

УДК 541.64:539.3:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ  
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ  
ЭЛАСТОМЕРОВ***Годовский Ю. К.*

Методом деформационной калориметрии определена работа и теплота одноосного обратимого растяжения в области малых деформаций ( $\lambda < 1,8$ ) для трех эластомеров натурального каучука, статистического сополимера этилена с пропиленом, содержащего 45% пропилен и полидиметилсилоанового каучука, и на основе полученных зависимостей в приближении сетки гауссовых цепей проведен термодинамический анализ энтропийных и энергетических эффектов, сопровождающих деформацию. Проведено разделение суммарных изменений энтропии и внутренней энергии на внутри- и межмолекулярные составляющие и показано, что доля внутримолекулярных изменений энтропии и внутренней энергии не зависит от деформации и определяется молекулярной структурой полимера. Межмолекулярные изменения энтропии и внутренней энергии резко зависят от деформации, являются следствием изменения объема при деформации и компенсируют друг друга. Вычислены изменения объема при деформации и дан анализ термоупругой инверсии теплоты и внутренней энергии.

Теоретические и экспериментальные исследования убедительно доказывают, что упругость эластомеров не является идеально энтропийной, а сопровождается изменениями внутренней энергии, знак и величина которых определяются видом потенциала внутреннего вращения и, следовательно, химической структурой макромолекул [1–4]. Надежное определение этих внутримолекулярных энергетических изменений и их интерпретация на основе теории поворотной изомерии являются важным методом проникновения в молекулярную природу высокомодульности и источником ценной информации о конформационных особенностях макромолекул. Так, например, исследование термоэластических свойств эластомеров является, по мнению Флори, наиболее эффективным экспериментальным методом определения температурного коэффициента среднего квадрата невозмущенных размеров макромолекул, тесно связанного с энергией конформаций и позволяющего оценить конформационные энергии. Этим, вероятно, объясняется вновь усилившимся интерес к этой классической области физики полимеров.

Однако, несмотря на значительный прогресс в понимании термоупругих свойств эластомеров, здесь еще остается ряд недостаточно изученных вопросов. Наиболее важным и сложным является вопрос о соотношении внутримолекулярных и межмолекулярных изменений при малых деформациях эластомеров и их корректное экспериментальное определение.

Цель данного исследования — калориметрическое изучение энтропийных и энергетических эффектов в типичных эластомерах и анализ на их основе внутри- и межмолекулярных изменений, происходящих в эластомерах при малых деформациях.

Исследования проводили на трех эластомерах, полученных на основе натурального каучука (НК), статистического сополимера этилена с пропиленом, содержащего 45% пропилен (СКЭП) и полидиметилсилоxанового каучука (ПДМС). Образцы на основе НК были получены прогревом смеси из 100 вес. ч. НК и 3 вес. ч. перекиси дикумила в течение 45 мин. при 145°. Вулканизацию СКЭП проводили при 160° в течение 45 мин. Ввиду очень малых тепловых эффектов у ненаполненных силюксановых каучуков исследовали образец наполненной силюксановой резины Sil-4600 (Dow Corning Corp.), предварительно подвергнутый силовому размягчению. Объемная доля наполнителя в этих резинах составляла 25–30%, что учитывали при расчетах энергетических характеристик. Образцы во всех опытах представляли собой однородные по толщине полоски поперечным размером 3,5×1  $\text{мм}^2$ ; максимальная длина образцов – 75  $\text{мм}$ .

Исследования проводили при комнатной температуре на микрокалориметрической установке, детально описанной ранее [5, 6]. Чувствительность калориметра составляла  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  Дж/сек· $\text{мм}$  шкалы потенциометра. Чувствительность динамометрического устройства соответствовала 0,5 г/мм. Калибровку динамометра проводили перед экспериментом и после его завершения. После установления стандартных условий в калориметре перед каждым опытом проводили несколько последовательных циклов растяжение – сокращение до максимально возможных удлинений и лишь после этого начинали основные эксперименты, которые состояли в растяжении образцов с постоянной скоростью до заданной деформации. Затем растяжение останавливали, и после определенного времени ( $\sim 10$  мин.) образцы сокращали с той же скоростью до первоначального расстояния между зажимами. Скорости растяжения диктовались условиями калориметрического эксперимента и составляли 10 и 20%/ $\text{мин}$ . При таких скоростях растяжения достигалось оптимальное соотношение между небольшими в этой области деформаций гистерезисными эффектами в эластомерах и требованиями калориметрического эксперимента. В результате таких экспериментов определяли тепловые эффекты и работу растяжения и сокращения; точность их определения  $\pm 3\%$ .

Анализ энтропийных и энергетических эффектов проводили на основе соотношений, вытекающих из уравнения состояния сетки гауссовых цепей [6]

$$W = CT \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \quad (1)$$

$$(T\Delta S)_{p,T} = (Q)_{p,T} = -CT \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left[ \left( 1 - T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \right) - \frac{2\alpha T}{(\lambda^2 + \lambda - 2)} \right] \quad (2)$$

$$(\Delta U)_{p,T} = CT \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left[ T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} + \frac{2\alpha T}{(\lambda^2 + \lambda - 2)} \right] \quad (3)$$

$$(T\Delta S)_{v,T} = (Q)_{v,T} = -CT \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left( 1 - T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \right) \quad (4)$$

$$(\Delta U)_{v,T} = CT^2 \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2), \quad (5)$$

в которых  $C = \frac{kK}{2V_0} \left( \frac{\bar{r}^2}{\bar{h}^2} \right)$ ,  $W$  – механическая работа,  $Q$  – теплота,  $S$  –

энтропия,  $U$  – внутренняя энергия,  $T$  – абсолютная температура,  $\lambda$  – степень растяжения,  $\alpha$  – коэффициент объемного теплового расширения нерастянутого образца,  $\bar{r}^2$  – средний квадрат расстояния между концами цепи в изотропном образце,  $\bar{h}^2$  – средний квадрат расстояния между концами свободной цепи в идеальном растворителе,  $K$  – число активных цепей в сетке объема,  $k$  – константа Больцмана,  $V$  – объем,  $p$  – давление.

Зависимости работы и теплоты растяжения от степени растяжения приведены на рис. 1. Начальное растяжение ( $\lambda < 1,1$ –1,2) сопровождается для всех полимеров поглощением тепла, которое при дальнейшем растяжении сменяется выделением тепла. Деформация  $\lambda_q$ , при которой наблюдается изменение знака теплового эффекта (инверсия), зависит от химической структуры цепи: для СКЭП эта деформация составляет 1,1, а для ПДМС –  $> 1,2$ . Появление термоупругой инверсии теплоты в эласто-

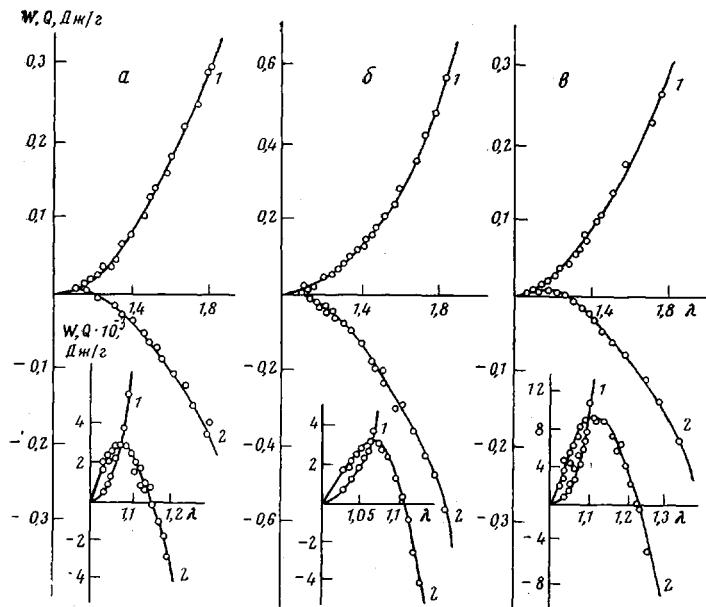


Рис. 1. Зависимость работы (1) и теплоты (2) от степени растяжения НК (а), СКЭП (б) и ПДМС (в). На нижних рисунках в увеличенном масштабе даны зависимости для начальных степеней растяжения

мерах обусловлено конкурирующим изменением при деформации вибрационной и конформационной энтропии [6], и потому значение деформации, при которой наблюдается инверсия, должно определяться внутри- и межмолекулярными характеристиками. Действительно, положение точки инверсии на шкале деформаций определяется соотношением

$$\lambda_0 \approx 1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{\left(1 - T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T}\right)}, \quad (6)$$

вытекающим из уравнения (2), из которого следует, что для цепей с заторможенным вращением инверсия теплоты должна быть смешена по сравнению с цепями со свободным вращением в область меньших ( $\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T < 0$ ) или в область больших ( $\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T > 0$ ) деформаций. Поскольку значения  $\alpha$  всегда положительны, а величина  $\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T$  редко превышает  $1.5 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>, то инверсия теплоты должна иметь место только при растяжении. Уравнение (6) приводит к простому соотношению

Значения энергетических составляющих и температурных коэффициентов размеров макромолекул и параметров термоупругих инверсий теплоты и внутренней энергии

Поли- мер	$\omega \cdot 10^{-1}$	Инверсия теплоты, урав- нение (7)			Инверсия внутренней энергии, уравнение (10)					
		$\lambda_Q$	$\frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \times 10^{-3}$	$(\Delta U)_V, T$	$\lambda_{\Delta U}$	$\frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} \times 10^{-3}$	$(\Delta U)_V, T$			
		$(\pm 0,005)$	$\text{град}^{-1}$			$\text{град}^{-1}$				
НК	6,6	1,165	0,82 (± 0,10)	0,22 (± 0,08)	0,92 (± 0,10)	0,27 (± 0,03)	—	—	—	0,68 (± 0,10)
ПДМС	9,0	1,235	0,96 (± 0,12)	0,25 (± 0,04)	0,02 (± 0,15)	0,30 (± 0,05)	—	—	—	0,20 (± 0,03)
СКЭП	7,5	1,105	-1,36 (± 0,10)	-0,40 (± 0,03)	-1,43 (± 0,15)	-0,42 (± 0,05)	1,35 (± 0,01)	-1,43 (± 0,10)	-0,42 (± 0,03)	-1,57 (± 0,10)
										-0,46 (± 0,05)

для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров цепей, а следовательно, и внутримолекулярной энергетической составляющей  $(\Delta U/W)_{v,t}$  по положению точки инверсии теплоты деформации

$$T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} = \left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{v,t} \approx 1 - \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{(\lambda_q - 1)} \quad (7)$$

Результаты расчетов по уравнению (7) на основе данных рис. 1 приведены в таблице, которые будут рассмотрены ниже.

Для анализа внутри- и межмолекулярных изменений энтропии и внутренней энергии рассмотрим зависимость отношения  $\left( \frac{T\Delta S}{W} \right)_{p,T}$  от степени растяжения \*. Это отношение имеет вид

$$\left( \frac{T\Delta S}{W} \right)_{p,T} = \left( \frac{T\Delta S}{W} \right)_{v,t} + \frac{2\alpha T}{\lambda^2 + \lambda - 2} \quad (8)$$

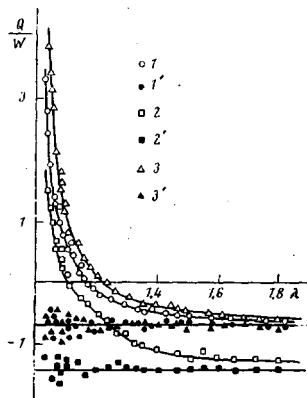


Рис. 2. Зависимость энтропийной составляющей работы от степени растяжения НК (1, 1'), СКЭП (2, 2') и ПДМС (3, 3'); 1-3 —  $(Q/W)_{p,T}$ ; 1'-3' —  $(Q/W)_{v,t}$

и является суммой, не зависящей от деформации конформационной (внутримолекулярной) энтропии, доля которой характеризуется величиной  $T\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T$ , и вибрационной энтропии, характеризующейся значением  $2\alpha T$  и резко зависящей от степени растяжения. Характер экспериментальных зависимостей  $(Q/W)_{p,T}$  показан на рис. 2. Переход от условий  $p, T = \text{const}$  к  $V, T = \text{const}$  приводит к практически независящему от деформации постоянному для каждого полимера отношению  $(Q/W)_{v,t}$ , а значит и  $T\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T$  и  $(\Delta U/W)_{v,t}$ . Небольшой разброс в области малых деформаций обусловлен недостаточной точностью фиксации деформации в этой области. Значения двух последних величин приведены в таблице.

Важным заключением из проведенного выше анализа является вывод о независимости внутримолекулярных изменений от степени растяжения в области малых деформаций. Это дает возможность легко разделить регистрируемые в калориметрических экспериментах суммарные изменения энтропии и внутренней энергии на внутри- и межмолекулярные составляющие. Действительно, разность  $(T\Delta S)_{p,T} - (T\Delta S)_{v,t} = (T\Delta S)_{\Delta V}$  характеризует изменение колебательной энтропии, связанное с изменениями объема при деформации, а разность  $(\Delta U)_{p,T} - (\Delta U)_{v,t} = (\Delta U)_{\Delta V}$  — изменение внутренней энергии, обусловленное этим изменением объема. Из уравнений (2) — (5) следует, что

$$(T\Delta S)_{\Delta V} = (\Delta U)_{\Delta V} = \frac{kK}{V_0} \left( \frac{\bar{r}^2}{\bar{h}^2} \right) \alpha T^2 \frac{(\lambda-1)}{\lambda} \quad (9)$$

Как видно из этого уравнения, изменения энтропии и внутренней энергии положительны во всей области растяжения и взаимно компенсируют друг друга. Абсолютные значения энтропии и внутренней энергии, связанные с изменением объема при деформации эластомеров, определить по уравнению (9) не удается из-за отсутствия точных значений  $K$  и  $(\bar{r}^2/\bar{h}^2)$ , однако их зависимость от деформации можно сравнить с предсказаниями теории.

Характер изменения внутренней энергии  $(\Delta U)_{p,T}$ , ее межмолекулярной  $(\Delta U)_{\Delta V}$  и внутримолекулярной  $(\Delta U)_{v,t}$  составляющих от степени

\* Изменения  $(\Delta U)_{p,T}$  практически тождественны изменению энталпии  $\Delta H$ .

растяжения приведен на рис. 3. Здесь же показаны зависимости внутримолекулярных энтропийных эффектов. Проанализируем сначала зависимости  $(\Delta U)_{p, t}$ . Из рисунка следует, что вид этих зависимостей существенно зависит от химической структуры полимера. Для НК и ПДМС наблюдается монотонное повышение внутренней энергии. Для СКЭП внутренняя энергия также как и теплота сначала возрастает, а затем начинает убывать. Обычно принято считать, что такое поведение внутренней энергии эластомеров при растяжении свидетельствует о кристаллизации [7]. Однако СКЭП исследуемого состава характеризуется нерегулярной химической структурой и вообще не способен к кристаллизации. Кроме того, значение деформации, при которой наблюдается инверсия внутренней

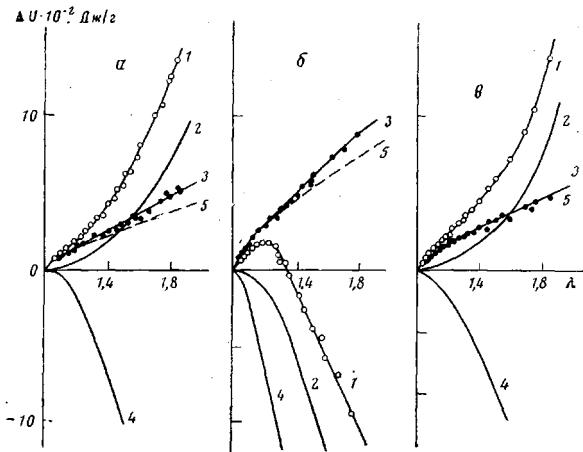


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии от степени растяжения для образцов НК (а), СКЭП (б) и ПДМС (в): 1 –  $(\Delta U)_{p, t}$ ; 2 –  $(\Delta U)_{v, t}$ ; 3 –  $(\Delta U)_{\Delta v} = (T\Delta S)_{\Delta v}$ ; 4 –  $(Q)_{v, t}$ ; 5 –  $(\Delta U)_{\Delta v}$  в соответствии с уравнением (9)

энергии в СКЭП, удивительно мало по сравнению с кристаллизующимися при растяжении эластомерами. Это дает основание предположить, что в эластомерах возможна иная причина появления инверсии внутренней энергии, не связанная с кристаллизацией, на которую до сих пор, по-видимому, не обращалось внимание. Причину этого легко установить, проанализировав зависимость изменения внутренней энергии в соответствии с уравнением (3), из которого следует, что кроме очевидного значения  $\lambda=1$ ,  $(\Delta U)_{p, t}$  обращается в ноль при деформации

$$\lambda_{\Delta U} \approx 1 - \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T}}, \quad (10)$$

вытекающей из условия равенства нулю последнего сомножителя в уравнении (3). Эту точку будем называть точкой термоупругой инверсии эластомера. Из уравнения (10) видно, что инверсия внутренней энергии в отличие от инверсии теплоты, возможна лишь для полимерных цепей с заторможенным внутренним вращением. При этом для цепей с  $\frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} < 0$  инверсия должна наблюдаться при  $\lambda > 1$ , т. е. при растяжении, а для цепей с  $\frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} > 0$  при  $\lambda < 1$ , т. е. при сжатии. Для значений  $\alpha = (7-9) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  и  $\frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} = \pm (5-15) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ , типичных для эластомеров, имеем  $\lambda_{\Delta U} \approx 1,3-2,2$  (растяжение) и  $\lambda_{\Delta U} > 0,5$  (сжатие). Следует отметить, что при сжатии внутренняя энергия сначала уменьшается, а после инверсии начинает возрастать. Это подтверждает отсутствие связи между инверсией и кристаллизацией. Таким образом, инверсия внутренней энергии при деформации сетки гауссовых цепей появляется в

результате суммирования внутри- и межмолекулярных изменений в том случае, когда знаки этих составляющих противоположны. Из уравнения (10) вытекает еще одно соотношение для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул и соответственно внутримолекулярной энергетической составляющей по значению  $\lambda_{\Delta U}$

$$T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} = \left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{v,t} \approx \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{(1-\lambda_{\Delta U})} \quad (11)$$

Соответствующие результаты для СКЭП приведены в таблице.

Зависимости  $(\Delta U)_{\Delta V} = (T\Delta S)_{\Delta V}$  от деформации однотипны для всех полимеров, однако для СКЭП изменения внутренней энергии за счет изменения объема заметно выше, чем у двух других полимеров. Предсказываемая теорией зависимость  $(\Delta U)_{\Delta V}$  от степени растяжения (уравнение (9)) во всем исследованном интервале растяжений практически выполняется лишь для ПДМС. Для НК и СКЭП экспериментальные значения  $(\Delta U)_{\Delta V}$  описываются уравнением (9) лишь до степеней растяжения  $\sim 1,3$ . При дальнейшем повышении растяжения экспериментальные значения лежат выше теоретических, причем по мере увеличения деформации разность между ними возрастает. Таким образом, полученные для НК и СКЭП результаты позволяют заключить, что для этих полимеров теория термоупругости эластомеров в гауссовом приближении недооценивает изменения внутренней энергии и энтропии, связанных с изменением объема при деформации.

Было подобрано эмпирическое соотношение, описывающее изменение межмолекулярной энергетической составляющей с деформацией. Оказалось, что эти изменения хорошо выражаются уравнением

$$(\Delta U)_{\Delta V} = \frac{kK}{V_0} \left( \frac{\bar{r}^2}{\bar{h}^2} \right) \alpha T^2 \frac{(\lambda-1)}{\lambda} [1 + \gamma(\lambda^2 + \lambda - 2)] \quad (12)$$

при значениях  $\gamma=0,1$  для СКЭП и  $0,15$  для НК. При значении  $\gamma=0$  уравнение (12) переходит в уравнение (9). С учетом этого уравнения мы можем теперь переопределить энергетическую составляющую  $(\Delta U)_{v,t}$  в СКЭП и НК следующим образом

$$(\Delta U)_{v,t} = CT \frac{(\lambda-1)}{\lambda} (\lambda^2 + \lambda - 2) \left( T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} - 2\gamma\alpha T \right) \quad (13)$$

или в относительной форме

$$\left( \frac{\Delta U}{W} \right)_{v,t} = T \frac{\partial \ln \bar{h}^2}{\partial T} - 2\gamma\alpha T \quad (14)$$

Мы видим, что и в этом случае  $(\Delta U/W)_{v,t}$  не зависит от деформации. Последний член в правой части уравнения (14) равен  $0,04$  для СКЭП и  $0,06$  для НК и, таким образом, он несколько увеличивает внутримолекулярную составляющую в СКЭП и уменьшает ее в НК (таблица).

Одной из наиболее трудных для экспериментального определения характеристик в термоэластичности каучуков является относительное изменение объема при деформации  $\Delta V/V_0$ . Хотя прямое определение этого параметра для НК проводилось неоднократно [7–9], надежные результаты в области малых деформаций получены лишь в последнее время [10]. Для других полимеров такие экспериментальные данные, по-видимому, отсутствуют. Полученное нами впервые в результате прямого калориметрического эксперимента изменение внутренней энергии, обусловленное изменением объема при деформации  $(\Delta U)_{\Delta V}$ , позволяет оценить это изменение объема, исходя из термодинамического соотношения [11]

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha T}{\kappa}, \quad (15)$$

где  $\kappa = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  – изотермическая сжимаемость. В предположении, что  $\alpha$  и  $\kappa$  не зависят от растяжения, уравнение (15) приводит к

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\kappa}{\alpha T} (\Delta U)_{\Delta V} \quad (16)$$

На рис. 4 представлены зависимости  $\Delta V/V_0$  от степени растяжения. При расчетах использованы следующие значения изотермической сжимаемости ( $\kappa \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{кг}$ ): НК – 1,51 [12], СКЭП – 5,95 [13]; ПДМС – 9,30 [13]. Наибольшее увеличение объема при растяжении наблюдается для ПДМС, что обусловлено слабым межмолекулярным взаимодействием в этом полимере, а также, возможно, наличием наполнителя. Данные прямого дилатометрического определения  $\Delta V/V_0$  для образца НК, близкого по своим характеристикам к использованному в настоящем исследовании, прекрасно совпадают с нашими результатами. Характер зависимости  $\Delta V/V_0$  от деформации, естественно, аналогичен зависимости  $(\Delta U)_{\Delta V}$  от деформации

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{kK}{V_0} \left( \frac{\bar{r}^2}{h^2} \right) T \kappa \frac{(\lambda-1)}{\lambda} [1 + \gamma(\lambda^2 + \lambda - 2)] \quad (17)$$

при  $\gamma=0$  для ПДМС, 0,1 для СКЭП и 0,15 для НК. При значении  $\gamma=0$  это уравнение переходит в уравнение для изменения объема сетки гауссовых цепей, выведенное Хазановичем [14] и Флори [15]. Таким образом, изменение объема, рассчитанное по данным калориметрического определения зависимости  $(\Delta U)_{\Delta V}$  от деформации для НК и СКЭП, согласуется с теоретическими значениями лишь в области начальных деформаций ( $\lambda \sim 1,3$ ). При больших деформациях значения  $\Delta V/V_0$  лежат выше теоретических. Для НК это заключение совпадает с выводами других исследований [16]. Следует отметить что уравнения, подобные уравнениям (14) и (17), получены Тобольским с сотр. [17, 18] в результате анализа предложенного ими полуэмпирического уравнения состояния эластомеров, в котором в отличие от обычного предполагается, что среднеквадратичное расстояние между концами цепи является функцией объема, а параметр  $\gamma = (\partial \ln \bar{h}^2 / \partial \ln V)_{T, l}$  отражает эту зависимость.

В заключение рассмотрим данные, суммированные в таблице. Значение доли внутримолекулярных энергетических изменений и температурных коэффициентов размеров макромолекул  $\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T$ , определенные независимыми способами (инверсия теплоты, инверсия внутренней энергии и по данным  $(\Delta U/W)_{p, T}$ ), достаточно хорошо совпадают между собой. Сравнительный анализ показывает, что расчеты на основе инверсии внутренней энергии более точны по сравнению с инверсией теплоты, так как точность определения точки инверсии внутренней энергии существенно выше, чем точки инверсии теплоты. Значения представленных в таблице величин близки к соответствующим значениям, полученным методом температурной зависимости растягивающих сил [4] и калориметрическим методом в области больших деформаций [6]. Молекулярная интерпретация знаков и возможных абсолютных значений  $\partial \ln \bar{h}^2 / \partial T$ , на

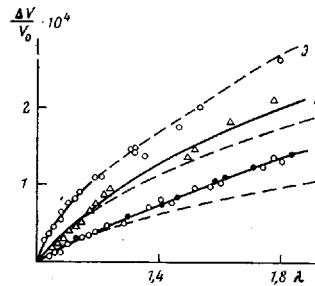


Рис. 4. Зависимость относительного увеличения объема от степени растяжения образцов НК (1); СКЭП (2) и ПДМС (3); темные точки – данные работы [10]; штриховыми линиями показаны зависимости в соответствии с уравнением (17) при  $\gamma=0$

основе которых с позиции теории поворотной изомерии может быть оценена конформационная энергия, для всех трех исследованных полимеров дана в [2–4].

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. B. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 466.
2. *T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Наука», 1964, стр. 391.
3. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 440.
4. *J. E. Mark*, Rubber Chem. and Technol., 46, 593, 1973.
5. *Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев*, Высокомолек. соед., 411, 1181, 1969.
6. *Ю. К. Годовский*, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 216.
7. *Л. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 240.
8. *G. Gee, J. Stern, L. R. G. Treloar*, Trans. Faraday Soc., 46, 1101, 1950.
9. *F. G. Hewitt, R. L. Anthony*, J. Appl. Phys., 29, 1411, 1958.
10. *R. C. Christensen, C. A. J. Hoeve*, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1503, 1970.
11. *И. Пригожин, Р. Дефэй*, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 510.
12. *L. A. Wood, G. M. Martin*, J. Res. Nat. Bur. Standards, A68, 259, 1964.
13. *U. Bianchi, E. Pedemonte*, J. Polymer Sci., A2, 5039, 1964.
14. *T. N. Khasanovich*, J. Appl. Phys., 30, 948, 1959.
15. *P. J. Flory*, Trans. Faraday Soc., 57, 829, 1961.
16. *G. Allen, M. J. Kirkham, J. Pedget, C. Price*, Trans. Faraday Soc., 67, 1278, 1971.
17. *A. V. Tobolsky, M. Shen*, J. Appl. Phys., 37, 1952, 1966.
18. *J. C. Goebel, A. V. Tobolsky*, Macromolecules, 4, 208, 1971.