

УДК 541.64:539.(37/38+57)

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ БОЛЬШИХ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ  
ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, А. И. Леонов,  
В. Ф. Шумский

Возможность развития больших упругих (высокоэластических) деформаций является характерной особенностью механических свойств полимеров во всех физических состояниях. Наиболее детально это изучено для спицых полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (резины). Важнейшим фактом здесь является экспериментальное доказательство энтропийной природы больших деформаций спицых эластомеров (Мейер — Ферри, Гут, Буд — Росс, Джи, Трелоар, Бартенев и многие другие). Развитие представлений о высокоэластичности полимеров в настоящее время осуществлялось, в основном, в направлении уточнения и поправок к известной статистической теории (Джи [1], Добсон и Гордон [2]).

Обнаружение возможности развития больших упругих деформаций у кристаллических полимеров заставило вновь поставить вопрос о характере высокоэластичности. Очевидно, что энтропийные эффекты не могут играть существенной роли, когда при очень низких температурах подавлена гибкость полимерных молекул, но появляются большие упругие деформации [3]. Экспериментально показано также, что термодинамические закономерности развития высокоэластических деформаций в ориентированных полимерных системах — волокнах — могут быть во многом отличными от чисто энтропийного механизма упругости спицых эластомеров [4].

До последнего времени имелась скучная информация о высокоэластических свойствах полимеров в текучем состоянии, что затрудняло оценку того, в какой мере аппарат упомянутой выше теории высокоэластичности, особенно в ее элементарной форме, применим к рассмотрению процессов деформирования полимеров в текучем состоянии. Хотя это представляется заранее сомнительным, так как деформирование полимеров в текучем состоянии может сопровождаться значительным изменением их структуры, в частности плотности узлов зацеплений трехмерной сетки, образованной макромолекулами и надмолекулярными структурами, тем не менее известны работы (см., например [5]), в которых утверждается применимость основных положений энтропийной теории высокоэластичности при рассмотрении поведения расплавов и растворов полимеров. Задача настоящей работы заключается в том, чтобы, опираясь на измерения температурной зависимости высокоэластических деформаций неспицых эластомеров [6, 7], определить роль различных термодинамических составляющих в энергетическом балансе развития этих деформаций.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Объектами данной работы были два полимера, способные давать неограниченно большие необратимые деформации, на которые налагаются значительные обратимые деформации — пластифицированный бутилкаучук и полизобутилен. Описание образцов, методические подробности, а также первичные экспериментальные данные

можно найти в работах [6, 7]. Измерения проводили при температурах от 20 до 140° для пластифицированного бутилкаучука и до 100° для полизобутилена.

Выбор указанных полимеров в качестве объектов исследований определялся тем, что они близки по химическому строению и проявляют все типичные свойства текущих полимерных систем в удобном для исследования интервале температур. Кроме того, при температурах от 20 до 100° в полизобутилене не происходит никаких превращений, в то время как в бутилкаучуке при 60–70° совершается структурный переход. Хотя природа этого перехода не ясна, он отчетливо фиксируется на основании измерения различных механических свойств (по максимуму механических потерь при динамических испытаниях, по изменению характера температурной зависимости нормальных напряжений, высокомеханических деформаций, вязкости и т. д.). Оба полимера, выбранные для исследований, по своим механическим свойствам во многом близки обычным каучукам, поэтому можно полагать, что в отсутствие течения высокомеханические свойства этих полимеров носит энтропийный характер.

При течении полимерных систем происходит наложение высокомеханических и необратимых деформаций, соотношение между которыми сложным образом изменяется в зависимости от температуры и режима деформирования. Ниже будет рассматриваться только одномерное установившееся сдвиговое течение, совершающееся в однородном (с точностью, обеспечивающейся экспериментальными возможностями, что составляет не менее 96%) поле напряжений. При этом как напряжение, так и накопленные высокомеханические деформации представляют собой функции только скорости сдвига и температуры, но не времени.

Термодинамическими характеристиками системы являются внутренняя энергия  $E$  и энтропия  $S$ , отнесенные к единице объема материала. В общем случае термодинамические параметры являются функциями от температуры  $T$  и совокупности механических свойств системы, причем последние зависят как от тензорных параметров (тензоров упругих деформаций и напряжений), так и от скалярных структурных параметров, определяющих изменение свойств системы при ее деформировании. Основное отличие рассматриваемого процесса от высокомеханических деформаций сплошных каучуков состоит в том, что упругие деформации накладываются на необратимое течение, т. е. процесс деформирования диссипативен. Поэтому его рассмотрение должно учитывать необратимость явлений, а именно то, что накопление упругих деформаций сопровождается производством энтропии  $P_S$ , причем  $P_S > 0$ .

Выражение для баланса энтропии в системе в общем случае имеет вид [8]:

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} = - \frac{\partial (V_\alpha S + Q_\alpha)}{\partial x_\alpha} + P_S \quad (1)$$

Здесь  $\rho$  — плотность,  $V_\alpha$  — скорость и  $Q_\alpha$  — тепловой поток по координате  $x_\alpha$ . Заметим, что уравнение (1) записывается для элемента среды.

Если следить за движением индивидуального элемента среды, то легко видеть, что в течениях рассматриваемого типа (установившихся, одномерных) вдоль линий тока все термодинамические параметры среды постоянны, и  $S = \text{const}$  является решением уравнения (1). Последнее следует из того, что для установившихся течений  $\partial V_\alpha / \partial x_\alpha = 0$  и выполняется равенство  $-\partial Q_\alpha / \partial x_\alpha = P_S$ . Вдоль линий тока постоянна и упругая деформация. Таким образом, вдоль линий тока, а в однородном поле напряжений и вообще по всему объему образца, элементы среды по термодинамическим и реологическим признакам неразличимы.

Будем рассматривать совокупность установившихся режимов течения и характеризующие их термодинамические параметры, полагая, что изменения последних происходят при переходе от одной скорости деформации к другой. С молекулярно-кинетической точки зрения совокупность постояний динамического равновесия установившихся режимов течения при разных напряжениях и скоростях сдвига отвечает состояниям с различной плотностью углов трехмерной сетки, образованной макромолекулами или надмолекулярными образованиями. В этом основное отличие рассматриваемого случая от классического случая сплошных эластомеров, для которых плотность узлов в трехмерной сетке в довольно широком диапазоне напряжений сдвига принимать можно постоянной.

Следует отметить также, что в опытах [6, 7], на которые опирается настоящая работа, деформирование при каждом заданном значении скорости сдвига осуществляется в изотермических условиях.

Запишем соотношение Гиббса для совокупности установившихся режимов течения.

$$dE = TdS + \tau d\gamma_e, \quad (2)$$

где  $\tau$  — касательное напряжение и  $\gamma_e$  — упругая деформация сдвига. Дифференциалы, входящие в (2), относятся к одной и той же линии тока, рассматриваемой в различных установившихся режимах течения; поскольку в однородном поле напряжений линии тока неразличимы, уравнение (2) относится к различным состояниям материала при разных скоростях деформирования.

Важным допущением, принятым при формулировке уравнения (2), является предположение о том, что в него не должны входить слагаемые, обусловленные действием нормальных напряжений. Это допущение несущественно при низких скоростях сдвига, когда нормальные напряжения много меньше касательных, но заслуживает специального обсуждения для области больших деформаций и высоких напряжений.

В сущности используемая форма записи уравнения (2) предполагает, что запасенная упругая энергия определяется только сдвиговыми деформациями. Это следует из того, что обсуждаемые эксперименты выполнялись при одномерных (сдвиговых) деформациях, и работа совершается только сдвиговыми напряжениями (внешним крутящим моментом).

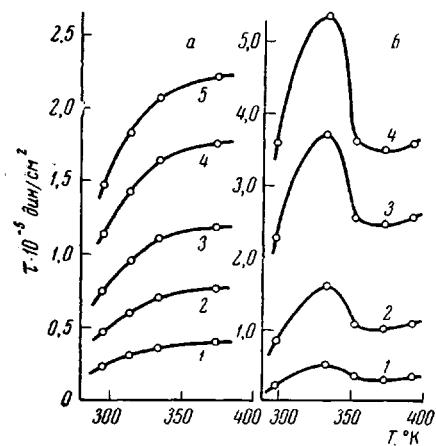


Рис. 1. Температурные зависимости напряжений, отвечающих одинаковым высокогаэластическим деформациям:

*a* — полизобутилен; значения  $\gamma_e$ : 1 — 0,8; 2 — 1,2; 3 — 1,5; 4 — 1,8; 5 — 2,0; *б* — бутилкаучук; значения  $\gamma_e$ : 1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 3,0; 4 — 3,5

эластическая деформация, при которой рассматривается зависимость  $\tau(T)$ .

Различие между полизобутиленом и бутилкаучуком в смысле их термодинамических свойств четко проявляется при рассмотрении различных

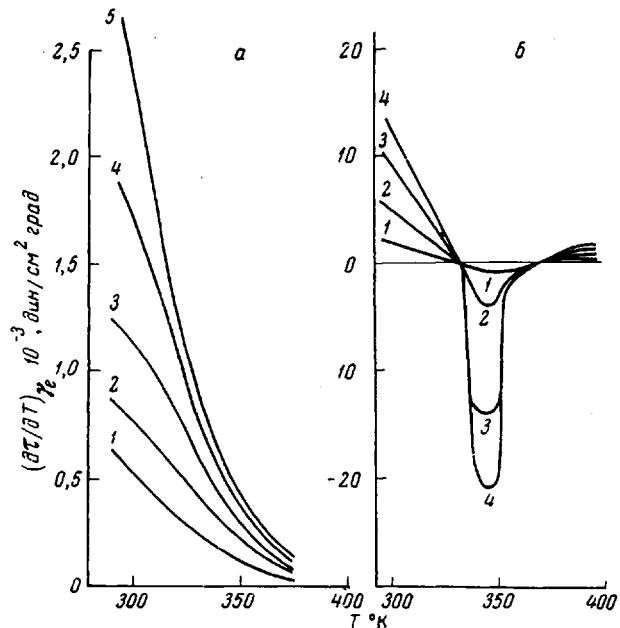


Рис. 2. Температурные зависимости величин  $d\tau/dT$ , рассматриваемых при различных значениях высокогаэластических деформаций. Пояснения кривых см. рис. 1

температурых функций. Это видно из рис. 2—4, на которых, как в обычной теории высокоэластичности, представлены следующие зависимости: на рис. 2 — величины  $(\partial \tau / \partial T)$  от температуры при различных постоянных значениях  $\gamma_e$ ; на рис. 3 — величины  $(\partial S / \partial \gamma_e)$  от высокоэластической деформации при различных температурах, вычисленные согласно соотношению:  $(\partial S / \partial \gamma_e)_T = -(\partial \tau / \partial T)_{\gamma_e}$ ; на рис. 4 — изменения энтропии

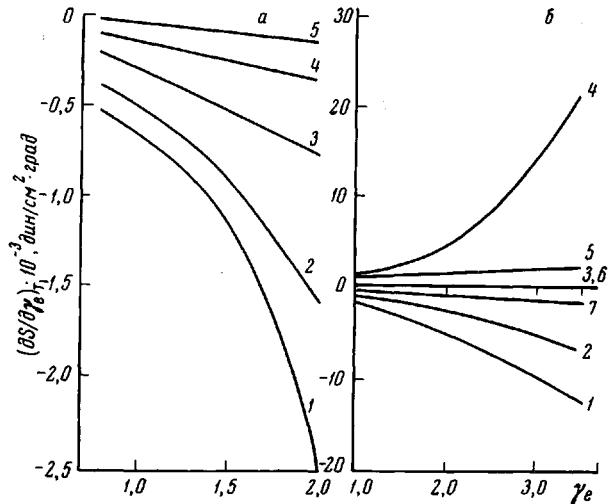


Рис. 3. Зависимости величин  $\partial S / \partial \gamma_e$  от высокоэластических деформаций при различных температурах:

*a* — полизобутилен; температура, °С: 1 — 22; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80; 5 — 100; *b* — бутилкаучук; температура, °С: 1 — 25; 2 — 42; 3 — 60; 4 — 72; 5 — 80; 6 — 100; 7 — 120

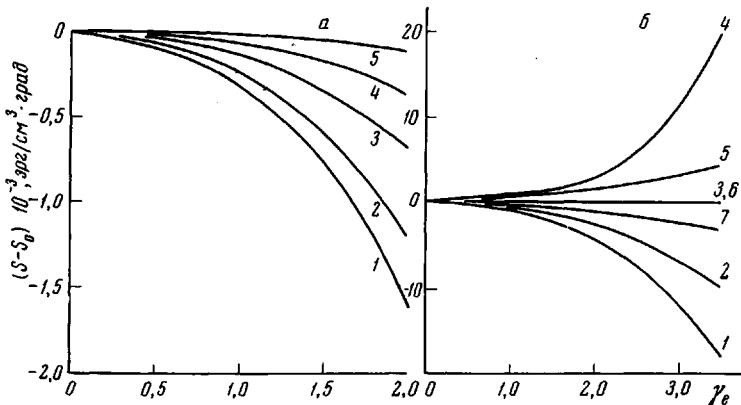


Рис. 4. Относительное изменение энтропии, сопровождающее развитие высокоэластических деформаций при различных температурах. Пояснения кривых см. рис. 3

$(S - S_0)$  по мере развития деформации при различных температурах, вычисленные графическим интегрированием данных рис. 3. Здесь величина  $S_0$  относится к исходному, недеформированному, состоянию системы. Приведенные на рис. 4 изотермы выходят из одной точки — начала координат, т. е. каждая изотерма сдвинута в нулевой точке на величину  $S_0$  — энтропию системы в недеформированном состоянии (при каждой температуре).

Дальнейшие расчеты проводятся по формуле:

$$(\partial E / \partial \gamma_e)_T = \tau - T(\partial \tau / \partial T)_{\gamma_e} \quad (3)$$

В правой части этой формулы стоят только экспериментально измеренные величины. На рис. 5 и 6 в дифференциальной и интегральной формах представлены зависимости внутренней энергии исследованных полимеров от высокоэластической деформации при различных температурах, причем интегральное изменение внутренней энергии, так же как и энтропии, во всех случаях отнесено к исходному (недеформированному) состоянию.

Основным выводом, вытекающим из рисунков, является доказательство сложного характера температурной зависимости высокоэластических деформаций несшитых эластомеров и заключение о том, что на энтропийный эффект при течении полимеров накладывается изменение внутренней энергии системы. Из представленных данных видно, что энергетические эффекты могут играть заметную, а в некоторых случаях и доминирующую роль. Необходимость учета энергетических эффектов физически связана с тем, что под влиянием деформирования и температуры совершаются различные изменения структуры материала. Поэтому конформационные превращения, как и в спицовых эластомерах, обусловливают энтропийный эффект, но он дополняется изменением энтропии и внутренней энергии вследствие изменения структуры полимерной системы, в частности из-за изменения плотности узлов в трехмерной сетке зацеплений.

Экспериментально наблюдаемые зависимости  $\Delta S$  и  $\Delta E$  от  $\gamma_e$  (рис. 4 и 6) определяются наложением двух процессов, действующих в противоположном направлении — разрушением сетки и ориентацией элементов структуры системы. В зависимости от температуры и условий деформирования доминирующую роль играет тот или иной процесс, что определяет знак наблюдаемых эффектов. Обращает на себя внимание также инверсия знака  $\Delta E$  в полизобутилене и весьма сложный характер изменения  $\Delta E$  и  $\Delta S$  в бутилкаучуке. Последнее, очевидно, обусловлено отмеченным выше структурным переходом, происходящим в бутилкаучуке при  $60-70^\circ$ . Влияние этого перехода на характер зависимостей  $\Delta E$  и  $\Delta S$  от  $\gamma_e$  обусловлено тем, что относительная роль изменения температуры существенно больше, чем напряжений. Так, изменение температуры на  $10^\circ$  (от  $20$  до  $30^\circ$ ) приводит к увеличению  $E$  на  $\sim 2 \cdot 10^8$  эрг/см<sup>3</sup> и  $S$  на  $\sim 7 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>·град (при условно принятой теплопроводности  $0,5$  кал/г·град), что по порядку величины больше, чем значения  $\Delta E$  и  $\Delta S$ , наблюдаемые при возрастании напряжений в исследованных пределах [6, 7].

Результаты настоящей работы, демонстрируя особенности и своеобразие больших упругих деформаций, сопровождающих течение полимерных систем, вызывают также постановку ряда вопросов, требующих разрешения при дальнейшем изучении их высокоэластичности. Это прежде всего вопрос об общности наблюдаемых эффектов для различных полимерных систем и о положении качественных границ, отделяющих область больших упругих деформаций чисто конформационной (энтропийной) природы от

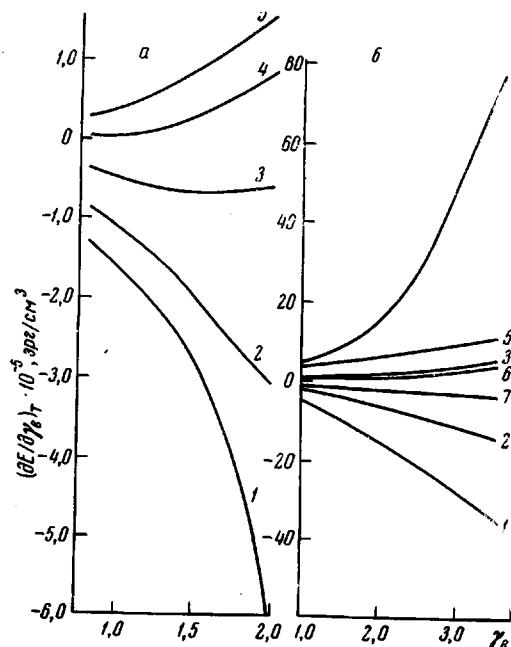


Рис. 5. Зависимости величин  $\partial E / \partial \gamma_e$  от высокоэластических деформаций при различных температурах. Пояснения кривых см. рис. 3

нием сетки и ориентацией элементов структуры системы. В зависимости от температуры и условий деформирования доминирующую роль играет тот или иной процесс, что определяет знак наблюдаемых эффектов. Обращает на себя внимание также инверсия знака  $\Delta E$  в полизобутилене и весьма сложный характер изменения  $\Delta E$  и  $\Delta S$  в бутилкаучуке. Последнее, очевидно, обусловлено отмеченным выше структурным переходом, происходящим в бутилкаучуке при  $60-70^\circ$ . Влияние этого перехода на характер зависимостей  $\Delta E$  и  $\Delta S$  от  $\gamma_e$  обусловлено тем, что относительная роль изменения температуры существенно больше, чем напряжений. Так, изменение температуры на  $10^\circ$  (от  $20$  до  $30^\circ$ ) приводит к увеличению  $E$  на  $\sim 2 \cdot 10^8$  эрг/см<sup>3</sup> и  $S$  на  $\sim 7 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>·град (при условно принятой теплопроводности  $0,5$  кал/г·град), что по порядку величины больше, чем значения  $\Delta E$  и  $\Delta S$ , наблюдаемые при возрастании напряжений в исследованных пределах [6, 7].

Результаты настоящей работы, демонстрируя особенности и своеобразие больших упругих деформаций, сопровождающих течение полимерных систем, вызывают также постановку ряда вопросов, требующих разрешения при дальнейшем изучении их высокоэластичности. Это прежде всего вопрос об общности наблюдаемых эффектов для различных полимерных систем и о положении качественных границ, отделяющих область больших упругих деформаций чисто конформационной (энтропийной) природы от

высокоэластичности, связанной с наложением энтропийных и энергетических эффектов. Важную роль здесь должна играть оценка тепловых эффектов, сопровождающих деформирование полимерных систем. Кроме того, особый интерес представляет распространение полученных результатов на область малых деформаций, ибо именно для малых деформаций наи-

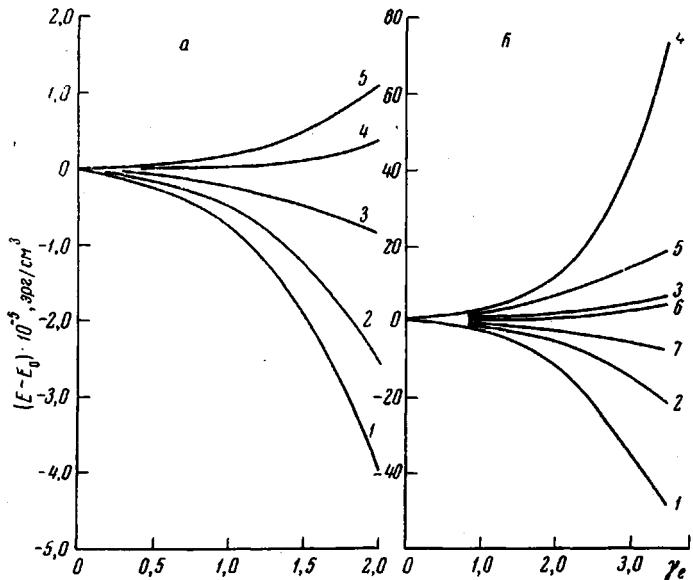


Рис. 6. Относительное изменение внутренней энергии, сопровождающее развитие высокоэластических деформаций при различных температурах. Пояснения кривых см. рис. 3

более корректно приложение известных и использованных выше расчетных методов.

Авторы выражают искреннюю благодарность И. М. Лифшицу и В. А. Городцову за обсуждение настоящей работы.

#### Выводы

1. Экспериментально изучен характер температурной зависимости напряжений при высокоэластических деформациях полизобутилена и бутилкаучука, находящихся в текучем состоянии. Если установившиеся режимы течения упруго-вязких полимерных систем рассматривать как совокупность состояний, характеризующихся определенными значениями термодинамических и реологических параметров, то это позволяет рассчитать изменения внутренней энергии и энтропии системы при переходе от состояния покоя к состояниям установившегося вязкого течения, происходящего при различных температурах и различных скоростях сдвига.

2. При развитии течения в полимерных системах происходит сложное наложение энергетических и энтропийных эффектов, так что термодинамический характер высокоэластических деформаций в текучих полимерных системах и сплошных каучуках (резинах) проявляется совершенно различным образом. В случае бутилкаучука на эти процессы накладывается структурный переход, происходящий в области 60—70°.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
8 IV 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Polymer, 7, 373, 1966.
2. G. R. Dobson, M. Gordon, IRI Trans., 40/II, 262, 1964. Plaste und Kautschuk, 13, 529, 1966.
3. В. А. Карагин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.

4. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1120, 1964; 7, 638, 1965; 8, 347, 1966.
  5. J. Meissner, Kunststoffe, 57, 702, 1967.
  6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., А11, 1221, 1969.
  7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Rheol. Acta, 9, No 2, 1970.
  8. С. Де-Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964.
- 

## PECULIARITIES OF HIGH ELASTIC DEFORMATIONS OF POLYMERS IN VISCOUS STATE

*G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, A. I. Leonov,  
V. F. Shumskii*

### Summary

Temperature dependence of stress on high elastic deformations of polyisobutylene and butyl rubber in viscous state has been studied. Assuming stationary regimes of deformation of visco-elastic polymeric systems as a rav of states, characterized with certain rheological and thermodynamical parameters, one can calculate changes in internal energy and enthalpy as going from rest to stationary viscous flow at different temperatures and shear rates. Development of flow in polymeric systems occurs by complex superposition of energy and enthalpy factors, e.g. thermodynamics of high elastic deformations in the flowing polymer differs from one in vulcanized rubbers. In butyl rubber structural transition at 60–70°C is imposed on these processes.

---