

Kartsovnik, V.I.;Volchenkov, D.

Elastic Entropic Forces in Polymer Deformation.

Entropy 2022, 24, 1260.

<https://doi.org/10.3390/e24091260>

Academic Editor: Philip Broadbridge

Received: 13 July 2022

Accepted: 6 September 2022

Published: 7 September 2022

**Publisher’s Note: MDPI stays neutral
with regard to jurisdictional claims in
published maps and institutional affiliations**

Примечание издателя: MDPI сохраняет нейтралитет
в отношении юрисдикционных исков в
опубликованные карты и институциональная принадлежность

Силы энтропийной упругости при деформации полимеров

Карцовник Владимир Иосифович^{1,‡} и Волченков Дмитрий
Юрьевич^{2,‡}

*

1 Общество культуры, Ingenieurwesen und Wissenschaften e.V., Bautzner Str. 20 HH, 01099
Дрезден, Германия; vkartsovnik@googlemail.com

2 Кафедра математики и статистики, Техасский технический университет, 1108
Memorial Circle, Лаббок, TX 79409, США; dimitri.volchenkov@ttu.edu

* Корреспонденция: dimitri.volchenkov@ttu.edu

‡ Эти авторы внесли равный вклад в эту работу.

Аннотация: Энтропийная природа упругости длинных молекулярных цепей и сетчатых материалов обсуждается в связи с анализом течения полимерных расплавов и деформации эластомеров в рамках молекулярно-кинетической теории Френкеля-Эйринга. Кривые деформации рассчитываются в соответствии с простыми моделями вязкоупругости, где энергия активации вязкого течения зависит от величины сил энтропийной упругости растянутых макромолекул. Рассмотрены взаимосвязи между деформационными процессами и структурой эластомерных сетей, а также их взаимное влияние друг на друга.

Ключевые слова: Сила энтропийной упругости в макромолекулах; Энергия активации вязкости; Аномалия вязкости; Модель Стандартного линейного тела; модель Кельвина-Фойгта; Прогнозирование ползучести; Гистерезис в резине

ПАКС: 36. 20.Эй; 62.20.dc; 62.20.Fe; 62.20.Hg; 81.40.Лм

1. Введение [Введение]

В вакантном механизме самодиффузии в жидких телах и деформации твердых тел, предложенном в ранних работах Френкеля и Эйринга, диффузный атом, или молекула, перемещается в соседние вакансии, прыгая за счет теплового движения. Этот процесс описан макроскопически законом Гука, связывающим упругие напряжения σ с деформациями ε , а именно:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, описывающий относительную жесткость материала, которая измеряется наклоном упругости графа напряжений и деформаций, и законом течения Ньютона,

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (2)$$

констатируя, что применение сдвигового напряжения τ к жидкости приводит к соотношению скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в прямой пропорции к величине приложенного напряжения, с коэффициентом (кажущейся) вязкости η . [3]. Теория абсолютных скоростей Эйринга, используемая в химической кинетике для описания изменений скорости химических реакций против абсолютной $k_B T$ температуры, предсказывает следующую зависимость динамической вязкости η от напряжения сдвига [3-7], а именно:

$$\eta = B \tau \exp\left(\frac{\varepsilon_0 - b\tau}{k_B T}\right) \quad (3)$$

где ε_0 — энергия активация, необходимая для скачка молекулы, B — предэкспоненциальный множитель, b — коэффициент вязкого объема Эйринга [3], k_B — постоянная Больцмана. Хотя большинство низкомолекулярных жидкостей действительно подчиняются простому закону Ньютона (2), аномальное поведение вязкости, вытекающее из уравнения Эйринга (3), наблюдалось экспериментально в исследованиях процесса деформации (металлов) [8], где напряжение сдвига, переносимое через систему упругих межатомных связей, может действовать непосредственно на атомы во время их теплового движения. Хорошо известны также аномалии вязкости, проявляющиеся в виде уменьшения вязкости при увеличении

скорости сдвига и напряжения сдвига [9,10]. Однако при расширении диапазона скоростей сдвига в экспериментах с полимерами наблюдаемые кривые потока могут значительно отклоняться от тех, которые предсказываются законом Эйринга (3) с другой формой аномалии вязкости. Было предпринято много попыток обобщить формулу Эйринга для различных типов молекулярных *кинетических единиц* (МКЕ) [9, 11] и в различных потоках жидкости, поднимающих многочисленные варианты эмпирических реологических уравнений в литературе [9,12]. Глубокая ограниченность уравнения Эйринга (3) в его применении к потокам полимерных расплавов заключается в том, что оно не учитывает возможное влияние обратимых, резиноподобных деформаций макромолекул, растянутых вдоль течения [5,13,14].

В нашей работе мы рассмотрим и проанализируем другое объяснение аномалий вязкости в полимерных цепях с учетом энтропийной природы упругости, возникающей в макромолекулах. В нашем подходе энергия активации \mathcal{E}_0 в уравнении Эйринга (3) скорее учитывает движение всей макромолекулы с ее валентными связями, чем скачок одного атома в тепловом движении [14,15]. Находясь в потоке полимерных расплавов, макромолекула может перепрыгнуть через потенциальный барьер и принять новую равновесную конформацию, сохраняя химическую структуру кинетической единицы нетронутой. Кроме того, макромолекула может быть растянута вдоль градиента скорости потока из-за внешних сил, действующих в потоке жидкости [16 - 18].

Статистическая теория упругости резины [19,20] утверждает, что растяжение возбуждает *силы энтропийной упругости* (СЭУ), действующие вдоль растянутых молекулярных цепей. Например, ротор вискозиметра, погруженного в полимерные расплавы, вращается назад после выключения двигателя, что свидетельствует о высокоэластичной обратимой деформации, присутствующей в потоке полимерных расплавов [9,21]. Экспериментально наблюдаемое повышение упругости резины по мере повышения температуры также подтверждает энтропийную природу упругости [19, 22-24], указывая на то, что кинетические эффекты (катенации) образования и запутанности молекулярных цепей должны учитываться при моделировании процессов деформации и течения в расплавленных полимерах [25 - 29].

В разделе 2 проанализировано возможное влияние цепных и сетевых структур полимерных расплавов и эластомеров на их кинематические и механические свойства. А именно, в секции. 2.1 мы обсуждаем, как растяжение полимерной цепи в протекающих полимерных расплавах может привести к появлению аномалий вязкости из-за влияния энтропийных упругих сил, уменьшающих энергию активации. В сек. 2.2, мы обсуждаем противоположный эффект, когда действие СЭУ может увеличить энергию активации скачков в эластомерных сетях. Влияние этих сил на ползучее поведение обсуждается в сек. 2.3. Следующий раздел Сек. 3 посвящена экспериментальной верификации отношений, проявляющих эффект СЭУ, теоретически обсуждаемой в Сек. 2. А именно, в сек. 3.1 обсуждаются эксперименты, раскрывающие энтропийную природу аномалии вязкости в потоке полистирола. Эксперименты по растяжению резины, выявляющие эффект гистерезиса (эффект Маллинса) из-за действия ВЭФ, возникающего в деформирующих эластомерах, сообщается в Sec. 3.2. Экспериментальное исследование поведения резины при ползучести сообщается в Sec. 3.3. В сек. На фиг.4 обобщены экспериментальные наблюдения о влиянии СЭУ на деформацию полимера. В заключение мы заканчиваем в последнем разделе.

2. Методы: Учет сил энтропийной упругости в процессах полимерной деформации

В настоящем разделе мы обсуждаем возможное изменение энергии активации скачка, вызванное эффектом СЭУ, отражающим молекулярную структуру полимеров. Цепная и сетевая молекулярная структура полимеров проявляется в аномалиях вязкости, зарегистрированных в полимерных потоках, феномене гистерезиса кривых растяжения в эластомерах и поведении при ползучести в кремниевом каучуке.

2.1. Аномалии вязкости при течении полимеров

Растяжение полимерных цепей от равновесной конформации при течении полимерных расплавов приводит к проявлению СЭУ f_e [19,22,23] пропорционально расстоянию, r , между концами макромолекулы (см. Приложение А), а именно:

$$f_e = \frac{3k_B T}{Nl^2} \quad (4)$$

где N — количество кинетических единиц в цепи, и l — длина каждой единицы. Возникающая энтропийная сила (4) уменьшает энергию активации \mathcal{E}_0 , позволяя МКЕ перепрыгивать на расстояние λ , пропорциональное величине СЭУ в направлении сил течения [5, 7, 14, 15, 18], а именно:

$$\eta = B \tau \exp\left(\frac{\mathcal{E}_0 - \delta \gamma_e}{k_B T}\right), \quad \delta = \frac{1}{2} \lambda \frac{3k_B T}{Nl^2} a \quad (5)$$

где B — предэкспоненциальный множитель, δ — коэффициент активации, имеющий размерность энергии, a — коэффициент, имеющий размерность длины, и γ_e — безразмерный размер обратимых, резиноподобных деформаций, возникающих вследствие химической связи между мономерными звеньями макромолекул [21. 23. 26]. Значение γ_e может быть оценено путем измерения величины восстановленной деформации в расплавах полимеров после остановки вращающейся плоскости (конуса) в вискозиметре [14]. Вставив выражение (5) обратно в формулу (2) Ньютона и применив логарифм к полученному уравнению, мы получим три линейных соотношения между логарифмами вязкости η , напряжения сдвига τ и скорости сдвига, $\dot{\gamma}$ которые могут быть проверены экспериментально (см. Разд. 3.1), а именно:

$$\ln \eta = \left[\ln \tau - \ln \left(\frac{1}{B} \right) + \frac{\mathcal{E}_0}{k_B T} \right] - \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e, \quad (6)$$

$$\ln \dot{\gamma} = \left[\ln \left(\frac{1}{B} \right) - \frac{\mathcal{E}_0}{k_B T} \right] + \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e, \quad (7)$$

$$\ln \tau = \left[\left(\ln \eta + \frac{1}{B} \right) - \frac{\mathcal{E}_0}{k_B T} \right] + \frac{\delta}{k_B T} \gamma_e, \quad (8)$$

что указывает на то, что аномальную вязкость можно считать проявлением СЭУ, уменьшающего энергию активации скачка в потоке полимерных расплавов [5, 14, 15].

2.2. Зависимость эластомерных кривых растяжения от сил энтропийной упругости

В разделе 2.1 мы обсуждали, что возникновение СЭУ, f_e , в потоке полимерных расплавов уменьшает энергию активации, \mathcal{E}_0 необходимой для того, чтобы МКЕ

прыгали в направлении внешних сил на величину, пропорциональную f_e . Однако СЭУ может вызвать и противоположный эффект, *увеличивая* энергию активации скачков в эластомерных сетях [5, 30].

В температурном диапазоне выше температуры стеклования полимерная структура становится вязкой аморфной или резиновой, так что полимеры можно рассматривать как эластомеры [22,23]. Особенности деформационных процессов в эластичных полимерах, как в стеклообразном, так и в высокоэластичном аморфном состояниях, связаны с их сетевыми молекулярными структурами [23, 27]. Наиболее заметными особенностями процесса растяжения в эластомерах являются ускоренный рост напряжений вплоть до разрыва при удлинении материала и большие упругие деформации, самореверсивные после снятия силы или нагрузки [28, 29]. Способность эластомеров выдерживать высокие обратимые деформации связана с энтропийным характером растягивающего поведения длинных макромолекул в конденсированном аморфном состоянии [20, 30].

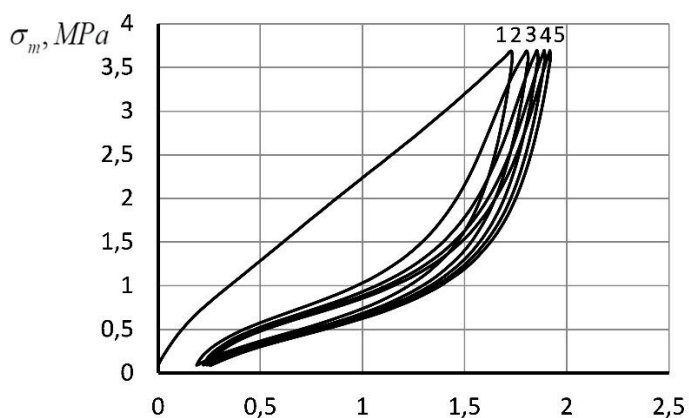
Статистическая теория упругости резины [19, 25,31 – 40], разработанная в ее применении к эластомерным сетям, устанавливает зависимость между измеряемым напряжением σ_m , отнесенным к первоначальному сечению образца, и степенью растяжения образца, $\lambda = l/l_0$ по отношению к его начальной длине l_0 в следующей форме:

$$\sigma_m = E \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad E = g \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \quad (9)$$

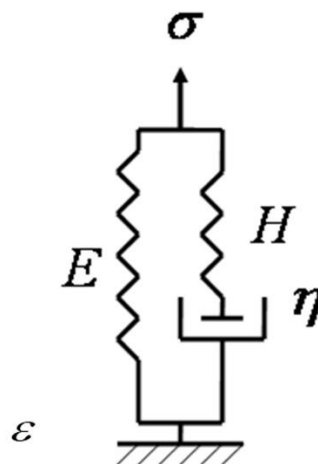
где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, E — изотермический модуль Юнга, M_c — молекулярная масса сегмента цепи, характеризующая количество химических поперечных связей в сети, M — начальная молекулярная масса эластомера перед сшиванием, ρ — плотность резины, g поправочный коэффициент Флори учитывающий структурные дефекты сети, которые могут повлиять на ее деформационное поведение [40 – 42].

Эмпирически наблюдаемые кривые растяжения для резины соответствуют поведению, предсказанному теоретической моделью (9) только для одноосных расширений при

$\lambda \approx 1$. Другие типы зависимости, включая многие эмпирические параметры, обсуждались в литературе [43], предназначенной для лучшего соответствия экспериментальным кривым растяжения при высоких удлинениях. Кроме того, структурные изменения резины, вызванные растяжением, проявляются в эффекте механического гистерезиса (эффект Маллинса): после того, как образец резины впервые вытягивается, а затем восстанавливается после деформации, повторное растяжение на ту же величину требует значительно более низких значений напряжений [28, 29, 44]. На рис. 1.a, мы показали кривые гистерезиса, экспериментально наблюдаемые нами в поли(метилвинилсилоксане) (ПМВС), подвергающемся деформации при растяжении с относительной деформацией ε , со скоростью 250 mm/min , пока напряжение не достигнет 3.8 МПа. После растяжения образец подвергали обратной деформации, пока напряжение не было полностью ослаблено [30]. Затем деформационные раунды повторялись четыре раза. Первая восходящая кривая растяжения сместилась в сторону больших значений деформации на рис. (2 a), что указывает на значительное размягчение материала вследствие разрыва физических поперечных связей во время первого раунда деформации [5, 30].



a)



b)

Рисунок 1. а) Кривые гистерезиса для образца резины ПМВС, подвергнутого многократному принудительному растяжению и сжатию при 250 mm/min при комнатной температуре с относительной деформацией ε . б) механическая модель стандартного линейного твердого тела (SLS).

Прежде чем объяснить эффект Маллинса, рассмотрим модель стандартного линейного твердого тела (SLS), схематически представленную на рис. 1 б). Соответственно модели SLS, внешнее напряжение, σ , приложенное к образцу, суммирует две составляющие: (i) напряжение σ_e на пружине с модулем упругости E и (ii) вязкое напряжение, σ_η , проявляющееся на упругой пружине с модулем Гука, H , последовательно соединенной с демпфером (дашпотом) на рис. 1 (б), являющимся вязким элементом с коэффициентом вязкости η . Предполагая, что напряжение σ_e принимает форму закона Гука (1), $\sigma_e = E\varepsilon$, мы можем выразить вязкое напряжение как $\sigma_\eta = \sigma - E\varepsilon$ для модели SLS.

Дифференциальное уравнение для SLS модели [5, 7, 30, 45], выражающее динамику соотношения напряжение-деформация для резины при постоянной скорости растяжения $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, при постоянной вязкости демпфера,

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) = \text{const} \quad (10)$$

где A — некий предэкспоненциальный множитель, независимый от приложенного напряжения σ , можно будет записать следующим образом [30]:

$$\eta_0 [(H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}] = H(\sigma - E\varepsilon). \quad (11)$$

Поскольку деформация растет линейно $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \dot{\varepsilon}t$ с течением времени, при постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ общее решение уравнения SLS (11) принимает следующую форму:

$$\sigma_{SLS}(t) = E(\varepsilon_0 + \dot{\varepsilon}t) + \eta_0 \dot{\varepsilon} + \exp\left(-\frac{t}{\eta/H}\right) \quad (12)$$

$\varepsilon(t)$

приближаясь к линейной зависимости между напряжением и деформацией в течение характерного времени релаксации η/H . Модель SLS предсказывает (12), что когда образец растягивается с постоянной скоростью, рост деформационно-зависимого напряжения будет постепенно замедляться и переходить в линейную зависимость напряжения-деформации, при $t \gg \eta/H$, а именно:

$$\sigma_{SLS}(\varepsilon) = E\varepsilon + \eta_0\dot{\varepsilon}. \quad (13)$$

Линейная модель SLS не объясняет явления гистерезиса.

Поведение гистерезиса в эластомерах полностью обусловлено действием СЭУ, возникающих в молекулярной сети, подвергающейся деформации. Именно,

1. С увеличением деформации в фазе растяжения СЭУ усиливает сопротивление молекулярной сети растягивающему напряжению, σ , способствуя увеличению энергии активации скачка ε_0 в формуле Эйринга (3) на величину $b_S\sigma_\eta$, где b_S — вязкий объемный коэффициент, связанный при растяжении с вязким напряжением σ_η , [5,14,30], а именно:

$$\eta_S = A_S\sigma_\eta \exp\left(\frac{\varepsilon_0 + b_S\sigma_\eta}{k_B T}\right) = A_S(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{\varepsilon_0 + b_S(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (14)$$

где A_S — предэкспоненциальный коэффициент, вычисляемый теорией абсолютной скорости реакции, а индекс S относится к фазе растяжения деформации.

2. В фазе сокращения деформации СЭУ уменьшает энергию активации скачка ε_0 на величину $b_R\sigma_\eta$, так как действие СЭУ совпадает с направлением сокращения деформации образца, и поэтому,

$$\eta_R = A_R(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{\varepsilon_0 - b_R(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right) \quad (15)$$

где соответствующий предэкспоненциальный коэффициент A_R и коэффициент вязкого объема b_R индексируются R , как относящиеся к фазе сокращения деформации.

Приравнивая выражение для вязкости, следующее из модели SLS (11), к учету вязкости Эйринга или эффекту СЭУ в процессе деформации (14-15), получаем следующее уравнение, вводящее действие СЭУ в динамику напряжений-деформаций:

$$\frac{H(\sigma - E\varepsilon)}{(H+E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}} = A_{S/R}(\sigma - E\varepsilon) \exp\left(\frac{\varepsilon_0 \pm b_{S/R}(\sigma - E\varepsilon)}{k_B T}\right), \quad (16)$$

или, разделив обе стороны последнего уравнения $(\sigma - E\varepsilon)$ и применив к ним логарифм, получаем:

$$-\ln((H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}) = \ln\left(\frac{\eta_0}{H}\right) \pm \frac{b_{S/R}}{k_B T}(\sigma - E\varepsilon). \quad (17)$$

Поскольку первый член в r.h.s. из (17) постоянен для данного материала, а как $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, последнее уравнение предсказывает *линейное* соотношение между величиной в l.h.s. (17), $-\ln((H + E)\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma})$, и вязким напряжением $(\sigma - E\varepsilon)$, которое может быть проверено экспериментально (см. Раздел. 3.2 для детализации).

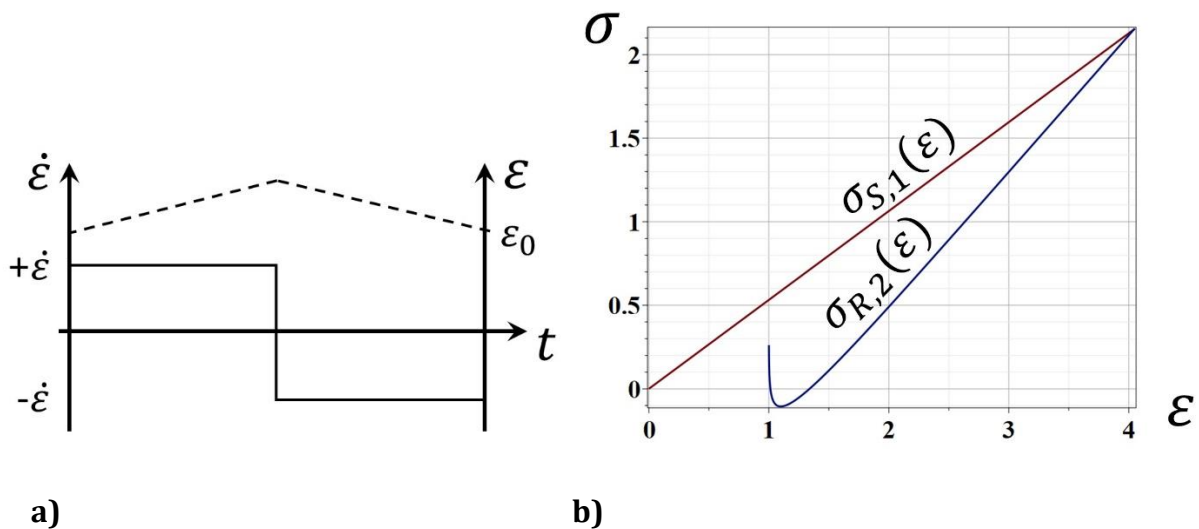


Рисунок 2. а) Динамика деформации в случае постоянной скорости деформации $\pm\dot{\varepsilon}$ при растягивающих и втягивающих деформациях. б) модельные кривые напряжения-деформации для постоянной скорости деформации $\pm\dot{\varepsilon}$ при деформациях растяжения и втягивания.

Поскольку деформационная функция в (17) изменяется линейно с течением времени, а именно, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \dot{\varepsilon}t$, во время фазы растяжения и $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\max} - \dot{\varepsilon}t$, во время фазы втягивания деформации (рис. 2(a)), общие решения уравнения (17) могут быть рассчитаны аналитически. А именно, в фазе растяжения эти решения следующие:

$$\sigma_{S,1}(\varepsilon) = E\varepsilon - \frac{k_B T}{b_S} \ln(\eta_0 \dot{\varepsilon}) \quad (18)$$

$$\sigma_{S,2}(\varepsilon) = E\varepsilon - \frac{k_B T}{b_S} \ln\left(\frac{\eta_0 \dot{\varepsilon}}{1 - \exp\left(\frac{Hb_S}{k_B T}(\varepsilon - \varepsilon_0)\right)}\right), \quad \varepsilon_0 < \varepsilon. \quad (19)$$

Первое решение (18) предсказывает линейное отношение напряжение-деформация в фазе растяжения, аналогичное соотношению SLS (13). Второе решение (19) не существует для $\varepsilon > \varepsilon_0$ (как дающее отрицательное число под логарифмом), будучи нефизическим, по крайней мере, для первого растягивающего движения: первая кривая растяжения, описывающая начальное растяжение образца, является линейной. Однако решение (19) может стать реальным в дальнейших растягивающихся раундах, как видно из предстоящих петель гистерезиса (рис.1(a)) всякий раз, когда напряжение уменьшается, $\varepsilon < \varepsilon_0$.

В фазе втягивания уравнение (17) имеет только одно допустимое решение, так как формального, линейного решения $\sigma_{R,1}(\varepsilon) = E\varepsilon + k_B T/b_S \times \ln(-\eta_0 \dot{\varepsilon})$, не существует (из-за отрицательного числа под логарифмом): линейное соотношение напряжение-деформация при втягивании невозможно. Однако второе решение существует в фазе втягивания, а именно:

$$\sigma_{R,2}(\varepsilon) = E\varepsilon + \frac{k_B T}{b_S} \ln\left(\frac{\eta_0 \dot{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{Hb_S}{k_B T}(\varepsilon_0 - \varepsilon)\right) - 1}\right), \quad \varepsilon_0 > \varepsilon. \quad (20)$$

Кривые моделирования, представляющие аналитические решения (18) и (20) в первом растягивающе-втягивающем раунде деформации, показаны на фиг. 2 б).

Аналитическое решение модифицированной модели SLS с учетом эффекта СЭУ предсказывает линейное соотношение напряжение-деформация для первого раунда

растяжения образца, за которым следуют нелинейные кривые растяжения для дальнейших раундов деформации.

Предложенная модель, учитывающая влияние СЭУ на деформацию эластомера, предсказывает линейную зависимость между значением $\ln((H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma})$ и $(\sigma - E\epsilon)$ тем, что может быть проверено экспериментально (см. [Раздел 3.2](#)).

2.3. Силы энтропийной упругости для прогнозирования ползучести

Ползучесть отражает тенденцию материала к пластической деформации с течением времени при любом уровне сжимающего, растягивающего и сдвигового механического напряжения. Ползучесть эластомеров, подвергшихся полному напряжению σ , может быть описана простой моделью *Кельвина-Фойгта* (KVM), а именно:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\eta = E\epsilon + \eta\dot{\epsilon} \quad (21)$$

где $\sigma_e = E\epsilon$ — упругая составляющая напряжения (1), ϵ — деформация, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, а $\sigma_\eta = \eta\dot{\epsilon}$ напряжение представляет собой напряжение на демпфере согласно закону Ньютона (2). Выражая параметр вязкости из (21) как $\eta = (\sigma - E\epsilon)/\dot{\epsilon}$, приравнивая его к уравнению вязкости для фазы растяжения (14) и деля полученное уравнение на общий множитель $(\sigma - E\epsilon)$, получаем *дифференциальное уравнение Кельвина-Фойгта* (KVDE), описывающее динамику деформации в фазе растяжения, а именно:

$$\frac{1}{\dot{\epsilon}} = A_S \exp\left(\frac{\epsilon_0 + b(\sigma - E\epsilon)}{k_B T}\right). \quad (22)$$

Применяя логарифм к последнему уравнению, получаем линейное соотношение между $\ln\dot{\epsilon}$ и деформацией ϵ , которое может быть проверено в экспериментах (см. [Раздел 3.3](#)), а именно:

$$-\ln\dot{\epsilon} = \ln A_S + \frac{\epsilon_0 + b\sigma}{k_B T} - \frac{E}{k_B T} \epsilon. \quad (23)$$

Общее аналитическое решение уравнения KVDE (22) задается следующей логарифмической функцией времени:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{E} + \frac{k_B T}{E} \ln \left(\frac{1}{A_S} \frac{Eb(t-t_0)}{k_B T} \right). \quad (24)$$

На Рис.3(a) мы показываем конкретную кривую решения (24) KVDE (22) для $t_0 = 0$. Экспериментальные кривые поведения ползучести кремниевого каучука изучены при различных нагрузках и температурах (рис. 3(b)) и они идеально соответствуют аналитическому решению кривых.

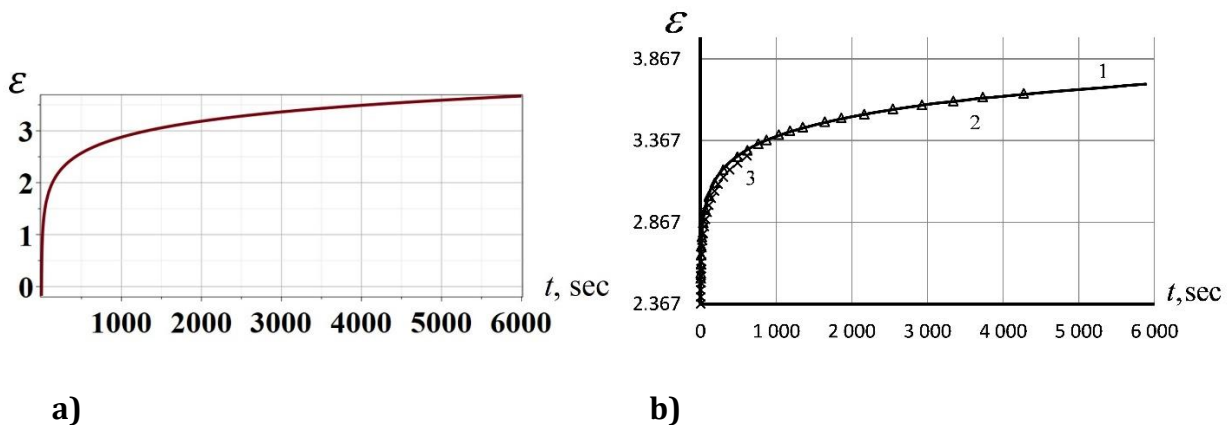


Рисунок а) Конкретное решение (24) КВДЭ (22) для $t_0 = 0$.

3. б) экспериментальные кривые ползучести для силиконового каучука при начальном напряжении $\sigma_0 = 6.4947 \text{ MPa}$ при разных временах ползучести для воспроизводимости при температурах: 80.3°C (сплошная кривая 1), 80.6°C (треугольники, кривая 2), при 80.6°C (крестики, кривая 3).

Аналитическое решение (24) KVDE (22) позволяет просто прогнозировать кривые ползучести. В частности, это решение позволяет определить ожидаемое время, необходимое для достижения максимальных значений ползучести для заданной нагрузки и температуры, ограничивающих эксплуатацию изделия из резины. Решая (24) для переменной времени, получаем следующую формулу для *ожидаемого срока полезного использования* (RUL), оценивая количество времени, в течение которого изделие из резины, вероятно, будет работать до того, как оно потребует ремонта или замены, а именно:

$$(t - t_0) = A_S \frac{k_B T}{Eb} \exp\left(-\frac{E(\varepsilon_0 - \varepsilon) + \sigma}{k_B T}\right). \quad (25)$$

Линейная зависимость (23) $\ln \dot{\varepsilon}$ от деформации ε позволяет прогнозировать время достижения запланированной деформации путем экстраполяции этой линейной зависимости при постоянных нагрузках.

3. Результаты: Экспериментальная проверка сил энтропийной упругости

В настоящем разделе мы сообщаем об экспериментальной проверке воздействия СЭУ на неньютоновские жидкости, деформируемые полимеры и ползучесть силиконового каучука.

3.1. Экспериментальная верификация энтропийной природы аномалии вязкости

Линейные и логарифмические линейные соотношения, предсказанные (6-8) между логарифмами вязкости η , напряжения сдвига τ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$, были экспериментально подтверждены для течения полистирола, PSC 1540 кристаллического полистирола PSC (AS) (Total S.A, Франция), с индексом текучести расплава 12 g/10min (200°C -5кг, ASTM D1238G), используя реометр RHEOTEST RN4 (Rheotest Medingen GmbH, Германия) в качестве ротационного вискозиметра [14]. Измерения вязкости проводили с использованием конусно-пластинчатой системы с диаметром конуса 36mm и углом конуса 5°. Температура во время измерений поддерживалась с точностью 0.1°C. Скорость сдвига была установлена постоянной в диапазоне от 0.01s⁻¹ до 10s⁻¹. Время вращения перед остановкой варьировалось от 30 s для высоких скоростей вращения до 30 min для низких скоростей деформации сдвига. Величина деформации сдвига при постоянной скорости сдвига варьировалась от десятков до ста единиц сдвига. После остановки ротора и его освобождения от внешних сил время наблюдения вращения назад составляло обычно 300s. Измерения вязкого потока расплавленного полимера проводили с интервалами 10°C, от 180°C до 220°C. Наблюдаемые кривые показаны на рис.4 и рис. 5.

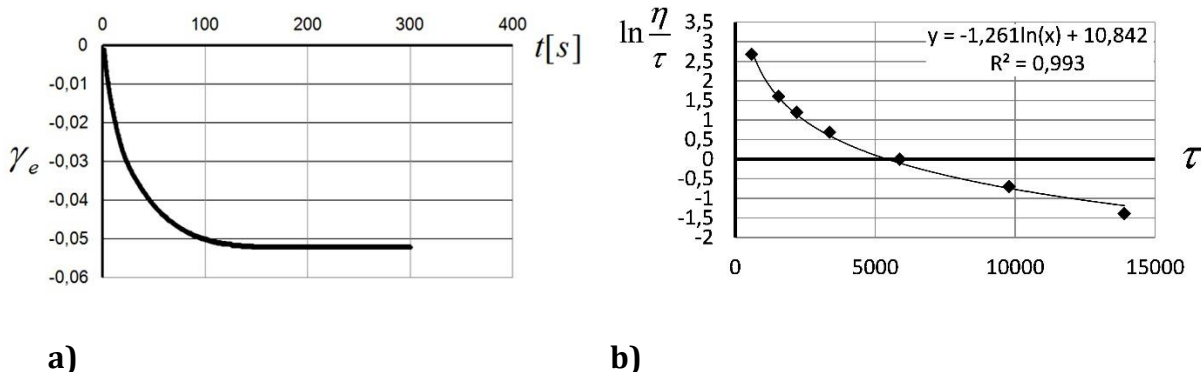


Рисунок 4. **a)** восстановление обратимой деформации, γ_e , со временем после отключения вращения расплавов полистирола при 190°C , со скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 0.012\text{s}^{-1}$, напряжением сдвига $\tau = 114.3\text{Па}$ и суммарным значением обратимой деформации $\gamma = 1.135$. **b)** Величина $\ln(\eta/\tau)$ в зависимости от напряжения сдвига τ для расплавов полистирола при 180°C , для скоростей растяжения в диапазоне от $0.0648\text{s}^{-1} - 2\text{s}^{-1}$.

Для низких скоростей сдвига после прекращения приложенного напряжения сдвига к расплавленному полистиролу наблюдалась обратимая деформация 5.2% после достижения состояния равновесного восстановления (рис. 4.a). Логарифмическая линия тренда, описывающая отношение между напряжением сдвига τ и значением $\ln(\eta/\tau)$ на рис. 4.b (в соответствии с формулой Эйринга (3)) также указывает на снижение энергии активации МКЕ при течении полимерных расплавов.

Для проверки соотношений (6-8), вытекающих из теоретической модели, значения обратимой деформации γ_e , измеряли при постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma}_e$ рис. 5.a); напряжения сдвига τ измерялись при одинаковых скоростях сдвига (рис. 5.b); и, наконец, величина $\ln(\eta/\tau)$ было измерено как функция обратимой деформации γ_e (рис. 5.c).

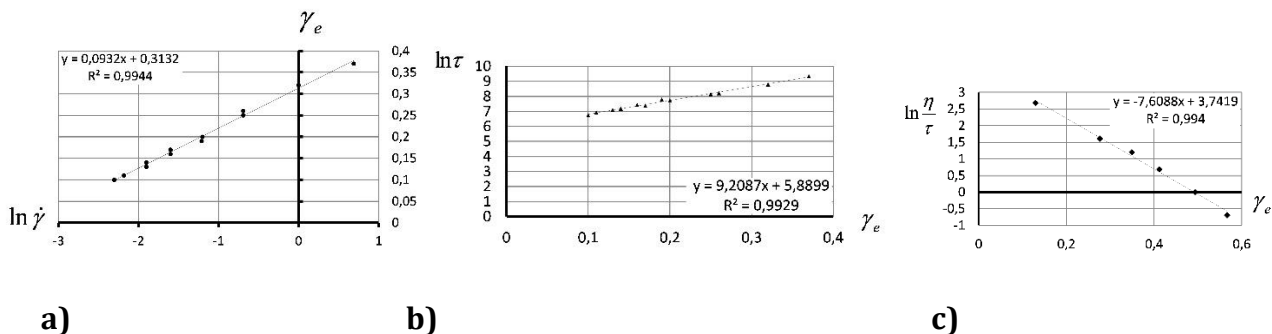


Рисунок 5. а) линейная зависимость между величиной обратимой деформации, γ_e , и логарифмом скорости сдвига, $\ln \dot{\gamma}$, для расплавов полистирола при 190°C измеренных последовательно при следующих скоростях сдвига: 0.100s^{-1} , 0.113s^{-1} , 0.150s^{-1} , 0.150s^{-1} , 0.201s^{-1} , 0.201s^{-1} , 0.299s^{-1} , 0.300s^{-1} , 0.500s^{-1} , 0.500s^{-1} , 1.00s^{-1} , 2.00s^{-1} . б) линейная зависимость между обратимой деформацией γ_e и логарифмом напряжения сдвига $\ln \tau$ для расплавов полистирола, 190°C , измеренных при постоянных скоростях сдвига, указанных в подпункте а). в) Величина $\ln(\eta/\tau)$ нанесенного на график по отношению к величине обратимой деформации γ_e , измеренная в расплавах полистирола при 180°C , для скоростей растяжения в диапазоне от 0.0648s^{-1} до 2s^{-1} .

Все экспериментальные данные, показанные на рис.5 имеют линейные линии тренда, предсказанные уравнениями (6-8), что и подтверждает энтропийную природу упругости в полимерах [14]. Представленные экспериментальные результаты подтверждают, что энергия активации в расплавах полимеров уменьшается на величину, пропорциональную величине СЭУ, т.е. на величину обратимой упругой деформации молекулярных цепей, растянутых потоком. Измерением наклонов трендовых линий, показанных на рис. 5, мы можем оценить коэффициент активации $\delta = 6.016 \text{ kJ/mol} = 1.44 \text{ kKcal/mol}$ и энергию активации $\mathcal{E}_0 = 100.92 \text{ kJ/mol} = 24.1 \text{ kKcal/mol}$ для полистирола.

3.2. Экспериментальная проверка влияния сил энтропийной упругости на кривые растяжения эластомеров

Эксперименты по растяжению резины проводились на испытательной машине Zwick-Z 010 (ZwickRoell Group, ZwickRoell GmbH & Co., KG, Germany), оснащенной экстензометром MultiXtens в соответствии с DIN EN ISO 527-2/S2. Образец силиконовой резины ПМВС в виде двусторонней плоской лопатки (ISO 527-2), использованный в эксперименте, имел прямоугольные сечения толщиной 2mm , шириной 4mm , с прямоугольной узкой полоской длиной 43mm . Длина испытательного участка образца для измерения с помощью экстензометра составила 15mm . Молекулярная масса сегмента цепи, используемого для расчета модуля Юнга E в (9), была взята как $M_c = 8 \times 10^4$. Средняя молекулярная масса для образца каучука PMVS оценивалась как $M = 6 \times 10^5$ [30].

Модуль Гука $H = 1793\text{MPa}$, был рассчитан как предельный модуль для стеклообразного состояния силиконового каучука (в соответствии с таблицей II,3 монографии Тобольского [25]). Серия измерений кривых гистерезиса выполнялась многократно (через 5 раундов деформации растяжения) при скорости растяжения $250\text{mm}/\text{min}$ и $25\text{mm}/\text{min}$ при комнатной температуре. Другие серии измерений со скоростью растяжения $25\text{mm}/\text{min}$ были выполнены при 50°C (2 серии), при 75°C (3 серии) и при 100°C (2 серии), соответственно. Деформация образцов прекращалась при достижении напряжения около 3.8MPa . Затем за каждой растягивающей деформацией немедленно следовала обратная деформация сжатия со скоростью сжатия образца, равной скорости растяжения, используемой ранее, до тех пор, пока показатели напряжения не возвращались к своему первоначальному значению 0.1MPa , после чего образец немедленно снова растягивался.

Зависимость истинного напряжения σ_{true} , с учетом изменения площади поперечного сечения образца по мере его растяжения, от величины приложенной деформации показана на **фиг.6(a)** для первой (1) и второй (2) петель гистерезиса, приведенных на **фиг.1(a)**. На **рис. 6(b)**, на зависимостях (17) аппроксимации кривых растяжения наблюдается изменение направлений роста этих зависимостей, когда напряжение превышает $\sigma_\eta = 0.714$ (что соответствует значениям деформации выше $\varepsilon = 20\%$):

снижение скорости роста напряжения с увеличением небольших деформаций, быстро превращается в увеличение напряжения для растущих больших деформаций (сравни рис. 6а). Возможное объяснение наблюдаемого явления изменений направлений роста зависимостей заключается в том, что пластический течение, характеризующееся уменьшением энергии активации при небольших деформациях материала, заменяется деформационным сопротивлением основной эластомерной сети, когда СЭУ вступают в игру по мере продолжения процесса растяжения [30].

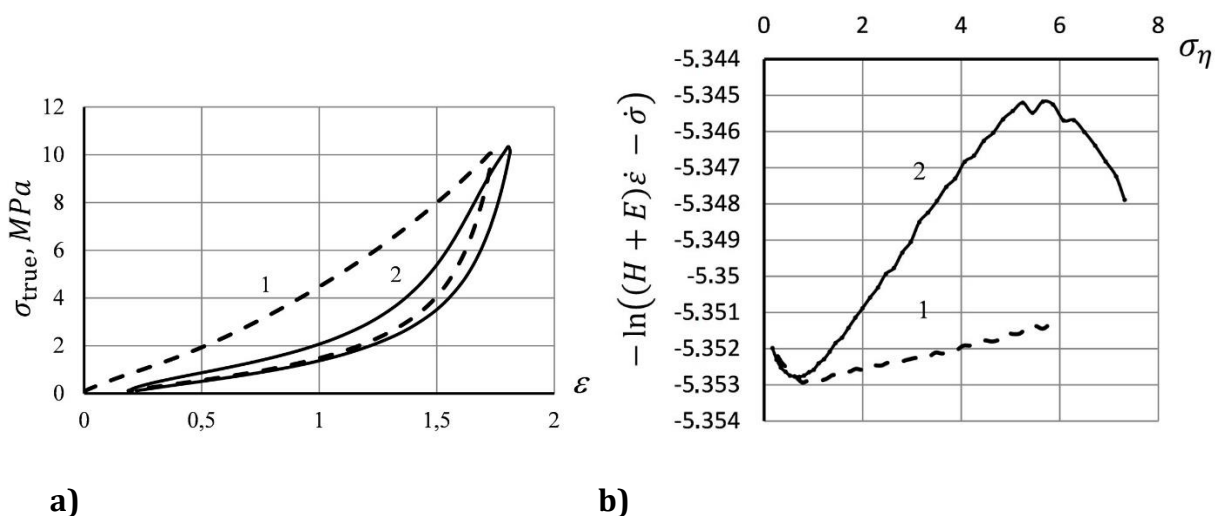


Рисунок 6. **а)** Зависимость истинного напряжения от деформации для силиконового каучука при комнатной температуре при скорости растяжения $250\text{mm}/\text{min}$ для первого (пунктирная линия 1) и второго (сплошная линия 2) циклов гистерезиса. **б)** Зависимость значения $-\ln((H + E)\dot{\epsilon} - \dot{\sigma})$ от $\sigma_{\eta} \equiv (\sigma - E\epsilon)$ для восходящей кривой деформации первых циклов гистерезиса (пунктирная линия 1) и вторых циклов гистерезиса (сплошная линия 2).

Линейная зависимость между значениями $-\ln((H + E)\varepsilon - \sigma)$ и σ_η как предсказано в (17) в рамках модифицированной модели СЛТ, для восходящих и нисходящих отрезков кривых гистерезиса, позволяет оценить поправочный коэффициент Флори, g рассчитанный для максимальной корреляции линейной регрессии (с коэффициентом корреляции (R^2)) в экспериментальных данных наблюдаемой зависимости стресса от деформации [30]. Полученные оценки поправочного коэффициента Флори для различных интервалов деформации обобщены в Табл. 1 для линейных отрезков возрастающих деформаций первого цикла гистерезиса (пунктирная линия) и второго цикла гистерезиса (сплошная линия). В Табл.1 также представлен коэффициент корреляции R^2 , который измеряет, насколько хорошо предлагаемая модель линейной регрессии соответствует экспериментальным данным. В Табл. 2, мы показываем те же данные для экспериментальных возвратных деформационных кривых, описывающих первый (1) и второй (2) циклы гистерезиса.

Таблица 1. Коэффициент поправок Флори g , оцененный для линейных сегментов кривых гистерезиса, как предсказано в (17) в рамках модифицированной модели СЛТ, для деформации растяжения в циклах гистерезиса, показанных на рис. 6 а).

Цикл гистерезиса	Интервал восходящего участка деформации	g	Корреляция R^2	Тангенс угла наклона, $b/k_B T$
1	$\varepsilon \in [1.8\% - 20\%]$	24	0.9956	-0.0037
1	$\varepsilon \in [21\% - 170\%]$	0.6	0.9960	+0.0003
2	$\varepsilon \in [21\% - 56\%]$	10	0.9907	-0.004
2	$\varepsilon \in [65\% - 164\%]$	4.5	0.9975	+0.0019
2	$\varepsilon \in [166\% - 179\%]$	0.1	0.9512	-0.0012

Таблица 2. Коэффициент поправок Флори g , оцененный для основного и конечного нисходящих сегментов обратных кривых деформации в циклах гистерезиса, показанных на рис. 6 а).

Цикл	Интервал нисходящего	g	Корреляция	Тангенс угла
------	----------------------	-----	------------	--------------

гистерезиса	участка деформации		R^2	наклона, $b/k_B T$
1	$\varepsilon \in [173\% - 103\%]$	7	0.9985	-0.0042
1	$\varepsilon \in [65\% - 25\%]$	70	0.9993	+0.0005
2	$\varepsilon \in [178\% - 81\%]$	5.65	0.9971	-0.0038
2	$\varepsilon \in [70\% - 29\%]$	81	0.9984	+0.0005

Постепенное *снижение* структурного сопротивления в ответ на последовательно применяемое внешнее напряжение наблюдается при повторяющихся циклах гистерезиса. Снижение структурного сопротивления процессу деформации проявляется в появлении *третьего* сегмента кривых растяжения, показанных на рис. 6 (а). Соответственно, три линейных отрезка - начальный, основной и конечный, представленные для второго раунда гистерезиса, показаны на рис. 7 (а-с). Для расчета модуля E выбор поправочного коэффициента g производился с использованием максимального значения коэффициента корреляции для линейной зависимости, представленной в (17)

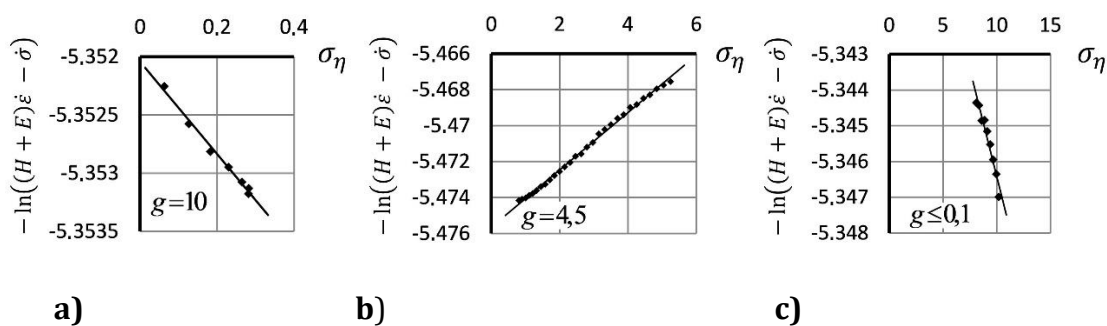


Рисунок 7. Аппроксимация второй петли гистерезиса в рамках линейных соотношений (17) в рамках модифицированной модели СЛТ подтверждает наличие трех линейных участков для начального (а), основного (b) и конечного (с) сегментов возрастающих кривых растяжения.

Последующие петли гистерезиса деформируются дальше, цикл за циклом. Дальнейшие линейные сегменты, в соответствии с отношениями (17), с различными значениями

поправочных коэффициентов Флори, могут быть рассчитаны для надежной аппроксимации экспериментальных кривых растяжения [30].

3.3. Экспериментальное исследование поведения ползучести силиконового каучука

Ползучесть силиконовой резины изучали на испытательном стенде, оборудованном механизмом плавной загрузки образца кремниевой резины (ПМВС) с заданной скоростью, в испытательной камере с температурами от комнатной температуры до 120°C [7]. Деформацию в силиконовой резине измеряли с помощью механического оптоэлектронного устройства, с точностью 0.39mm и общей деформацией до 300mm . Испытуемые образцы вырезали из резиновой пластины толщиной 2mm , при этом рабочая часть образца имела длину 43mm и ширину 3mm . Первоначальное напряжение, σ_0 приложенное к резиновому образцу, рассчитывалось, деля нагрузку на площадь поперечного сечения образца перед нагружением. Кривые ползучести, измеренные при одних и тех же нагрузках в течение трех различных периодов времени, приведены на рисунке 8 (b) для кривых ползучести, взятых при разных температурах и начальных значениях напряжений, как указано на рисунке (8).

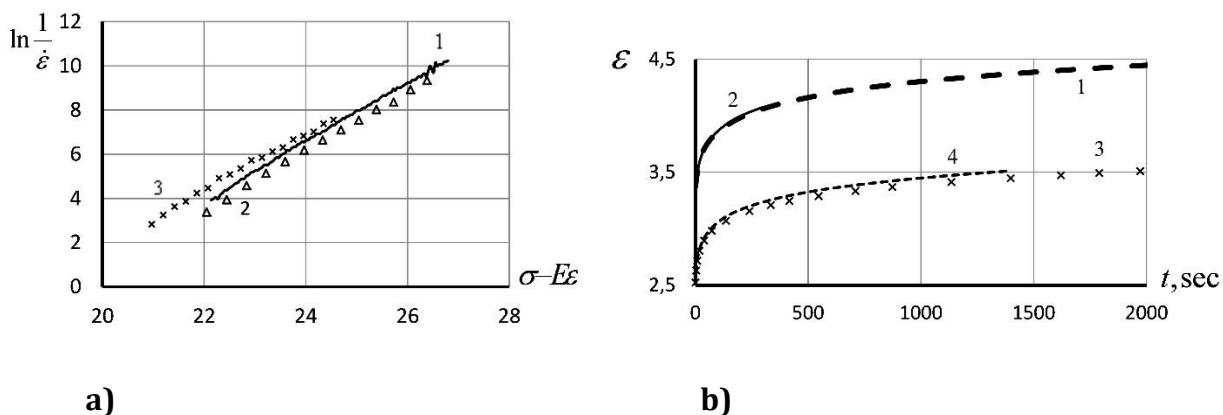


Рис.8. а) Кривые ползучести (PMVS) и их аппроксимация в соответствии с моделью KV (22), взятые для начального напряжения 6.4947MPa , при температурах: $80,3^{\circ}\text{C}$ – кривая 1 (сплошная линия), $80,6^{\circ}\text{C}$ – кривая 2 (треугольники) и $80,6^{\circ}\text{C}$ – кривая 3(крестики).

b) кривые ползучести (PMVS), наблюдаемые при значении начального напряжения 8.1633MPa , при температуре 26.2°C (кривая 1) и при 54.8°C (кривая 2), а также при начальном значении напряжения 6.495MPa при температуре 80.3°C (кривая 3) и при 106.5°C (кривая 4).

На Рис.8(a) и 8(b) мы представили кривые ползучести PMVS и их аппроксимацию по модели KV (22) [7] при начальном напряжении 6.4947MPa . Как видно из графиков на Рис. 8 b), показывающих зависимость деформации во времени, кривые ползучести совпадают для одних и тех же значений начального напряжения, для двух испытанных начальных напряжений, а также при четырех различных температурах, когда для каждой нагрузки испытывались две температуры.

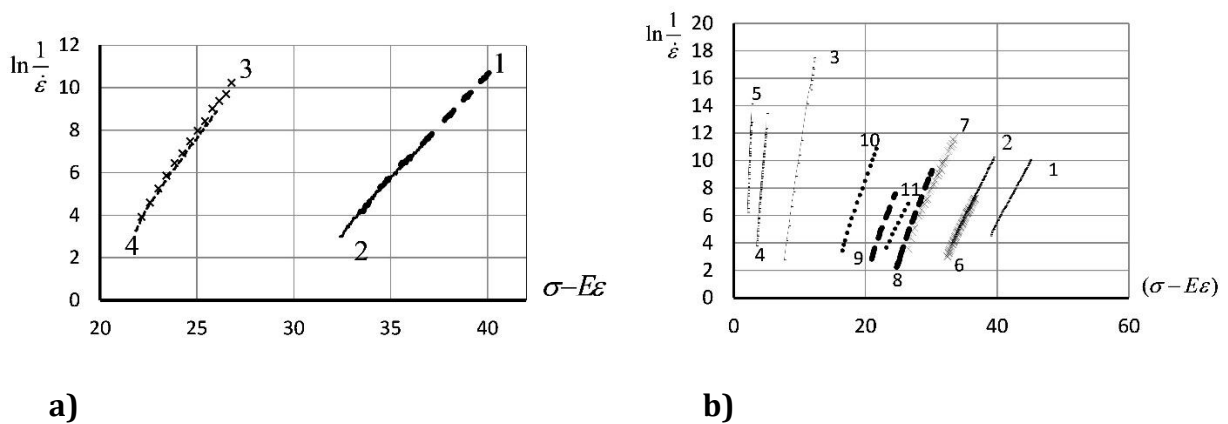


Рисунок 9. **a)** Аппроксимации кривых ползучести, показанных на рис. 8(б) в рамках модели KV (22). Описания линий такие же, как и на рис. 8 б). **b)**

Линейные соотношения между значениями $-\ln \epsilon$ и $(\sigma - E\epsilon)$, в соответствии с моделью KV (22), были проверены для резины PMVS, для различных начальных напряжений и при различных температурах: при 25°C (показанных сплошными линиями), для следующих значений начальных напряжений: 8.835MPa (кривая 1), 8.163MPa (кривая 2), 3.365MPa (кривая 3), 2.428MPa (кривая 4), 1.722MPa (кривая 5); при 55°C (показаны крестиками), для следующих начальных значений напряжений - 8.163MPa (кривая 6), 7.228MPa (кривая 7); при 80°C (показана пунктирными линиями): 7.037MPa (кривая 8), 6.495MPa

(кривая 9); при 100°C (показана точками) - 5.679MPa (кривая 10), 6.909MPa (кривая 11).

Кривые ползучести, показанные на рис. 8(b), теоретически рассчитаны для заданных данных (для двух различных значений напряжений, при четырех различных температурах для каждого значения напряжения), в рамках модели KV (22). Теоретические результаты были сопоставлены с эмпирическими измерениями на рисунке 9 (а), показывающими идеальное соответствие [7]. Последний график убедительно демонстрирует, что линейная связь между $-\ln \dot{\epsilon}$ и $(\sigma - E\epsilon)$ действительно существует, как и предсказывается моделью KV ($-\ln \dot{\epsilon}$ пропорционален $(\sigma - E\epsilon)$ (22)). Линейное соотношение, вытекающее из модели KV, было тщательно проверено для различных значений начального напряжения и при различных температурах (см. рис. 9 (b)). Все экспериментальные наблюдения обосновывают применимость модели KV на основе концепции Эйринга о влиянии напряжений (с учетом сил энтропийной упругости [7]) на энергию активации деформации и показывают достоверность теоретических прогнозов для широкого диапазона начальных напряжений и температур в силиконовом каучуке.

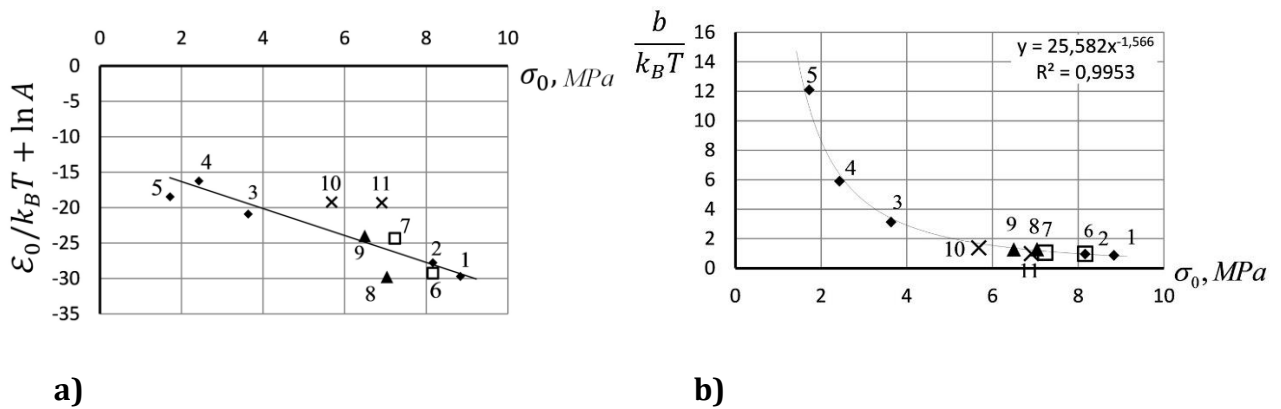
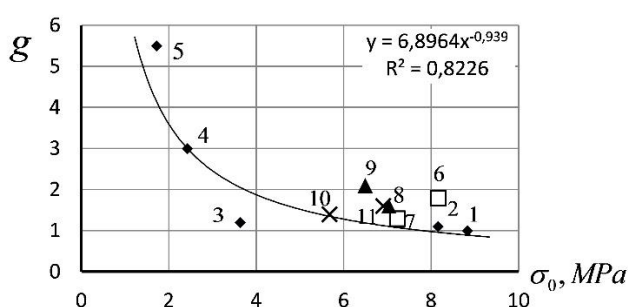


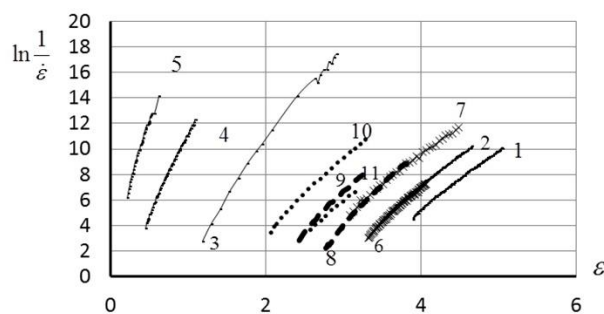
Рисунок 9. **a)** Зависимость величин $\ln \eta_0 = \ln A + \epsilon_0/k_B T$ от значений начального напряжения. **b)** Зависимость коэффициент вязкого объема, $b/k_B T$ от значений начального напряжения σ_0 , с указанием данных о

напряжении и температуре, указанных на фиг.9 б).

Зависимости аппроксимаций кривых ползучести $\ln \eta_0 = \ln A + \varepsilon_0/k_B T$, от начальных напряжений, показанные на рис. 9 б) кажутся близкими друг к другу, если их взять при одном и том же первоначальном напряжении, даже если имелись значительные перепады температур. Чтобы проверить зависимость этих аппроксимаций от величин начального напряжения, приложенного к резиновому образцу, на рис. 10(a), мы показали значения этих аппроксимаций по отношению к значениям приложенных напряжений, σ_0 соответственно данным величинам напряжения и температуры, приведенным в подписи к рис. 9 б). Аналогично, коэффициент вязкого объема $b/k_B T$ зависит от начальных значений напряжений σ_0 , как показано в Fig. 10 б).



a)



b)

Рисунок 11. **a)** Значения поправочного коэффициента Флори g относительно исходных значений напряжений σ_0 в измерениях с напряжениями и температурами, указанными на рис. 9 б). **b)** значения величин $-\ln \dot{\varepsilon}$ по отношению к деформации ε , измеренные при различных начальных значениях напряжения и при различных температурах. Сплошные линии показаны для измерений, проводимых при 25°C , для следующих значений напряжений: 8.835MPa (кривая 1), 8.163MPa (кривая 2), 3.365MPa (кривая 3), 2.428MPa (кривая 4), 1.722MPa (кривая 5). Крестики показывают, что измерения проведены при 55°C , для следующих значений напряжений: 8.163MPa (кривая 6), 7.228MPa (кривая 7). Пунктирные линии показывают измерения, выполненные

при 80°C , для следующих значений напряжений: 7.037MPa (кривая 8), 6.495MPa (кривая 9). Точки остаются для измерений, проведенных при 100°C , для следующих значений напряжений: 5.679MPa (кривая 10), 6.909MPa (кривая 11).

На Рис. 11(a) показаны значения поправочного коэффициента Флори, g для кривых ползучести с начальными напряжениями от 1.7275MPa до 8.635MPa для четырех различных температур. В наших экспериментах факторы Флори, отражающие реакцию текущей физико-химической структуры материала на конкретные условия процесса ползучести, не зависели от температуры ползучести, хотя и зависели от начального напряжения: g имеют высокие значения при низком начальном напряжении, но низкие значения при высоком напряжении. По-видимому, большое количество физических поперечных связей, характеризующихся длительным временем релаксации, не разрушается при деформации при низких нагрузках в эластомерах. На рис. 11(b), мы представляем экспериментально наблюдаемые линейные соотношения между $\ln(1/\dot{\epsilon})$ и деформацией ϵ , для кривых ползучести при различных значениях температуры и начального напряжения, как указано в подписи к рисунку.

Обсуждение 4

Из анализа экспериментальных данных, представленных в Разделе. 3 на кривых гистерезиса (сек. 3.2) и расчетов поправочных коэффициентов Флори (п. 3.3), можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально зарегистрированные значения поправочного коэффициента Флори g не зависят ни от температуры, ни от скорости растяжения. Поэтому мы предполагаем, что значение g может характеризовать склонность полимеров к сохранению стабильной структуры при механической деформации.
2. Поправки Флори, измеренные для повторяющихся петель гистерезиса, были близки друг к другу. Только первый раунд гистерезиса, по-видимому, существенно отличается от других, что также предсказано аналитическими результатами модельного уравнения (18-20). Заметное различие первого растяжения образца от

последующих раундов растяжения указывает на необратимое изменение, происходящее в структуре полимера вследствие разрыва слабых структурных составляющих, выражающееся размягчением материала. Что называется эффектом Маллинса. После чего система приобретает более устойчивую к деформированию структуру, так что образец приобретает незначительную остаточную деформацию, которая немного изменяется в ходе последующих циклов гистерезиса (см. рис. 1 а))

3. На экспериментальных кривых гистерезиса могут быть идентифицированы визуально до пяти стабильных сегментов (участков). В частности, выделяют три участка на возрастающей кривой деформации и два участка на убывающей, сокращающейся кривой возвратной деформации. Измеренные значения поправок Флори показали достаточную воспроизводимость для всех испытуемых образцов. Для всех испытуемых образцов PMVS на основных участках возрастающей и убывающей кривых гистерезиса зарегистрированный стабильно повторяющийся поправочный коэффициент Флори составил 5-7 единиц.
4. Количественное описание деформации эластомера можно получить, используя основные уравнения статистической теории упругости резины и уравнение Эйринга, модифицированное с учетом энтропийной природы деформации в полимерах [5. 7. 30]. Для фазы растяжения резиновой деформации энтропийные упругие силы увеличивают энергию активации, в то время как она уменьшается при втягивающей (сокращающейся) деформации.
5. Малые сегменты в начале и в конце кривых растяжения (обозначаемые как начальный и конечный сегменты циклов гистерезиса) показывают замедление роста напряжения, что может быть связано с уменьшением энергии активации. Одновременно произошло существенное изменение значений поправок Флори в этом сегменте. Заключительный участок кривой обратного гистерезиса имеет особенно резкое увеличение поправочного коэффициента Флори. Это можно интерпретировать как результат сильного увеличения числа физических поперечных связей на заключительной стадии процесса эластомерной цепи.

Молекулярная структура эластомера является основным фактором, влияющим на деформационное поведение, поскольку она определяет, насколько и как быстро увеличивается напряжение, а также насколько сильно макромолекулы будут противостоять внешней силе при растяжении. Молекулярная структура сети, образованной химическими и физическими связями, изменяется при растягивающей и сжимающей деформации, образуя воспроизводимую картину деформационного поведения, которая последовательно повторяется в сериях измерений петель гистерезиса в эластомере. Последовательные раунды гистерезиса выражаются в уменьшении консекутивности и увеличении энергии активации скачка, необходимой для миграции МКЕ в вакансии при деформации материала. Изменения энергетических барьеров проявляются увеличением и уменьшением вязкости материала при растяжении и пластическом течении. Аномалия вязкости влияет на замедление и ускорение роста напряжения, наблюдаемое в кривых растяжения и сжатия, измеренных в эластомерах.

Мы глубоко благодарим нашего рецензента за вдохновляющие вопросы о расширении нашей модели для разветвленных макромолекул. Один из нас (В.К.) рассматривал возможность оценки реологического поведения расплавов линейных полимеров под действием СЭУ на снижение энергии активации при свертывании макромолекул в процессе пластического течения. Этот процесс легко наблюдать при остановке ротора реометра, т. е. когда он освобожден от двигателя, и вращается назад за счет реверсивного течения расплава полимера [14]. В этом случае мы наблюдали уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига или напряжения, т. е. хорошо известную аномалию вязкости.

Для разветвленных (но не химически сшитых) полимеров было бы очень интересно изучить процессы течения в реометрах. Мы ожидаем увидеть снижение вязкости с увеличением скорости потока или напряжения сдвига. Однако, из-за действия физических поперечных связей между переплетающимися достаточно длинными ветвями цепей, которые связаны с основной цепью, возможны отклонения в сторону увеличения вязкости в начале течения, а также в конце течения. При растяжении разветвленных полимеров при заданной постоянной скорости растяжения на испытательных машинах кривая зависимости напряжения от деформации может иметь

большой горизонтальный участок пластического течения. Но при этом начальный и конечный участки кривой растяжения могут возрастать с увеличением деформации, как иллюстрируется кривой, растяжения, показанной на схеме рисунка 12.

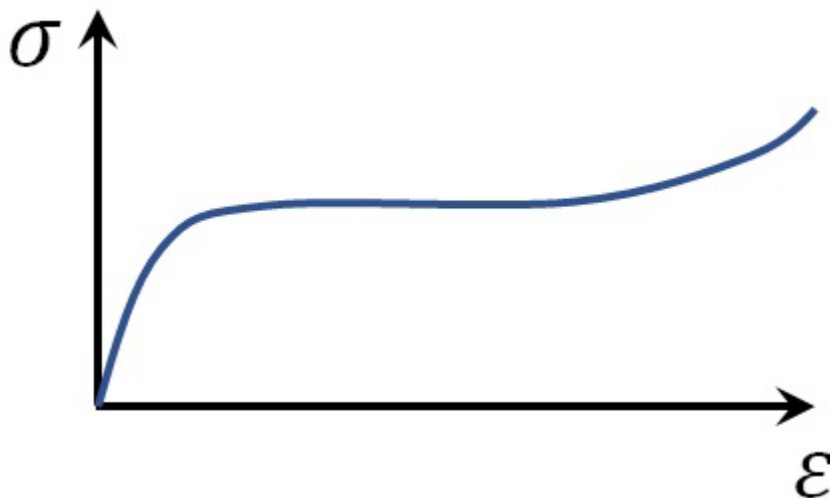


Рисунок 12. Схематическое изображение возможной кривой растяжения при растяжении разветвленных полимеров

Похожий график показан в недавней статье [46], на которую нам любезно указал наш рецензент. В этой же статье указано увеличение вязкости с увеличением времени истечения. Это может указывать на то, что разветвление способствует образованию физических поперечных связей, увеличивая сопротивление потоку вместо уменьшения значения энергии активации.

Следует отметить, что применимость предложенных молекулярных моделей с учетом сил энтропийной упругости к процессам течения в расплавах полимеров [14, 15] может быть значительно шире. В том числе для измерений свойств течений не только в реометрах, но и в капиллярных вискозиметрах, а также включая упрощенные измерения вязкости в приборах для измерения индекса течения расплава (MFI). Приборы для измерения MFI часто используются отраслевыми технологами. Кроме того, этот подход можно использовать и для измерения вязкости расплавов стренг,

которые вытекают из производственного экструдера при получении полимерных гранул.

Необходимы дальнейшие исследования, чтобы сосредоточиться на возможных приложениях молекулярных моделей к измерениям на приборах MFI.

Мы также глубоко благодарим другого рецензента за то, что он указал нам на потенциальную проблему необратимого производства энтропии (НПЭ) [47] при деформации полимера. Стоит упомянуть, что вязкие течения и деформация полимеров проявляют обратимые свойства при механических воздействиях (относящихся к производству нулевой энтропии), в отличие от низкомолекулярных твердых тел и жидкостей с атомарной или низкомолекулярной структурой. Однако полимеры, конечно, также испытывают необратимую деформацию, приводящую к нарушению их исходной структуры.

Поэтому необратимые деформационные процессы, обсуждаемые в нашей работе, связанные с процессами НПЭ, должны быть тщательно изучены, хотя объединенная теория производства энтропии, справедливая для общих термодинамических процессов, особенно для описания деформаций в различных средах, до сих пор не сформулирована [47]. Действительно, формулировка такой проблемы производства энтропии не может быть универсальной, поскольку она, в конечном счете, зависит от лежащих в ее основе физических систем и управляющих ею динамических законов [47]. Представление работ по НПЭ, при поведении деформаций (в металлах) являются чисто теоретическими [48] и не касаются каких-либо экспериментальных проверок. Наша настоящая работа сосредоточена вокруг интерпретации существующих экспериментальных наблюдений, в рамках экспериментально освоенной статистической механики, ориентированной на возможных коррекциях, близких к равновесию, — и это естественное «конструктивное» ограничение нашего подхода, на самом деле.

Потребуется дальнейшие десятилетия интенсивных экспериментальных исследований, чтобы принять относительно новые теоретические концепции

необратимого производства энтропии [49,50] в области экспериментально измеряемых данных, востребованных промышленностью.

Выводы [Выводы]

В своей работе мы изучаем взаимосвязи между механическими свойствами эластомеров и их молекулярной сетевой структурой. Основываясь на основных уравнениях классической статистической теории упругости резины, мы показали, что можно количественно оценить влияние лабильных физических связей на деформационное поведение эластомеров.

Роль физических связей в резиновых деформациях оценивалась на основе поправочного коэффициента Флори, который учитывает, как дефекты физических связей в полимерах могут влиять на ход процесса деформации при гистерезисе.

Использование уравнения Эйринга, рассмотренного в духе представлений Френкеля о механизме вакансионного течения в конденсированных средах, позволило устранить первичную несогласованность, обнаруженную в предыдущих количественных описаниях кривых растяжения для резины, особенно при больших деформациях. Концептуальное улучшение было достигнуто путем модификации уравнения экспоненциального вязкого течения для полимеров с учетом уменьшения или увеличения энергии активации деформации на величину, пропорциональную энтропийной силе упругости, возбуждаемой макромолекулярными структурами, подвергшимися растягивающему напряжению.

Когда макромолекулярные материалы, такие как синтетические полимеры, природные растения или другие биологические материалы, подвергаются внешнему воздействию, энтропийная природа вязкости должна учитываться следующим образом:

$$\eta = Af_e \exp \frac{\varepsilon_0 \pm bf_e}{k_B T} \quad (26)$$

где η — коэффициент вязкости течения, f_e — величина СЭУ, \mathcal{E}_0 — энергия активации, необходимая для преодоления потенциального барьера скачка в вакансии, наконец, A и b — параметры, рассчитанные в соответствии с теорией Эйринга и др.

Модифицированная модель SLS была использована для количественной оценки зависимости напряжения-деформации и расчета изотермического модуля Юнга. Значение поправочного коэффициента Флори было включено в уравнения, как мера количества физических связей, влияющих на деформационное поведение эластомеров. Исследование последовательных петель гистерезиса выявило отличительные, последовательно повторяющиеся паттерны сегментации в деформационном поведении силиконового каучука. Полученные данные показали хорошую воспроизводимость для числовых значений поправок Флори, пропорциональных числу возможных физических поперечных связей, присутствующих в сетчатых эластомерных материалах при их механическом напряжении.

Наше исследование показывает, что сетевая структура полимеров когерентна с их механическими свойствами и механизмами деформации.

Вклад автора: Концептуализация, В.К.; методология, В.К., Д.В.; написание — подготовка оригинального проекта, В.К., Д.В.; написание — рецензирование и редактирование, Д.В.; управление проектом, Д.В.; приобретение финансирования, Д.В. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Финансирование: Это исследование не получило внешнего финансирования.

Заявление об информированном согласии: Не применимо.

Заявление о доступности данных: Не применимо.

Благодарности: Авторы благодарны Техасскому техническому университету и Обществу наук и инженерии «KIW-Gesellschaft e.V. », Дрезден, Германия за административную и техническую поддержку. Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Б. Фойгт и доктору К. Шнайдеру за помощь в проведении экспериментальных измерений резинового гистерезиса. Авторы благодарят доктора Ю. Цоглина за поддержку и обсуждение статьи.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов .

Сокращения

В этой рукописи используются следующие сокращения:

СЭУ Сила энтропийной упругости (**EEF**)

НПЭ Необратимое производство энтропии (**IEP**)

KVDE Дифференциальное уравнение Кельвина-Фойгта

KVM Модель Кельвина-Фойгта

MFI Индекс течения расплава Melt Flow Index

МКЕ Молекулярные кинетические единицы (MKU)

ПМВС Полиметилвинилсилоксан (каучук) (PMVS)

RUL Прогнозируемый срок эксплуатации (долговечность)

СЛТ Стандартное линейное тело (SLS)

Приложение А. Сила энтропийной упругости

Наиболее вероятное расстояние r , где $r = \sqrt{2/3Nl^2}$, где r расстояние между концами цепи с N единиц, в котором длина каждой единицы равна l , равно предположению, что все конформации свободной цепи равнозначны, и поэтому ее энтропия S_0 максимальна, значение энтропии конформации, характеризуемое расстоянием между концами цепи r , выглядит следующим образом:

$$S = S_0 - \frac{3}{2} \frac{k_B r^2}{Nl^2}. \quad (A1)$$

По мере изменения расстояния вдоль молекулярной цепи r возникает следующая сила энтропийной упругости:

$$f_e \equiv -T \frac{dS}{dr} = \frac{3k_B T}{2Nl^2} r \quad (\text{A2})$$

где T — температура.

Ссылки

References

1. Frenkel, J. Über die Wärmebewegung in festen und fluessigen Körpern. Zeits. Phys. **1926**, 36, 652–669. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
2. Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. J. Chem. Phys. **1936**, 4, 283–291. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
3. Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H. The Theory of Rate Processes; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA; London, UK, 1941. [[Google Scholar](#)]
4. Lei, Q.; Hou, Y.; Lin, R. Correlation of viscosities of pure liquids in a wide temperature range. Fluid Phase Equilib **1997**, 140, 221–231. [[Google Scholar](#)]
5. Kartsovnik, V.I. Changes of Activation Energy during Deformation of Rubber. J. Macromol. Sci. Part B Phys. **2011**, 5, 75–88. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
6. He, M.; Zhu, C.; Liu, X. Estimating the viscosity of ionic liquid at high pressure using Eyring’s absolute rate theory. Fluid Phase Equilibria **2018**, 458, 170–176. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
7. Kartsovnik, V.I. 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. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
8. Honeycombe, R.W.K. Plastic Deformation of Metals; Edward Arnold: London, UK, 1968. [[Google Scholar](#)]
9. Vinogradov, G.W.; Malkin, A.Y. The Rheology of Polymers; Chemistry: Moscow, Russia, 1977. (In Russian) [[Google Scholar](#)]
10. Bauchy, M.; Guillot, B.; Micoulaut, M.; Sator, N. Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas: A numerical investigation. Chem. Geol. **2013**, 346, 47–56. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

11. Rudin, A. The Elements of Polymer Science and Engineering; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1982; pp. 209–211. [[Google Scholar](#)]
12. Shende, T.; Niasar, V.J.; Babaei, M. An empirical equation for shear viscosity of shear thickening fluids. *J. Mol. Liq.* **2021**, 325, 115220. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
13. Zhang, W.; Chen, J.; Zeng, H. Chapter 8—Polymer Processing and Rheology. In *Polymer Science and Nanotechnology*; Narain, R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 149–178. [[Google Scholar](#)]
14. Kartsovnik, V.I.; Worlitsch, R.; Hermann, F.; Tsoglin, Y. 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. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
15. Kartsovnik, V.I.; Pelekh, V.V. On the mechanism of the flow of polymers. *arXiv* **2007**, arXiv:0707.0789. [[Google Scholar](#)]
16. Kröger, M. NEMD Computer Simulation of Polymer Melt Rheology. *Appl. Rheol.* **1995**, 5, 66–71. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
17. Wagner, M.H. The effect of dynamic tube dilation on chain stretch in nonlinear polymer melt rheology. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **2011**, 166, 915–924. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
18. Tsouka, S.; Dimakopoulos, Y.; Mavrantzas, V.G.; Tsamopoulos, J. Stress-gradient induced migration of polymers in corrugated channels. *J. Rheol.* **2014**, 58, 911–947. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
19. Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1975. [[Google Scholar](#)]
20. Buche, M.R.; Silberstein, M.N. Statistical mechanical constitutive theory of polymer networks: The inextricable links between distribution, behavior, and ensemble. *Phys. Rev. E* **2020**, 102, 012501. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Vinogradov, G.V.; Malkin, A.Y.; Shumsky, V.F. High Elasticity, Normal and Shear Stresses on Shear Deformation of Low-molecular-weight Polyisobutylene. *Rheol. Acta* **1970**, 9, 155–163. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
22. Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics*; OUP Oxford: Oxford, UK, 2003. [[Google Scholar](#)]
23. Graessley, W.W. *Polymeric Liquids and Networks: Structure and Properties*; Taylor and Francis: Abingdon, UK, 2004. [[Google Scholar](#)]

24. Morozinis, A.K.; Tzoumanekas, C.; Anogiannakis, S.D.; Theodorou, D.N. Atomistic simulations of cavitation in a model polyethylene network. *Polym. Sci. Ser. C* **2013**, *55*, 212–218. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
25. Tobolsky, A.V. *Properties and Structure of Polymers*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA; London, UK, 1960. [[Google Scholar](#)]
26. Malkin, A.Y. High Elasticity and Viscoelasticity of Melts and Solutions of Polymers on Shear Flow. *Mekh. Polim.* **1975**, *1*, 173–187. (In Russian) [[Google Scholar](#)]
27. Heinrich, G.; Straub, E.; Helmig, G. *Advances in Polymer Science*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1988; Volume 88, pp. 33–87. [[Google Scholar](#)]
28. Hanson, D.E.; Martin, R.L. Quantum chemistry and molecular dynamics studies of the entropic elasticity of localized molecular kinks in polyisoprene chains. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 084903. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Hanson, D.E.; Martin, R.L. How far can a rubber molecule stretch before breaking? ab initio study of tensile elasticity and failure in single-molecule polyisoprene and polybutadiene. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064903. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
30. Kartsovnik, V.I. Relationship between the Deformation Processes Occurring in Rubbers and Their Molecular Structure. *Structure of Rubbers under Strain. J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2021**, *61*, 324–343. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
31. Meyer, H.K.; von Susich, G. Die elastischen Eigenschaften der organischen Hochpolymeren und ihre kinetische Deutung. *Kolloid-Zeitschrift* **1932**, *59*, 208–216. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
32. Kuhn, W. Beziehungen zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. *Kolloid-Zeitschrift* **1936**, *76*, 258–271. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
33. Guth, E.; Mark, H. Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1934**, *65*, 93–121. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
34. James, H.M.; Guth, E. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 455. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
35. Eyring, H. The Resultant Electric Moment of Complex Molecules. *Phys. Rev.* **1932**, *39*, 746. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

36. Wall, F.T. Statistical Thermodynamics of Rubber I. *Rubb. Chem. Technol.* **1942**, 15, 468–472. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
37. Wall, F.T. Statistical Thermodynamics of Rubber II. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 485–488. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
38. Treloar, L.R.G. The elasticity of a network of long-chain molecules. I. *Trans. Faraday Soc.* **1943**, 39, 36–41. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
39. Treloar, L.R.G. The elasticity of a network of long-chain molecules. II. *Rubb. Chem. Technol.* **1944**, 17, 296–302. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
40. Flory, P.J.; Rehner, J.J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubber like Elasticity. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 512. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
41. Flory, P.L. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca: New York, NY, USA, 1953. [[Google Scholar](#)]
42. Fler, G.J.; Cohen Stuart, M.A.; Scheutjens, J.M.H.M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Chapman & Hill: Cambridge, UK, 1993. [[Google Scholar](#)]
43. Askadskii, A.A. *The Deformation of Polymers*; Khimiya: Moskow, Russia, 1973. [[Google Scholar](#)]
44. Diani, J.; Fayolle, B.; Gilormini, P. A Review on the Mullins Effect. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 601–612. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
45. Golberg, I.I. *Mechanical Behavior of Polymers (the Mathematical Description)*; Khimiya (Chemistry): Moscow, Russia, 1970. [[Google Scholar](#)]
46. Parisi, D.; Coppola, S.; Righi, S.; Gagliardi, G.; Grasso, F.S.; Bacchelli, F. Alternative Use of the Sentmanat Extensional Rheometer to Investigate the Rheological Behavior of Industrial Rubbers at very Large Deformations. *Rubber Chem. Technol.* **2022**, 95, 241–276. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
47. Landi, G.T.; Paternostro, M. Irreversible entropy production: From classical to quantum. *Rev. Mod. Phys.* **2021**, 93, 035008. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
48. Kostina, A.; Plekhov, O. The Entropy of an Armco Iron under Irreversible Deformation. *Entropy* **2015**, 17, 264–276. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
49. Goold, J.M.; Huber, A.; Riera, L.d.R.; Skrzypczyk, P. The role of quantum information in thermodynamics—A topical review. *J. Phys. Math. Theor.* **2016**, 49, 143001. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

50. Vinjanampathy, S.; Anders, J. Quantum thermodynamics. *Contemp. Phys.* **2016**, *57*, 545.

[\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)