

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. ЗУЕВ

К ВОПРОСУ О ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 V 1950)

Работами П. А. Ребиндера и его школы (1-2) показано, что структурно-механические свойства большого числа систем (смазки, суспензии бентонитовых глин, растворы каучков и др.) можно полуколичественно, а в некоторых случаях — количественно, описать с помощью простой механической модели (рис. 1), характеризуемой четырьмя или пятью константами (E_1 — условно-мгновенный модуль, E_2 — модуль эластичности, η_2 — вязкость упругого последействия, η_1 — вязкость течения, σ_k — предел текучести). Такую же модель можно применить (при $\sigma < \sigma_k$) для количественной характеристики высокоэластических деформаций полимеров. Это подтверждается проверкой на резинах формулы П. А. Ребиндера (1) для равновесного напряжения при высокоэластической релаксации в модели

$$\sigma_{\infty} = \sigma_0 \frac{E_1}{E_1 + E_2}. \quad (1)$$

Как показал Г. М. Бартенев (8), практически равновесные значения напряжения при постоянной деформации мягкой резины (в области, где отсутствует кристаллизация) достигаются через 2 часа. Нами были сняты кривые релаксации напряжения (на приборе Рис. 1. Модель упруго-вязкого тела Поляни) для стандартных резин на основе натурального каучука, натрийбутадиенового каучука и полихлоропрена (табл. 1). После растяжения образцам давался отдых на 2—3 суток при обычной температуре. За это время восстанавливалась первоначальная длина образцов и они использовались для очередного растяжения.

Из формулы (1) следует, что в случае высокоэластической релаксации равновесное напряжение всегда составляет определенную часть первоначального, т. е. $\sigma_0/\sigma_{\infty} = \text{const}$ (σ_0 — начальное, σ_{∞} — равновесное напряжение, рассчитанное на истинное сечение). Как видно из табл. 1, указанная зависимость подтверждается для исследованных резин. Отклонения отдельных значений при разных растяжениях ($\Delta l/l_0$) лежат в пределах ошибок опыта.

При рассмотрении кинетики упругого последействия высокополимеров ($\sigma_0 = \text{const}$) следует учесть, что молекулярные цепи при этом вытягиваются, уменьшается их конфигурационный набор; η_2 , а следовательно, и $\theta = \eta_2/E_2$ должны увеличиваться (например, увеличение η_1 при течении полизобутилена наблюдал В. А. Каргин (6, 7)).

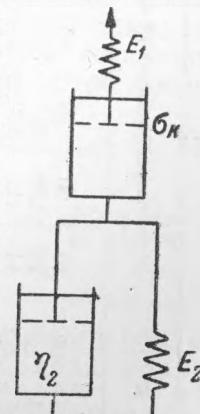


Таблица 1

Каучук	Натуральный каучук						Натрийбутадиеновый каучук						Полихлоропрен					
	$\Delta l/l$, %	σ_0 , кг/см ²	σ_∞ , кг/см ²	σ_0/σ_∞	$\Delta l/l$, %	σ_0 , кг/см ²	σ_∞ , кг/см ²	σ_0/σ_∞	$\Delta l/l$, %	σ_0 , кг/см ²	σ_∞ , кг/см ²	σ_0/σ_∞	$\Delta l/l$, %	σ_0 , кг/см ²	σ_∞ , кг/см ²	σ_0/σ_∞		
Каучук	10	20	30	60	90	130	160	180	297	398	550	785	160	40	60	90	130	
	18	29	45	81	125	180	240	212	178	111	182	244	346	472	42	104	180	282
	16	26	38	71	110	155	212	143	111	143	1,16	1,16	1,16	1,16	30	51	65	90
	1,12	1,42	1,48	1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,56	1,69	1,60	1,55
																		1,51
																		1,61

Выражение для θ (период упругого последействия) в удобном для вычислений виде можно получить при сопоставлении эмпирической формулы Соколова — Кротовой^(4,5) с соответствующим уравнением для модели. С. И. Соколов и Н. А. Кротова дают уравнение для течения при постоянной нагрузке. Мы подтвердили применимость этого уравнения к области высокоэластической деформации при постоянном напряжении для натрийбутадиенового каучука и полихлоропрена (в пределах времени от 5 сек. до 30—90 мин.). Формула имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^m, \quad (2)$$

где ε^* — деформация в момент $t \geq et_0$, ε_0 — начальная деформация в момент $t_0 > 0$, m — постоянная. Если ε_1 — высокоэластическая деформация, развившаяся за время $(t - t_0)$, то $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$; подставляя в (2), получим

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^m - \varepsilon_0. \quad (3)$$

Для указанной модели при $\sigma_0 = \text{const} < \sigma_\infty$ соответственно получаем

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_0}{E_\infty} (1 - e^{-t/\theta}), \quad (4)$$

где σ_0 — напряжение, E_∞ — равновесный модуль высокоэластичности, $\theta = \eta_2/E_\infty$.

Упростив (4) разложением в ряд при $t < \theta$, в первом приближении получаем

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{\eta_2} t. \quad (5)$$

Из (3) и (5) следует:

$$\eta_2 = \frac{E_0 t}{\left(\frac{t}{t_0} \right)^m - 1}, \quad (6)$$

$$\theta = \frac{E_0}{E_\infty} \frac{t}{\left(\frac{t}{t_0} \right)^m - 1}, \quad (6a)$$

если $(t/t_0)^m \gg 1$, то

$$\theta = \frac{E_0}{E_\infty} \frac{t_0^m t^{1-m}}{t^m - 1} \quad (7)$$

* Речь идет о высокоэластической деформации, упругой частью деформации мы пренебрегаем.

или

$$\lg \theta = b + (1 - m) \lg t + m \lg t_0, \quad (8)$$

где $b = \lg (E_0/E_\infty)$ и $E_0 = \sigma_0/\epsilon_0$.

Из анализа формулы (8а) видно, что θ проходит через минимум при значениях t , t_0 и m , удовлетворяющих условию

$$\left(\frac{t}{t_0}\right)^m (1 - m) = 1. \quad (66)$$

При дальнейшем увеличении t , θ растет. Первоначальное уменьшение θ , вероятно, кажущееся и объясняется несовершенством эмпирической формулы (2), что подтверждается зависимостью точки минимума от выбора t_0 .

Это видно, если прологарифмировать соотношение (66):

$$\lg \frac{t}{t_0} = -\frac{\lg (1 - m)}{m} \cong \lg e, \quad t = et_0.$$

Для релаксации напряжения в высокоэластической области ($\epsilon = \text{const}$) Б. А. Догадкин, Г. М. Бартенев и М. М. Резниковский (3), используя аналогичную модель, показали, что период релаксации τ увеличивается в процессе релаксации напряжения. Авторы считают, что увеличение τ является следствием выравнивания напряжения в результате механического взаимодействия структурных элементов; процесс этот замедляет собственно релаксацию, заключающуюся в перегруппировке отдельных участков цепей. Следовательно, возможно, что механизм увеличения τ и θ в процессе деформации различен.

Автор выражает благодарность акад. П. А. Ребиндеру и А. С. Кузминскому за внимание к данной работе.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
24 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Коллоидн. журн., **10**, 3 (1948); П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова, ДАН, **71**, № 1 (1950). ² А. С. Колбаковская и П. А. Ребиндер, Коллоидн. журн., **12**, 3 (1950). ³ Б. А. Догадкин, Г. М. Бартенев и М. М. Резниковский, там же, **11**, 5 (1949). ⁴ С. И. Соколов (ред.), Строение и физико-механические свойства каучука и др., Сборн. работ физ.-хим. отдела ЦНИКР, 1937. ⁵ Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949. ⁶ В. А. Каргин и Т. Соголова, ЖФХ, **23**, 551 (1949). ⁷ В. А. Каргин, Н. В. Михайлов и В. И. Елинек, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949. ⁸ Г. М. Бартенев, Коллоидн. журн., **11**, № 2, 57 (1949).