто путем выбора значения модуля упругости резины,  $E$ , в соответствии с уравнением (22), при анализе экспериментальных данных для графика на рис. 5, так, чтобы достигалась наилучшая линейность линейных зависимостей (20) и (21) для всех циклов, как предложено в <sup>[12]</sup>. Модуль Гука,  $H$ , в модели СЛТ и в уравнениях (20) и (21), можно рассчитать как предельный модуль для стеклообразного состояния с точки зрения параметра растворимости для конкретного полимера.<sup>[21]</sup> Для силиконовой резины, согласно таблице П,3 из монографии Тобольского<sup>[21]</sup>, значение параметра растворимости составляло  $\delta = 7.3(\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ . Исходя из этого можно рассчитать значение  $H = 1793 \text{ МПа}$ . Поправочные коэффициенты Флори  $g$ , рассчитанные для максимального коэффициента корреляции линейной регрессии по уравнениям (20) и (21), могут использоваться, как величины, пропорциональные количеству лабильных физических поперечных связей. Эти связи могут участвовать в процессе деформации, когда данная эластомерная сеть растягивается с заданной скоростью  $\dot{\varepsilon}$  в заданной температурной среде, указанной для испытаний резины на растяжение.

Два участка на графике на рис. 5 для кривой возрастающего растяжения первой петли гистерезиса (пунктирные линии) соответствуют двум характерным отрезкам кривой растяжения резины на рис. 4. На начальном, небольшом участке этой кривой растяжения, в интервале деформаций от  $\varepsilon = 0,02$  до  $\varepsilon = 0,20$  [ $(\sigma - E\varepsilon) = 0,169$  до  $0,714$ ], наблюдалось снижение скорости роста напряжения с увеличением деформации. Второй, основной участок кривой растяжения, в интервале деформаций от  $\varepsilon = 0,2$  до  $\varepsilon = 1,7$  [ $(\sigma - E\varepsilon) = 0,778$  до  $5,804$ ], показывает возрастающее увеличение напряжения с ростом деформации.

Возможное объяснение заключается в следующем. При малых деформациях происходит смещение молекулярно-кинетических единиц полимерных цепей с сопутствующим

разрушением слабых межмолекулярных связей между ними. Их движение более соответствует пластическому течению материала. Перемещение свободных концов цепи также можно описать как процесс течения. Пластическое течение сопровождается уменьшением энергии активации в уравнениях Эйринга (10) и (14) для модели СЛТ <sup>[10]</sup> со знаком минус перед напряжением вязкого элемента  $\sigma_\eta = \sigma - E\varepsilon$ . Уменьшение числа скрепляющих цепи межмолекулярных связей уменьшает вязкость  $\eta$  среды.

По мере того как процесс растяжения продолжается, реакция материала на него начинает меняться, когда растяжение полимерных цепей, составляющих основную сеть эластомера, вступает в силу. Сопротивление этих цепей внешней нагрузке увеличивает энергию активации из-за роста сил энтропийной упругости  $f_{en}$  макромолекул в соответствии с соотношениями (12), (13) и (20).

## Рассмотрение результатов

Детали кривых деформации для первого и последующих повторных циклов гистерезиса отражают связь между деформационными процессами, происходящими в каучуках, и соответствующими изменениями в их молекулярной и надмолекулярной структуре. Рассмотрим шаг за шагом возможные объяснения этих связей, исходя из того, что зависимости в уравнениях (12), (13), (19), (20) и (21) справедливы.

1) Для всех серий гистерезисных циклов восходящий участок кривой деформации первого цикла обычно имеет два сегмента, где линейные зависимости по уравнениям (20) и (21) явно имеют место.

2) Другой важный факт, касающийся именно повторных кривых цикла гистерезиса, заключается в том, что они начали иметь третий сегмент в восходящем участке кривой

растяжения во время последующих возрастных напряжений, соответствующих конечным стадиям процесса деформации при растяжении. А именно, замедление роста напряжения кривой растяжения в интервале деформаций 1,66-1,79 (сплошная линия на рис. 4). Когда данные экспериментальной кривой растяжения 2 были аналитически преобразованы для соответствия координатам уравнений (20) и (21), это замедление роста проявилось в члене  $(b/k_B T)(\sigma - E\varepsilon)$  (табл. 1), который принял отрицательное значение, как видно из графика на рис. 6а и 6с (ниже). Это указывает на снижение энергии активации процесса деформации.

Другими словами, происходит уменьшение сопротивления сил энтропийной упругости внешнему напряжению  $\sigma$ . Наиболее правдоподобным объяснением этого факта является разрыв химических связей и сопутствующих им физических связей ( $g \approx 0,1-1,3$ , см. табл. 3-7) в частях сетки при растяжении составляющих ее цепей сверх предельной прочности на разрыв. Вязкость среды при этом уменьшается из-за уменьшения числа цепей сетки, сопротивляющихся внешней силе. Что также отражено в формуле 14, как уменьшение суммарной энергии активации  $[E_0 - b(\sigma - E\varepsilon)]$  в экспоненте вязкости. Кроме того, порванные фрагменты сетки представляют собой свободные концы цепей. В процессе дальнейшего растяжения силы энтропийной упругости приводят к сворачиванию этих свободных концов в направлении деформации. Это аналогично процессу течения полимерной цепи и описывается как уменьшение вязкости<sup>[10]</sup> по уравнениям (10) и (14).

Поправочные коэффициенты Флори,  $g$ , были рассчитаны с помощью уравнений (20) и (21) путем подбора модуля резины  $E$  до максимального коэффициента корреляции линейной зависимости для линейных участков экспериментальных кривых на рис. 5. Поправки Флори были рассчитаны для линейных отрезков возрастающих деформаций первого цикла гистерезиса (пунктирная линия) и второго цикла гистерезиса (сплошная линия), показанных на рисунке 5. Они перечислены в таблице 1. В таблице 1 также

представлены коэффициенты корреляции,  $R^2$ , для линейных зависимостей (20) и (21) и значения наклона,  $\frac{b}{k_B T}$ , для этих зависимостей, с результатами, описанными в разделе 3 ниже.

Таблица 1. Поправки Флори для линейных участков по зависимостям (20) и (21) при увеличении деформации гистерезисных циклов из рис. 4 и 5

Номер цикла гистерезиса	Интервал возрастающей деформации	$g$	$R^2$	$\frac{b}{k_B T}$
1	1,8% - 20,0 %	24	0,9956	-0,0037
1	21% - 170 %	0,6	0,9960	+0,0003
2	21% - 56 %	10	0,9907	-0,004
2	65% - 164 %	4,5	0,9975	+0,0019
2	166 %-179 %	0,1	0,9512	-0,0012

3) Данные таблицы 1 для первой петли гистерезиса показывают, что начало процесса растяжения (в интервале 1,8 % - 20,0 %) было связано с большим значением  $g = 24$ , что можно объяснить большим количеством слабых физических сшивков, образованных межмолекулярными связями исходной молекулярной структуры. Это могут быть связи образованные проходными цепями между кластерами основной сетки химических и физических связей эластомера. Кластеры – это участки локальной структуры в аморфных полимерах.<sup>[13]</sup> После разрушения этих межмолекулярных связей на начальной стадии деформации растяжения, восходящий участок кривой показал переход ко второй основной стадии процесса деформации (в интервале деформации (21 % - 170 %), в которой, по-видимому, участвует существенно меньшее число проходных цепей между кластерами эластомера. Другими словами, здесь действовала меньшая часть химических и физических

сшивок. В этом случае величина  $M_c$  увеличилась, и, следовательно, поправки Флори уменьшились до  $g = 0.6$  (т. е.  $g$  было меньше единицы).

4) При повторных циклах гистерезиса процесс, относящийся к начальной части восходящей кривой деформации (в интервале 21 % - 56 %), также включает большое количество межмолекулярных физических сшивок, поэтому  $g = 10$ . Поскольку проходные цепи между кластерами могут быть частично разрушены во время первого цикла гистерезиса, процесс растяжения, описываемый основными восходящими участками кривых повторных циклов (в интервале 65 % - 164 %), предполагает вовлечение большего числа химических сшивок сети внутри кластеров. Количество связанных физических сшивок, образующихся в результате переплетения цепочек и их взаимодействия, также будет больше. Следовательно, значение поправочного коэффициента Флори здесь будет больше, чем в случае кривой растяжения, описывающей первый цикл гистерезиса: т.е.  $g = 4.5$  (Таблица 1).

На рисунке 6 показаны графики зависимостей на основе уравнений. (20) и (21) и значения поправочного коэффициента Флори,  $g$ , для восходящей кривой деформации, описывающей второй цикл гистерезиса (рис. 4). Здесь расчет модуля упругости резины,  $E$  на основе уравнения (21), был сделан с использованием максимального значения коэффициента корреляции между линейными зависимостями в уравнениях. (20) и (21).

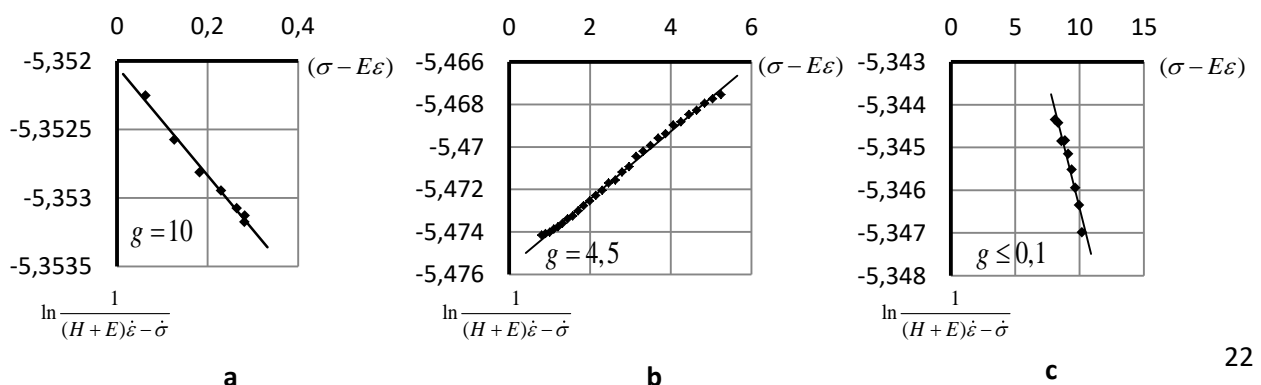


Рис. 6. Аппроксимация уравнений (20) и (21) для начального (а), основного (b) и конечного (с) линейных участков восходящего сегмента кривой деформации, описывающей второй цикл гистерезиса на рис. 4.

Аппроксимации уравнений (20) и (21) для участков кривой обратной деформации, описывающих первый и второй циклы гистерезиса, а также соответствующие значения  $g$ , показаны на рис. 7. На этом рисунке показаны углы наклона

$\frac{b}{k_p T} = -0.0042$  и степень спрямления  $R^2 = 0.9985$  для основного участка (172,5% -

103,2%) обратной кривой первой петли гистерезиса. Значение поправки Флори для данного сегмента  $g = 7$ .

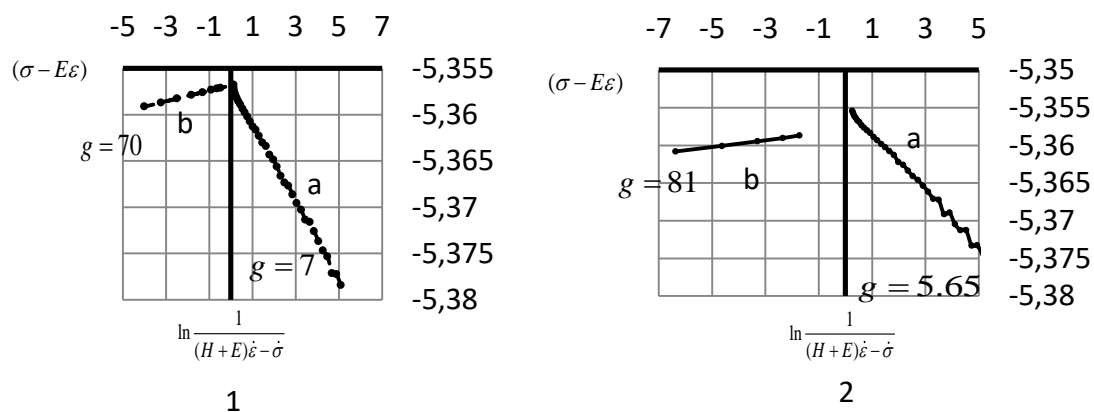


Рис. 7. Аппроксимация уравнений (20) и (21) для главного участка (а) и конечного участка (b) кривой обратной деформации, описывающих первый (1) и второй (2) циклы гистерезиса, как показано на рис.4

В табл. 2 представлены расчетные значения  $g$ ,  $R^2$  и  $\pm \frac{b}{k_B T}$  для экспериментальных кривых обратной деформации, описывающей первый и второй циклы гистерезиса, которые показаны на рис. 4, и рассматриваются в разделе 5 ниже.

Большие значения поправок Флори для конечных сегментов этих кривых  $g = 70$  и  $g = 81$  в 10 раз больше, чем для основных сегментов убывающих обратных кривых. Эта ситуация трудно объяснима и требует гипотез о сильном изменении структуры физических связей при деформации резины в этих областях

Таблица 2. Поправочные коэффициенты Флори для основного и конечного участков кривых обратной деформации, описывающие циклы гистерезиса из рис. 4 и 5

Номер цикла гистерезиса	Интервал возвратной деформации	$g$	$R^2$	$\frac{b}{k_B T}$
1	173 %-103 %	7	0,9985	-0,0042
1	65 %-25 %	70	0,9993	+0,0005
2	178 %-81 %	5,65	0,9971	-0,0038
2	70 %-29 %	81	0,9984	0,0005

5) Обратная кривая деформации, связанная со всеми циклами гистерезиса, позволяет сделать вывод о том, что такие обратные кривые для резины состоят только из двух сегментов. Пока траверса испытательной машины возвращалась в исходное положение нулевой деформации, напряжение на образце экспоненциально уменьшалось. Расчеты по уравнениям (20) и (21) показывают, что основным процессом, участвующим в деформации, является обратимая возвратная деформация резины, характеризующаяся отрицательным наклоном по уравнению (21), как показано на рис 7а. На последней стадии кривых возврата (65% - 25%) происходит ускоренное падение напряжения, при котором наклон зависимости по упр. (20), является положительным, а значения поправки Флори выше, что видно для каждого из конечных сегментов на рис. 7б. Процесс, лежащий в основе первого участка



кривой обратной деформации, описывающей первый цикл гистерезиса (172% - 103%), можно объяснить действием цепей, сворачивающихся на самих себя, перенося при этом часть запутанных и сцепленных структур. Эти физические сшивки увеличили поправочный коэффициент Флори до  $g = 7$ . Второй участок кривой обратной деформации (65% - 25%) формируется благодаря интенсивному межмолекулярному притяжению, возникающему между сегментами свернутых цепей по мере их приближения друг к другу и замедлению деформации. Это притяжение регулируется межмолекулярными связями, которые замедляют движение фрагментов цепи, тем самым вызывая резкое увеличение числа физических сшивок и увеличивая значение поправки Флори до  $g = 70$  и  $g = 81$  для циклов 1 и 2, соответственно.

Для сравнения в таблице 3 приведены значения поправочного коэффициента Флори для всей серии из пяти петель гистерезиса, полученных при скорости деформации 250 мм/мин при комнатной температуре. Расчетные значения приведены для восходящей и обратной кривых растяжения. Необходимо отметить пять стабильно повторяющихся участков кривых деформации для повторяющихся петель гистерезиса, в которых происходит ускорение или замедление роста или падения напряжения при постоянной скорости деформации. Для восходящей кривой деформации: сегмент 1 - замедление роста напряжения (рис. 4 и 5, также Таблица 1 для интервалов деформации 21% - 56%). Сегмент 2 - ускорение роста напряжения (рис. 4 и 5, также табл. 1 для интервалов деформаций 65% - 164%) и сегмент 3, - снова замедление роста напряжений (рис. 4 и 5, также Таблица 1 для интервалов деформации 166% - 179%). И для обратных кривых гистерезиса: сегмент 4 - замедление падения напряжения (рис. 4 и 5, также табл. 2 для интервалов деформации 178% - 81%) и сегмент 5 - ускорение падения напряжения (рис. 4 и 5, также Таблица 2 для интервалов деформации 70% - 29%).

Таблица 3. Поправки Флори для линейных участков зависимостей (20) и (21) для кривых гистерезиса со скоростью удлинения 250 мм/мин при комнатной температуре

Номер петли гистерезиса / Номер участка кривой гистерезиса	1	2	3	4	5
1, деформация, %	1.8–20	21–56	24–53	26–57	27–49
Поправка Флори, <i>g</i>	24	10	9	8.8	9
2, деформация, %	20–167	65–164	82–176	87–182	68–185
Поправка Флори, <i>g</i>	0.6	4.5	4	4.5	5
3, деформация, %	-	166–179	177–185	184–188	188–190
Поправка Флори, <i>g</i>	-	0.1	0.1	1.3	0.3
4, деформация, %	172–103	178–81	184–105	189–71	191–76
Поправка Флори, <i>g</i>	7	5.65	5.8	5.6	5.5
5, деформация, %	65–25	70–29	73–31	71–30	76–26
Поправка Флори, <i>g</i>	70	81	127	150	95

Данные таблицы 3 подтверждают следующие выводы:

5.1) Первая петля гистерезиса значительно отличалась от всех последующих петель в серии с одинаковыми условиями деформации при растяжении. Поправка Флори для начального участка восходящей ветви кривой растяжения была существенно больше, чем все аналогичные значения поправки Флори для начальных сегментов восходящих кривых в случае повторных петель гистерезиса.

5.2) Для последующих петель гистерезиса первоначальная тесно упакованная цепная структура не восстанавливалась. Наблюдалась остаточная деформация (18,9-25,6 % при 25°C, см. табл. 8), а значения поправочного коэффициента Флори снижаются в 2 раза для начального участка восходящей ветви кривой деформации. Однако они остаются довольно большими и не сильно изменяются от одного цикла гистерезиса к другому (в пределах от 8,8 до 10 единиц, Таблица 3) в течение периода, описываемого начальным участком кривой растяжения. По-видимому, в начале растяжения происходит разрушение тесных межмолекулярных связей исходной структуры свернутых цепей. Это приводит к уменьшению числа цепей, оказывающих энтропийное сопротивление внешней силе. Что выражается в отрицательном наклоне для зависимости, представленной уравнением (21) (табл. 1 и рис. ба) и в уменьшении энергии активации деформации.

5.3) Для первой петли гистерезиса основной восходящий участок кривой растяжения дает основание считать, что некоторые из самых коротких межузловых цепей, которые простираются между кластерами, начинают растягиваться и разматываться. По мере того, как они это делают, кластеры постепенно начинают распадаться. Процесс, связанный с этим участком кривой, по-видимому, не включает большое количество химических сшивок и не сопровождается разрушением физических сшивок. Это объясняет, почему значения поправочного коэффициента Флори для всех основных восходящих сегментов кривой растяжения, описывающих только первую петлю гистерезиса, остаются значительно ниже единицы. В частности,  $g$  был равен 0,6 (см. таблицу 3), или 0,1-0,2 для других температур (см. таблицы 5-7 ниже). Здесь энергия активации процесса деформации увеличилась в соответствии с уравнением (20). В соответствии с уравнением (11), силы энтропийной упругости, создаваемые разматывающимися цепями, увеличиваются в направлении, противоположном увеличению деформации. Следовательно, энергия активации для

восходящей ножки кривой деформации увеличивается, как показано в уравнениях (12) и (13). Это выражается в слабо ускоряющемся росте напряжения, как это наблюдается на первых кривых растяжения эластомеров (рис. 1, 4 и 5).

5.4) Для повторных петель гистерезиса второй (основной) восходящий участок кривой деформации является областью, где растягивается вся сеть эластомера, и где все межузловые цепи способствуют росту энергии активации, создавая силы энтропийной упругости в соответствии с уравнением (12). В то же время сопротивление физических сшивок, имеющих форму переплетений, увеличивает поправку Флори. Для всех повторных петель гистерезиса при всех измеренных скоростях удлинения образца и температурах поправочный коэффициент Флори составлял около 5 - 7 единиц (см. Таблицы 4 - 7 ниже) по всей длине этого участка восходящей кривой.

5.5) Третий (и последний) участок восходящей кривой растяжения отражает нарастание напряжения до таких высоких значений, что относительно короткие цепи с химическими сшивками начинают растягиваться и разрываться. В этом сценарии количество химических сшивок уменьшается, как и количество их физических аналогов. В результате значения поправки Флори ( $g = 0.1 - 0.3$ ) становятся очень малыми, почти в 20 - 100 раз меньше, чем для остальных сегментов кривой гистерезиса. Это приводит к уменьшению энергии активации и уменьшению вязкости  $\eta$  в связи с уменьшением числа сопротивляющихся цепей, росту величины  $M_c$  и, соответственно, уменьшению величин  $g$ .

5.6) Для всех петель гистерезиса основной, четвертый участок кривой обратной деформации описывает процесс деформации, в котором все межузловые цепи "помогают" траверсе вернуться в исходное положение с наименьшей деформацией, Эти цепи сворачиваются и МКЕ совершают прыжки в вакансии в сторону

уменьшения деформации. Это приводит к уменьшению энергии активации пластического течения согласно уравнению (21) (Рис.7 а). Значения наклона для зависимости  $\frac{1}{\ln(H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}}$  от  $(\sigma - E\epsilon)$  в уравнении (21) были отрицательными. Все переплетения и сцепления (т. е. физические шивки) вносят свой вклад в это массовое свертывание химически связанных межузловых цепей. Здесь значение поправки Флори было таким же, как и для процесса, описываемого основным восходящим участком кривой деформации ( $g$  около 5 единиц). Эти значения были одинаковыми для всех скоростей удлинения и температур испытания.

5.7) Для пятого, последнего участка каждой обратной кривой, поправки Флори  $g$  были почти в 10-30 раз больше соответствующих значений, рассчитанных для всех основных (второго и четвертого) участков повторных кривых гистерезиса. Это может быть связано с массовым образованием близких межмолекулярных связей цепей по мере их дальнейшего сворачивания. Во время этого процесса свертывания, происходящего на последней стадии деформации, цепи будут сопротивляться внешней деформации, что увеличивает энергию активации и вязкость образца. Здесь тангенс угла наклона для уравнения (20) положительный и величины поправки Флори находятся в диапазоне от 32 до 150 единиц (табл. 2-7).

5.8) В целом, основные (второй и четвертый) участки восходящей и обратной кривых растяжения имеют поправки Флори порядка 5-10 единиц для всех температур и скоростей деформации.

В таблицах 4 - 7 приведены результаты измерений гистерезиса, полученные при скорости деформации 25 мм/мин при комнатной температуре и при 50, 75 и 100°C, соответственно, причем результаты в таблицах 1 - 3 получены для скорости деформации 250 мм/мин при комнатной температуре.

Таблица 4. Поправки Флори для линейных участков зависимостей согласно уравнениям. (20) и (21) для кривых гистерезиса, полученных при скорости удлинения 25 мм/мин при комнатной температуре

Участок деформации \ Номер петли гистерезиса	Номер петли гистерезиса				
	1	2	3	4	5
1- возрастающий начальный	23	10	9	8.5	8.3
2-возрастающий основной	0.1	5	5	5	5
3-возрастающий конечный	-	0.2	0.1	0.1	0.2
4- возвратный основной	6.5	5.5	6	5.9	6
5- возвратный конечный	139	72	71	51	93

Таблица 5. Поправки Флори для линейных участков зависимостей согласно уравнениям (20) и (21) для кривых гистерезиса, полученных при скорости удлинения 25 мм/мин при 50°C

Участок деформации \ Номер петли гистерезиса	Номер петли гистерезиса				
	1	2	3	4	5
1- возрастающий начальный	21	10	9.5	10	9
2-возрастающий основной	0.4	5	5	5	5

3-возрастающий конечный	-	0.2	0.2	0.8	0.5
4- возвратный основной	6	6	6	6	5
5- возвратный конечный	32	43	34	42	51

Таблица 6. Поправки Флори для линейных участков зависимостей согласно уравнениям. (20) и (21) для кривых гистерезиса, полученных при скорости удлинения 25 мм/мин при температуре 75°C

Участок деформации	Номер петли гистерезиса				
	1	2	3	4	5
1- возрастающий начальный	16	10.2	12	11	9
2-возрастающий основной	0.2	5.5	6	6	6
3-возрастающий конечный	-	0.2	0.1	0.9	0.5
4- возвратный основной	7	6.7	6.3	6	6
5- возвратный конечный	40	39	73	39	55

Таблица 7. Поправки Флори для линейных участков зависимостей в соответствии с уравн.. (20) и (21) для кривых гистерезиса, полученные при скорости расширения 25 мм / мин при 100 ° С

Участок деформации	Номер петли гистерезиса				
	1	2	3	4	5
1- возрастающий начальный	23	12	11	10.7	10.5
2-возрастающий основной	0.1	6	6	6.5	7
3-возрастающий конечный	-	0.2	0.3	0.4	4.5
4- возвратный основной	8	7	6.5	6.75	6
5- возвратный конечный	74	80	82	65	74

Таблица 8. Остаточные деформации,%, для кривых гистерезиса, полученные при различных температурах и скоростях расширения

Температура/ скорость растяжения	Номер петли гистерезиса				
	1	2	3	4	5
25°C/250 мм/мин	18.9	22.14	23.87	25.0	25.6
25°C/25 мм/мин	17.3	20.0	22.0	23.3	24.4
50°C/25 мм/мин	15.4	18.2	20.1	21.4	22.3
75°C/25 мм/мин	14.3	16.7	18.0	18.9	19.4
100°C/25 мм/мин	10.55	12.8	13.9	15.4	16.2

Как показывает сравнение поправок Флори  $g$  из таблиц 3-7, мы можем сделать следующие выводы:



1) Численные значения поправок Флори не зависели от температуры испытания и скорости растяжения. Мы предполагаем, что они отражают тенденцию полимеров сохранять довольно стабильную структуру во время механических испытаний.

2) Поправки Флори, полученные для повторных кривых гистерезиса, оказались близки друг к другу, поэтому только первая кривая гистерезиса, по-видимому, отличается от остальных. Это свидетельствует об изменении, которое происходит в исходной структуре полимера из-за выхода из строя его слабых составляющих элементов, в результате чего система переходит к более стабильной и устойчивой динамической эластомерной структуре. Этот переход проявляется в эффекте Маллинса. В результате частичного разрушения связей, первоначально присутствующих в сетчатом полимере, материал приобретает незначительную остаточную деформацию, которая мало изменяется во время последующих циклов гистерезиса.

3) На кривых гистерезиса можно отметить пять стабильных участков кривых деформации. Существует три участка для восходящей деформации и два участка для обратной деформации. Для каждого из них наблюдалась достаточная воспроизводимость и характерное значение поправок Флори для всех образцов.

4) Два основных участка кривых растяжения, которые также являются самыми длинными, а именно. второй (восходящий) и четвертый (обратный) имеют значения поправки Флори, которые находятся близко друг к другу, что означает участие всех цепей между химическими поперечными звеньями эластомерной сети в этих двух стадиях процесса деформации. Эти структуры практически не зависят от количества циклов гистерезиса. Другим параметром, который, по-видимому, остается неизменным, является количество физических сшивок. В случае эластомера на основе PMVS, который мы изучали, поправочный коэффициент Флори  $g$ , имел значение 5-7 единиц.

5) Количественное описание деформаций эластомеров может быть получено с использованием основных уравнений статистической теории упругости резины и формулы Эйринга, модифицированной для учета энтропийной природы деформации в полимерах. Для восходящих участков напряжения кривой гистерезиса, эти уравнения указывают на увеличение энергии активации при растяжении в рамках модели СЛТ. Для возвратной кривой деформации уравнения указывают на уменьшение энергии активации деформации. В этом контексте формула зависимости вязкости для модели СЛТ для полимеров в резиноподобном состоянии может быть записана в следующем виде:

$$\eta = C(\sigma - E\varepsilon) \exp \frac{E_0 \pm b(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T} \quad (23)$$

6) Наличие небольших участков в начале и в конце участка восходящей кривой деформации (обозначенного здесь как первый и третий участки цикла гистерезиса) указывает на замедление процесса роста напряжения, что может быть связано с уменьшением энергии активации процесса. В то же время на этих участках произошло значительное изменение значений поправок Флори.

7) Пятый, или конечный, участок кривой обратного гистерезиса, имеет особенно резко увеличение поправочного коэффициента Флори. Это может быть истолковано как результат сильного роста числа физических поперечных связей из-за межмолекулярных сил, возникающих на заключительной стадии процесса сворачивания эластомерной цепи.

Таким образом, очевидно, что деформации эластомеров можно описать как взаимосвязанный процесс. С одной стороны, у нас есть молекулярная структура как фактор, влияющий на то, как будет протекать деформация, насколько и как быстро будет расти напряжение, и насколько жестко макромолекулы будут сопротивляться внешней силе при растяжении. С другой стороны, мы имеем величину деформации как фактор, влияющий на структурное состояние эластомерной сети, образованной химическими и

физическими поперечными связями. Эта картина взаимного влияния достаточно воспроизводима и последовательно повторяется в сериях измерений петель гистерезиса эластомера.

Основной движущей силой этого взаимодействия является энтропийная природа сил, возникающих в макромолекулярных системах. Эта особенность деформационного поведения макромолекулярных систем выражается, в конечном счете, в уменьшении или увеличении энергии активации, необходимой для миграции атомов и молекулярно-кинетических единиц в свободные вакансии во время деформации.

Такие изменения энергетических барьеров можно рассматривать как представляющие собой увеличение или уменьшение вязкости в процессе макромолекулярного растяжения и течения. Эта аномальная особенность макромолекулярной вязкости влияет на замедление или ускорение роста напряжений, наблюдаемых для различных участков кривых растяжения и обратного сокращения при измерении гистерезиса эластомеров.

## **Выводы**

Мы проанализировали взаимосвязь между механическими свойствами эластомеров и их сетчатой структурой. Исходя из основных уравнений классической статистической теории упругости резины, мы показали, что количественная оценка влияния лабильных физических поперечных связей на деформационное поведение сетевых эластомеров (как определено по кривым гистерезиса резины) действительно возможна.

Роль физических поперечных связей в деформациях резины оценивалась на основе поправочного коэффициента Флори  $g$ , который учитывает, как дефекты поперечных связей в сетчатых полимерах могут влиять на течение процесса деформации на всех стадиях растяжения и восстановления в ходе гистерезиса.

Использование уравнения Эйринга (10), рассматриваемого через призму идей Френкеля о механизме течения в конденсированных средах, позволило устранить первичную несогласованность, обнаруженную в количественных описаниях кривых деформации для каучуков, а именно, расхождение, возникающее между теоретическими и экспериментальными данными по растяжению эластомеров при больших деформациях. Это было достигнуто путем модификации экспоненциального уравнения вязкого течения для полимеров (10) путем учета уменьшения или увеличения энергии активации деформации на величину, учитывающую силу энтропийной упругости, создаваемой макромолекулами, подвергающимися растягивающему воздействию.

Модель стандартного линейного тела (СЛТ) использовалась в качестве основы для измерения зависимости величины напряжения от величины и скорости деформации при расчете изотермического модуля Юнга. Значение поправочного коэффициента Флори  $g$  было включено в полученные здесь уравнения (которые были максимально линеаризованы) в качестве показателя, пропорционального количеству физических поперечных связей, возникающих во время деформации и влияющих на поведение деформации.

Изучение повторных петель гистерезиса выявило отличительные, последовательно повторяющиеся закономерности сегментации на кривых, описывающих деформационное поведение силиконовых каучуков: ветви возрастающей кривой состояли из трех участков каждая, в то время как ветви возвратной кривой состояли из двух участков каждая.

Расчетные данные, полученные для экспериментальных кривых гистерезиса, показали хорошую воспроизводимость численных значений поправок Флори, применяемых как для растягивающих, так и для возвратных деформаций образца при гистерезисе, как описано для каждого из идентифицированных участков кривых. Предлагаемый подход позволяет легко и быстро определить величину, пропорциональную количеству поперечных связей,

присутствующих в сетчатых эластомерных материалах, когда они подвергаются механическому напряжению.

Значения поправочных коэффициентов Флори  $g$  были проанализированы с целью разработки гипотез о том, как ведут себя структуры эластомерной сети на отдельных этапах испытаний на деформирование с постоянной скоростью (как было описано для различных участков соответствующих кривых деформации, включая те, которые содержат обратные кривые петель гистерезиса).

Таким образом, результаты этого исследования позволяют предположить, что теперь можно установить количественную корреляцию между структурными особенностями сетевых полимеров и их механическими свойствами

Благодарность: Автор выражает искреннюю благодарность профессору Б. Фойгт и доктору К. Шнайдеру за помощь в проведении экспериментальных измерений гистерезиса резины. Автор благодарит доктора Ю. Цоглина за поддержку и обсуждение статьи.

## Литература

1. Treloar, L.R.G. *The physics of rubber elasticity*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1949, 254pp.
2. Tobolsky A. V. *Properties and Structure of Polymers*; New York – London. John Wiley & Sons, Inc. 1960, 331pp.
3. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, 672 pp.

4. Askadskii A. A. *The Deformation of Polymers*; Khimiya: Moskow, 1973, 448pp. (Russian translation)
5. Julie Diani, Bruno Fayolle, Pierre Gilormini. A review on the Mullins effect. *Eur. Polym. J.*, 45, **2009**, 601-612. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017
6. Golberg, I.I. *Mechanical behavior of polymers (the mathematical description)*; Khimiya: Moscow, 1970, 192pp. (Russian translation).
7. Glasstone S, Laidler K.J, Eyring H: *The Theory of Rate Processes*; McGraw-Hill, New York 1941, 477pp.
8. Frenkel, J. Ueber die Waermebewegung in festen und fluessigen Koerpern, *Zeits. Phys.* **1926**, 35, 652- 669.
9. R.W.K. Honeycombe R.W.K., *The Plastic Deformation of Metals*; Edward Arnold: London, 1968, 408pp.
10. V. I. Kartsovník, R. Worlitsch, F. Hermann, Yu. Tsoglin. Calculation of the Viscosity of Polymer Melts Based on Measurements of the Recovered Rubber-Like Deformation. *J. Macromol. Sci, Part B, Phys*, **2016**, 55, 149 – 157. DOI:10.1080/00222348.2015.1119340
11. Vladimir I. Kartsovník. Changes of Activation Energy during Deformation of Rubber. *J. Macromol. Sci, Part B, Phys*, **2011**, 50, 75-88. DOI: 10.1080/00222341003641560
12. Vladimir I. Kartsovník. Prediction of the Creep of Elastomers Taking into Account the Forces of Entropic Elasticity of Macromolecules (prediction of Creep of Elastomers). *J. Macromol. Sci, Part B, Phys*, **2018**, 57, 447 – 464. DOI:10.1080/00222348.2018.1470386
13. Boyer R F Evidence from  $T_{ll}$  and Related Phenomena for Local Structure in the Amorphous State of Polymers ORDER IN THE AMORPHOUS "STATE" OF POLYMERS Edited by Steven E. Keinath and Robert L. Miller Michigan Molecular

Institute Midland, Michigan and James K. Rieke. Dow Chemical Company Midland,  
Michigan

PLENUM PRESS • NEW YORK AND LONDON 1987

J. Macromol. SCI. Phys. B. 12 (2) 253 (1976)