

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. ЧУМАКОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

О ЗАКОНЕ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Исследование упруго-вязких свойств растворов каучука, проведенное в нашей лаборатории ⁽¹⁾, показало, что развитие эластической деформации в этих растворах следует простейшему экспоненциальному закону. Однако известно, что для самих линейных высокополимеров обычные механические модели не приводят к установлению количественных зависимостей для развития высокоэластической деформации при действии постоянного напряженного сдвига, так как «модельные» периоды последействия и релаксации не являются постоянными в ходе релаксационных процессов ⁽²⁻⁵⁾.

В ряде работ нашей лаборатории ⁽⁶⁾ было указано на значительные преимущества прямых измерений кинетики развития эластической деформации (упругого последействия) $\varepsilon = \varepsilon(\tau)_P$ нагрузки, т. е. при постоянном напряжении $P = \text{const}$, или разгрузки (при $\dot{P} = 0$) по сравнению с измерениями релаксации напряжений в образце $P = P(\tau)_\varepsilon$ при $\varepsilon = \text{const}$. В самом деле, в измерениях последействия, вследствие простого наложения (суммирования) деформаций, легко исключить остаточную деформацию вязкого течения, пропорциональную времени опыта. Для этого необходимо дождаться «выхода на прямую» при снятии кривой кинетики деформации и по наклону этой прямой определить скорость натекания остаточной деформации $(d\varepsilon/d\tau)_\eta$, позволяющую легко вычислить истинную вязкость течения полимера $\eta_1 = P / \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)_\eta$, т. е. наибольшую предельную вязкость, являющуюся постоянной инвариантной величиной, если скорость течения не слишком велика ^(1,6).

Таким образом для каждого момента времени τ возможно определить эластичную деформацию, вполне обратимую по величине: $\varepsilon_e = \varepsilon - \varepsilon_0 - (d\varepsilon/d\tau)_\eta \tau$, где $\varepsilon_\eta = (d\varepsilon/d\tau)_\eta \tau = \frac{P}{\eta_1} \tau$, легко проверяемую по кривой последействия разгрузки, снятой после того, как течение сделалось стационарным, т. е. после достижения предельной (равновесной) эластической деформации $(\varepsilon_e)_{\text{max}} = \varepsilon_m$, соответствующей модулю эластичности $E_2 = P/\varepsilon_m$. Этот расчет легко может быть проведен и графически, как это показано на рис. 1 по нашим опытам с полиизобутиленом. Если закон эластической деформации найден тем или иным путем, т. е. известен вид кривой $\varepsilon_e(\tau)_P = \varepsilon(\tau) - \varepsilon_0 - \varepsilon_\eta$, то легко найти аналитическим приемом и закон релаксации для данного материала. Обратное является, однако, значительно более сложным. Действительно, из одного опыта релаксации напряжений нельзя определить долю остаточной деформации для каждого момента времени. Только оборвав опыт и осуществив разгрузку, можно измерить общую долю натекшей остаточной деформации. Надо заметить, что течение в образце в процессе релаксации происходит под действием непрерывно убывающего напряжения и, таким образом, не становится стационарным. В простейшем предельном случае период истинной релаксации (процесса превращения упругих деформаций в остаточные),

определяемый вязкостью η_1 истинного течения (ползучести), $\theta_1 = \eta_1/E_1$, $E_1 = P/\epsilon_0$, значительно превышает период упругого последействия $\theta_2 = \eta_2/E_2$, определяемый условной вязкостью развития эластической деформации в обычной модели Кельвина—Максвелла. В этом предельном случае быстрая релаксация напряжений, наблюдаемая в кратковременных опытах, протекает за счет эластичности. Такая «эластическая релаксация» наблюдалась в нашей лаборатории на ряде коллоидных структур (гели кремнекислоты и желатины, тиксотропные олеогели мыл и гидрогели окиси алюминия, суспензии бентонитовых глин в воде). Простейший закон эластической релаксации (6) легко получается из анализа указанной модели $P = (P_0 - P_L)e^{-t/\theta^*} + P_L$, где $\theta^* = \frac{\eta_2}{E_1 + E_2}$, а P_L (предел, до которого протекает эластическая

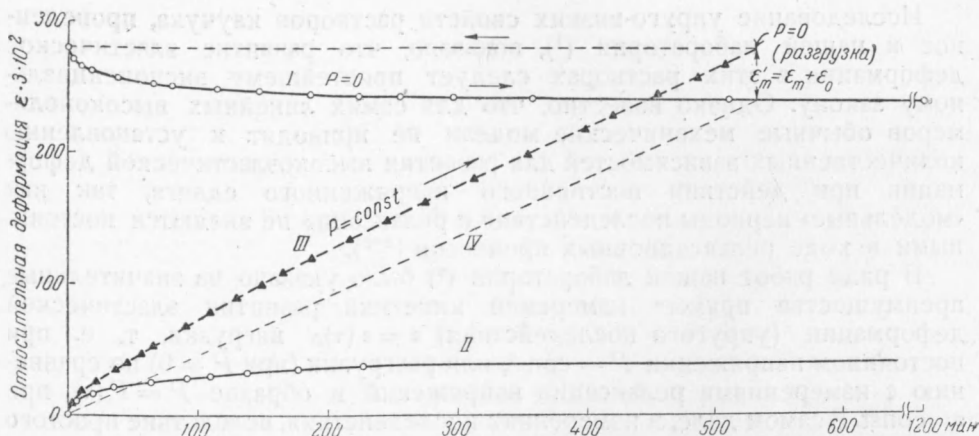


Рис. 1. Развитие (при нагрузке) (II) и спад (после разгрузки) (I) деформации сдвига в полиизобутилене при $P = 13\,080$ дин/см² и $t = 82^\circ$. $\epsilon_0 = 0,01$, $\epsilon_m = 0,127$. Кривые I и II рассчитаны по уравнениям (6) и (5) при $\theta_0 = 1,7 \cdot 10^3$. Кружками отмечены экспериментальные точки. Кривая III — экспериментальная кривая развития общей деформации, пунктиром (IV) показано нарастание остаточной деформации

релаксация) $= P_0 \frac{E_2}{E_1 + E_2}$, и соответствует закону развития эластической деформации на этой модели: $\epsilon_e - \epsilon_0 = \epsilon_m (1 - e^{-t/\theta_0})$.

В обычных же случаях и при более длительном наблюдении за ходом релаксационного процесса нельзя пренебрегать вязким течением, значительно усложняющим релаксацию и вызывающим протекание ее до $P = 0$ во всех случаях, когда пространственная сетка, а вместе с ней и предел упругости (предельное напряжение сдвига) отсутствуют, как это, например, имеет место у невулканизованных полимеров.

В наших опытах по исследованию упруго-вязких свойств линейных полимеров мы исходили из зависимости деформации чистого сдвига от времени при постоянно действующем напряжении как основной, экспериментально определяемой зависимости. При этом мы предприняли поиски связи периода последействия простой кельвиновой модели с величиной развившейся к данному моменту эластической деформации. Именно такая зависимость периода от деформации, а не от времени или от напряжения, представляется наиболее естественной, если исходить из современных молекулярных представлений о гибкости длинной цепи эластомера и о постепенном уменьшении скорости эластической деформации по мере вытягивания макромолекулы. Искомая зависимость неожиданно оказалась предельно простой: она сводится к тому, что в дифференциальном уравнении модели Кельвина при $P = \text{const}$ период последействия θ_2 следует положить просто пропор-

Таблица 1

Полиизобутилен (мол. вес $8,5 \cdot 10^4$, $t = 82^\circ$, $P = 13080$ дин/см²)

Развитие деформации (нагрузка)				Спад деформации (разгрузка)		
Время τ в мин.	Развившаяся эластич. де- формация $\varepsilon_e \cdot 3 \cdot 10^2$	θ_2 в мин., вычисл. по (4)	$\theta_0 \cdot 10^{-3}$ в мин., вычисл. по (5)	Время τ в мин.	Исчезнувшая эластич. деформация $(\varepsilon_m - \varepsilon_e) \cdot 3 \cdot 10^2$	$\theta_0 \cdot 10^{-3}$ в мин., вычисл. по (6)
7,5	8,60	28,3	1,9	4,80	7	1,7
25,0	14,6	50,0	1,9	21,0	14	1,8
41,5	18,2	60,5	1,9	79,0	24	1,7
57,2	20,8	69,0	1,8	147	29	1,7
74,0	23,1	75,0	1,8	221	32	1,7
110	26,5	86,0	1,7	358	35	1,8
∞	38,0			∞	38	

Таблица 2

Натуральный каучук (смокед-шит), пластицированный 15 мин. при 45° и нагревавшийся 2 часа при 90° . $P = 1580$ дин/см². Разгрузка. $t = 20^\circ$

Время τ в мин.	11,7	44,8	74,3	112	169	233	309	415	546	1130	∞
Исчезнувшая после разгрузки эласт. деформация $(\varepsilon_m - \varepsilon_e) \cdot 3 \cdot 10^2$	14	31	40	50	61	71	80	90	100	127	[185]
$\theta_0 \cdot 10^{-3}$, вычисл. по (6)	3,2	3,4	3,5	3,9	3,7	3,5	3,6	3,7	3,7	3,8	—
$\theta_0 \cdot 10^{-3}$, вычисл. по (6')	4,2	4,2	3,5	3,8	3,6	3,5	3,7	3,8	4,1	—	—

циональным величине развившейся деформации ε_e , т. е. принять, что в течение всего процесса развития деформации $\theta_0 = \theta_2/\varepsilon_e = \text{const}$. Это означает, что вместо соотношения для обычной модели $\frac{d\varepsilon_e}{d\tau} = \frac{1}{\theta_2} (\varepsilon_m - \varepsilon_e)$ мы имеем после наложения нагрузки

$$\frac{d\varepsilon_e}{d\tau} = \frac{1}{\theta_0} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_e}, \quad (1)$$

т. е. $\theta_2 = \theta_0 \varepsilon_e$, и соответственно этому после разгрузки, т. е. при $P = 0$, вместо $\left(-\frac{d\varepsilon_e}{d\tau}\right) = \frac{1}{\theta_2} \varepsilon_e$ имеем

$$\left(-\frac{d\varepsilon_e}{d\tau}\right) = \frac{1}{\theta_0} \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m - \varepsilon_e}, \quad (2)$$

т. е. $\theta_2 = \theta_0 (\varepsilon_m - \varepsilon_e)$. Коэффициент пропорциональности θ_0 является постоянным, сохраняя, понятно, размерность времени вследствие безразмерности относительного сдвига ε . Однако из (1) и (2) видно, что θ_0 не является константой материала, изменяясь обратно пропорционально действующему напряжению P , постоянному в данном опыте. Действительно, $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_e}$ не зависит от P , а $\left|\frac{d\varepsilon_e}{d\tau}\right|$ всегда пропорционально P .

За новую константу высокополимера удобно принять $\theta_0 P = \eta_0$ — величину, имеющую размерность вязкости — как бы условную «вязкость эластичности» ($\eta_0 = \eta_2 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_e}$, при этом кельвинова вязкость η_2 оказывается непостоянной). Наши опыты подтвердили постоянство $\theta_0 P = \eta_0$ для полиизобутилена при P , изменявшихся в отношении 1:5. Интегрируя дифференциальные зависимости (1) и (2), легко найти закономерность развития высокоэластической деформации при $P = \text{const}$ и спада ее после разгрузки ($P = 0$):

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m \left(1 - e^{-\frac{\tau/\theta_0 + \varepsilon_e}{\varepsilon_m}} \right); \quad \varepsilon_e = \varepsilon_m e^{-\frac{\tau/\theta_0 + \varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_m}} \quad (3)(3')$$

Указанные зависимости (1), (2) или (3), (3') легко проверяются на опыте. Из них следует, что не выражения, получаемые из анализа простейшей модели:

$$\theta_2 = - \frac{\tau}{\ln \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_m}} \quad (\text{нагрузка}); \quad \theta_2 = - \frac{\tau}{\ln \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m}} \quad (\text{разгрузка}), \quad (4)(4')$$

а выражения для последействия нагрузки

$$\theta_2 = - \frac{\tau}{\varepsilon_m \ln \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_m} + \varepsilon_e}; \quad \theta_0 = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \frac{1}{\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta \tau}} \quad (5)(5')$$

и для последействия разгрузки

$$\theta_2 = - \frac{\tau}{\varepsilon_m \ln \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m} + \varepsilon_m - \varepsilon_e}; \quad \theta_0 = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m - \varepsilon_e} \frac{1}{\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta \tau}} \quad (6)(6')$$

должны оставаться постоянными в течение всего опыта вплоть до установления эластического равновесия. Наши опыты, проведенные на ряде эластомеров — полиизобутилене, натуральном каучуке (смокед-шит), натрийбутадиеновом каучуке, установили применимость этих простых закономерностей (1), (2) или (3), (3') или, что то же самое, постоянство (5), (6) или (5'), (6') на всем протяжении эластической деформации.

Табл. 1 наглядно показывает непостоянство обычного периода последействия, рассчитанного по модели Кельвина, и хорошее постоянство величины θ_0 по (5), (5'), вытекающее из дифференциального условия* (2), т. е. из условия $\theta_2 = \theta_0 \varepsilon_e$ (см. также табл. 2).

Период θ_0 для полиизобутилена зависит от температуры по хорошо известному соотношению $\theta_0 = Ae^{B/T}$, проверенному в интервале 20—90°. Так как модуль эластичности от температуры практически не зависит в исследованном интервале, то это соотношение относится к условной вязкости упругого последействия.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
14 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Колбановская и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 12, 194 (1950).
² Г. Гуревич, ЖТФ, 17, 1491 (1947). ³ Б. А. Догадкин, Г. М. Бартнев и М. М. Резниковский, Колл. журн., 11, 314 (1949). ⁴ В. А. Каргин и Г. Л. Слоимский, ДАН, 62, 239 (1948); ЖФХ, 23, 563 (1949). ⁵ W. Kuhn, O. Künzle u. A. Preissmann, Helv. chim. Acta, 30, 307 (1947); T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, N.-Y. — London, 1948. ⁶ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, 223 (1948); П. А. Ребиндер и Е. Е. Сегалова, ДАН, 71, 85 (1950); Л. И. Эдельман и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 13, 142 (1951).

* С. Б. Ратнер подчеркивает (в своем докладе в Научно-исследовательском институте резиновой промышленности 2 VII 1951), что для нахождения закона последействия или релаксации необходимо ввести ту или иную зависимость периода релаксации от переменных, характеризующих протекание процесса, в дифференциальное уравнение модели для его последующего интегрирования. Введение зависимости для периода в итоговое уравнение, полученное интегрированием из анализа модели в предположении постоянства периода, строго говоря, лишено смысла, и получаемая зависимость должна считаться чисто эмпирической. Интересно отметить, что уравнения

вида $\varepsilon_e = \varepsilon_m \left(1 - e^{-\tau/\theta_0' \varepsilon_e} \right)$ и $\varepsilon_e = \varepsilon_m e^{-\tau/\theta_0' (\varepsilon_m - \varepsilon_e)}$ (соответственно для последействия нагрузки и разгрузки), хотя и лучше соответствуют опытам, чем простые модельные уравнения (4), (4'), но все же заметно хуже применимы, чем уравнения (3), (3').