

Дж. Ферри

**Вязкоупругие
свойства
полимеров**

VISCOELASTIC
PROPERTIES
OF
POLYMERS

by

John D. Ferry

Professor of Chemistry
University of Wisconsin

NEW YORK — LONDON
1961

Дж. Ферри

**ВЯЗКОУПРУГИЕ
СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ**

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
В. Е. ГУЛЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1963

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

АННОТАЦИЯ

Книга известного американского специалиста в области механических свойств полимеров Дж. Ферри содержит последовательное изложение закономерностей вязкоупругого поведения полимеров при различных механических воздействиях. Подробно рассматриваются релаксационные свойства полимеров и механические потери при деформации.

Для обоснования феноменологической теории линейной вязкоупругости полимеров используется большой экспериментальный материал.

Книга представляет интерес для физиков и химиков, занимающихся исследованием механических свойств полимеров, а также для инженеров, работающих в области применения полимеров.

В связи с большой ролью, которую играют в настоящее время полимеры как конструкционные материалы, а также в связи с проблемой переработки их в изделия, изучение механических свойств полимеров приобретает исключительно важное значение. К сожалению, литература, посвященная изучению механических свойств полимеров, до последнего времени была очень бедна [1, 2]. Между тем, за последние годы советскими и зарубежными учеными были получены при изучении механических свойств полимеров новые существенные результаты. Эти результаты нашли отражение в ряде новых книг, изданных в последние годы. Так, например, широкое признание получили книги В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского [3] и С. С. Воюцкого [4].

За границей в последнее время также появилось несколько книг, посвященных механическим свойствам полимеров, написанных известными специалистами в области физики полимеров, например Бики [5], Хольцмюллером [6], Тобольским [7] и др. К числу таких специалистов в области механических свойств полимеров относится и автор данной монографии. Он является одним из крупных зарубежных исследователей, работающих в области изучения механических свойств полимеров, и опубликовал около 150 работ по физике полимеров.

В настоящей книге излагаются закономерности, определяющие поведение полимеров при механических воздействиях. Эти закономерности автор не просто описывает, а систематизирует их, исходя из единой научной концепции, основанной на современных представлениях о структуре полимеров. Исходя из этих представлений, а также основываясь на принципе суперпозиции Больцмана, Ферри описывает временные и температурные зависимости модулей и податливости при сдвиге, всестороннем сжатии и простом растяжении. С большим знанием дела описываются эксперименты по статическому и динамическому деформированию полимеров.

Располагая большим экспериментальным материалом, накопленным к настоящему времени, Ферри удачно использует

его для обоснования феноменологической теории линейной вязкоупругости полимеров. В свою очередь, феноменологическая теория линейной вязкоупругости используется автором для установления взаимосвязи между различными экспериментальными данными.

Подробное изучение вида вязкоупругих функций позволило Ферри выделить несколько характерных зон, существование которых он связывает с различными типами молекулярного движения. Автор различает зону стеклообразного состояния, переходную зону между высокоэластическим и стеклообразным состояниями, зону плато (где спектр релаксации имеет сравнительно плоскую форму, а спектр запаздывания проходит через максимум), псевдоравновесную зону (для сшитых полимеров) и конечную зону, характерную для линейных полимеров.

Ферри излагает молекулярную теорию и производит обобщения, позволяющие сделать некоторые количественные предсказания. Ему удалось, основываясь на существующей стадии развития теории, объяснить влияние химического строения на вязкоупругие свойства полимеров. Большое внимание в книге уделяется также рассмотрению релаксационных свойств эластомеров, спектров релаксации и механических потерь при деформации полимеров.

Существенным для читателя является то, что в книге приводится способ вычисления спектров релаксации и механических потерь на основе экспериментально определенных вязкоупругих функций. Несомненный интерес представляют приведенные в книге конкретные примеры практического применения различных динамических методов к исследованию вязкоупругих свойств полимеров. Автором проведена большая и очень важная работа по сбору в единое целое многочисленных сведений, необходимых для исследователей, работающих в области механики полимеров.

Ценным качеством книги является ее целеустремленность — акцентирование внимания на наиболее важных вопросах и удачное сочетание простоты изложения с высоким научным уровнем.

Наряду с этим необходимо отметить, что Ферри в своей монографии практически не использует опыт советских исследователей, что в некоторых случаях, как нам кажется, обедняет материал, содержащийся в монографии. Иногда такое изложение может создать у читателя не вполне правильное представление относительно исторической последовательности развития идей, положенных в основу монографии. Еще в работах Больцмана [8] было указано на возможность расчета

любого вида напряженного состояния при условии, что экспериментально определены функции, характеризующие «память» тела о предыдущих деформациях. Это обстоятельство было подчеркнуто в работе Г. Л. Слонимского [9], опубликованной в СССР 22 года назад, в которой ядро уравнения Больцмана было определено на основании работ Кольрауша [10]. Там же было впервые показано, что, определив релаксационное поведение тела в каком-либо одном режиме деформации, можно, пользуясь уравнением Больцмана, количественно предсказать его поведение в другом режиме деформации, даже не зная конкретного вида ядра интегрального уравнения Больцмана.

Значительно позднее глубокая разработка идей Больцмана была выполнена Гроссом [11], а также Лидерманом [12] и Ферри.

Справедливость требует отметить, что развитие идей Больцмана и применение их к решению конкретных задач механики полимеров было выполнено советскими исследователями ранее вышеупомянутых авторов, о чем не упоминается в книге Ферри. Укажем также, что модель, приписываемая автором Близарду [13] (см. гл. 10, § 2), формально тождественна ранее предложенной модели В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского [14].

Отметим далее, что уравнение Вильямса — Ландела — Ферри [15] является обобщением ранее выведенной теоретически и экспериментально советскими исследователями [16] зависимости

$$\lg N = \lg N_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)},$$

где N и N_c — степени полимеризации макромолекулы и ее сегмента соответственно, T_g и T_f — температуры стеклования и текучести, B и C — постоянные. Эта зависимость позволяет определять молекулярный вес полимера без его растворения.

Не все в трактовке вязкоупругих свойств полимеров, которую предлагает Ферри, является бесспорным. Так, например, многие советские и иностранные исследователи не разделяют точку зрения Ферри относительно определения и классификации структурных состояний полимеров. Аморфные полимеры (линейные и с развитой пространственной структурой) могут находиться в двух структурных состояниях: жидком и стеклообразном (понимая структуру в широком смысле слова, т. е. учитывая не только взаимное расположение элементов структуры, но и характер их теплового движения). Кристаллические полимеры могут находиться в двух структурных состояниях: частично кристаллическом и жидком. Высокоэластичное

и вязкотекучее механические состояния реализуются в структурном жидком состоянии. Упруго-твердое (механическое стеклообразное) состояние может реализоваться как в жидком, так и в стеклообразном структурных состояниях в зависимости от частоты деформации.

Иногда различают переходное состояние от стеклообразного к высокоэластичному и от высокоэластичного к вязкотекучему. Переходная область от высокоэластичного к вязкотекучему состоянию наиболее четко выделяется при испытаниях под большими напряжениями. Появляется новая условная точка — температура пластичности, лежащая ниже температуры текучести и ограничивающая область пластического состояния [17].

Советскими и иностранными исследователями не только найдена область пластичности для линейных полимеров, но и дана формула, описывающая вязкое течение, более точная, чем формула Эйринга, которая широко используется в книге Ферри. Было показано, что резкое падение вязкости с увеличением напряжения сдвига в линейных полимерах объясняется не снижением энергии активации под действием напряжения, а иными причинами энтропийного характера [18]. Следует отметить, что автор мало места уделил вопросам влияния надмолекулярных структур на вязкоупругие свойства полимеров.

В работах В. А. Каргина и его школы [19], а также в работах других исследователей было показано многообразие надмолекулярных структур в полимерах, условия их возникновения и изменения, а также то большое влияние, которое они оказывают на механические свойства.

В настоящее время трудно опровергать тот факт, что разные образцы данного, химически определенного полимера в зависимости от условий приготовления при строго определенных режимах испытания могут проявить резко различные друг от друга свойства. В зависимости от характера надмолекулярных структур образцы одного и того же полимера в одинаковых условиях отличаются по прочности, модулям упругости, скорости самопроизвольного сокращения и т. п. Сведения об этих работах в книге Ферри не помещены.

Недостаточно внимания уделяется также в книге исследованиям прочности полимеров. В этой области в последнее время также получены существенные результаты. Полимеры, как и все тела, подчиняются общим закономерностям, описываемым обычно в терминах долговечности (при условии, что структура материала не изменяется в процессе испытания прочности [20]).

Однако для многих полимерных материалов более характерной является деформируемость макромолекул в процессе механических испытаний. В таких случаях перед испытанием имеют дело с материалом определенной структуры, существенно отличной от структуры разрушающегося при испытании материала. Вследствие деформируемости макромолекул структура материала в вершине микродефекта отлична от структуры материала в других частях образца [21]. Эти особенности находят проявление в отклонениях (иногда довольно резких) от общих закономерностей прочности [22].

Механизм разрушения полимеров специфичен [23]. Твердые полимеры по механизму разрушения ближе к обычным твердым телам, чем к высокоэластичным. Последние представляют собой класс веществ со своеобразным механизмом разрушения и его временной зависимостью. В твердых полимерах суммарное противодействие сил Ван-дер Ваальса превышает прочность цепи главных химических валентностей, и последние преимущественно рвутся в процессе механического разрушения полимеров. В эластомерах наблюдается обратная картина — прочность определяется межмолекулярным взаимодействием [24].

Указанные выше недочеты ни в коей мере не могут повлиять на данную выше весьма положительную оценку книги Ферри. Книга в целом, как можно надеяться, принесет пользу нашим специалистам — физикам и химикам, работающим в области изучения полимеров и особенно их механических свойств. Много полезного и интересного найдут здесь инженеры, занимающиеся переработкой и различными применениями полимеров, а также преподаватели и аспиранты ряда химических, физических и химико-технологических вузов.

В связи с подготовкой русского издания автор любезно прислал нам список исправлений, которые он считает целесообразным внести; мы пользуемся случаем выразить ему за это благодарность.

Перевод книги выполнили: В. Л. Вакула (предисловие, гл. 1, 10, 13 и 14), Ю. В. Зеленов (гл. 5—7, 11, 17, 18 и приложения), В. В. Коврига (гл. 8 и 9) и Л. С. Присс (гл. 2—4, 12, 15, 16 и 19).

В. Г у л ь

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобеко П. П., Аморфные вещества, М., 1952.
2. Алфрей Т., Механические свойства полимеров, ИЛ, 1952; Тре-лоар Л., Физика упругости каучука, ИЛ, 1953.
3. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Очерки по физико-химии полимеров, М., 1960.

4. Воюцкий С. С., Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростов, 1960.
5. Bueche F., *Physica Properties of Polymers*, New York — London, 1962.
6. *Physik der Kunststoffe*, Herausgegeben von W. Holz Müller und K. Altenburg, Berlin, 1961.
7. Tobolsky A. V., *Properties and Structure of Polymers*, New York — London, 1960.
8. Boltzmann L., *Pogg. Ann. Erg.*, VII, 624 (1816).
9. Слонимский Г. Л., *ЖТФ*, 9, 20, 1791 (1939).
10. Kohlraush F., *Pogg. Ann.*, 119, 337 (1863).
11. Gross B., *Mathematic structure of the Theories of Viscoelasticity*, Paris, 1953; *Journ. Appl. Phys.*, 18, 218 (1947); 19, 257 (1948); Gross B., Pelzer H., *Journ. Appl. Phys.*, 22, 1035 (1951).
12. Leaderman H., *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and other High Polymers*, Washington, 1943.
13. Blizard K. B., *Journ. Appl. Phys.*, 22, 730 (1961).
14. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., *ДАН СССР*, 62, 239 (1948).
15. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., *Journ. Appl. Chem.*, 77, 3701 (1855).
16. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., *ЖФХ*, 23, 569 (1949); 23, 537 (1949).
17. Бартнев Г. М., *Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева*, 6, 4 (1961).
18. Бартнев Г. М., *ЖФХ*, 29, 11, 2007; *ДАН СССР*, 133, 1, 88 (1960).
19. Каргин В. А., Структура и механические свойства полимеров, 13-я конференция по высокомолекулярным полимерам, М., 1962; *Вестник АН СССР*, 31, 4 (1961).
20. Журков С. Н., Нарзулаев Б. И., *ЖТФ*, 23, 10, 1677 (1953); Журков С. Н., Томашевский Э. Е., в сборнике *Некоторые проблемы прочности твердого тела*, М.—Л., 1959, стр. 68.
21. Гуль В. Е., Крутецкая Г. П., *ДАН СССР*, 114, 5, 973 (1957); Гуль В. Е., Чернин И. М., *ДАН СССР*, 123, 4, 713 (1958); Гуль В. Е., в сборнике VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и технологии полимеров, М., 1959, стр. 91; Гуль В. Е., Коврига В. В., Каменский А. Н., *ДАН СССР*, 133, 6, 1364 (1960).
22. Гуль В. Е., Царский Л. Н., Вильниц С. А., *Коллоидный журн.*, 20, 3, 318 (1958); Гуль В. Е., Коврига В. В., Еремина Е. Г., *Высокомолекулярные соединения*, 2, 11, 160 (1960).
23. Бессонов, Кувшинский Е. В., *ФТТ*, 1, 9, 1441 (1959).
24. Гуль В. Е., *Успехи химии и технологии полимеров*, вып. 2, 202, М., 1957; Гуль В. Е., *ДАН СССР*, 96, 5, 953 (1954); Гуль В. Е., Сиднева Н., Догадкин Б. А., *Коллоидный журн.*, 13, 6, 422 (1951); Бартнев Г. М., *ДАН СССР*, 84, 487 (1952); Бартнев Г. М., Белостоцкая Г. И., *ЖТФ*, 24, 1773 (1954); Бартнев Г. М., Брюханова Л. С., *ЖТФ*, 28, 287 (1958).

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Интересно наблюдать эволюцию науки о микромире, следя за развитием какой-либо ее высоко специализированной области, особенно такой, которая затрагивает несколько традиционных отраслей науки, как это имеет место для области, рассматриваемой в данной книге. Прежде всего бросается в глаза чередование экспериментальных и теоретических достижений. Каждое достижение основывается на некоторой системе представлений, являющейся продуктом произвольного и субъективного выбора одного исследователя или целой школы. В такой системе представлений внимание концентрируется на некоторых сторонах наблюдаемого явления, которые считают особенно важными и заслуживающими описания, а другие стороны явления игнорируются. Эта система представлений приводит к набору характеристических физических величин, которые можно определить, измерить и связать друг с другом теоретическими соотношениями.

Естественно, что при непрерывном развитии данной области науки возникают различные взаимно исключаящие друг друга системы представлений, каждая со своими определениями, параметрами и терминологией. Иногда легко установить соответствие между двумя системами представлений, но в других случаях это сделать очень трудно. С течением времени большинство исследователей может принять какую-либо одну систему представлений и тогда на некоторое время устанавливается какая-то степень порядка.

Развитие исследований вязкоупругости полимеров еще не совсем достигло этой стадии, но оно уже пришло к такому уровню, когда становятся желательными определенные обобщения. Феноменологическая теория линейной вязкоупругости в общих чертах завершена. Полуколичественно описана молекулярная природа некоторых характерных для полимеров особенностей вязкоупругих свойств, как, например, их зависимость от температуры, молекулярного веса, концентрации и других переменных. Более того, эти полуколичественные соотношения обоснованы достаточно хорошо, чтобы позволить в значительно большей степени, чем это делалось до сих пор, грубо предсказывать поведение полимеров в практических условиях. Другие же особенности, как, например, влияние распределения по молекулярным весам, а также свойства

сильно сшитых, стеклообразных и кристаллических полимеров, еще мало исследованы, но направление, по которому должны развиваться в дальнейшем эксперимент и теория, достаточно ясно.

При написании этой книги я руководствовался следующими соображениями. Во-первых, я пытался собрать в одной книге сведения, необходимые для исследователей, работающих в этой области, которые помогли бы им в постановке эксперимента и интерпретации его результатов и которые до сих пор были разбросаны по множеству опубликованных работ. На протяжении всей книги используется одна система обозначений, причем в большинстве случаев она находится в соответствии с рекомендациями Реологического общества. Во-вторых, я надеюсь, что материал излагается достаточно просто для того, чтобы молодые исследователи, многие из которых работают в заводских лабораториях, впервые сталкивающиеся с явлениями вязкоупругости полимеров, могли использовать эту книгу для знакомства с предметом. В-третьих, в книге указываются некоторые направления, в которых необходимо проводить дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования. И, наконец, даются примеры практического применения в надежде на то, что это будет стимулировать гораздо более широкое использование приближенных соотношений между вязкоупругими функциями и приведенных переменных, описывающих влияние температуры, давления и концентрации, с целью предсказания вязкоупругих свойств полимеров и установления связи с другими свойствами полимеров в широком диапазоне условий.

Я весьма признателен моим бывшим аспирантам и сотрудникам, которые в течение многих лет принимали участие в исследованиях вязкоупругих свойств полимеров, проводившихся в Висконсинском университете, и коллективный труд которых во многом способствовал написанию этой книги.

Помимо многочисленных опубликованных работ, проведенных в других лабораториях, в книге использованы неопубликованные данные и теоретические расчеты, любезно предоставленные покойным проф. Дженкелом и Ковачем, Лэмом, Мэрвином, Пейном и Ниномия.

Различные главы книги были прочитаны проф. Фитцджералдом, Ланделом, Смитом, Мэрвином, Ниномия, Плазекком, Вильямсом и Ковачем, которым я благодарен за их конструктивную критику. Корректурa всей книги была внимательно прочитана проф. Фитцджералдом и Плазекком.

Джон Д. Ферри

Декабрь 1960

ПРИРОДА ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ

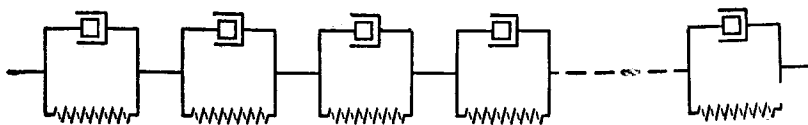
§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория упругости имеет дело с механическими свойствами идеально упругих твердых тел, для которых в соответствии с законом Гука напряжение всегда прямо пропорционально деформации и не зависит от ее скорости. Гидродинамика имеет дело со свойствами идеально вязких жидкостей, для которых в соответствии с законом Ньютона напряжение всегда прямо пропорционально скорости деформации и не зависит от самой деформации. Однако эти случаи являются идеализированными: поведение любого реального твердого тела при соответствующим образом выбранных условиях отклоняется от закона Гука; можно также утверждать, что при достаточно точных измерениях должны быть обнаружены отклонения от ньютоновского течения для любой реальной жидкости.

Существуют два основных типа отклонений поведения реальных тел от идеализированных случаев. Во-первых, деформация (в твердом теле) или скорость деформации (в жидкости) могут не быть прямо пропорциональными напряжению, а зависеть от него более сложным образом. Такие аномалии напряжения наблюдаются для твердых тел в тех случаях, когда превышает предел упругости. Во-вторых, напряжение может зависеть одновременно и от деформации и от ее скорости, а также от более высоких производных деформации по времени. Такие временные аномалии, очевидно, отражают поведение, сочетающее свойства, характерные для жидкостей и для твердых тел, и поэтому эти аномалии носят название вязкоупругих.

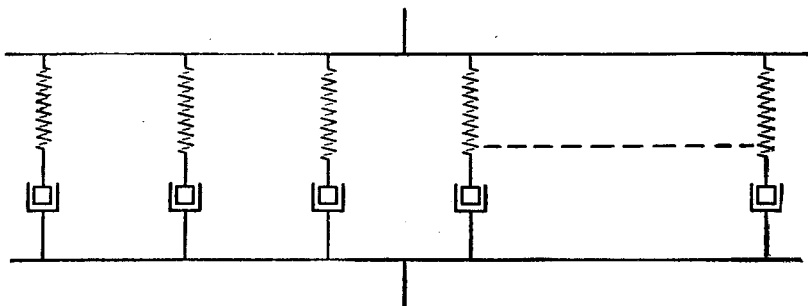
Конечно, аномалии напряжения и временные аномалии могут существовать одновременно. Если наблюдаются только последние, то мы имеем *линейное* вязкоупругое поведение; в этом случае экспериментально полученное отношение напряжения к деформации является функцией только времени, а не величины напряжения.

Если материал обнаруживает линейное вязкоупругое поведение, то его механические свойства могут быть представлены при помощи модели, состоящей из нескольких пружин,



Фиг. 1. Обобщенная модель Фогта, представляющая механическое поведение вязкоупругого материала.

подчиняющихся закону Гука (упругих элементов), и поршней, движущихся в вязкой жидкости и повинующихся закону Ньютона (вязких элементов). Две такие модели изображены на фиг. 1 и 2. Для имитации поведения реального материала может потребоваться бесконечное число таких элементов



Фиг. 2. Обобщенная модель Максвелла, представляющая механическое поведение вязкоупругого материала.

с различными константами пружин и различной вязкостью, но если поведение каждого из этих элементов линейное (гуковское или ньютоновское соответственно), то и общее поведение системы также будет линейным. Для большинства полимерных материалов линейная вязкоупругая реакция может быть достигнута экспериментально с некоторым приближением путем приложения достаточно малых деформирующих напряжений.

Конечно, вязкоупругие свойства можно рассматривать и не прибегая к механическим моделям, которые были введены для более наглядного представления комбинации гуковской и ньютоновской составляющих. Следует помнить, что, как указал Пуанкаре [1], если физическое явление может быть пред-

ставлено какой-либо одной механической моделью, то оно также может быть представлено бесконечным числом других моделей. Эквивалентность различных моделей вязкоупругих тел рассмотрели Кун [2] и многие другие авторы. Например, при соответствующем выборе констант пружин и вязкости модели, изображенные на фиг. 1 и 2, эквивалентны (если вязкость одного из элементов модели, представленной на фиг. 1, равна нулю, а вязкость одного из элементов модели, изображенной на фиг. 2, равна бесконечности).

Модель отражает только макроскопическое поведение и не обязательно проливает свет на молекулярную основу вязкоупругих свойств; не следует полагать, что ее элементы непосредственно отражают какие-то молекулярные процессы. Некоторые другие аспекты изображения механических свойств при помощи моделей рассматриваются в приложении Е.

Признаки вязкоупругости качественно проявляются различными путями. Тело, не являющееся идеально твердым, не достигает постоянных значений деформации при постоянном напряжении (даже если это напряжение очень мало), а продолжает медленно деформироваться с течением времени (ползти); очевидно, модель, изображенная на фиг. 1, должна вести себя подобным же образом. Если такое тело сжимается при постоянном значении деформации, требуемое для поддержания этой деформации напряжение постепенно уменьшается, или релаксирует; на фиг. 2 этот процесс выражается в медленном разгрузке пружин за счет перемещения поршней.

С другой стороны, не являющееся полностью жидким тело при течении под действием постоянного напряжения может накапливать подводимую энергию вместо того, чтобы рассеивать всю ее в виде тепла; на фиг. 2 этот процесс соответствует растяжению пружин до различной степени в результате перемещения всех поршней.

Наконец, если вязкоупругое тело подвергается действию синусоидально изменяющегося напряжения, то деформация не совпадает по фазе с напряжением (как это должно было бы наблюдаться для идеально упругого тела) и не отстает от него на 90° (как это должно было бы быть для идеальной жидкости), а соответствует некоторому промежуточному случаю. Часть подводимой энергии накапливается и возвращается в каждом цикле деформации, а часть ее рассеивается в виде тепла, поскольку как пружины, так и вязкие элементы совершают сложные возвратно-поступательные дви-

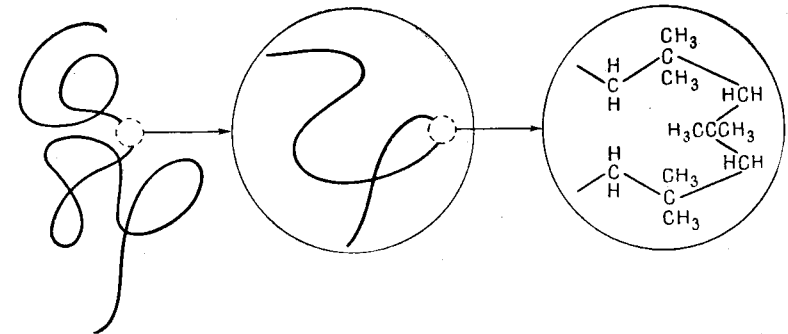
жения (см. фиг. 1 или 2). В каждом из этих примеров материал проявляет свойства, промежуточные между свойствами твердого тела и жидкости.

Для многих материалов, являющихся предметом изучения классической физики или имеющих практическое значение для техники, вязкоупругими аномалиями можно пренебречь или же они имеют небольшое значение. Хотя феноменологическая теория вязкоупругости основывалась на экспериментах по ползучести и релаксации металлических и стеклянных нитей [3—6] и хотя изучение рассеяния энергии при синусоидально изменяющихся деформациях представило ценные сведения о строении металлов [7], отклонения от идеальной упругости в этих случаях несущественны. В полимерных системах, наоборот, механическое поведение в основном определяется вязкоупругими свойствами, которые часто действительно поразительны.

Необычные вязкоупругие свойства полимеров не являются неожиданными, если принять во внимание сложные молекулярные процессы, лежащие в основе любой макроскопической механической деформации. При деформации таких твердых тел, как алмаз, поваренная соль или кристаллический цинк, атомы перемещаются из своих равновесных положений под действием силового поля, имеющего полностью локальный характер; знание межатомных потенциалов позволяет в этом случае вычислить упругие постоянные [8]. При других механических явлениях сказывается влияние дефектов структуры, имеющих размеры, гораздо большие, чем атомные [7, 8]. В обычной жидкости вязкое течение отражает изменение во времени под действием напряжения характера распределения молекул, окружающих данную молекулу. В данном случае связанные с этим явлением силы и процессы перераспределения также носят совершенно локальный характер; зная их, принципиально можно вычислить вязкость [9].

С другой стороны, в полимере каждая гибкая нитеподобная молекула заполняет средний объем, намного больший, чем размеры атома; при этом макромолекула непрерывно изменяет свою форму, поскольку она изгибается под действием тепловой энергии. Для характеристики различных конформаций, или формы контура цепи, которые принимает такая молекула, необходимо рассмотреть вначале расположение всей цепи, затем более детально — расположение друг относительно друга отдельных частей этой цепи и т. д., закончив этот процесс рассмотрением ориентации связей основной цепи в атомном масштабе. Это схематически показано на фиг. 3. Олфри [10] называет эти типы пространственного расположе-

ния макромолекулы в порядке увеличения расстояний «узлами», «витками» и «клубками». Перераспределение локальных структур (узлов) осуществляется относительно быстро, а перераспределение структур дальнего порядка (клубков) — очень медленно. Под действием напряжения в полимере возникает новый набор конформаций; реакция на новое распределение узлов осуществляется быстро, а реакция на распределение клубков — медленно, и если учесть все возможные



Фиг. 3. Схематическое изображение расположения участков гибкой молекулы полиизобутилена с различной степенью увеличения.

процессы, то существует очень широкая и непрерывная область времен, характеризующих реакцию такой системы на внешнее напряжение.

Каждая полимерная система обладает температурой стеклования, ниже которой изгибающее тепловое движение в основном прекращается. Перераспределение больших клубков в этой области температур резко ограничено; при этом, однако, имеется довольно большая область скоростей реакций на внешнее напряжение, но имеющих иную природу.

С помощью измерений вязкоупругих свойств полимеров могут быть получены сведения о природе и скоростях перераспределения конформаций, а также о расположении и взаимодействии макромолекул в области как ближнего, так и дальнего порядка. С точки зрения физико-химика, эта область исследования представляет исключительный интерес. Исследование вязкоупругих свойств полимеров в значительной мере, конечно, стимулировалось практическим значением механических свойств для процессов переработки и использования каучуков, пластмасс и синтетических волокон. В результате большая доля всех работ по вязкоупругости, выполненных за последние два десятилетия, была посвящена исследованию вязкоупругих свойств полимеров.

§ 2. ТИПЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

В вязкоупругом, так же как и в идеально упругом теле состояние деформации в данной точке определяется тензором деформации, который представляет относительные изменения размеров и углов небольшого кубического элемента, вырезанного из тела в данной точке. Подобным же образом состояние напряжения определяется тензором напряжения, представляющим силы, действующие в различных направлениях на разные плоскости кубического элемента. Для детального знакомства с этим вопросом читатель может обратиться к специальным руководствам [10—12]. При малых деформациях компоненты обоих тензоров связаны простым образом посредством модулей упругости, являющихся характеристиками только самого материала, а не геометрической формы образца. Для вязкоупругих материалов модули являются характеристиками, зависящими от времени, и природа этой зависимости является главным предметом изучения феноменологической теории вязкоупругости.

В процессе эксперимента обычно наблюдается действие внешних сил и изменение внешних размеров тела определенной формы — куба, диска, стержня или нити. Для расчета модулей эти характеристики должны быть связаны с внутренним состоянием напряжения и деформации. Соотношения для более сложных типов деформации, таких, как кручение или изгиб, рассматриваются в главах, посвященных описанию экспериментальных методов. Имеются, однако, простые случаи, когда деформация и напряжение однородны (одинаковы по всему телу), что позволяет определить основные модули по результатам макроскопических экспериментов.

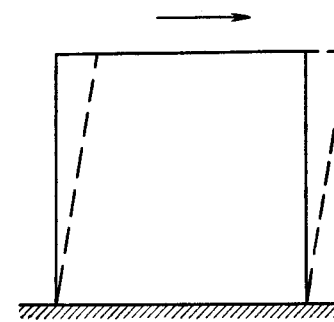
В приведенных ниже примерах принимается, что материал изотропен, что деформации малы по сравнению с единицей и что для каждого типа деформации соблюдается закон Гука. Все определения для идеально упругого и для линейно вязкоупругого тела одинаковы, за исключением того, что модули и податливости последнего являются функциями времени и предыстории образца. Все обозначения соответствуют рекомендациям Комитета по номенклатуре Реологического общества [13].

С физической точки зрения двумя основными типами деформации являются простой сдвиг, производящий изменения формы без изменения объема, и всестороннее сжатие (или расширение), вызывающее изменение объема без изменения формы. Перераспределение молекул, сопровождающее макроскопическую реакцию на действие напряжения, в этих двух

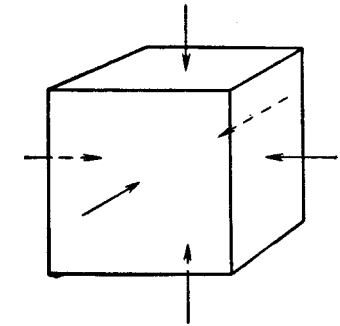
случаях, конечно, должно быть совершенно разным, и физические измерения в каждом из них должны давать различного рода сведения о движении молекул и их взаимодействии. При других типах деформации происходит изменение как формы, так и объема, и поэтому их физический анализ еще более сложен. Тем не менее эти типы деформации рассматриваются довольно часто, поскольку при определенных условиях они гораздо легче поддаются измерению.

1. Простой сдвиг

Если прямоугольный блок (фиг. 4) деформируется под действием горизонтально приложенной силы f , действующей параллельно верхней плоскости этого блока площадью A , то напряжение сдвига $\mathfrak{Z} = f/A$; деформация сдвига γ оценивается тангенсом угла деформации α (а для малых деформаций — величиной самого угла). Модуль сдвига или жесткости



Фиг. 4. Схематическое изображение деформации простого сдвига.



Фиг. 5. Схематическое изображение деформации всестороннего сжатия.

$G = \mathfrak{Z}/\gamma$; обратная ему величина J называется податливостью сдвига. (В приведенном в качестве примера эксперименте должны действовать также другие силы, препятствующие движению всего образца в целом, но они не имеют никакого отношения к элементарному определению этого типа деформации.) Эта деформация вызывает изменение только формы образца, но не его объема.

При изучении вязкоупругих тел простой сдвиг является наиболее важным типом деформации, так как он может быть продемонстрирован как на жидкостях, так и на твердых телах, а также на материалах, обладающих промежуточными свой-

ствами; таким образом, установившееся ламинарное течение жидкости является примером простого сдвига с постоянной скоростью деформации. Более того, отсутствие объемных изменений облегчает интерпретацию поведения с молекулярной точки зрения. В настоящей книге теоретические вопросы и экспериментальные данные рассматриваются в основном с использованием модуля сдвига G и податливости J .

2. Всестороннее сжатие

Если каждая из сторон блока, изображенного на фиг. 5, подвергается действию нормальной силы, пропорциональной ее площади, то сжимающим напряжением в любой точке является давление P и объемная деформация блока представляет относительное уменьшение его объема — $\Delta V/V$. Модуль всестороннего сжатия $K = -P/(\Delta V/V)$. Обратная ему величина называется объемной податливостью B . Если сжатие является идеально упругим явлением, то B представляет собой не что иное, как уже известную термодинамическую сжимаемость $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$. В общем же случае, если сжатие подвергается вязкоупругое тело, величина B зависит от времени. При этой деформации, конечно, происходит изменение объема образца, но не его формы.

При всестороннем сжатии нельзя ожидать изменения формы всей макромолекулы и, следовательно, различия в поведении полимеров, с одной стороны, и жидкостей и твердых тел — с другой, при сжатии не так сильно выражены, как при сдвиге. Тем не менее влияние гибкости цепей очевидно и при сжатии.

Индекс T при приведенной выше частной производной указывает на то, что измерение проводится в изотермических условиях. Действительно, предполагается, что все приведенные в данном параграфе в качестве примеров эксперименты проводились в изотермических условиях. Соотношение между изотермическим и адиабатическим модулями рассматривается в гл. 5.

3. Простое растяжение

Если стержень с площадью поперечного сечения A , изображенный на фиг. 6, растягивается под действием нормальной силы f , приложенной к его концам и не действующей на боковые стороны стержня, то в этих условиях растягивающее напряжение $\sigma = f/A$, а деформация ϵ представляет относительное увеличение длины $\Delta l/l$. Модуль Юнга E представляет

собой отношение σ/ϵ ; обратная ему величина D называется податливостью. Этот эксперимент, несмотря на легкость его выполнения, имеет тот недостаток, что образец претерпевает изменения как формы, так и объема. Действительно, податливость D при растяжении связана с той же характеристикой при сдвиге и всестороннем сжатии следующим уравнением:

$$D = \frac{J}{3} + \frac{B}{9}. \quad (1.1)$$

Для полимерных систем B имеет порядок величины $10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$ или менее, а J , как показано в следующей главе, имеет порядок величины от 10^{-5} до $10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, причем J всегда больше B . В тех случаях, когда J больше B на два порядка величины или больше, уравнение (1.1) может быть записано приближенно в виде $D = J/3$; аналогично этому также $E = 3G$. При этом простое растяжение дает те же сведения, что и простой сдвиг, и, следовательно, результаты экспериментов по деформации обоих типов взаимозаменяемы. С физической точки зрения этот факт является результатом того, что изменение объема образца, вызываемое его растяжением, незначительно по сравнению с изменением его формы. Если $J \gg B$, или $G \ll K$, то такой материал часто несколько неточно называют «несжимаемым»; в этом случае более подходящим был бы термин «мягкое упругое тело». Для вязкоупругих материалов критерием такого положения является не только тип материала, но также и время, в течение которого проводится эксперимент, так как величины J и G сильно зависят от времени.

Связь между G и E может быть также изображена при помощи безразмерной переменной — коэффициента Пуассона μ , который равен $[1 - (1/V)(\partial V/\partial \epsilon)]/2$ и который является мерой поперечного сокращения, сопровождающего продольное растяжение. Если $J \gg B$, то существенного увеличения объема при растяжении не происходит, и $\mu = 1/2$. Если объем стержня, изображенного на фиг. 6, возрастает настолько, что сокращение в поперечном направлении отсутствует, то величина $(1/V)(\partial V/\partial \epsilon)$ должна быть равна единице, а $\mu = 0$. Однако обычно наблюдаемое минимальное значение μ для однородного изотропного тела составляет около 0.2. Имеется



Фиг. 6. Схематическое изображение деформации простого растяжения.

12 соотношений [10, 11], связывающих величины G , K , E и μ , из которых здесь приводятся только два:

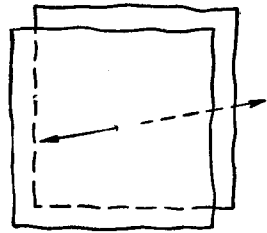
$$E = 2G(1 + \mu), \quad (1.2)$$

$$E = 3K(1 - 2\mu). \quad (1.3)$$

Из этих соотношений видно, что, когда μ приближается к $1/2$, E становится равным $3G$, а $K \gg E$.

4. Одноосное растяжение в бесконечной среде (продольная объемная деформация)

Если тонкий плоский образец бесконечных размеров подвергается в направлении его толщины действию растяжения или сжатия (фиг. 7), то происходят изменения как формы, так и объема образца, но в этом случае преобладают изменения объема, так как напряжения, возникающие в окружающей среде, препятствуют деформации образца в направлении его протяженности. Отношение напряжения к деформации σ/ϵ дает в этом случае иной модуль M , связанный с модулем всестороннего сжатия и модулем сдвига следующим уравнением:



Фиг. 7. Схематическое изображение продольной объемной деформации.

$$M = K + \frac{4G}{3}. \quad (1.4)$$

Для мягкого упругого тела, для которого $K \gg G$, эксперимент такого типа дает, очевидно, только модуль всестороннего сжатия. Этот эксперимент не может быть, конечно, легко проведен путем простого приложения внешних напряжений, но он соответствует деформации, вызываемой распространением продольной упругой волны в среде, все размеры которой велики по сравнению с длиной волны (см. гл. 8).

§ 3. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

При любом изучении вязкоупругого поведения экспериментальная задача состоит в определении зависимостей между напряжением, деформацией и временем для данного типа деформации и данного режима нагружения, т. е. истории нагружения. Если вязкоупругое поведение является линейным, то эта задача сводится к определению временной зависимости

модуля или податливости, соответствующих выбранному типу деформации. Более простой случай линейного поведения может быть достигнут за счет поддержания напряжений достаточно малыми. Теперь мы рассмотрим кратко различные возможные режимы нагружения, каждый из которых в принципе может быть применен к любой из деформаций, описанных в предыдущем параграфе.

1. Кинетические характеристики режимов нагружения

В опытах по исследованию *ползучести* напряжение прилагается мгновенно и затем поддерживается постоянным, а деформация измеряется как функция времени¹⁾. Для простого сдвига это соответствует постоянному напряжению \mathfrak{E} на фиг. 4, для всестороннего сжатия — постоянному ограничивающему давлению на фиг. 5. Обычно результаты измерений выражаются в виде податливости, изменяющейся во времени; при этом $J(t)$ всегда означает отношение деформации к напряжению для ползучести при сдвиге, а $B(t)$ — ту же величину для объемной ползучести, и аналогично $D(t)$ и т. д. Если размеры образца в конечном счете заметно изменяются, то при вычислении напряжения и деформации это изменение, конечно, должно быть принято во внимание. Как это неоднократно иллюстрируется в следующей главе, для любого полимерного материала деформация развивается вначале быстро, а затем постепенно замедляется.

При проведении опытов по *релаксации напряжения* образец мгновенно подвергается данной деформации, а достигаемое в образце напряжение измеряется как функция времени. Результаты измерений обычно выражаются в виде зависящих от времени модулей; так, $G(t)$ всегда обозначает отношение напряжения к деформации при релаксации напряжения сдвига, $K(t)$ — отношение напряжения к деформации при релаксации объемных напряжений и т. д. Вообще $J(t) \neq 1/G(t)$, так как два рассматриваемых режима нагружения различны (хотя в некоторых особых случаях, как показано в гл. 2, эти величины приблизительно равны).

При *деформации с постоянной скоростью* деформация с течением времени увеличивается линейно, а напряжение из-

¹⁾ Обычно в технике под ползучестью понимают развитие деформации при постоянной *нагрузке*. В данной книге ползучесть всюду обозначает процесс деформации при постоянном *напряжении*, т. е. при нагрузке, изменяющейся в соответствии с изменением поперечного сечения образца. — Прим. ред.

меряется как функция времени. Если известно, что вязкоупругое поведение является линейным, то результаты измерений могут быть сведены к модулю релаксации $G(t)^1$; если же поведение нелинейно, то анализ опытных данных чрезвычайно затруднен вследствие одновременного проявления аномалий напряжения и времени.

При деформации с постоянной скоростью нагружения напряжение увеличивается линейно со временем, а деформация измеряется как функция времени. Если известно, что вязкоупругое поведение линейно, то результаты измерений могут быть выражены в виде временной зависимости податливости при постоянном напряжении $J(t)$.

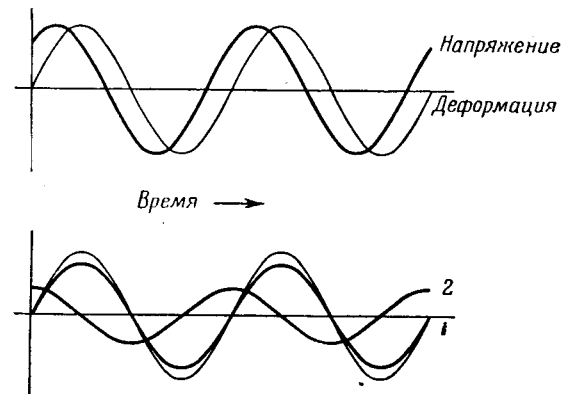
Для получения полных сведений о вязкоупругом поведении полимерных систем и о молекулярных свойствах, которые оно отражает, необходимо проводить измерения в широком диапазоне шкалы времени, охватывающем много порядков величины. Исследование кинетических зависимостей при малых временах наблюдения ограничивается инерционными эффектами и, более того, невозможностью действительно мгновенного приложения напряжения или деформации (или появления скорости изменения напряжения или деформации) в начале эксперимента. На практике времена наблюдения меньше одной секунды применяются редко. В области больших времен проведение экспериментов с постоянной скоростью деформации или нагружения ограничивается отклонением при больших напряжениях поведения образцов от линейной вязкоупругости и происходящим в конечном счете разрывом образца. Проведение же экспериментов по ползучести и релаксации напряжения ограничивается только терпением исследователя, точностью применяемой им аппаратуры и химической устойчивостью материала; действие этих факторов всегда перекрывает действие эффектов, проявляющихся при больших временах наблюдения.

2. Периодический, или динамический режим нагружения

В дополнение к кинетическим экспериментам для получения сведений при очень малых временах наблюдения напряжение изменяется периодически, обычно синусоидально с частотой ν гц или $\omega (= 2\pi\nu)$ рад/сек. Эксперименты, выполняе-

¹) Модуль релаксации представляет собой значение напряжения, достигаемое в растянутом до определенной степени образце через некоторый промежуток времени, например 10 сек, отнесенное к величине деформации. — Прим. ред.

мые в режиме периодического нагружения с частотой ω , качественно эквивалентны экспериментам, проводимым в кинетическом режиме при $t = 1/\omega$. Если вязкоупругое поведение линейно, то деформация будет изменяться также синусоидально, но не будет совпадать по фазе с напряжением (фиг. 8). Напряжение может быть разложено на две компоненты. одна



Фиг. 8. Синусоидально изменяющиеся напряжение и деформация при установившейся периодической деформации линейного вязкоупругого материала.

1 — напряжение, совпадающее по фазе с деформацией; 2 — напряжение, не совпадающее по фазе с деформацией.

из которых совпадает по фазе с деформацией, а другая отличается от нее по фазе на 90° (фиг. 9). Разделив эти компоненты на деформацию, мы разделим модуль на компоненту, совпадающую по фазе с деформацией (действительный модуль), и компоненту, не совпадающую по фазе с ней (мнимый модуль). Таким образом, комплексное отношение напряжения к деформации для сдвига выражается в виде

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.5)$$

а для всестороннего сжатия

$$K^* = K' + iK'' \quad (1.6)$$

Подобные же выражения можно написать и для других типов деформации. Таким образом, при любых периодических, или динамических, режимах нагружения при данной частоте измеряются две независимые величины. Результаты измерений могут быть выражены различными способами, например, для

сдвига в виде отношения пикового напряжения к пиковой деформации (см. фиг. 8)

$$|\mathbf{G}^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (1.7)$$

и фазового угла δ

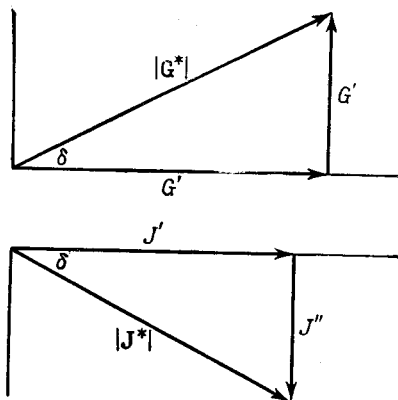
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (1.8)$$

Если результаты экспериментов выражаются в виде $|\mathbf{G}^*|$ и δ , то компоненты модуля могут быть получены из следующих соотношений:

$$G' = |\mathbf{G}^*| \cos \delta, \quad (1.9)$$

$$G'' = |\mathbf{G}^*| \sin \delta. \quad (1.10)$$

Подобные же соотношения могут быть написаны для полных модулей \mathbf{K}^* , \mathbf{E}^* и \mathbf{M}^* , соответствующих другим типам деформации.



Фиг. 9. Векторное представление компонент модуля \mathbf{G}^* и податливости \mathbf{J}^* при синусоидальной деформации.

Вверху — отношение напряжения к деформации, внизу — отношение деформации к напряжению.

Результаты динамических испытаний могут быть выражены также в виде полной податливости

$$\mathbf{J}^* = \frac{1}{\mathbf{G}^*} = J' - iJ'', \quad (1.11)$$

где действительная компонента J' представляет собой отношение деформации, совпадающей по фазе с напряжением, к напряжению, а мнимая компонента J'' — отношение деформации, отличающейся по фазе на 90° от напряжения, к напряжению. Величины G' и J' связаны с накоплением энергии

и ее высвобождением в процессе периодической деформации, и поэтому они называются «модулем накопления», или «упругим модулем», и «податливостью накопления», или «упругой податливостью»; величины G'' и J'' связаны с энергией, рассеиваемой в виде тепла, и поэтому они носят название «модуля потерь» и «податливости потерь».

Хотя $\mathbf{J}^* = 1/\mathbf{G}^*$, их отдельные компоненты не связаны друг с другом аналогичными соотношениями, а выражаются в виде

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} = \frac{1/G'}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (1.12)$$

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} = \frac{1/G''}{1 + (\operatorname{tg}^2 \delta)^{-1}}, \quad (1.13)$$

$$G' = \frac{J'}{J'^2 + J''^2} = \frac{1/J'}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (1.14)$$

$$G'' = \frac{J''}{J'^2 + J''^2} = \frac{1/J''}{1 + (\operatorname{tg}^2 \delta)^{-1}}. \quad (1.15)$$

Подобные соотношения могут быть написаны, конечно, и для компонент полных модулей \mathbf{K}^* , \mathbf{E}^* и \mathbf{M}^* и компонент соответствующих податливостей.

Измерения при периодическом нагружении могут быть проведены в зависимости от обстоятельств при частотах от 10^{-5} до 10^8 гц. Обычно каждый данный экспериментальный метод охватывает только 2—3 порядка величины, но, как показано в гл. 5—9, для подобного рода измерений имеется много разнообразных экспериментальных методов.

3. Корреляция экспериментальных данных для получения информации в широком интервале значений времени

С целью отражения всего разнообразия молекулярных движений в полимерных системах необходимо охватить достаточно широкий диапазон изменения времени (часто на 10—15 порядков величины). Для этого обычно объединяют сведения, полученные из опытов, проведенных при неустановившихся и динамических режимах нагружения. В этом случае по результатам измерений одного типа необходимо вычислить данные, которые наблюдаются экспериментально в опытах другого типа в том же самом интервале времени (или величины, обратной угловой частоте). Такие вычисления можно выполнить, если вязкоупругое поведение является

линейным. В принципе знание любой из функций $J(t)$, $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $J'(\omega)$, $J''(\omega)$ во всем интервале времени или частоты, а в некоторых случаях знание еще одной или двух дополнительных констант позволяет вычислить все остальные величины. Даже в том случае, когда во всем интервале значений аргумента известны не все величины, для их вычисления могут быть использованы приближенные методы. Такого рода расчеты подробно рассматриваются в гл. 3 и 4.

Поскольку каждая из перечисленных выше функций может быть вычислена по любой другой функции, выбор той или иной из них для описания поведения системы и корреляции с теоретическими формулами является произвольным. Для этой цели на практике часто используют две другие производные функции — спектры релаксации H и запаздывания L , определения которых дано в гл. 3. В действительности различные аспекты вязкоупругого поведения и молекулярные явления, лежащие в их основе, проявляются в разной степени в отдельных перечисленных выше функциях. Поэтому представляется полезным исследовать несколько таких функций даже в том случае, если все они вычисляются из одних и тех же экспериментальных данных. Качественный обзор формы этих функций дается в гл. 2.

Даже в том случае, когда может быть использован только один экспериментальный метод, охватывающий интервал в два-три порядка величины на шкале времени или частоты, вязкоупругие функции могут быть прослежены в намного большей эффективной области. Это достигается за счет проведения опытов при различных температурах и использования своего рода принципа соответствия вязкоупругих состояний. Повышение температуры во многих случаях по своему влиянию на модуль или податливость почти эквивалентно увеличению времени или уменьшению частоты; температурный интервал 100° может произвести тот же эффект, что и интервал времени, охватывающий 10 порядков величины. Эта схема должна использоваться критически с учетом ограничений теорий, на которых она основана, а также опыта предварительных экспериментальных исследований. Она критически рассматривается в гл. 11. При правильном применении этой схемы результаты удастся изобразить графически с использованием приведенных переменных. Эти результаты могут быть использованы для вывода молекулярных параметров, а также для предсказания вязкоупругих свойств в интервалах времени или частоты, не поддающихся измерению.

§ 4. ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ БОЛЬЦМАНА

Соотношения, необходимые для установления связи между вязкоупругими функциями $J(t)$, $G(t)$, $G'(\omega)$ и т. д., как было отмечено в предыдущем параграфе, вытекают из очень важного общего принципа, касающегося линейного вязкоупругого поведения. Как обычно, в качестве иллюстрации мы используем деформацию простого сдвига, хотя все последующие замечания, конечно, также применимы к всестороннему сжатию и растяжению.

1. Формулировка принципа суперпозиции

Из определения временной зависимости податливости при постоянном напряжении следует, что если напряжение \mathfrak{F}_0 прилагается в момент времени $t = 0$, то деформация как функция времени будет выражаться в виде

$$\gamma(t) = \mathfrak{F}_0 J(t). \quad (1.16)$$

Если в момент времени $t = 0$ прилагается большее напряжение $\mathfrak{F}_0 + \mathfrak{F}_1$, то деформация увеличится пропорционально этому напряжению

$$\gamma(t) = (\mathfrak{F}_0 + \mathfrak{F}_1) J(t). \quad (1.17)$$

Если же напряжение \mathfrak{F}_0 прилагается в момент времени $t = 0$, а в момент времени $t = t_1$ прилагается дополнительное напряжение \mathfrak{F}_1 , то, согласно принципу суперпозиции Больцмана, полная деформация составляет

$$\gamma(t) = \mathfrak{F}_0 J(t) + \mathfrak{F}_1 J(t - t_1), \quad (1.18)$$

а именно она представляет собой линейное наложение двух деформаций, возникших в теле в соответствующие моменты времени. Имеется бесконечное множество возможных вариантов истории нагружения, влияние которых может быть обобщено следующим выражением:

$$\gamma(t) = \sum_{u_i=-\infty}^{u_i=t} \mathfrak{F}_i J(t - u_i), \quad (1.19)$$

или в виде непрерывного изменения напряжений, начиная от момента времени $t = 0$

$$\gamma(t) = J(0) \mathfrak{F}(t) + \int_0^{\infty} \mathfrak{F}(t-s) \frac{dJ(s)}{ds} ds, \quad (1.20)$$

где $s = t - u$. Эти выражения представляют деформацию с учетом всей предыстории напряжения. Аналогичные выражения для напряжения с учетом предыстории деформации имеют следующий вид:

$$\mathfrak{E}(t) = \sum_{u_i=-\infty}^{u_i=t} \gamma_i G(t - u_i), \quad (1.21)$$

$$\mathfrak{E}(t) = G(0) \gamma(t) + \int_0^{\infty} \gamma(t-s) \frac{dG(s)}{ds} ds. \quad (1.22)$$

Любое из выражений (1.19) — (1.22) представляет собой формулировку принципа суперпозиции Больцмана [3, 14] и характеризует линейное вязкоупругое тело¹⁾. Справедливость принципа суперпозиции для большинства полимерных систем в области малых напряжений обычно настолько очевидна, что для экспериментальной проверки его не предпринимались специальные подробные исследования. Однако большое количество экспериментальных данных показывает, что этот принцип справедлив по крайней мере с высокой степенью приближения. Одним из многих путей такой проверки и, возможно, наиболее подходящим является сравнение результатов, полученных при исследовании ползучести и упругого последействия [3].

2. Иллюстрация принципа суперпозиции на примере ползучести и упругого последействия

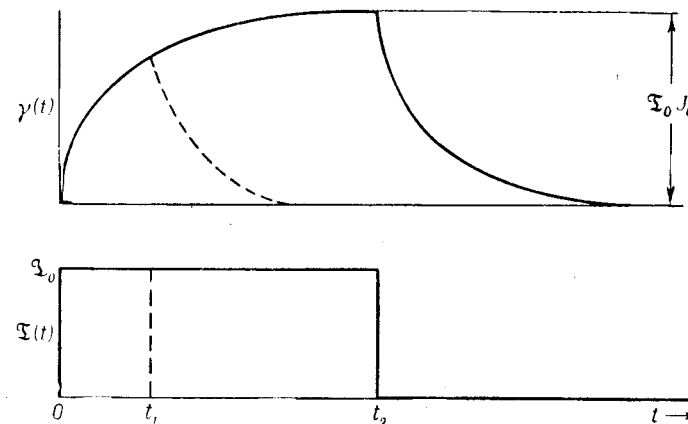
Если внезапно снять нагрузку после того, как в течение некоторого времени в образце под действием напряжения происходила ползучесть, то скорость деформации изменит свой знак и тело постепенно возвратится в той или иной степени к своему первоначальному состоянию (т. е. для деформации сдвига тело будет стремиться к восстановлению своей формы). Это явление обратной деформации называется упругим последействием. Конечный эффект в сильной степени зависит от того, обладает ли материал равновесной податливостью J_e . Используя описанные в начале этой главы механические модели, можно сказать, что равновесная податли-

¹⁾ Соответствующие уравнения Больцмана имеют иной вид, а именно

$$\mathfrak{E}(t, \gamma) = G\gamma(t) - \int_0^t f(J) \gamma(u) du, \quad \sigma(t, \varepsilon) = E\varepsilon(t) - \int_0^t f(t-\tau) \varepsilon(\tau) d\tau.$$

Прим. ред.

вость означает, что ни одна из констант пружин в модели Фогта (фиг. 1) не равна нулю или что один из вязких элементов в модели Максвелла (фиг. 2) имеет бесконечно большую вязкость; в этом случае при постоянном напряжении деформация в конечном счете достигает своего предельного постоянного значения, когда по крайней мере одна из пружин растянута до равновесного положения. Равновесная



Фиг. 10. Схематическое изображение ползучести и упругого последействия при сдвиге для сшитого полимера.

податливость, несомненно, всегда существует при всестороннем сжатии — в этом случае она представляет собой просто термодинамическую сжимаемость. Для сдвига или других видов деформации полимеров наличие или отсутствие равновесной податливости приблизительно соответствует наличию или отсутствию молекулярной структуры, представляющей собой непрерывную трехмерную сетку из цепей главных химических валентностей (полимеры с такой структурой называются сшитыми).

Если полимер имеет такую структуру, то ползучесть при сдвиге и упругое последействие в основном изменяются так, как это показано на фиг. 10. Если напряжение \mathfrak{T}_0 было приложено к телу в течение времени t_2 , достаточно большого для того, чтобы деформация в пределах ошибки опыта достигала своего равновесного значения $\gamma(\infty) = \mathfrak{T}_0 J_e$, то в соответствии с уравнением (1.19) изменение упругого последействия будет описываться уравнением

$$\gamma_r(t) = \mathfrak{T}_0 [J_e - J(t - t_2)]. \quad (1.23)$$

(Заметим, что снятие напряжения эквивалентно приложению дополнительного напряжения $-\mathfrak{T}_0$). Эта величина является зеркальным отражением ползучести относительно оси времени, смещенным вертикально на величину $\gamma(\infty)$ и горизонтально на величину t_2 . Если нагрузка снимается в момент времени t_1 до достижения равновесного значения деформации $\gamma(\infty)$, то изменение упругого последствия будет описываться уравнением

$$\gamma_r(t) = \mathfrak{T}_0 [J(t) - J(t - t_1)], \quad (1.24)$$

которое, хотя и не является простым зеркальным отражением ползучести, но довольно легко поддается экспериментальной проверке путем вычисления правой части уравнения из повторных испытаний ползучести, проведенных при более длительных временах. Результаты большого количества таких испытаний, подтверждающих справедливость принципа суперпозиции, обобщены Лидерманом [3]. Опыты такого типа гораздо чаще проводились для деформации простого растяжения, чем для сдвига; в этом случае справедливы уравнения (1.23) и (1.24) при замене γ , \mathfrak{T} и J на ϵ , σ и D .

Если деформации не остаются малыми, а доводятся до значений, при которых упругая деформация нелинейна (для моделей это соответствует отклонению поведения пружин на фиг. 1 от гукковского), то уравнения (1.23) и (1.24) перестают быть справедливыми. Для мягких полимерных систем отклонение от линейного поведения проявляется значительно раньше (т. е. при меньших деформациях) при их растяжении, чем при сдвиге, вследствие характерных особенностей высокоэластичности [15] (см. гл. 13)¹⁾. При больших деформациях растяжения соотношения между ползучестью и упругим последствием становятся значительно более сложными, чем те, которые приведены выше²⁾.

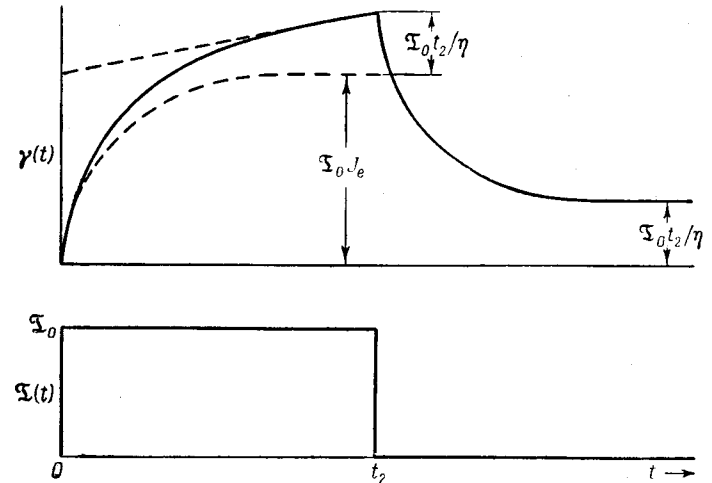
Как это показано ниже, точные измерения, проведенные со шшитыми полимерами, заставляют сомневаться в том, что имеются случаи, когда существует истинная равновесная податливость J_e . Однако во многих случаях значения податливости достаточно близки к равновесному значению, и уравнение (1.23) очень полезно для анализа экспериментальных данных.

Линейный полимер, нитеподобные молекулы которого не соединены постоянно друг с другом, не имеет равновесной

¹⁾ Как было показано Г. Л. Слонимским [ЖТФ, 9, 20 (1939)], уравнение Больцмана с большей точностью описывает поведение реальных материалов при более правильном выборе ядра, — *Прим. ред.*

²⁾ А. Н. Гепт, частное сообщение.

податливости. Для моделей это обычно означает, что в модели, изображенной на фиг. 1, отсутствует одна из пружин или что в модели, изображенной на фиг. 2, все вязкости конечны. Тогда при постоянном напряжении скорость деформации приближается к предельному значению и в конце концов достигается состояние установившегося течения, характеризующегося ньютоновской вязкостью η , которую наиболее



Фиг. 11. Схематическое изображение ползучести и упругого последствия при сдвиге для линейного полимера.

наглядно можно представить как сумму вязкостей всех вязких элементов, показанных на фиг. 2. В этом состоянии пружины растянуты до постоянного значения; их энергия соответствует той упругой энергии, которая выделяется после снятия нагрузки. Таким образом, хотя в этом случае не существует равновесной податливости, но имеется установившаяся податливость, которую наиболее наглядно можно представить как сумму деформаций всех упругих элементов модели, изображенной на фиг. 1, деленную на напряжение.

Ползучесть при сдвиге и упругое последствие для такого материала схематически показаны на фиг. 11. Ползучесть представляет собой сумму деформации, приближающейся к постоянному значению $\mathfrak{T}_0 J_e$ (см. фиг. 10), и компоненты вязкого течения $\mathfrak{T}_0 t / \eta$. Таким образом, после достаточно большого интервала времени деформация ползучести определяется выражением

$$\gamma(t) = \mathfrak{T}_0 \left(J_e + \frac{t}{\eta} \right), \quad (1.25)$$

и значения J_e и η могут быть получены из простого линейного графика. Упругое последствие определяется выражением

$$\gamma_r(t) = \gamma_0 \left[J_e + \frac{t}{\eta} - J(t - t_2) \right]; \quad (1.26)$$

оно приближается к своему предельному значению $\gamma_0 t_2 / \eta$, что также дает возможность определить значение вязкости η .

Можно также представить себе модель, состоящую из бесконечного числа упругих и вязких элементов, подобранных по величине и порядку расположения таким образом, что независимая податливость, ни установившееся течение не достигаются. Таким поведением, по-видимому, обладают некоторые полимерные системы. Резкое различие между сшитыми и линейными полимерами особенно хорошо видно при рассмотрении всех зависящих от времени или частоты вязкоупругих функций, описывающих механические свойства этих полимеров при малых деформациях. Примеры этих функций для различных полимеров каждого из этих двух классов вкратце рассматриваются в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poincaré H. The Foundations of Science, New York, 1929 p. 181.
2. Kuhn W., Helv. Chim. Acta, 30, 487 (1947).
3. Leaderman H., Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers, Washington, 1943.
4. Weber W., Pogg. Ann., (2) 4, 247 (1835).
5. Kohlrausch R., Pogg. Ann., (3), 12, 393 (1847).
6. Boltzmann L., Wied. Ann., 5, 430 (1878).
7. Zener C., Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948. (См. перевод в сборнике Упругость и неупругость металлов. ИЛ 1954.)
8. Kittel C., Introduction to Solid-State Physics, Second Edition, New York, 1956 (См. перевод первого издания: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М — Л., 1957).
9. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946); Rice S. A., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 31, 901 (1959).
10. Alfrey T., Jr., Mechanical Behaviour of High Polymers, New York, 1948. (См. перевод: Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, 1952.)
11. Sokolnikoff I. S., Specht R. D., Mathematical Theory of Elasticity, New York, 1946.
12. Staverman A. J., Schwarzl F., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956.
13. Leaderman H., Trans. Soc. Rheology, 1, 213 (1957).
14. Boltzmann L., Pogg. Ann. Phys., 7, 624 (1876).
15. Treloar L. R. G., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956.

ПРИМЕРЫ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Теперь целесообразно познакомить читателя с некоторыми конкретными примерами вязкоупругих функций, определенных в предыдущей главе, и, таким образом, дать представление о характере их изменения и величине для различных полимерных систем.

Если построить зависимость податливости при постоянном напряжении сдвига или модуля сдвига при релаксации напряжения от времени или зависимость какой-либо динамической функции от частоты, то наиболее характерной чертой этих зависимостей оказывается весьма большой интервал изменения величин, откладываемых по оси ординат, составляющий несколько порядков. Для времени или частоты, откладываемых по оси абсцисс, требуется еще больший интервал изменения. Поэтому на обеих координатных осях обычно используется логарифмическая шкала. Рассмотрение таких зависимостей, построенных в логарифмическом масштабе, позволяет выделить определенные зоны на шкале времени (или частоты), в которых вязкоупругие функции имеют характерный вид: переходную зону из стеклообразного в каучукоподобное состояние, зону плато, псевдоравновесную зону (для сшитых полимеров), конечную зону (для линейных полимеров) и т. д. Эти зоны могут быть качественно связаны с различным характером подвижности молекул¹⁾. Для разных полимеров они выражены в различной степени в зависимости от того, имеет ли полимер малый или большой молекулярный вес, является ли он аморфным или кристаллическим, неразбавленным или смешанным с растворителем, находится ли он выше или ниже температуры стеклования.

В качестве примеров мы выбрали семь полимерных систем, иллюстрирующих многообразие вязкоупругих свойств

¹⁾ Имеется в виду подвижность кинетических единиц, которые могут являться частями макромолекул. — Прим. ред.

и связь между поведением полимеров в различных временных и частотных интервалах и их молекулярным строением. Приведенные здесь графики представляют экспериментальные данные, заимствованные из литературных источников и объединенные методом приведенных переменных (упомянутым в предыдущей главе и детально разобранным в гл. 11), чтобы перекрыть возможно более широкий интервал шкалы эффективного времени или частоты. Все измерения проведены на изотропных материалах при достаточно низких значениях напряжения, обеспечивавших линейность вязкоупругих свойств. Обычно измерения проводились при простом сдвиге, хотя в двух случаях было применено простое растяжение (при котором преобладают эффекты сдвига). Во всех случаях необходимо было вычислять ряд вязкоупругих функций по другим, непосредственно измеренным функциям, используя методы пересчета, упомянутые в предыдущей главе и подробно изложенные в гл. 3 и 4. Вычисления детально описаны в другой работе [1].

§ 1. ОПИСАНИЕ ВЫБРАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Первые четыре полимерные системы, выбранные в качестве примеров, представляют собой линейные полимеры, не обладающие равновесной податливостью и обнаруживающие вязкое течение выше температуры стеклования.

I. Чтобы проиллюстрировать поведение *аморфных полимеров с низким молекулярным весом*, был выбран полиизобутилен со средневесовым молекулярным весом 11 000. Были использованы данные Харпера, Марковица и Де Витта [2] по динамическим свойствам и данные Лидермана, Смита и Джонса [3] по ползучести при сдвиге после приведения их к температуре 25°С. (Детали приведены в ранее опубликованном обзоре [4]).

Смысл приведения к одной температуре состоит в том, что приведенные кривые представляют вязкоупругие функции так, как если бы они были измерены при 25°С в интервале изменения времени или частоты, значительно более широком, чем тот, в котором действительно проводились измерения (см. гл. 11).

Молекула полиизобутилена представляет собой углеродную цепь, к каждому второму атому которой присоединены по две метильные группы. Такая цепь является вполне гибкой, за исключением ограничений, налагаемых на свободное вращение тормозящим потенциалом, возникающим вследствие взаимодействия метильных групп, а также связанных

с тем обстоятельством, что каждая молекула сплетена со многими соседними молекулами. Для таких коротких молекул (степень полимеризации около 200) влияние соседей, очевидно, может быть адекватно описано с помощью локальных сил трения, действующих на короткий сегмент движущейся цепи.

II. В качестве иллюстрации *аморфного полимера с большим молекулярным весом* выбран фракционированный поливинилацетат со средневесовым молекулярным весом 300 000. Данные по релаксации напряжения при растяжении, полученные Ниномия [5] (см. приложение Г), были пересчитаны для деформации сдвига в предположении, что коэффициент Пуассона в уравнении (1.2) равен $1/2$. Последнее, несомненно, справедливо в рассматриваемой области. Эти данные были затем объединены в области малых значений времени с данными по динамическим свойствам при сдвиге, полученными Вильямсом и Ферри [6]. Последние были получены на нефракционированном образце несколько большего молекулярного веса, но в области малых значений времени различия в молекулярных весах не влияют на вязкоупругие свойства. Все данные приведены к температуре 75°С.

Молекулы поливинилацетата имеют боковые группы умеренной длины, присоединенные к каждому второму атому углерода, входящему в цепь. Принципиальной чертой, отличающей их от молекул предыдущего образца, является большой молекулярный вес. При молекулярном весе выше критического молекулярного веса, который для многих полимеров порядка 20 000, влияние соседей на молекулярное движение уже не может быть описано с помощью локализованных сил трения; вязкоупругие свойства указывают на сильное дополнительное взаимодействие с соседями, которое, по-видимому, локализовано в небольшом числе точек, расположенных на большом расстоянии друг от друга вдоль цепи. Это явление, обычно известное под названием зацепления цепей, мало изучено, но оно очень сильно задерживает любую молекулярную перестройку, которая относится к достаточно большому участку молекулы, включающим одну или более точки зацеплений. Термин «зацепление» используется в этом специальном смысле и не применяется по отношению к обычному сплетению молекул, существующему во всех полимерных системах (за исключением только очень разбавленных растворов), безотносительно к их молекулярному весу.

III. В качестве примера *аморфного полимера большого молекулярного веса с длинными боковыми группами* был

выбран фракционированный поли-*n*-октилметакрилат со средневесовым молекулярным весом 3 620 000. Были использованы данные Даннгаузера, Чайлда и Ферри [7] и Берге, Саундерса и Ферри [8] по динамическим свойствам и ползучести при сдвиге, приведенные к температуре 100° С. Часть этих данных приведена в приложении Г.

Молекулы этого полимера отличаются от молекул предыдущего полимера тем, что к каждому мономерному звену, содержащему два атома углерода, входящих в цепь, присоединена гибкая боковая эфирная группа. При этом на боковые группы приходится около $\frac{3}{4}$ молекулярного веса. Таким образом, в известном смысле лишь небольшая часть всего объема занята непосредственно скелетом цепей.

IV. Чтобы проиллюстрировать поведение *аморфных полимеров большого молекулярного веса ниже их температуры стеклования*, был выбран полиметилметакрилат. Использовались данные Ивейянаги по релаксации напряжения при сдвиге [9] и по ползучести при сдвиге [10], приведенные к температуре -22°C .

Рассматриваемый полимер имеет высокий молекулярный вес, и его боковые группы сравнимы по длине с боковыми группами поливинилацетата. Отличительной чертой рассматриваемого случая является то, что все измерения были проведены при температуре много ниже температуры стеклования (около 100°), когда конформации главных цепей в значительной степени неподвижны. Следовательно, реакция на внешнее напряжение заключается лишь в очень ограниченных перемещениях, в какой-то степени подобных тем, которые имеют место при деформации обычных твердых тел (например, аморфной глюкозы).

Заметим, что температура стеклования T_g для любого аморфного вещества независимо от того, полимерное оно или нет, может быть определена как точка, в которой коэффициент теплового расширения α претерпевает разрыв. Выше этой температуры α имеет значение, близкое к значению α для жидкостей — $(6 \div 10) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Понижение температуры сопровождается уменьшением свободного объема, которое возможно благодаря конформационным перестройкам. В конце концов свободный объем становится настолько малым, что дальнейшие перестройки оказываются в высшей степени замедлены или даже совсем невозможны; тогда свободный объем более не уменьшается и дальнейшее сокращение общего объема становится много меньше, так что α резко уменьшается до значения $(1 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$.

В полимерах может быть несколько разрывов температурной зависимости α . При этом разрыв, наблюдающийся при наиболее высокой температуре, обычно связывают с потерей молекулярной подвижности, связанной с конформационными перестройками основных цепей, которая сильно влияет на вязкоупругие свойства. Этот разрыв соответствует температуре стеклования. Другие разрывы могут быть связаны с прекращением более специфических локальных движений, таких, как повороты коротких боковых групп.

Более подробно температура стеклования рассматривается в гл. 11.

В качестве остальных трех примеров рассматриваются сшитые полимеры, не способные к вязкому течению и обладающие в первом приближении равновесной податливостью.

V. Для иллюстрации свойств *слабо сшитых аморфных полимеров* была выбрана мягкая резина на основе натурального каучука, вулканизованная серой с ускорителем. Были использованы данные Каннингема и Иви [11] и Пейна [12] по динамическим свойствам при простом растяжении и данные Мартина, Рота и Стилера [13] по ползучести при простом растяжении. Все данные приведены к температуре 25° С. Некоторые недостатки в коррелировании данных описаны в другой работе [1]. Данные Пейна приведены в приложении Г.

Молекулярная структура этого полимера представляет собой сетку из чрезвычайно гибких нитевидных цепей, средний молекулярный вес которых между узлами составляет около 4000. На сравнительно небольшие сегментальные перестройки присутствие узлов существенно не влияет, но на перестройки, связанные с перемещением сравнительно больших участков молекул, узлы, конечно, влияют очень сильно.

VI. В качестве примера *разбавленных сшитых гелей* был выбран 10-процентный гель поливинилхлорида в диметилтиантрене. Данные Фитцджералда и Ферри [14], а также Плазека, Вранкена и Берге [15] по динамическим свойствам при сдвиге, данные Плазека¹⁾ по ползучести при сдвиге и данные Геклера [16] по релаксации напряжения были приведены к температуре 25° С.

Молекулярная структура полимера весьма близка к структуре предыдущего образца, за исключением того, что узлами в этом случае служат, по-видимому, не химические связи,

¹⁾ D. J. Plazek, неопубликованные данные.

а мельчайшие кристаллиты, и цепи сетки перемешаны с молекулами растворителя, имеющего очень низкий молекулярный вес. Кроме того, средний молекулярный вес цепей между узлами много больше, чем в предыдущем случае.

VII. В качестве примера *сильно закристаллизованных полимеров* был взят линейный полиэтилен с плотностью $0,965 \text{ г/см}^3$ при комнатной температуре, что соответствует высокой степени кристалличности. Были использованы данные Фаухера [17] по релаксации напряжения при простом растяжении, приведенные к температуре 20°C . (Не было замечено никаких признаков изменения кристалличности в температурном интервале от -70 до 70°C , в котором были получены данные, использованные для приведения.)

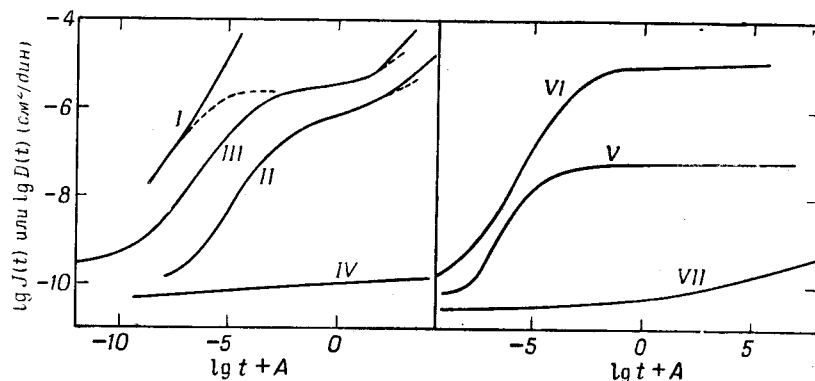
Кристаллический полимер обычно представляют как дисперсию кристаллитов в аморфной фазе. Макромолекулярные цепи проходят одновременно через несколько кристаллитов, причем, по-видимому, только очень короткие участки цепей, находящиеся в аморфном состоянии, расположены между кристаллитами. Подвижность молекул в кристаллическом полимере очень ограничена. Помимо того, что цепи в самих кристаллитах неподвижны, каждый кристаллит является полифункциональным узлом, соединяющим много коротких аморфных цепей в густую сетку.

Как показано ниже, каждый из этих семи структурных типов имеет свои характерные вязкоупругие свойства.

§ 2. ИЗМЕНЕНИЕ ПОДАТЛИВОСТИ ПРИ ПОСТОЯННОМ НАПРЯЖЕНИИ

Если построить в линейном масштабе кривую изменения податливости во времени при постоянном напряжении для аморфного полимера с низким молекулярным весом, то можно заметить, что она подобна кривой изменения деформации во времени, представленной на фиг. 11, и отличается от нее только коэффициентом пропорциональности, равным напряжению. При анализе данных по ползучести такие линейные графики обычно строятся для определения величин J_e и η . Но при попытке изобразить все данные для $J(t)$ на одном графике интервалы изменения как самой величины $J(t)$, так и времени оказываются столь большими (как уже указывалось выше), что единственной возможностью представить все данные одновременно является использование логарифмического масштаба по обеим осям координат. Этот способ применен здесь для изображения всех вязкоупругих функций. При этом всюду используется система единиц CGS.

При сравнении различных структурных типов полимеров на приведенных ниже графиках существенными являются форма кривых и величина вязкоупругих функций, а не положение этих кривых на логарифмической шкале времени, так как последнее весьма сильно зависит от температуры, а температуры приведения для сравниваемых здесь полимеров не одинаковы. Исключительно для удобства сравнения кривых они сдвинуты на произвольную величину по логарифмической



Фиг. 12. Изменение податливости при постоянном напряжении для семи типичных полимерных систем.

Слева — линейные полимеры, справа — сшитые полимеры. Смысл различных кривых разъясняется в тексте. Деформация сдвига $J(t)$, за исключением кривых V и VII, полученных при простом растяжении $D(t)$. Пунктирные кривые соответствуют податливости после вычитания из нее составляющей вязкого течения t/η .

шкале времени (или частоты) путем добавления к $\lg t$ (или вычитания из $\lg \omega$) постоянной A , имеющей следующие значения для разных кривых: -3 для кривой I, -1 для кривой II, -7 для кривой IV, $+2$ для кривой VII и 0 для кривых III, V и VI. Эти значения A используются всюду в данной главе. Таким образом, относительное горизонтальное расположение кривых не имеет значения; должны рассматриваться лишь их расположение в вертикальном направлении и форма. Вертикальное расположение кривых V и VII не может быть непосредственно сопоставлено с расположением других кривых, так как они относятся к деформациям растяжения, а не сдвига и податливость для них выше, а модуль ниже приблизительно на половину порядка (в 2,5—3 раза) в соответствии с уравнением (1.2).

На фиг. 12 показаны кривые ползучести, построенные указанным выше способом, для семи типичных систем; данные

для линейных полимеров представлены на левой части фигуры, а для сшитых полимеров — на правой.

Для малых промежутков времени $J(t)$ достигает величины порядка 10^{-10} $см^2/дин.$, характерной для твердых стеклообразных тел. Соответствующая область на шкале времени называется иногда областью стеклообразного состояния. Эти малые податливости соответствуют отсутствию каких-либо конформационных перестроек главных цепей за время опыта; в самом деле, из рассмотрения кривой *IV* видно, что ниже температуры стеклования, при которой главные цепи становятся неподвижными, $J(t)$ имеет указанный порядок величины на всей шкале времени. Приблизительно можно считать, что $J(t)$ имеет предельное значение $J(0)$ при нулевом значении времени, часто обозначаемое J_g , где индекс обозначает стеклообразное состояние. Однако обычно определение этого значения связано с большими трудностями.

Для больших промежутков времени $J(t)$ для линейных полимеров возрастает беспредельно, так как включает в себя составляющую вязкого течения. Но если последнюю вычесть, то остающаяся величина $J(t) - t/\eta$ достигает предельного значения J_e [см. выражение (1.25)]. Это значение было достигнуто для полимера с низким молекулярным весом *I*. Для полимеров с высоким молекулярным весом *II* и *III* достигнуть этого значения не удается, так как наличие зацеплений чрезвычайно увеличивает время, необходимое для изменения конформаций больших отрезков цепей. Поэтому имеются известные сомнения относительно возможности практического определения J_e в том случае, когда молекулярный вес чрезвычайно велик. Величина J_e обычно имеет порядок 10^{-5} $см^2/дин.$ Обращаясь к моделям (см. фиг. 2), можно сказать, что она является мерой энергии, запасенной во всех пружинах при установившемся течении; с молекулярной точки зрения она служит мерой среднего растяжения молекулярных клубков при течении, когда прошло достаточно большое время, чтобы в результате взаимодействия между броуновским движением и гидродинамическими силами было достигнуто установившееся состояние.

Для сшитых полимеров при больших промежутках времени $J(t)$ достигает приблизительно предельного значения J_e , которое в соответствии с теорией высокоэластичности [18] пропорционально среднему молекулярному весу отрезков цепи между узлами сетки. Этот предел хорошо заметен для мягкого вулканизата *V* и для геля *VI*, хотя небольшой положительный наклон кривых имеет место даже при самых больших временах наблюдения; соответствующую область

на шкале времени можно назвать псевдоравновесной областью. Из сравнения высот этих областей ясно, что гель имеет значительно более редкую сетку, чем вулканизат. (Необходимость введения значительных поправок на свободные концы цепей в геле поливинилхлорида не позволяет произвести количественное сопоставление.) Для кристаллического полимера, как и можно было ожидать, исходя из того, что он имеет более густую сетку, псевдоравновесная область расположена значительно ниже (однако теория высокоэластичности не может быть непосредственно приложена к сеткам с такими короткими цепями). При больших значениях времени имеют место дополнительные деформации кристаллических полимеров, молекулярная природа которых еще недостаточно выяснена.

При промежуточных значениях времени наблюдения для всех полимеров, за исключением стеклообразного (*IV*) и полимера с высокой степенью кристалличности (*VII*), имеет место постепенное, но очень сильное увеличение $J(t)$ на несколько порядков. Оно отражает увеличивающуюся чувствительность к внешней силе конформационных перестроек, сначала включающих относительные перемещения близко расположенных друг к другу сегментов главных цепей, а затем — отстоящих друг от друга на все большие расстояния и требующих все большей взаимной кооперации и, следовательно, все большего времени (см. фиг. 3).

Для полимеров с низким молекулярным весом (*I*) и для сшитых полимеров (*V* и *VI*) это увеличение $J(t)$ происходит в одну стадию, называемую обычно переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В конце области перехода интервал времени становится большим по сравнению с временем, необходимым для наиболее медленных перестроек молекулы (в сшитых полимерах — цепи между двумя узлами), и средняя деформация молекул достигает максимума, соответствующего приложенному напряжению.

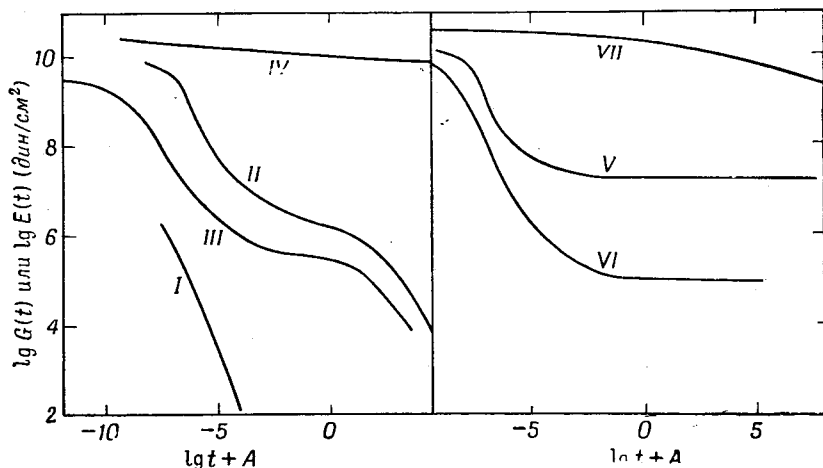
В линейных полимерах с высоким молекулярным весом (*II* и *III*) увеличение $J(t)$ происходит в две стадии. Первая отражает относительное движение сегментов цепей между зацеплениями и соответствует переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В конце этой стадии наблюдается тенденция к установлению постоянного значения $J(t)$, и можно считать, что в этот момент почти все напряжение распределяется между точками зацеплений так, как если бы они были реальными узлами. Однако цепи в точках зацеплений могут скользить, так что со временем происходит относительное перемещение участков главных цепей, разде-

ленных зацеплениями, и $J(t)$ вступает в новую стадию более быстрого возрастания (на графике, построенном в логарифмических координатах).

По аналогии со значением J_e для сшитых полимеров значение $J(t)$ между двумя стадиями возрастания на кривых II и III можно приближенно рассматривать как меру среднего молекулярного веса между зацеплениями. Очевидно, что оно больше для полимера III, молекулы которого имеют большие боковые группы. Однако в настоящее время нельзя произвести количественных расчетов, так как даже в этой промежуточной области наблюдается существенное возрастание кривой, вследствие чего невозможно определить псевдоравновесное значение J .

§ 3. ИЗМЕНЕНИЕ МОДУЛЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ДЕФОРМАЦИИ (РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ)

Зависимость модуля $G(t)$, определяемого как отношение напряжения к деформации при постоянной деформации, от времени t представлена на фиг. 13 в виде графика в логарифмических координатах. В определенных областях модуль $G(t)$



Фиг. 13. Изменение модуля при постоянной деформации для семи полимерных систем. Обозначения те же, что на фиг. 12.

приблизительно равен $1/J(t)$, так что эти графики в логарифмических координатах являются в некотором приближении зеркальным отображением фиг. 12 относительно оси времени. Чем медленнее $J(t)$ изменяется со временем, тем

более точно соблюдается соотношение $G(t) = 1/J(t)$. Таким образом, при малых значениях времени $G(t)$ приближается к предельному значению (если оно существует) $G_g = 1/J_g$, которое имеет порядок 10^{10} дин/см² и представляет собой жесткость материала при отсутствии каких-либо перестроек в главных цепях. При больших значениях времени для сшитых полимеров с редкими сетками V и VI $G(t)$ достигает значений, которые также приблизительно постоянны ($G_e = 1/J_e$) и представляют собой равновесный модуль сдвига, рассматриваемый в теории высокоэластичности.

Для линейных полимеров при больших значениях времени $G(t)$ быстро уменьшается и в конце концов стремится к нулю. Для модели, изображенной на фиг. 2, это соответствует полной релаксации всех пружин, а с молекулярной точки зрения — восстановлению беспорядочных в среднем конформаций макромолекулярных клубков, которые они принимают, полностью освободившись от первоначально налагаемых на них ограничений, несмотря на то, что внешние размеры образца сохраняются деформированными. (Конечная остаточная деформация соответствует составляющей течения в опытах по ползучести.)

Область на шкале времени, соответствующую быстрому уменьшению $G(t)$, часто называют конечной зоной. Если вязкоупругие свойства могут быть описаны с помощью конечной механической модели, подобной представленной на фиг. 2, то уменьшение $G(t)$ на конечной стадии должно происходить по экспоненциальному закону пропорционально e^{-t/τ_1} , где τ_1 — конечное время релаксации. Однако может случиться, что вязкоупругие свойства могут быть представлены только посредством бесконечной модели с соответствующим образом выбранными постоянными; в этом случае экспоненциальный закон никогда не может быть достигнут.

При промежуточных значениях времени напряжение постепенно падает, по мере того как форма главных цепей восстанавливается благодаря броуновскому движению сначала на небольших отрезках цепей в результате перемещения близко расположенных сегментов, а затем на все больших участках цепей (см. фиг. 3). Падение происходит в две стадии для линейных полимеров с большим молекулярным весом (II и III) и в одну стадию для других полимеров, подобно тому как податливость по тем же самым причинам возрастает в одну или в две стадии. Между переходной и конечной зонами для полимеров II и III $G(t)$ в известной степени стабилизируется на уровне, который связан со сред-

ним расстоянием между зацеплениями для этих длинных полимерных молекул. Исходя из принципа суперпозиции Больцмана, можно показать, что $J(t)G(t) \leq 1$ для всех значений t , так что любое падение $G(t)$ происходит при несколько меньших значениях времени, чем соответствующее возрастание $J(t)$.

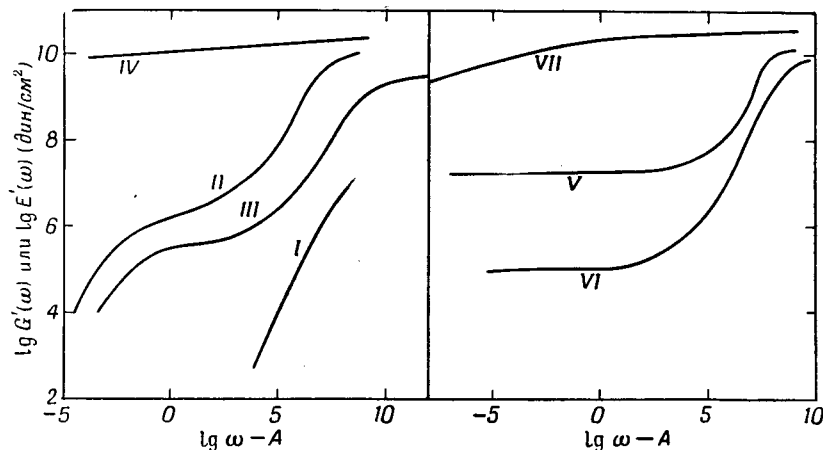
В стеклообразном полимере IV при изменении времени на много порядков величины имеет место лишь небольшая релаксация напряжения, так как в этом случае не происходит изменения конформаций главных цепей. В сильно закристаллизованном полимере VII при очень больших значениях времени наблюдается некоторая релаксация напряжения, обусловленная тем же механизмом, который ответствен за ползучесть, имеющую место в этой области.

§ 4. УПРУГИЙ МОДУЛЬ

Модуль $G'(\omega)$ определяется как отношение составляющей напряжения, находящейся в фазе с синусоидально изменяющейся деформацией, к величине этой деформации. При сравнении различных систем при одинаковых амплитудах деформации он является мерой энергии, запасаемой и освобождаемой за период колебаний в единице объема данного материала. Зависимость упругого модуля от угловой частоты в логарифмических координатах представлена на фиг. 14. Поскольку как $G(t)$, так и $G'(\omega)$ определяют запасенную упругую энергию, а динамические измерения при частоте ω качественно эквивалентны измерениям неравновесных свойств при $t = 1/\omega$, то приведенные зависимости являются в первом приближении зеркальным отображением относительно оси модуля соответствующих зависимостей, описывающих релаксацию напряжения. В частности, когда $G(t)$ изменяется очень медленно, $G(t) \approx G'(1/t)$, так что значения G_g и G_e , характеризующие поведение материала при высоких и низких частотах, те же самые, что и значения, характеризующие поведение материала при малых и больших временах наблюдения соответственно.

При больших значениях времени для линейных полимеров $G'(\omega)$ стремится к нулю с понижением частоты, так же как $G(t)$ с увеличением t ; с макроскопической точки зрения это означает, что угол сдвига фаз между напряжением и деформацией стремится к 90° , и энергия, запасаемая за период деформации, становится пренебрежимо малой по сравнению с энергией, превращающейся в тепло. Однако кривые $G'(\omega)$

и $G(t)$ несколько отличаются по форме, и $G'(1/t) > G(t)$ при всех значениях времени. Для систем, которые могут быть описаны с помощью механических моделей, в конце конечной зоны G' становится пропорциональным ω^2 вместо экспоненциальной зависимости от t .



Фиг. 14. Зависимость упругого модуля от частоты для семи полимерных систем.

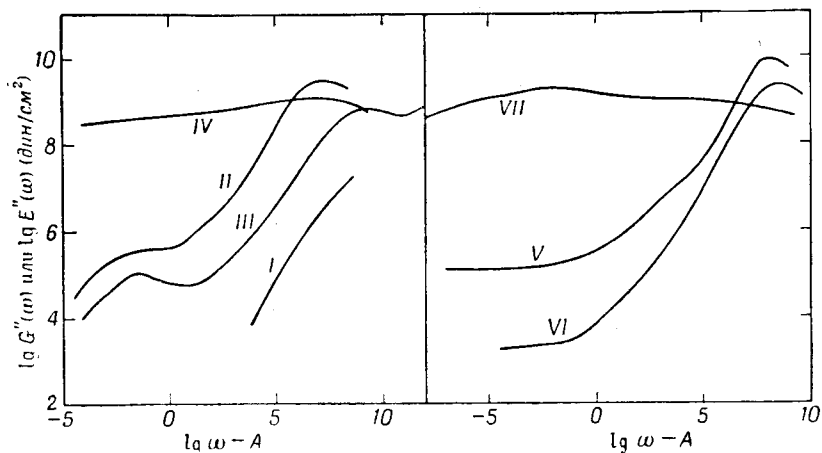
Обозначения те же, что на фиг. 12.

При промежуточных значениях времени поведение $G'(1/t)$ весьма близко к уже описанному поведению $G(t)$, за исключением того, что $G'(1/t)$ всегда несколько больше $G(t)$. С молекулярной точки зрения величина G' зависит от того, какие изменения конформаций цепей могут произойти в течение одного периода колебаний.

§ 5. МОДУЛЬ ПОТЕРЬ

Модуль $G''(\omega)$ определяется как отношение составляющей напряжения, сдвинутой по фазе на 90° относительно деформации, к величине этой деформации. При сравнении различных систем при одинаковых амплитудах деформации он является мерой диссипации энергии, т. е. мерой энергии, переходящей в тепло за один период синусоидальной деформации. Зависимости модуля потерь от частоты в логарифмических координатах приведены на фиг. 15.

При рассмотрении этих зависимостей может быть обнаружена характерная особенность, качественно заключающаяся в следующем. В области частот, в которой $G'(\omega)$



Фиг. 15. Зависимость модуля потерь от частоты для семи полимерных систем.

Обозначения те же, что на фиг. 12.

изменяется медленно (обладает малой дисперсией), что соответствует очень малой релаксации напряжения для аналогичной зависимости $G(t)$, поведение материала близко к идеально упругому. Следовательно, в этой области при периодических деформациях рассеивается лишь небольшая часть энергии. Таким образом, в этой области G'' становится значительно меньше, чем G' . Этот эффект проявляется наиболее ярко в расположении кривых G'' для стеклообразного (IV) и кристаллического (VII) полимеров, для которых G' сохраняет почти постоянное значение во всем временном интервале; кривые G'' располагаются так низко, что пересекают некоторые из других кривых. Кроме того, приближение G' к постоянному значению между переходной и конечной зонами для полимеров, в которых имеются зацепления (II и III), сопровождается появлением минимума на кривых G'' .

Следует ожидать, что при высоких частотах поведение механической модели, подобной изображенной на фиг. 2, будет приближаться к поведению идеально упругого тела, так как перемещения вязких элементов становятся пренебре-

жимо малыми по сравнению с перемещениями пружин; при этом G'' будет стремиться к нулю. С молекулярной точки зрения это соответствует отсутствию каких-либо молекулярных или атомных перестроек, способных привести к рассеиванию энергии за период деформации.

В действительности такое положение не достигается ни для высокополимеров, ни для других твердых тел более простого строения, однако для мягких полимеров (II, III, V и VI) G'' проходит через максимум при довольно высоких частотах, выше которых потери, обусловленные изменением конформаций главных цепей, начинают уменьшаться. Другие максимумы (на кривых IV и VII) связаны с другими диссипативными процессами.

При очень низких частотах для системы, свойства которой соответствуют свойствам конечной механической модели, должна наблюдаться прямая пропорциональность между G'' и ω и соответствующий график в логарифмических координатах должен иметь наклон, равный единице. Этот предельный случай действительно наблюдается для низкомолекулярного полиизобутилена I, а также может быть достигнут для систем II и III, если провести измерения при более низких частотах.

§ 6. ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ

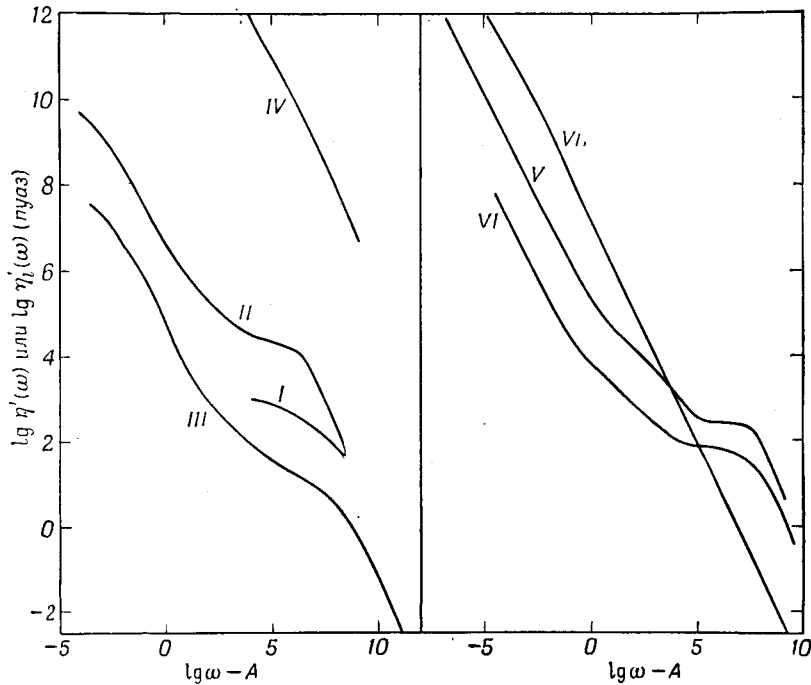
Диссипативные эффекты при переменном напряжении могут быть также описаны с помощью другой величины — отношения составляющей напряжения, находящейся в фазе со скоростью деформации, к скорости деформации. Эта величина имеет размерность вязкости и представляет собой действительную часть η' комплексной вязкости $\eta^* = \eta' - i\eta''$, определяемой таким же образом, как в гл. I определено G^* . Если при синусоидальном режиме деформация $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$, то скорость деформации $\dot{\gamma}(t) = i\omega \gamma_0 e^{i\omega t} = i\omega \gamma(t)$. Следовательно, $\eta^* = G^*/i\omega$, а отдельные составляющие равны

$$\eta' = \frac{G'}{\omega}, \quad (2.1)$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega}. \quad (2.2)$$

Действительная составляющая η' , часто называемая для простоты динамической вязкостью, особенно удобна при рассмотрении свойств линейных полимеров, поскольку для этих

систем при очень низких частотах η' приближается к обычной вязкости при установившемся течении η . С повышением частоты η' монотонно уменьшается, как показано на фиг. 16, достигая значений, на много порядков меньших, чем η .



Фиг. 16. Зависимость действительной части комплексной вязкости от частоты для семи полимерных систем. Обозначения те же, что на фиг. 12.

Из уравнения (2.1) ясно, что в области, где G'' сохраняет постоянное значение, η' обратно пропорционально частоте; в то же время, когда G'' быстро возрастает при приближении к максимуму, η' может быть приблизительно постоянным, как это в действительности имеет место для полимеров с редкими сетками V и VI.

Предельное значение η при низких частотах достигается низкомолекулярным полиизобутиленом I, что соответствует тому факту, что G'' в этом случае прямо пропорционально ω , но для других линейных полимеров η чрезвычайно велико

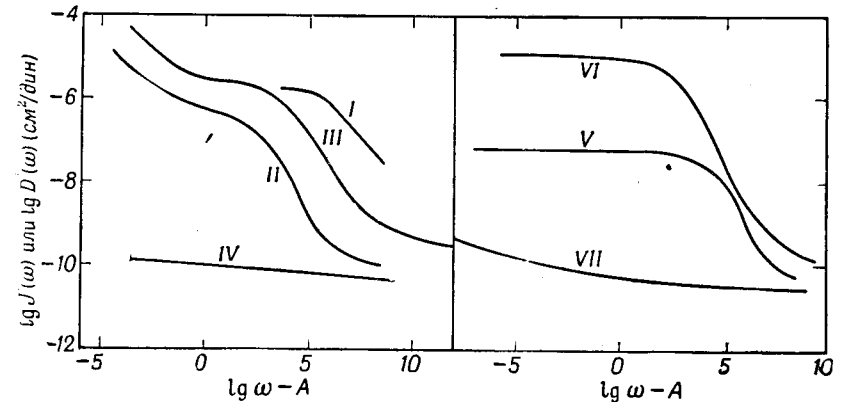
и η' много меньше его даже при самых низких приведенных здесь частотах.

Для сшитых полимеров η , очевидно, бесконечно велико, но если вязкоупругие свойства могут быть представлены конечной механической моделью, то η' должно стремиться к конечному предельному значению при низких частотах; например, если на фиг. 2 один из элементов имеет бесконечную вязкость, то конечной вязкости при установившемся течении нет, но низкочастотное предельное значение η' конечно и равно сумме всех других вязкостей. Насколько известно автору, это положение никогда не наблюдалось экспериментально для сшитых полимеров.

Другой характеристикой вязкости, зависящей от частоты, которая также может быть названа динамической вязкостью, является абсолютное значение $|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = (G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega$.

§ 7. УПРУГАЯ ПОДАТЛИВОСТЬ

Податливость $J'(\omega)$ определяется как отношение составляющей синусоидальной деформации, находящейся в фазе с напряжением, к величине напряжения; она является мерой энергии, запасаемой и освобождаемой в материале за период

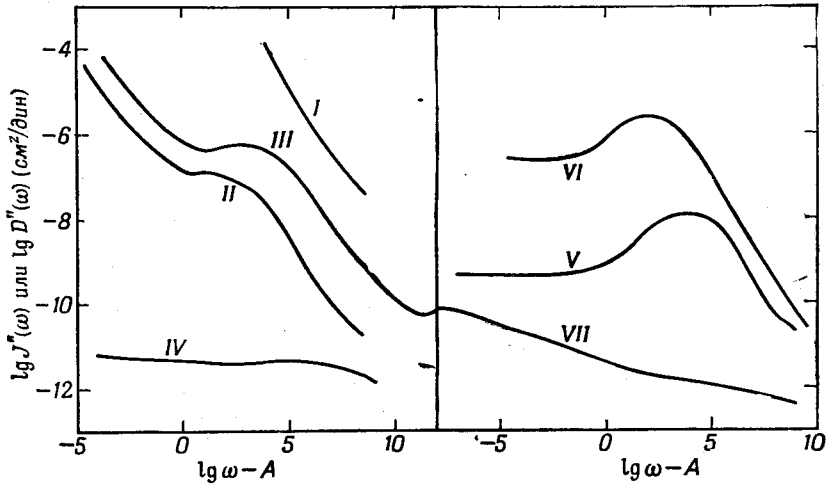


Фиг. 17. Зависимость упругой податливости от частоты для семи полимерных систем.

Обозначения те же, что на фиг. 12.

колебаний при сравнении различных систем при равных амплитудах напряжения. Зависимости упругой податливости от частоты в логарифмических координатах приведены на фиг. 17. По той же причине, по которой зависимость

$G'(\omega)$ напоминает зеркальное отображение $G(t)$, зависимость $J'(\omega)$ похожа на зеркальное отображение $J(t)$ относительно оси податливости. Однако для линейных полимеров имеется существенное различие: упругая (обратимая) часть ползучести получается только после вычитания t/η , и разность $J(t) - t/\eta$ стремится к предельному значению J_e , если молекулярный вес не очень велик; изменение знака напряжения автоматически исключает все составляющие течения, так что величина J' достигает значения J_e при низких частотах.



Фиг. 18. Зависимость податливости потерь от частоты для семи полимерных систем.

Обозначения те же, что на фиг. 12.

В переходной зоне и в других областях, где J' быстро изменяется, формы зависимостей $J'(\omega)$ и $J(t)$ различаются таким образом, что $J'(1/t) < J(t)$ при всех значениях времени. Из уравнения (1.12) видно также, что $J'(\omega) < 1/G'(\omega)$. Значения обеих податливостей и значения величин, обратных модулям, располагаются в следующем порядке: $J'(1/t) < J(t) - t/\eta < 1/G'(1/t) < 1/G(t)$. Кроме того, из уравнений (1.7) и (1.11) очевидно, что $J' < |J^*| = 1/|G^*| < 1/G'$. На практике $J(t)$ часто очень близко к $|J^*|$.

§ 8. ПОДАТЛИВОСТЬ ПОТЕРЬ

Податливость $J''(\omega)$ определяется как отношение составляющей деформации, сдвинутой по фазе на 90° относительно напряжения, к напряжению. Она является мерой энер-

гии, рассеиваемой или переходящей в тепло за период синусоидальной деформации, при сравнении различных систем при равных амплитудах напряжения. Зависимости податливости потерь от частоты в логарифмических координатах представлены на фиг. 18.

Эта функция характеризуется широким максимумом, который наблюдается для сшитых и линейных полимеров с большим молекулярным весом в точке, соответствующей низкочастотному концу переходной зоны. Это, по-видимому, характерно для сетчатой структуры, когда молекулы соединены между собой стабильно или благодаря зацеплениям. В последнем случае максимуму сопутствует минимум, расположенный со стороны низких частот.

При очень низких частотах, согласно свойствам конечной механической модели, J'' должно становиться обратно пропорциональным ω и равным $1/\omega\eta$. Как обычно, это предельное поведение достигается только для низкомолекулярного полиизобутилена (I).

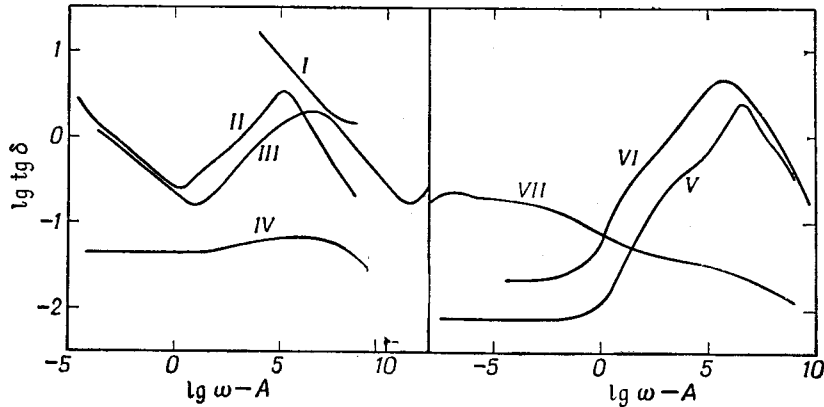
§ 9. ТАНГЕНС УГЛА ПОТЕРЬ

Полезным безразмерным параметром, не определяющим какой-либо физической величины, а служащим мерой отношения рассеиваемой энергии к запасенной энергии при периодических деформациях, является тангенс угла потерь $\text{tg } \delta = G''/G' = J''/J'$ [уравнение (1.8)]. Зависимости тангенса угла потерь от частоты, приведенные на фиг. 19 в логарифмических координатах, показывают, что $\text{tg } \delta$ имеет несколько характерных значений. Во-первых, для линейных полимеров при низких частотах он достигает очень большого значения и оказывается обратно пропорциональным частоте. Во-вторых, для всех аморфных полимеров независимо от того, являются ли они сшитыми или линейными, значения $\text{tg } \delta$ в переходной области близки к единице и колеблются в пределах от 0,2 до 3. В-третьих, стеклообразные и кристаллические полимеры (IV и VII) имеют значения тангенса угла потерь, близкие к 0,1, и, наконец, для мягких сшитых полимеров при низких частотах $\text{tg } \delta$ достигает чрезвычайно малых значений порядка 0,01.

В переходной зоне между стеклообразным и каучукоподобным состояниями тангенс угла потерь проходит через резко выраженный максимум как для сшитых, так и для линейных полимеров. Интересно отметить, что максимум J'' располагается слева от максимума $\text{tg } \delta$, а максимум G'' — справа от него по оси частот; различия в положениях максимумов

составляют несколько порядков величины. Каждая из этих трех функций является мерой механических потерь, или перехода энергии в тепло, но ясно, что область частот, в которой эти потери наиболее существенны, зависит от выбора функции, которой они характеризуются.

Меньшие максимумы, наблюдающиеся на кривых для стеклообразного и сильно закристаллизованного полимеров, связаны с другими механизмами диссипации энергии.



Фиг. 19. Зависимость тангенса угла потерь от частоты для семи полимерных систем.

Обозначения те же, что на фиг. 12.

Тангенс угла потерь определяет такие макроскопические физические показатели, как затухание свободных колебаний, затухание распространяющихся волн и ширину резонансной кривой. Он представляет значительный практический интерес и при наблюдении указанных явлений более удобен для измерения по сравнению с другими вязкоупругими функциями. Однако он меньше, чем другие функции, поддается теоретической интерпретации.

§ 10. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПРИ ДРУГИХ ТИПАХ ДЕФОРМАЦИИ

Как указывалось в гл. 1, сдвиговая и объемная деформации существенно различны по характеру: одна представляет собой изменение формы, другая — изменение объема. Они сопровождаются также совершенно различными молекуляр-

ными процессами. Другие деформации, такие как два типа одномерного растяжения, изображенные на фиг. 6 и 7, могут рассматриваться как комбинации сдвиговой и объемной деформаций.

Все особенности вязкоупругих свойств, иллюстрируемые графиками, приведенными в данной главе, определяются эффектами, имеющими место при сдвиге. Объемные эффекты имеют значение только для данных, относящихся к деформации растяжения (полимеры V и VII) и полученных при малых значениях времени (или при высоких частотах), когда $J(t)$ не превосходит значительно $B(t)$ [см. уравнение (1.1)]. Характерные черты переходной и конечной зон и явления, связанные с образованием зацеплений, обусловлены молекулярными процессами, связанными с изменением формы при сдвиге.

Механические свойства при объемном сжатии также зависят от времени и характеризуются системой вязкоупругих функций, описывающих ползучесть объема $B(t)$, релаксацию давления $K(t)$, динамические объемные модули K' и K'' и динамические объемные податливости B' и B'' . Однако привести систему графиков, иллюстрирующих особенности этих функций, не представляется возможным вследствие малочисленности подобных данных.

Когда жесткий стеклообразный полимер претерпевает деформацию простого растяжения (или какую-либо другую деформацию, являющуюся комбинацией сдвига и изменения объема), его вязкоупругие свойства определяются как зависящими от времени изменениями формы, так и зависящими от времени изменениями объема. Функции, описывающие ползучесть, релаксацию и динамические свойства $D(t)$, $E(t)$, E' , E'' и т. д., представляют собой некоторые комбинации сдвиговых и объемных функций. В частности, для ползучести имеем очень простое соотношение, соответствующее уравнению (1.1),

$$D(t) = \frac{J(t)}{3} + \frac{B(t)}{9}, \quad (2.3)$$

где теперь оба члена в правой части представляют собой величины одного порядка, но второй член всегда меньше. Соотношения для динамических свойств имеют тот же вид, что и для идеально упругого тела, если постоянные модули заменить на комплексные и ввести комплексный коэффициент Пуассона. Таким образом, уравнение (1.2) принимает вид

$$E^* = 2G^*(1 + \mu^*), \quad (2.4)$$

где μ' (действительная часть μ^*) — составляющая поперечного сжатия, находящаяся в фазе с синусоидально изменяющимся линейным растяжением, и т. д. С дальнейшими деталями можно познакомиться в статьях Шварцля [19, 20]. К этому вопросу мы возвратимся снова в гл. 8.

§ 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры имели целью познакомить с характером и многообразием вязкоупругих свойств полимерных систем и качественно проиллюстрировать их связь с молекулярными процессами. Прежде чем перейти в последующих главах к более детальному обсуждению теоретических интерпретаций и связи свойств с молекулярной структурой, мы обратимся к рассмотрению чисто феноменологической теории, позволяющей установить взаимосвязь между различными вязкоупругими функциями, и к методам экспериментальных измерений.

Следует еще раз подчеркнуть, что все замечания, сделанные в этой главе, а также в двух последующих главах, относятся только к изотропным системам, свойства которых одинаковы во всех направлениях, и к малым деформациям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferry J. D., Ninomiya K., в книге J. T. Bergen, Viscoelasticity — Phenomenological Aspects, New York, 1960, p. 55.
2. Harper R. C., Markovitz H., De Witt T. W., Journ. Polymer Sci., **8**, 435 (1952).
3. Leaderman H., Smith R. G., Jones R. W., Journ. Polymer Sci., **14**, 47 (1954).
4. Ferry J. D., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, K. VI.
5. Ninomiya K., Journ. Colloid Sci., **14**, 49 (1959).
6. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **9**, 479 (1954).
7. Dannhauser W., Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **13**, 103 (1958).
8. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 135 (1959).
9. Iwayanagi S., Journ. Sci. Res. Inst. Japan, **49**, 4 (1955).
10. Sato K., Nakane H., Hideshima T., Iwayanagi S., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 413 (1954).
11. Cunningham J. R., Ivey D. G., Journ. Appl. Phys., **27**, 967 (1956).
12. Payne A. R., в книге P. Mason, N. Wookey, Rheology of Elastomers, London, 1958, p. 86.
13. Martin G. M., Roth J. L., Stiehler R. D., Trans. Inst. Rubber Ind., **32**, 189 (1956).
14. Fitzgerald E. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **8**, 1 (1953).

15. Plazek D. J., Vrancken M. N., Berge J. W., Trans. Soc. Rheology, **2**, 39 (1958).
16. Ferry J. D., Plazek D. J., Heckler G. E., Journ. Chim. Phys., **55**, 152 (1958).
17. Faucher J. A., Trans. Soc. Rheology, **3**, 81 (1959).
18. Treloar L. R. G., в книге P. Mason, N. Wookey, Rheology of Elastomers, London, 1958.
19. Schwarzl F., Kolloid. Zs., **148**, 47 (1956).
20. Staverman A. J., Schwarzl F., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956.

Г Л А В А

3

ТОЧНЫЕ СООТНОШЕНИЯ
МЕЖДУ ВЯЗКОУПРУГИМИ ФУНКЦИЯМИ

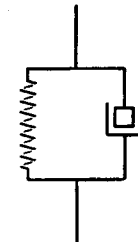
Не делая пока попыток расширить молекулярную интерпретацию вязкоупругих явлений в полимерах далее тех весьма качественных замечаний, которые сделаны в предыдущей главе, перейдем теперь к рассмотрению феноменологической теории линейных вязкоупругих свойств и выведем точные соотношения, с помощью которых каждая из функций, описанных в предыдущей главе (а также в других главах), может быть вычислена из любой другой функции. По этому вопросу имеется обширная литература, и интерес к нему возникает по нескольким причинам. Прежде всего такие вычисления обычно необходимы для того, чтобы воспроизвести поведение какой-либо функции в большом интервале изменения времени или частоты, комбинируя результаты измерений различного типа. Большинство кривых, приведенных в гл. 2, получено таким путем. Во-вторых, подобные вычисления имеют практическую ценность, позволяя предсказывать поведение пластика или каучука в определенных условиях, которые могут быть недоступными для прямого эксперимента, на основании измерений, проведенных при других, легче реализуемых условиях. Наконец, феноменологическая теория представляет определенный математический интерес и ее структура может быть представлена в весьма изящной форме. Кроме того, она является частным случаем более общей теории линейных преобразований, которая широко используется при анализе электрических цепей. В настоящей главе излагаются основные положения и результаты теории и не затрагиваются более отвлеченные понятия, включающие преобразования Фурье и Лапласа, с которыми читатель может познакомиться в других работах [1—6]. Замечания о выводе уравнений даются лишь для немногих мало известных случаев. Как обычно, все выражения формулируются для деформации сдвига, но аналогичные соотношения имеют место и для объемного сжатия, простою растяжения и т. д.

§ 1. СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ВРЕМЕН ЗАПАЗДЫВАНИЯ

При рассмотрении соотношений между различными вязкоупругими функциями полезно ввести еще две дополнительные производные функции: спектр времен релаксации и спектр времен запаздывания. Чтобы пояснить значение этих спектров, обратимся снова к механическим моделям; хотя они и не являются необходимыми для целей математического определения и некоторые исследователи считают использование их неправильным, механические модели удобны для наглядного представления, а их значение не выходит за рамки уравнений, описывающих их поведение.

1. Элемент Максвелла

Пара, состоящая из последовательно соединенных пружины и вязкого элемента, подобная тем парам, которые соединены параллельно на фиг. 2, называется элементом Максвелла (фиг. 20). Если пружина соответствует жесткости при сдвиге

Фиг. 20.
Элемент
Максвелла.Фиг. 21.
Элемент
Фогта.

$G_i = 1/J_i$ (мы выбрали сдвиг в качестве типа деформации, который используется во всем последующем изложении, но с таким же успехом можно было взять и любой другой тип деформации), а вязкий элемент — вязкости η_i , то время релаксации элемента определяется как $\tau_i = \eta_i/G_i$ и является мерой времени, необходимой для релаксации напряжения. Если η_i выражено в пуазах, а G_i — в динах на 1 см^2 , то τ_i выражается в секундах.

Вязкоупругие функции, соответствующие элементу Максвелла, могут быть легко выведены (см. приложение E) и

выражаются следующим образом:

$$J(t) = J_i + \frac{t}{\eta}, \quad (3.1)$$

$$G(t) = G_i e^{-t/\tau_i}, \quad (3.2)$$

$$G'(\omega) = \frac{G_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (3.3)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (3.4)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (3.5)$$

$$J'(\omega) = J_i, \quad (3.6)$$

$$J''(\omega) = \frac{J_i}{\omega \tau_i} = \frac{1}{\omega \eta_i}, \quad (3.7)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega \tau_i}. \quad (3.8)$$

2. Элемент Фогта

Пара, состоящая из соединенных параллельно пружины и вязкого элемента, подобная тем парам, которые последовательно соединены на фиг. 1, называется элементом Фогта (фиг. 21). Если пружина и вязкий элемент имеют тот же смысл, что и выше, то отношение $G_i/\eta_i = \tau_i$, называемое *временем запаздывания*, является мерой времени, необходимого для растяжения пружины до ее равновесной длины при наличии сил торможения со стороны вязкого элемента.

Модель, изображенная на фиг. 21, была введена Кельвином раньше Фогта, и ее иногда называют элементом Кельвина, однако название «элемент Фогта» является более распространенным.

Вязкоупругие функции, соответствующие элементу Фогта, выражаются следующим образом:

$$J(t) = J_i (1 - e^{-t/\tau_i}), \quad (3.9)$$

$$G(t) = G_i, \quad (3.10)$$

$$G'(\omega) = G_i, \quad (3.11)$$

$$G''(\omega) = G_i \omega \tau_i = \omega \eta_i, \quad (3.12)$$

$$\eta'(\omega) = \eta_i, \quad (3.13)$$

$$J'(\omega) = \frac{J_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (3.14)$$

$$J''(\omega) = \frac{J_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (3.15)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \tau_i. \quad (3.16)$$

Графики этих функций, приведенные во многих работах [7—9], здесь не воспроизводятся, так как они слишком упрощенно изображают вязкоупругие свойства реальных материалов (может быть, за редкими исключениями). Можно заметить, что ползучесть элемента Фогта и релаксация напряжения элемента Максвелла являются экспоненциальными функциями времени. Все наблюдения процессов ползучести и релаксации в полимерах показывают, что эти процессы происходят более медленно, чем согласно этим упрощенным уравнениям. Зависимость от частоты составляющих комплексного модуля для элемента Максвелла и составляющих комплексной податливости для элемента Фогта напоминает дисперсию Дебая для комплексной диэлектрической проницаемости. В этом случае также все наблюдения за изменением модулей и податливостей с частотой показывают, что эти изменения происходят более медленно по сравнению с предсказаниями, основанными на этих моделях.

Зависящие от времени свойства элементов Максвелла и Фогта полностью аналогичны зависящим от времени электрическим свойствам комбинаций сопротивлений и емкостей или сопротивлений и индуктивностей. Такая аналогия может быть установлена несколькими способами. В частности, если емкости сопоставить пружинам, а сопротивления — вязким элементам, то между обратимыми и диссипативными элементами обеих систем устанавливается правильное физическое соответствие, но топологически получается наоборот — параллельному механическому соединению соответствует последовательное электрическое соединение. Если же сопротивления сопоставить пружинам, а емкости — вязким элементам, то топологически механическая и электрическая модели будут идентичны, но физическая аналогия оказывается менее удовлетворительной. Этому вопросу посвящено много работ [10—12]. Аналогом принципа суперпозиции Больцмана в случае электрических моделей является принцип суперпозиции Гопкинсона.

3. Дискретные вязкоупругие спектры

Любое число последовательно соединенных элементов Максвелла обладает свойствами одного элемента Максвелла, для которого $J = \Sigma J_i$ и $1/\eta = \Sigma (1/\eta_i)$; любое число параллельно соединенных элементов Фогта также обладает свойствами одного элемента Фогта, для которого $G = \Sigma G_i$ и $\eta = \Sigma \eta_i$. Однако параллельно соединенные элементы Максвелла или последовательно соединенные элементы Фогта,

подобно изображенным на фиг. 1 и 2, очевидно, имеют значительно более сложные свойства.

Группа параллельно соединенных элементов Максвелла приводит к дискретному спектру времен релаксации, причем каждое время релаксации τ_i связано со спектральной силой G_i . Поскольку при параллельном соединении силы (или напряжения) складываются, то легко показать, что для модели Максвелла, изображенной на фиг. 2, вязкоупругие функции $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ и $\eta'(\omega)$ получаются просто суммированием выражений (3.2)—(3.5) по всем параллельным элементам. Так, в случае n элементов

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\tau_i} \quad (3.17)$$

и т. д. Функции $J(t)$, $J'(\omega)$ и $J''(\omega)$ также могут быть вычислены, но более сложным способом.

Группа последовательно соединенных элементов Фогта приводит к дискретному спектру времен запаздывания, причем каждое время запаздывания τ_i связано со спектральной величиной податливости J_i . Так как при последовательном соединении деформации складываются, то для модели Фогта, изображенной на фиг. 1, вязкоупругие функции $J(t)$, $J'(\omega)$ и $J''(\omega)$ получаются суммированием выражений (3.9), (3.14) и (3.15) по всем последовательно соединенным элементам; таким образом,

$$J(t) = \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (3.18)$$

(если жесткость одной из пружин равна нулю, что соответствует линейному полимеру, то к этому выражению нужно добавить член t/η) и т. д. Функции $G(t)$, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ и $\eta'(\omega)$ для этой модели не могут быть выражены простыми соотношениями.

Любая экспериментально измеренная монотонно убывающая кривая релаксации напряжения в принципе может быть аппроксимирована с любой желаемой степенью точности рядом членов, входящих в выражение (3.17), если только взять n достаточно большим. Этот ряд будет определять дискретный спектр, «линии» которого, соответствующие τ_i , имеют интенсивности G_i . Аналогичным образом, аппроксимируя данные по ползучести с помощью уравнения (3.18), можно определить экспериментально дискретный спектр времен запаздывания. Некоторые молекулярные теории, описанные в гл. 10, действительно предсказывают дискретные спектры, соответ-

ствующие выражениям (3.17) и (3.18). Однако при анализе экспериментальных данных практически невозможно разрешить отдельные линии вследствие их близкого расположения, а эмпирический выбор параметров τ_i и G_i (или J_i) в значительной степени произволен. Хотя произвольная система параметров достаточна для предсказания макроскопических свойств, она не единственна и поэтому не представляет большой ценности для теоретической интерпретации. Этой трудности можно избежать при использовании непрерывного спектра.

4. Спектр времен релаксации

Если число элементов в модели Максвелла, изображенной на фиг. 2, беспредельно увеличивать, то мы получим непрерывный спектр, в котором каждая бесконечно малая составляющая жесткости $F d\tau$ связана с временами релаксации, лежащими в интервале между τ и $\tau + d\tau$. Поскольку опыт показывает, что логарифмическая шкала времени более удобна, непрерывный спектр времен релаксации определяют как $H d \ln \tau$, где составляющая жесткости связывается с временами релаксации, логарифмы которых лежат в интервале между $\ln \tau$ и $\ln \tau + d \ln \tau$. (Очевидно, $H = F\tau$.) Для непрерывного спектра выражение (3.17) принимает вид

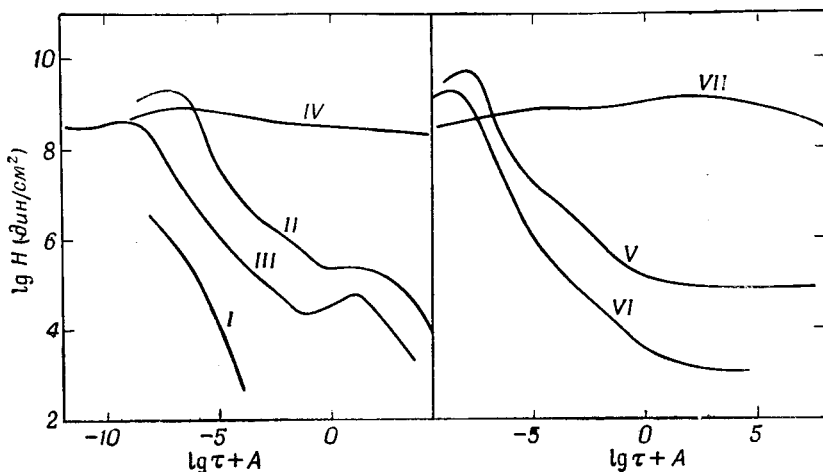
$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-t/\tau} d \ln \tau. \quad (3.19)$$

Это выражение можно рассматривать как математическое определение H , если не обращаться к механическим моделям. Здесь постоянная G_e добавляется с целью учета дискретной составляющей, соответствующей $\tau = \infty$ ($G_e = 0$ для линейных полимеров).

Здесь мы следуем обозначениям, рекомендованным Комитетом по номенклатуре Реологического общества. Вместо H используются и другие символы, а в некоторых случаях спектр определяется выражением, аналогичным (3.19), но содержащим $d \lg \tau$ вместо $d \ln \tau$ и вследствие этого отличающимся коэффициентом 2,303.

Графики H для семи типов полимеров, рассмотренных в гл. 2, приведены на фиг. 22. Постоянная A имеет те же значения, что и выше. По своей форме эти зависимости очень похожи на зеркальное отражение G'' от оси модулей. Их максимумы соответствуют концентрации релаксационных процессов в определенных областях логарифмической шкалы

времени. При больших значениях времени для линейных полимеров, когда достигается режим установившегося течения, H должно стремиться к нулю (например, после того, как все пружины в модели на фиг. 2 отрелаксировали). Действительно, на приведенных графиках видно, что H быстро падает при больших значениях времени, соответствующих конечной зоне. Для сшитых полимеров при больших значениях времени H



Фиг. 22. Спектры времен релаксации для семитипичных полимерных систем, описанных в гл. 2.

Слева — линейные полимеры, справа — сшитые полимеры. Обозначения объясняются в тексте.

достигает очень малых значений, но, по-видимому, не стремится к нулю; такое поведение связано с существованием небольшого отрицательного наклона кривых релаксации напряжения (см. фиг. 13), показывающего, что некоторая часть релаксации продолжается практически бесконечно. Если механические свойства приближаются к свойствам идеально упругого тела при очень малых временах наблюдения, то H также должно стремиться к нулю; в действительности же оно остается конечным и для полимеров имеет достаточно большие значения, так как некоторые релаксационные процессы происходят даже при самых малых значениях времени (диссипативные процессы при наиболее высоких частотах).

Характеристические зоны шкалы времени, соответствующие различным вязкоупругим свойствам, хорошо выражены на зависимости H от τ : зона стеклообразного состояния — слева от главного максимума, переходная зона — там, где

наблюдается резкое падение H , конечная зона — где H приближается к нулевому значению, и псевдоравновесная зона для сшитых полимеров — где H приблизительно постоянно. Для линейных полимеров с высоким молекулярным весом (кривые II и III) между переходной и конечной зонами имеется область, где H также приблизительно постоянно (для некоторых полимеров с достаточно большой степенью точности), часто называемая зоной плато.

5. Спектр времен запаздывания

Если совершенно аналогичным образом бесконечно продолжить модель Фогта, изображенную на фиг. 1, то это приведет к непрерывному спектру времен запаздывания L , который иначе может быть определен с помощью уравнения, аналогичного уравнению (3.18)

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + \frac{t}{\eta}. \quad (3.20)$$

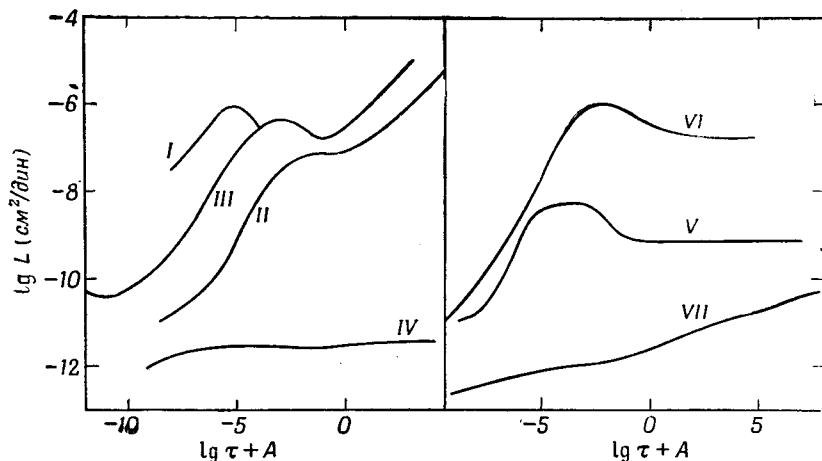
В этом случае должна быть добавлена мгновенная податливость J_g , учитывающая возможность существования дискретной составляющей с $\tau = 0$. (Хотя J_g может быть недоступна для экспериментального определения, ее существование следует допустить, так как в противном случае для осуществления мгновенной деформации требовалось бы бесконечно большое напряжение [1].)

Кривые L для полимеров семи типов показаны на фиг. 23. По своей форме они напоминают зеркальные отражения соответствующих зависимостей J'' относительно оси податливостей. Максимумы L соответствуют концентрации процессов запаздывания в определенных областях логарифмической шкалы времени, оцениваемых по их влиянию на величину податливости (а не модуля); их расположение отлично от расположения максимумов на кривых H .

При больших значениях времени L , так же как и H , должно обращаться в нуль, когда в линейных полимерах осуществляются условия установившегося течения. Эти условия достигаются только для образца с низким молекулярным весом (кривая I). В полимерах с высоким молекулярным весом существуют механизмы упругой податливости, действующие при значениях времени, больших чем самые большие промежутки времени, для которых имеются данные. В этой области L относительно постоянно и медленно возрастает.

Зоне плато в спектре H приблизительно соответствует максимум в спектре L .

Оба спектра по своей природе являются функциями распределения, хотя они имеют размерность модуля (H) и податливости (L), в отличие от обычных безразмерных функций



Фиг. 23. Спектры времен запаздывания семи полимерных систем. Обозначения те же, что на фиг. 22 и в гл. 2.

распределения. В некоторых рассмотренных линейных вязкоупругих свойствах используются нормированные безразмерные функции распределения

$$h = \frac{H}{G_g},$$

$$l = \frac{L}{J_e - J_g},$$

где G_g — отношение напряжения к деформации при мгновенной деформации, а J_e — равновесная податливость (для сшитых полимеров) или податливость при установившемся режиме течения (для линейных полимеров). Хотя эти функции удобны с математической точки зрения (интегралы от них по $d \ln \tau$ от $-\infty$ до ∞ равны единице), применение их при анализе экспериментальных данных затруднительно, так как нормирующие множители либо известны с малой степенью точности, либо вообще не поддаются экспериментальным

измерениям. Поэтому в настоящей книге всюду рассматриваются ненормированные функции H и L .

Согласно сделанным выше определениям, спектры H и L относятся к деформации сдвига. Подобные спектры, конечно, могут быть использованы и для других типов деформации. Для определенности их обозначают индексами. Так, H_v — спектр времен релаксации при объемном сжатии, H_l — при простом растяжении; таким образом, кривые V и VII на фиг. 22 в действительности представляют H_l . Однако в литературе часто четко не различают H и H_l .

6. Соотношения между спектрами

Если один спектр известен во всем интервале изменения времени вместе с некоторыми предельными значениями, такими, как G_e , J_g и η , то другой спектр может быть вычислен [1]. Соответствующие уравнения имеют вид

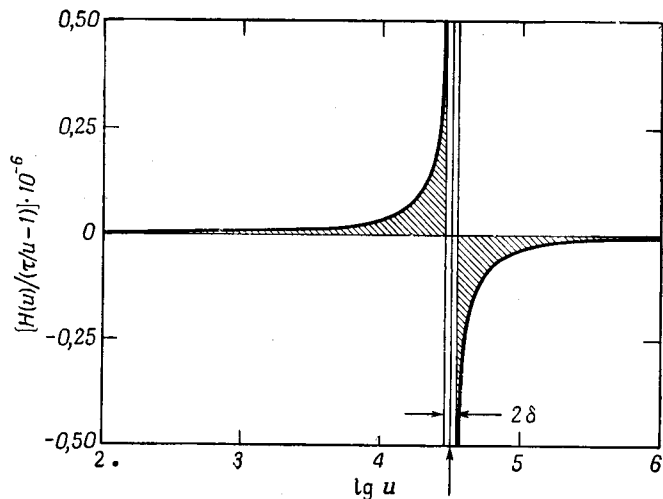
$$L = \frac{H}{\left[G_e - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(u)}{\tau/u - 1} d \ln u \right]^2 + \pi^2 H^2}, \quad (3.21)$$

$$H = \frac{L}{\left[J_g + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(u)}{1 - u/\tau} d \ln u - \frac{\tau}{\eta} \right]^2 + \pi^2 L^2}. \quad (3.22)$$

Для линейных полимеров $G_e = 0$; для сшитых полимеров $\eta = \infty$. Тот факт, что J_g обычно неизвестно с достаточной степенью точности, не имеет большого значения, так как вклад этого члена в знаменатель уравнения (3.22) обычно очень мал.

Чтобы вычислить L по известному H , например, необходимо для каждой точки, в которой желательно найти L , численно или графически определить интеграл, входящий в знаменатель уравнения (3.21), используя данные для H во всем интервале изменения времени. График подынтегрального выражения для типичного случая показан на фиг. 24. Интегрирование проводится во всем интервале, за исключением малой области в окрестности точки разрыва. Если H изменяется медленно, то положительная и отрицательная слагающие в интервале от $\tau - \delta$ до $\tau + \delta$ сокращаются. (Как показали Сильва и Гросс [13], для подобного интегрирования, связанного с расчетом диэлектрических свойств, более точное

приближение может быть получено, если предположить, что H в этом интервале линейно зависит от τ с тангенсом угла наклона, равным наклону H при $u = \tau$.) Хотя эти вычисления не особенно сложны, они включают в себя сложение двух площадей приблизительно равной величины и противоположного знака, что приводит к потере точности. Укажем, что существуют значительно более простые методы, пригодные для большинства случаев; эти методы рассматриваются в гл. 4.



Фиг. 24. Графическая оценка интеграла в уравнении (3.21) для поливинилацетата (полимер H из серии, рассмотренной в гл. 2) при $\lg \tau = 4,5$.

Для удобства использованы десятичные логарифмы и площади заштрихованных областей умножены на 2,303. Стрелка соответствует $u = \tau$. Интеграл равен разности между положительной и отрицательной составляющими $(6,9 - 5,6) \cdot 10^4 = 1,3 \cdot 10^4$, $H = 0,51 \cdot 10^5$, $G_e = 0$; отсюда $L = 1,9 \cdot 10^{-6}$ см²/дин. Вычисления выполнены Ниномия (см. работу [1] в гл. 2).

Соответствующие формулы для дискретных вязкоупругих спектров также были даны Гроссом [1].

Существование уравнений (3.21) и (3.22) поднимает вопрос о том, для чего нужны два спектра, если они связаны между собой и в принципе дают одну и ту же информацию. Однако вязкоупругие свойства по-разному описываются этими спектрами, так как H определяет составляющие модуля, а L — составляющие податливости. Вообще процессы при малых промежутках времени более подробно описываются с помощью H , а процессы при больших промежутках времени — с помощью L . Поэтому имеет смысл рассматривать оба спектра.

§ 2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ФУНКЦИЙ И ПОСТОЯННЫХ ИЗ СПЕКТРА

Если H известно, то уравнение (3.19) позволяет вычислить релаксационный модуль $G(t)$. Подобно этому, другие модули могут быть найдены интегрированием, которое эквивалентно суммированию по всем элементам бесконечной модели Максвелла:

$$G' = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau, \quad (3.23)$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau, \quad (3.24)$$

$$\eta' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau. \quad (3.25)$$

Податливости не могут быть вычислены простым способом из H , но они легко находятся из L путем интегрирования, которое эквивалентно суммированию по всем элементам бесконечной модели Фогта. $J(t)$ определяется выражением (3.20), а динамические податливости — выражениями

$$J' = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau, \quad (3.26)$$

$$J'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau + \frac{1}{\omega\eta}. \quad (3.27)$$

В принципе каждое из этих выражений требует знания спектра в более или менее широком интервале изменения времени в зависимости от того, насколько быстро сходится подынтегральное выражение. Ядро (часть подынтегрального выражения, за исключением H или L) стремится к нулю при малых τ в уравнениях (3.19) и (3.23), при больших τ в уравнениях (3.20) и (3.26) и на обоих концах спектра в уравнениях (3.24), (3.25) и (3.27). Сами спектры в определенных областях быстро стремятся к нулю: L при малых значениях τ , а H при больших τ для сшитых полимеров.

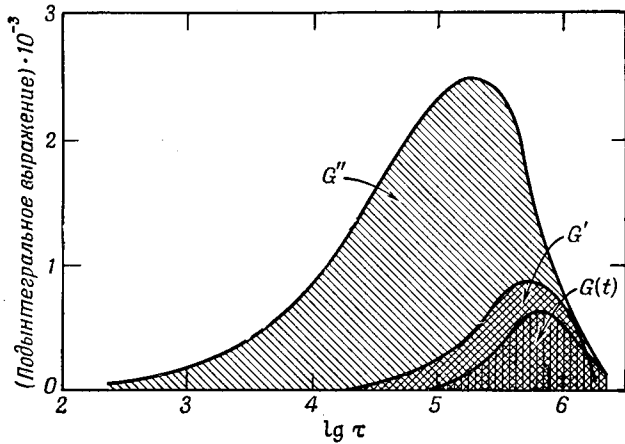
Пример графического интегрирования уравнений (3.19), (3.23) и (3.24) для случая, благоприятного в отношении сходимости вблизи конечной зоны спектра H , приведен на фиг. 25.

Некоторые из предыдущих уравнений могут быть выражены в более компактной форме, если ввести $z = \ln \tau$ в качестве переменной интегрирования [14]. Уравнение (3.27), например, принимает вид

$$J'' = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} L \operatorname{sch}(N - z) dz + \frac{1}{\omega \eta},$$

где $N = -\ln \omega$.

Некоторые вязкоупругие постоянные также могут быть получены интегрированием спектра. Так, для линейных



Фиг. 25. Графическая оценка уравнений (3.19), (3.23) и (3.24) для поливинилацетата в конечной зоне при $\lg t = 6,0$ для $G(t)$ и $\lg \omega = -6,0$ для $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Интегрирование дает $G(t) = 1,06 \cdot 10^3$, $G' = 1,96 \cdot 10^3$, $G'' = 1,00 \cdot 10^4$ (вычисления Ниномия).

полимеров, полагая $\omega = 0$ в уравнении (3.25), получаем вязкость при установившемся течении

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau. \quad (3.28)$$

Для шитых полимеров вопрос о том, является ли данный интеграл конечным, остается открытым. Вязкость η при установившемся течении должна быть бесконечной, но если H стремится к нулю при больших промежутках времени, то этот интеграл должен представлять конечное предельное значение η' при низких частотах. Экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, рассматриваются в гл. 13.

Полагая $\omega = \infty$ в уравнении (3.23), получаем мгновенный модуль

$$G_g = \int_{-\infty}^{\infty} H d \ln \tau + G_e. \quad (3.29)$$

Следует напомнить, что имеется некоторая неопределенность при вычислении G_g и обратной величины J_g , так как обычно при самых коротких промежутках времени, при которых возможны экспериментальные наблюдения, H уменьшается недостаточно быстро, для того чтобы обеспечить сходимость интеграла в уравнении (3.29). Но даже если это и имеет место, то всегда могут быть дополнительные составляющие от других вязкоупругих механизмов при еще более коротких промежутках времени, которые вызывают дальнейшее увеличение G_g при расширении шкалы времени.

Из уравнения (3.26) при $\omega = 0$ можно найти равновесную податливость для шитых полимеров или податливость при установившемся течении для линейных полимеров:

$$J_e = \int_{-\infty}^{\infty} L d \ln \tau + J_g, \quad (3.30)$$

где J_g обычно пренебрежимо мало по сравнению с интегралом. Из того факта, что L во всех случаях, за исключением линейных полимеров низкого молекулярного веса (см. фиг. 23), не стремится к нулю даже при очень больших временах наблюдения, следует, что интеграл в уравнении (3.30) может не сходиться строго, что соответствует бесконечному непрерывному увеличению $J'(\omega)$ и $J(t) = t/\eta$ с понижением частоты ω или с увеличением времени t (см. фиг. 12 и 17). Однако имеется точка, при переходе через которую дальнейшее увеличение интеграла относительно невелико, и для некоторых целей можно считать, что достигается предельное значение J_e .

Податливость при установившемся течении J_e может быть вычислена также из H с помощью соотношения, получающегося приравнованием запасенной энергии в моделях Максвелла и Фогта при установившемся течении:

$$J_e = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} H \tau^2 d \ln \tau}{\left[\int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau \right]^2}. \quad (3.31)$$

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ВРЕМЕН ЗАПАЗДЫВАНИЯ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЕННЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ ФУНКЦИЙ

Хотя вязкоупругие функции сравнительно легко находятся из спектров, обратный процесс труден и обычно требует применения метода последовательных приближений, как описано в гл. 4. Однако если динамические вязкоупругие функции выражаются математическими формулами, то спектры могут быть получены непосредственно из этих функций с помощью подстановок, использующих алгебру комплексных чисел [1, 2] и выведенных Фоссом и Кирквудом [15] для аналогичного случая диэлектрических свойств. Для нахождения H по известным G' или G'' служат соотношения

$$H\left(\tau = \frac{1}{\omega}\right) = \pm \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathbf{G}^*(-\omega \pm i\varepsilon) = \pm \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathbf{G}^*(\omega e^{\pm i\pi}), \quad (3.32)$$

$$H\left(\tau = \frac{1}{\omega}\right) = \pm \frac{2}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} G'(\varepsilon \pm i\omega) = \pm \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} G'(\omega e^{\pm i\pi/2}), \quad (3.33)$$

$$H\left(\tau = \frac{1}{\omega}\right) = \frac{2}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Re} G''(\varepsilon \pm i\omega) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Re} G''(\omega e^{\pm i\pi/2}). \quad (3.34)$$

Соответственно для нахождения L по известному \mathbf{J}^* может быть использована формула

$$L\left(\tau = \frac{1}{\omega}\right) = \pm \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} \mathbf{J}^*(-\omega \mp i\varepsilon) = \pm \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathbf{J}^*(\omega e^{\mp i\pi}). \quad (3.35)$$

Справедливость приведенных выражений, а также уравнений (3.21) и (3.22) основывается на нахождении определенных интегралов в смысле Коши. Практически же выражения для \mathbf{G}^* и \mathbf{J}^* весьма сложны, как показано в гл. 2, так что обычно не делается попыток представить их в виде аналитических выражений и соответствующие данные остаются в виде таблиц или графиков. Но даже если аппроксимировать эти функции в интервале экспериментальных измерений эмпирическими уравнениями, то неизвестно, будут ли эти уравнения иметь аналитическое продолжение вне того интервала, в котором была проведена аппроксимация. Таким образом, выражения (3.32)–(3.35) редко используются при обработке экспериментальных данных. Однако они могут быть весьма ценными при оперировании с теоретическими результатами (см. гл. 10).

§ 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОДНОЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО НАБЛЮДАЕМОЙ ВЯЗКОУПРУГОЙ ФУНКЦИИ ПО ДРУГОЙ

1. Соотношения между двумя неравновесными функциями

Податливость при ползучести и релаксационный модуль связаны соотношениями

$$\int_0^t G(\tau) J(t-\tau) d\tau = t \quad (3.36)$$

и

$$\int_0^t J(\tau) G(t-\tau) d\tau = t, \quad (3.37)$$

из которых следует [16], что $J(t)G(t) \leq 1$, как это упоминалось в гл. 2. Эффективный метод численной оценки этого интеграла описан и проиллюстрирован Гопкинсом и Хеммингом [17]; например, для того чтобы найти $J(t)$, использовались значения $G(t)$, разделенные на шкале времени интервалами $\lg t = 0,2$, и производились последовательные вычисления, начиная с $t = 0$.

С другой стороны, трансформанты Лапласа функций $J(t)$ и $G(t)$ связаны соотношением

$$p\mathcal{L}\{J(t)\} = \frac{1}{p\mathcal{L}\{G(t)\}}, \quad (3.38)$$

откуда в принципе может быть вычислена одна из функций, если другая задана аналитически.

2. Соотношения между неравновесной функцией и соответствующими динамическими функциями

Составляющие комплексного динамического модуля могут быть получены из данных по релаксационному модулю с помощью преобразования Фурье

$$G'(\omega) = G_e + \omega \int_0^{\infty} [G(t) - G_e] \sin \omega t dt, \quad (3.39)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} [G(t) - G_e] \cos \omega t dt, \quad (3.40)$$

а релаксационный модуль — из данных для G' и G'' с помощью обратного преобразования

$$G(t) = G_e + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G' - G_e}{\omega} \sin \omega t d\omega, \quad (3.41)$$

$$G(t) = G_e + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''}{\omega} \cos \omega t d\omega. \quad (3.42)$$

Во всех этих уравнениях $G_e = 0$ для линейных полимеров и равен равновесному модулю в тех случаях, когда он существует. В принципе эти интегралы могут быть найдены численно или графически, если исходные функции известны в достаточно широком интервале изменения частоты или времени.

Для выражения действительной составляющей G' через $G(t)$ может быть выведено значительно более удобное соотношение, если использовать тот факт, что разность $G'(\omega) - G(t)$ при $t = 1/\omega$ сравнительно мала и может быть выражена через релаксационный спектр с помощью уравнений (3.19) и (3.23), как было указано Мэрвином [18]:

$$G'(\omega)|_{1/\omega=t} - G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H \left(\frac{\tau^2}{t^2 + \tau^2} - e^{-t/\tau} \right) d \ln \tau. \quad (3.43)$$

Это уравнение содержит интеграл, который должен быть оценен графически или численно, и функцию H , которая также должна быть приближенно определена по значениям того из модулей, который известен. Однако правая часть уравнения (3.43) представляет собой малую поправку, которую нет необходимости вычислять с большой точностью. После вычисления этой поправки $G'(\omega)$ может быть найдено по известному $G(t)$, или наоборот.

Соотношения, аналогичные уравнениям (3.39) — (3.43), связывают податливость при ползучести с составляющими комплексной динамической податливости. Эти соотношения, выведенные Мэрвином, имеют вид

$$J'(\omega) = J_e - \omega \int_0^{\infty} \left[J_e - J(t) + \frac{t}{\eta} \right] \sin \omega t dt, \quad (3.44)$$

$$J''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \left[J_e - J(t) + \frac{t}{\eta} \right] \cos \omega t dt + \frac{1}{\omega_1 \eta}, \quad (3.45)$$

$$J(t) = J_g + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J' - J_g}{\omega} \sin \omega t d\omega + \frac{t}{\eta}, \quad (3.46)$$

$$J(t) = J_g + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{J''}{\omega} - \frac{1}{\omega^2 \eta} \right) (1 - \cos \omega t) d\omega + \frac{t}{\eta}, \quad (3.47)$$

$$J'(\omega)|_{1/\omega=t} - J(t) + \frac{t}{\eta} = \int_{-\infty}^{\infty} L \left(e^{-t/\tau} - \frac{\tau^2}{t^2 + \tau^2} \right) d \ln \tau. \quad (3.48)$$

При применении этих соотношений следует иметь в виду, что J_g в большинстве случаев сравнительно невелико, так что нет необходимости определять его с большой степенью точности. Интеграл в уравнении (3.43) всегда положителен, а интеграл в уравнении (3.48) всегда отрицателен, что подтверждает упомянутое в гл. 2 соотношение величин вязкоупругих функций $J'(1/t) < J(t) - t/\eta < 1/G'(1/t) < 1/G(t)$.

3. Соотношения между составляющими комплексных динамических функций

Если обе составляющие \mathbf{G}^* известны при одной частоте, то обе составляющие \mathbf{J}^* могут быть легко вычислены с помощью уравнений (1.12) — (1.15). С другой стороны, если одна составляющая известна во всем интервале изменения частоты, то другая может быть найдена с помощью механических аналогов соотношений Кронига — Крамерса [19—21]. Так, для податливости

$$J'(\omega_1) = J_g + \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J'' \omega^2 - \omega/\eta}{\omega^2 - \omega_1^2} d \ln \omega, \quad (3.49)$$

$$J''(\omega_1) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (J' - J_g) \frac{\omega_1 \omega}{\omega_1^2 - \omega^2} d \ln \omega + \frac{1}{\omega_1 \eta}. \quad (3.50)$$

Например, чтобы вычислить J' по известному J'' , необходимо для каждой желаемой точки ω_1 определить численно или графически значение интеграла в уравнении (3.49). Процесс интегрирования аналогичен интегрированию уравнений (3.21) и (3.22), связывающих спектры времен релаксации и времен запаздывания.

4. Оценка вязкоупругих постоянных

Несколько интересных соотношений, вытекающих из уравнений (3.23)—(3.31), связывают вязкость и податливость линейных полимеров при установившемся течении с экспериментально измеряемыми функциями [1, 17]¹⁾

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} tG(t) d \ln t, \quad (3.51)$$

$$\eta = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega} d \ln \omega, \quad (3.52)$$

$$J_e = J_g + \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[J''(\omega) - \frac{1}{\omega\tau} \right] d \ln \omega, \quad (3.53)$$

$$J_e = \frac{1}{\tau^2} \int_{-\infty}^{\infty} t^2 G(t) d \ln t. \quad (3.54)$$

Эти уравнения полезны в основном как чувствительная проверка точности экспериментальных функций $G(t)$, $G'(\omega)$ и т. д. вблизи границы интервала измерений при условии, что η и J_e известны из других источников.

§ 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

Имеются другие более сложные экспериментальные условия, при которых вязкоупругие свойства также могут быть предсказаны с помощью спектров времен релаксации и времен запаздывания, а также с помощью других функций. В гл. 1 в качестве примеров приведены случаи деформации при постоянной скорости возрастания деформации и при постоянной скорости возрастания напряжения. Другим сложным случаем является релаксация напряжения после прекращения установившегося течения.

1. Деформация с постоянной скоростью

Если, начиная от недеформированного состояния, деформация возрастает с постоянной скоростью $\dot{\gamma}$, то ее значение в момент времени t будет $\gamma = \dot{\gamma}t$ и напряжение \mathfrak{X} будет пред-

¹⁾ Н. Fujita, частное сообщение.

ставлять собой суперпозицию ряда частично отрелаксировавших к этому моменту напряжений. С помощью спектра времен релаксации могут быть выведены следующие два уравнения, определяющие \mathfrak{X} [22]:

$$\mathfrak{X} = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \tau H(1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + G_e \dot{\gamma} t, \quad (3.55)$$

$$\mathfrak{X} = \dot{\gamma} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-u/\tau} d \ln \tau du + G_e \dot{\gamma} t. \quad (3.56)$$

Зависимость \mathfrak{X} от γ (эквивалентная при изменении шкалы по оси абсцисс зависимости \mathfrak{X} от t) дает так называемую кривую напряжение — деформация при постоянной скорости деформации.

Кривые напряжение — деформация обычно получают при простом растяжении, а не при сдвиге, причем иногда при достаточно больших деформациях, при которых вязкоупругие свойства могут быть нелинейными в отличие от того, что предполагается в уравнениях (3.55) и (3.56). Для мягких материалов при умеренных растяжениях, не сопровождающихся возникновением больших напряжений или изменением внутренней структуры, приведенные уравнения могут быть использованы с заменой \mathfrak{X} , $\dot{\gamma}$ и H на σ , $\dot{\epsilon}$ и H_1 . Однако при больших растяжениях линейная теория становится неприменимой, и вся проблема должна быть пересмотрена (см. гл. 13).

Дифференцирование кривой напряжение — деформация дает релаксационный модуль

$$\frac{d\mathfrak{X}}{d\gamma} = \frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{d\mathfrak{X}}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-t/\tau} d \ln \tau + G_e = G(t). \quad (3.57)$$

Вычисления такого типа, успешно проведенные Смитом [23], дали хорошее согласие с результатами прямых измерений.

2. Деформация при постоянной скорости возрастания напряжения

Если напряжение возрастает по линейному закону, начиная от нуля, то деформация будет представлять собой суперпозицию ряда запаздывающих податливостей. Тогда, если

$\dot{\epsilon}$ — скорость возрастания напряжения, то

$$\dot{\gamma} = \dot{\epsilon} t J_g + \dot{\epsilon} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} L(1 - e^{-u/\tau}) d \ln \tau du + \frac{\dot{\epsilon} t^2}{2\eta}, \quad (3.58)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\epsilon} t J_g + \dot{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} L[t - \tau(1 - e^{-t/\tau})] d \ln \tau + \frac{\dot{\epsilon} t^2}{2\eta}. \quad (3.59)$$

При растяжении аналогичные уравнения будут иметь другой вид для случая постоянной скорости нагружения, которая соответствует постоянной скорости увеличения нагрузки, деленной на первоначальное поперечное сечение образца, а не на его действительное поперечное сечение, как предполагается здесь.

Если продифференцировать зависимость деформации от напряжения, то в результате получается податливость при ползучести

$$\frac{d\gamma}{d\epsilon} = \frac{1}{\dot{\epsilon}} \frac{d\gamma}{dt} = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + \frac{t}{\eta} = J(t). \quad (3.60)$$

Однако если имеются какие-либо подозрения в отношении нелинейности вязкоупругих свойств, то лучше измерять релаксационный модуль и податливость при ползучести непосредственно, чем вычислять их из уравнений (3.57) и (3.60), так как критерии линейности в простых опытах более очевидны.

3. Релаксация напряжения после прекращения установившегося течения

Если линейный полимер подвергается действию постоянного напряжения до тех пор, пока не будет достигнут режим установившегося течения, а затем течение останавливается и система поддерживается при постоянной деформации, то напряжение будет уменьшаться по другому закону, отличному от закона изменения напряжения при обычных опытах по релаксации напряжения. Качественно, используя механические модели, это отличие можно объяснить различным распределением напряжений по элементам в модели, изображенной на фиг. 2. При мгновенном нагружении напряжение распределяется пропорционально коэффициентам жесткости отдельных пружин, что приводит к обычному релаксационному модулю $G(t)$. При установившемся течении напряжение распределяется пропорционально вязкости отдельных вязких элементов, и после прекращения течения

возникает другой процесс релаксации напряжения $\mathfrak{I}_{ss}(t)$. Он не зависит от достигнутой деформации γ , а только от значения $\dot{\gamma}$ во время течения. Этот процесс релаксации напряжения описывается выражением [24]

$$\mathfrak{I}_{ss}(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} H\tau e^{-t/\tau} d \ln \tau, \quad (3.61)$$

в котором больший удельный вес приходится на долю больших времен релаксации. Отклонения от линейных вязкоупругих свойств могут обнаружиться для $\mathfrak{I}_{ss}(t)$ при меньших значениях напряжения, чем для $G(t)$. Выражение (3.61) может быть преобразовано для нахождения H по известному $\mathfrak{I}_{ss}(t)$ с помощью приближенных методов.

§ 6. ДРУГИЕ АСПЕКТЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Все соотношения этой главы могут быть выведены из принципа суперпозиции Больцмана, сформулированного в гл. 1, который эквивалентен представлению вязкоупругих свойств с помощью линейных механических моделей, подобных приведенным на фиг. 1 или 2. Они дают широкие возможности для экспериментальной проверки принципа суперпозиции, такой как, например, сравнение результатов для неравновесных и динамических функций с помощью уравнений, подобных (3.43) и (3.48). В тех немногих случаях, когда имелись необходимые данные для критического сопоставления, найденные расхождения были в общем небольшими и недостаточными для того, чтобы возбудить серьезные сомнения в правильности постулатов теории [26, 27]. В литературе сообщается об одном непонятном случае больших расхождений [28].

Мейкснер [6, 29] указал, что для строгого формулирования теории наряду с принципом суперпозиции необходимы некоторые другие постулаты; они обычно принимаются без доказательства.

Основные особенности линейных вязкоупругих свойств вытекают также из принципов термодинамики линейных необратимых процессов [30, 31].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gross B., Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Paris, 1953.
2. Schram J., Ph. D. Dissertation, Leiden, 1957.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ
МЕЖДУ ВЯЗКОУПРУГИМИ ФУНКЦИЯМИ

3. Kästner S., Schlosser E., Kolloid. Zs., **152**, 116 (1957).
4. Macdonald J. R., Brachman M. K., Rev. Mod. Phys., **28**, 393 (1956).
5. Goldman S., Transformation Calculus and Electrical Transients, Englewood Cliffs, New Jersey, 1949.
6. Meixner J., König H., Rheol. Acta, **1**, 190 (1958).
7. Staverman A. J., Schwarzl F., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, K. I.
8. Alfrey T., Jr., Mechanical Behavior of High Polymers, New York, 1948. (См. перевод: Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, 1952.)
9. Ferry J. D., Sawyer W. M., Ashworth J. N., Journ. Polymer Sci., **2**, 593 (1947).
10. Olson H. F., Dynamical Analogies, New York, 1943.
11. Kegel G., Kolloid. Zs., **135**, 125 (1954).
12. Gross B., Journ. Polymer Sci., **20**, 371 (1956).
13. Silva H., Gross B., Phys. Rev., **60**, 684 (1941).
14. Leaderman H., Journ. Appl. Phys., **25**, 294 (1954).
15. Fuoss R. M., Kirkwood J. G., Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 385 (1941).
16. Zener C., Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948, p. 21. (См. перевод в сборнике Упругость и неупругость металлов, ИЛ, 1954.)
17. Hopkins I. L., Hamming R. W., Journ. Appl. Phys., **28**, 906 (1957).
18. Marvin R. S., Phys. Rev., **86**, 644 (1952).
19. Kronig R. L., Journ. Opt. Soc. Amer., **12**, 547 (1926).
20. Kramers H. A., Atti Cong. dei Fisici, Como, 1957, p. 545.
21. Van Fleck J. H., в книге Properties of Short Radio Waves, ed. by D. E. Kerr, New York, 1951, p. 641.
22. Sips R., Journ. Polymer Sci., **5**, 69 (1950).
23. Smith T. L., Journ. Polymer Sci., **20**, 89 (1956).
24. Schremp F. W., Ferri J. D., Evans W. W., Journ. Appl. Phys., **22**, 711 (1951).
25. Smith T. L., Journ. Polymer Sci., **14**, 37 (1954).
26. Catsiff E., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., **10**, 375 (1955).
27. Plazek D. J., Journ. Colloid Sci., **15**, 50 (1960).
28. Sommer W., Kolloid. Zs., **167**, 97 (1959).
29. Meixner J., Zs. f. Phys., **139**, 30 (1954).
30. Meixner J., Kolloid. Zs., **134**, 3 (1953); Zs. Naturforsch., **9a**, 654 (1954).
31. Staverman A. J., Kolloid. Zs., **134**, 189 (1953).
32. Kuhn W., Zs. Phys. Chem., **B42**, 1 (1939).
33. Bennowitz K., Rötger H., Phys. Zs., **40**, 416 (1939).
34. Alfrey T., Doty P., Journ. Appl. Phys., **16**, 700 (1945).
35. Alfrey T., Gurnee E. F., в книге F. R. Eirich, Rheology, Vol. I, 1956, Ch. 11.
36. Sips R., Journ. Polymer Sci., **5**, 69 (1950).
37. Sips R., Journ. Polymer Sci., **6**, 285 (1951).
38. Love E. R., Austr. Journ. Phys., **9**, 1 (1956).
39. König H., Meixner J., Math. Nachr., **19**, 265 (1959).
40. Hiedemann E. A., Spence R. D., Zs. f. Phys., **133**, 109 (1952).
41. Marvin R. S., в книге J. T. Bergen, Viscoelasticity — Phenomenological Aspects, New York, 1960, p. 27.

Многие из уравнений предыдущей главы непригодны для практического использования при переходе от одной вязкоупругой функции к другой, хотя они и являются точными в рамках предположения о линейности вязкоупругих свойств. Обычно требуется интегрирование в пределах от $-\infty$ до ∞ , в то время как исходная функция может быть определена в интервале изменения времени или частоты, недостаточно широко, чтобы обеспечить сходимость интеграла, или, даже если это имеет место, интегрирование может быть трудоемким и чувствительным к ошибкам, возникающим вследствие добавления членов противоположного знака подобно тому, как это показано на фиг. 24. Поэтому для проведения таких расчетов разработаны различные приближенные методы.

Большая часть этих приближенных методов требует графического или численного дифференцирования исходной функции или связанных с ней функций. В некоторых методах в принципе могут быть использованы вторые и более высокие производные, но обычно (за исключением отдельных случаев, когда кривизна резко изменяется) экспериментальные данные недостаточно точны, для того чтобы получить надежные значения производных выше второго порядка. Для определения наклона экспериментальных кривых, по мнению автора, предпочтительнее графические методы, хотя они и не вполне объективны. Процессы численного дифференцирования подвержены флуктуациям, если исходные данные не сглажены до большего числа значащих цифр, чем это требуется для расчетов; однако они обладают тем преимуществом, что легко поддаются обычным методам обработки.

Вообще говоря, приближенные методы основываются на свойствах подынтегральных выражений соответствующих точных уравнений. Такое подынтегральное выражение обычно является произведением исходной вязкоупругой функции

и безразмерной функции интенсивности. Например, в уравнении (3.19)

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (4.1)$$

исходная функция H умножается на функцию интенсивности $e^{-t/\tau}$, которая изменяется от 0 при $\tau = 0$ до 1 при $\tau \rightarrow \infty$. Если последнюю аппроксимировать ступенчатой функцией, претерпевающей скачок от 0 до 1 при $\tau = t$, то мы получим

$$G(t) \approx G_e + \int_{\ln t}^{\infty} H d \ln \tau, \quad (4.2)$$

причем интеграл существенно не изменяется. Далее, дифференцируя (4.2) и принимая во внимание нижний предел $\ln t$, находим

$$-\left. \frac{dG(t)}{d \ln t} \right|_{t=\tau} \approx H(\tau). \quad (4.3)$$

Таким образом, функция, описывающая распределение времен релаксации, при $\tau = t$ равна в первом приближении тангенсу угла наклона кривой релаксации напряжения, взятому с обратным знаком. Это правило носит название правила Олфри [1].

Уравнения (4.2) и (4.3) не дают достаточной точности, если H не изменяется со временем очень медленно. Имеются два пути получения лучшего приближения: аналитическое решение проблемы [2—6] и полуэмпирический подход [7, 8], использующий ряд поправочных коэффициентов, выбранных исходя из предположения о виде функции H . Обычно достаточно, если принятый вид функции H оказывается справедливым для сравнительно узкого интервала времени.

В других случаях могут быть найдены простые точные решения, если сделать определенные предположения о виде вязкоупругой функции, входящей в подынтегральные выражения в уравнениях, подобных (3.21) и (3.22), а функцию интенсивности оставить без изменения. При этом также достаточно, чтобы предполагаемый вид вязкоупругой функции был справедлив для интервала порядка двух декад логарифмической шкалы времени.

Ниже дается сводка приближенных методов без указания выводов формул; последние могут быть найдены в оригинальных работах. Однако делается ряд замечаний относи-

тельно применения этих методов. Формулы для методов, требующих графического дифференцирования, даются в виде, удобном для использования данных, полученных из графиков в логарифмических координатах, подобных приведенным в гл. 2.

§ 1. ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Вычисление спектров представляет собой наиболее важное применение приближенных методов, так как точные методы имеют в данном случае ограниченное применение.

1. Спектр времен релаксации из данных по релаксационному модулю

Согласно методу Ферри и Вильямса [7],

$$H(\tau) = -M(m) G(t) \left. \frac{d \lg G(t)}{d \lg t} \right|_{t=\tau}, \quad (4.4)$$

где $M(m) = 1/\Gamma(m+1)$, а $-m$ — тангенс угла наклона зависимости H от τ в логарифмических координатах. (Метод ограничен положительными значениями m .) Процесс вычисления сводится к нахождению первого приближения для H при $M=1$ в выражении (4.4). Обычно выбирается ряд точек, равноотстоящих друг от друга на логарифмической шкале времени, для каждой из которых находится значение H при $\tau = t$. Затем из приближенной логарифмической зависимости H от τ определяется наклон $-m$ в каждой точке; находят соответствующие значения M и умножаются на ранее найденные значения H . Таблицы для M и некоторых других поправочных коэффициентов приведены в конце этой главы. Удобно пользоваться также графической зависимостью $\lg M$ от m .

Метод Шварцля и Ставермэна [2], использующий второе приближение, дает

$$H(\tau) = -\left. \frac{dG(t)}{d \ln t} + \frac{d^2 G(t)}{d(\ln t)^2} \right|_{t=2\tau},$$

или для данных, полученных из графической зависимости в логарифмических координатах,

$$H(\tau) = -G(t) \left[\left. \frac{d \lg G(t)}{d \lg t} - \left(\frac{d \lg G(t)}{d \lg t} \right)^2 - \frac{1}{2,303} \frac{d^2 \lg G(t)}{d(\lg t)^2} \right] \right|_{t=2\tau}. \quad (4.5)$$

Здесь необходимо определять как первую, так и вторую производные $G(t)$, а вычисленные значения H соответствуют не $\tau = t$, а $\tau = t/2$. В действительности оба эти метода используют эквивалентную информацию, так как первая производная H , необходимая для нахождения m в выражении (4.4), тесно связана с второй производной $G(t)$.

В принципе более точный, но значительно более сложный метод, требующий разложения $G(t)$ в ряды Фурье, описан Реслером [9].

2. Спектр времен запаздывания из данных по податливости при ползучести

Как показал Штерн [10], аналогом формулы Ферри — Вильямса в данном случае является выражение

$$L(\tau) = M(-m) \left[J(t) - \frac{t}{\eta} \right] \frac{d \lg [J(t) - t/\eta]}{d \lg t} \Big|_{t=\tau}, \quad (4.6)$$

где M — та же функция, что и раньше, а $+m$ — тангенс угла наклона зависимости L от τ в логарифмических координатах. Вычисления проводятся в две стадии так же, как в случае выражения (4.4).

Метод Шварцля и Ставермэна (второе приближение) дает

$$L(\tau) = \frac{dJ(t)}{d \ln t} - \frac{d^2J(t)}{d(\ln t)^2} \Big|_{t=2\tau}, \quad (4.7)$$

или

$$L(\tau) = \frac{d}{d \ln t} \left[J(t) - \frac{dJ(t)}{d \ln t} \right] \Big|_{t=2\tau}. \quad (4.8)$$

Эти формулы обладают тем преимуществом по сравнению с выражением (4.6), что в них нет необходимости предварительно вычитать t/η из $J(t)$. [Действительно, выражения (4.7) и (4.8) не изменяются [11] при подстановке $J(t) - t/\eta$ вместо $J(t)$.] Если наблюдения ползучести для линейных полимеров не позволяют достаточно надежно определить η , то метод Ферри — Вильямса не может быть использован.

3. Спектр времен релаксации из данных по упругому модулю

Из метода Вильямса и Ферри следуют две формулы, область применения которых зависит от того, имеет ли m (тангенс угла наклона зависимости $\lg H$ от $\lg \tau$, взятый с обратным знаком) значение, большее или меньшее чем единица.

Почти всегда $m < 1$, и в этом случае

$$H(\tau) = AG' \frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \Big|_{1/\omega=\tau}, \quad (4.9)$$

где $A = (2 - m)/2\Gamma[2 - (m/2)]\Gamma[1 + (m/2)]$. Если же $1 < m < 2$, то соответствующая формула имеет вид

$$H(\tau) = A'G' \left(2 - \frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \right) \Big|_{1/\omega=\tau}, \quad (4.10)$$

где $A' = m/2\Gamma[1 + (m/2)]\Gamma[2 - (m/2)]$. Расчет ведется в две стадии, как и по формуле (4.4). Сначала A полагается равным единице, и предварительные вычисления, проводимые для каждой точки при данном ω , дают приближенное значение H при $\tau = 1/\omega$. Из полученной зависимости $H(\tau)$ графически определяются значения m в каждой точке и находится соответствующий поправочный множитель A . Значения A приведены в конце главы.

Метод Шварцля и Ставермэна (третье приближение) дает

$$H(\tau) = \frac{dG'}{d \ln \omega} - \frac{1}{4} \frac{d^2G'}{d(\ln \omega)^2} \Big|_{1/\omega=\tau}, \quad (4.11)$$

а первое приближение Окано [4] и Фуджита [5] —

$$H(\tau) = \frac{e^2}{2\pi} \left[\frac{dG'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2G'}{d(\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega=\tau}, \quad (4.12)$$

или для данных, определенных из графической зависимости в логарифмических координатах,

$$H(\tau) = \frac{e^2}{2\pi} \left[\frac{d \lg G'}{d \lg \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \right)^2 - \frac{1}{4,606} \frac{d^2 \lg G'}{d(\lg \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega=\tau}, \quad (4.13)$$

где e — основание натуральных логарифмов. (Эти авторы приводят также формулы для приближений более высокого порядка, требующие, однако, нахождения производных, которые обычно не могут быть определены с достаточной точностью.)

Метод Ниномия и Ферри [6] не требует графического дифференцирования G' . При его применении необходимо знать G' для нескольких значений частоты, равноотстоящих на логарифмической шкале и расположенных выше и ниже частоты $\omega = 1/\tau$, соответствующей значению τ , для которого определяется H , а именно для ω/a^2 , ω/a , $a\omega$ и $a^2\omega$ при подходящем выборе a . Тогда

$$H(\tau) = \frac{G'(a\omega) - G'(\omega/a)}{2 \ln a} - \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2} \frac{G'(a^2\omega) - G'(\omega/a^2) - 2G'(a\omega) + 2G'(\omega/a)}{2 \ln a} \Big|_{1/\omega=\tau}. \quad (4.14)$$

На практике удобно выбирать значение $\ln a$ между 0,2 и 0,4; при больших a выражение (4.14) дает худшее приближение, а при меньших a ограниченная точность экспериментальных значений G' может явиться источником существенных погрешностей при дифференцировании. Вычисления могут быть легко выполнены с помощью перфорированных карт, описанных в конце главы.

Наконец, Реслер и Твимэн [13] описали итерационный численный метод, с помощью которого может быть найден ряд последовательных поправок к первому приближению, определяемому, например, выражением (4.9) при $A = 1$.

4. Спектр времен запаздывания из данных по упругой податливости

Здесь имеют место выражения, аналогичные выражениям (4.9)–(4.14). Для метода Вильямса и Ферри, когда наклон зависимости L от τ в логарифмических координатах $m < 1$, имеем

$$L(\tau) = -AJ' \left. \frac{d \lg J'}{d \lg \omega} \right|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.15)$$

а в редких случаях, когда $m > 1$,

$$L(\tau) = A'J' \left(2 + \left. \frac{d \lg J'}{d \lg \omega} \right) \right|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.16)$$

где A и A' выражаются через m , как было указано выше. Методы Шварцля и Ставермэна, Фуджита и Ниномия и Ферри дают соответственно следующие выражения:

$$L(\tau) = -\frac{dJ'}{d \ln \omega} + \frac{1}{4} \frac{d^2 J'}{d (\ln \omega)^2} \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.17)$$

$$L(\tau) = -\frac{e^2}{2\pi} \left[\frac{dJ'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 J'}{d (\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.18)$$

$$L(\tau) = \frac{J'(\omega/a) - J'(a\omega)}{2 \ln a} - \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2} \frac{J'(\omega/a^2) - J'(a^2\omega) - 2J'(\omega/a) + 2J'(a\omega)}{2 \ln a} \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.19)$$

причем в последнем случае также могут быть использованы перфорированные карты.

5. Спектр времен релаксации из данных по модулю потерь

В нулевом приближении модуль потерь при частоте ω дает значение спектра релаксации при $\tau = 1/\omega$. Однако нет необходимости пользоваться таким грубым приближением, поскольку

оно может быть улучшено с помощью ряда очень простых методов.

Метод Вильямса и Ферри в этом случае вновь приводит к двум формулам в зависимости от того, является ли m положительным или отрицательным. Однако эти формулы могут быть легко объединены, если пользоваться абсолютными значениями m или наклона $d \lg G''/d \lg \omega$:

$$H(\tau) = BG'' \left(1 - \left| \frac{d \lg G''}{d \lg \omega} \right| \right) \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.20)$$

где $B = (1 + |m|)/2\Gamma(3/2) - (|m|/2)\Gamma(3/2) + (|m|/2)$. Вычисления ведутся в две стадии, как в других методах Вильямса и Ферри; значения B даны в конце главы.

Метод Шварцля и Ставермэна (второе приближение) дает

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[G'' - \frac{d^2 G''}{d (\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.21)$$

метод Фуджита (первое приближение) —

$$H(\tau) = \frac{e^2}{4\pi} \left[G'' - \frac{d^2 G''}{d (\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.22)$$

или для данных, определенных из графической зависимости $\ln G''$ от $\ln \omega$,

$$H(\tau) = \frac{e^2}{4\pi} G'' \left[1 - \left(\frac{d \ln G''}{d \ln \omega} \right)^2 - \frac{d^2 \ln G''}{d (\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}. \quad (4.23)$$

Численные коэффициенты в выражениях (4.21) и (4.22) очень близки к 0,637 и 0,588 соответственно. Значение B при $m = 0$ (и $d \ln G''/d \ln \omega = 0$) также равно $2/\pi = 0,637$, так что для этого случая выражения (4.20) и (4.21) совпадают с точностью до второй производной, входящей в последнее выражение. Опыт показывает, что, когда вторая производная существенна (редкий случай), предпочтительнее пользоваться выражениями (4.21) и (4.22). Дальнейшие приближения, использующие производные более высокого порядка, также приводятся этими авторами, но вследствие недостаточной точности экспериментальных данных они могут быть использованы лишь в очень редких случаях.

В методе Ниномия и Ферри (первое приближение) для подобных расчетов используются три значения G'' , соответствующие частотам, разделенным на логарифмической шкале интервалом $\lg a$:

$$H(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[G''(\omega) - \frac{a}{(a-1)^2} \left\{ G''(a\omega) + G''\left(\frac{\omega}{a}\right) - 2G''(\omega) \right\} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}. \quad (4.24)$$

Перфорированные карты, которые могут быть использованы при этих вычислениях, показаны на фиг. 26—28.

Имеются также итерационные численные методы Реслера и Пирсона¹⁾, Реслера и Твимэна [13], которые не требуют нахождения производных и в принципе позволяют провести расчеты с любой желаемой степенью точности.

6. Спектр времен запаздывания из данных по податливости потерь

Формула Вильямса — Ферри для этих расчетов имеет вид

$$L(\tau) = BJ'' \left(1 - \left| \frac{d \lg J''}{d \lg \omega} \right| \right) \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.25)$$

где B — та же самая функция $|m|$, что и раньше. Для линейных полимеров при очень низких частотах J'' приближается к значению $1/\omega\eta$. Следовательно, расчеты становятся численно неопределенными: J'' беспредельно возрастает, а выражение в скобках стремится к нулю. Математически L стремится к нулю при низких частотах, как это и должно быть, если число релаксационных механизмов конечно. Численную неопределенность можно устранить или обнаружить на более ранней стадии обработки данных, заменяя J'' в формуле (4.25) на $J'' - 1/\omega\eta$, если η известно.

Второе приближение Шварцля и Ставермэна дает

$$L(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[J'' - \frac{d^2 J''}{d(\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.26)$$

где для линейного полимера J'' может быть заменено на $J'' - 1/\omega\eta$. Из первого приближения Фуджита следует

$$L(\tau) = \frac{e^2}{4\pi} J'' \left[1 - \left(\frac{d \ln J''}{d \ln \omega} \right)^2 - \frac{d^2 \ln J''}{d(\ln \omega)^2} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.27)$$

а первое приближение Ниномия — Ферри, не содержащее производных, дает выражение

$$L(\tau) = \frac{2}{\pi} \left[J''(\omega) - \frac{a}{(a-1)^2} \left\{ J''(a\omega) + J''\left(\frac{\omega}{a}\right) - 2J''(\omega) \right\} \right] \Big|_{1/\omega = \tau}, \quad (4.28)$$

идентичное по форме выражению (4.24). Здесь также вычитание члена $1/\omega\eta$ из J'' не изменяет конечного результата.

¹⁾ F. C. Roesler, частное сообщение: Релаксационный спектр поливинилацетата, 1955.

7. Критерии применимости различных приближений

Величина ошибки, допускаемой при приближенных вычислениях спектров релаксации и запаздывания, может быть оценена различными способами. Исходная экспериментальная зависимость, из которой был найден спектр, может быть вновь получена из спектра с помощью формул, подобных (4.1), и сопоставлена с исходными данными, однако это не является достаточно строгой проверкой и такой метод применяется редко. Итерационный метод, аналогичный методу Реслера и Пирсона, позволяющий в принципе получить более точные результаты, может быть использован для проверки более простых методов; проверка такого типа¹⁾, проведенная для выражения (4.20) Вильямса и Ферри, показала хорошее совпадение результатов, за исключением области вблизи максимума H . Более часто применяется другой способ — сравниваются значения H , полученные приближенно из различных экспериментальных функций. Это почти всегда возможно при анализе результатов динамических испытаний, при которых G' и G'' (или J' и J'') определяются одновременно. Расхождение спектров, вычисленных по упругой и вязкостной слагающим, указывает на то, что по крайней мере один из них ошибочен, в то время как совпадение является достаточно надежным доказательством удовлетворительности вычислений, так как нет оснований ожидать, что оба спектра отклоняются одинаковым образом.

Для спектров, имеющих острые пики, ни одно из приближений не является удовлетворительным, но такие пики наблюдаются редко. В области, где t изменяется медленно [что соответствует малым значениям вторых производных G'' , J'' , H и L или третьих производных G' , J' , $G(t)$ и $J(t)$], расхождение результатов, вычисленных из упругой и вязкостной составляющих по формулам Вильямса — Ферри, составляет 0,05 логарифмической единицы (10%) или меньше. Это, вероятно, является максимумом того, что можно получить из большинства экспериментальных данных.

Формулы Вильямса — Ферри дают возможность быстро и легко проводить расчеты, хотя графическое определение наклона экспериментальных кривых вызывает некоторые затруднения. Однако они дают невысокую точность в тех случаях, когда поправочные коэффициенты (M , A , B и др.) меньше $1/2$. Эти формулы не могут быть использованы для тех

¹⁾ См. примечание на стр. 88.

участков кривых, где H и L имеют большую кривизну, например вблизи максимумов и минимумов кривых III на фиг. 22 и 23. В этих случаях предпочтительнее метод Шварцля — Ставермэна или Фуджита. Метод Ниномия — Ферри позволяет проводить расчеты простым способом без каких-либо затруднений, но требует тщательного сглаживания исходных данных.

§ 2. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ

Уравнения (3.21) и (3.22) могут быть преобразованы различными способами для простых вычислений H по известному L и наоборот. Соответствующие формулы, выведенные Смитом [14], основываются на двух принципах: а) если H известно, то оно обычно найдено из данных для $G(t)$ или для G' и G'' , так что эти функции могут быть использованы в качестве вспомогательных при вычислении L , и наоборот, податливости могут быть использованы при вычислении H по заданному L ; б) можно предположить, что в ограниченном интервале логарифмической шкалы времени H и L пропорциональны соответственно τ^{-m} и τ^m , т. е. они могут быть охарактеризованы логарифмическим наклоном m , который используется в приближенных методах Вильямса — Ферри.

1. Известны один спектр и временная зависимость модуля или податливости

Для нахождения L по заданным H и $G(t)$ служит формула

$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left\{ G(t) + H(\tau) \left[\frac{\pi}{2} \left(\operatorname{cosec} \frac{m\pi}{2} - \sec \frac{m\pi}{2} \right) - \Gamma(m) + 1,37 \right] \right\}^2 + \pi^2 H^2}, \quad (4.29)$$

где m — наклон зависимости H от τ в логарифмических координатах, взятый с обратным знаком и определенный отдельно для каждой точки. Соответствующая формула для нахождения H по заданным L и $J(t)$ имеет вид

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\left\{ J(t) - \frac{2t}{\eta} + L(\tau) \left[\frac{\pi}{2} \left(\operatorname{cosec} \frac{m\pi}{2} - \sec \frac{m\pi}{2} \right) + \Gamma(-m) + 1,37 \right] \right\}^2 + \pi^2 L^2}, \quad (4.30)$$

где m — тангенс угла наклона зависимости L от τ в логарифмических координатах. Эти формулы справедливы при $-1 < m < 1$.

2. Известны один спектр и динамические характеристики

В этом случае знание m — тангенса угла наклона экспериментальных зависимостей — не является необходимым. Для нахождения L по заданным H , G' и G'' может быть использована формула

$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left[G' \left(\frac{1}{\tau} \right) - G'' \left(\frac{1}{\tau} \right) + 1,37H(\tau) \right]^2 + \pi^2 H^2(\tau)}. \quad (4.31)$$

Соответствующее приближение для нахождения H по заданным L , J' и J'' дает

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\left[J' \left(\frac{1}{\tau} \right) + J'' \left(\frac{1}{\tau} \right) + 1,37L(\tau) \right]^2 + \pi^2 L^2(\tau)}. \quad (4.32)$$

3. Известен один спектр с постоянным значением логарифмической производной

Представляют интерес два случая, когда для перехода от одного спектра к другому не требуется дополнительных данных, если только логарифмическая производная заданного спектра сохраняет постоянное значение в достаточно широком интервале значений времени. Когда это имеет место, показатели m в выражениях $H \sim \tau^{-m}$ и $L \sim \tau^m$ равны. В частности, при $m = 1/2$

$$H(\tau) L(\tau) = \frac{1}{\pi^2}, \quad (4.33)$$

что приблизительно имеет место в переходной области из каучукоподобного в стеклообразное состояние, когда зависимость $\lg H$ имеет тангенс угла наклона, близкий к $-1/2$. а $\lg L$ — тангенс угла наклона, близкий к $1/2$ (см. фиг. 22 и 23, кривые II, III, V и VI). Таким образом, в этой области $H(\tau) \approx 0,1/L(\tau)$.

С другой стороны, если $m \ll 1$, так что H убывает очень медленно, а L очень медленно возрастает, как это имеет место для кривых IV и V при больших значениях времени (см. фиг. 22 и 23), то

$$H(\tau) L(\tau) = m^2, \quad (4.34)$$

и в такой области $H(\tau) \ll 1/L(\tau)$, как это и наблюдается для упомянутых кривых.

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ФУНКЦИЙ ПО ЗАДАНЫМ СПЕКТРАМ

Упрощенные методы расчетов такого типа разработаны недостаточно хорошо отчасти вследствие того, что такие задачи редко возникают на практике, отчасти потому, что точные формулы содержат интегралы, подобные входящему в выражение (4.1), которые сходятся достаточно быстро и не представляют трудностей для оценки. Однако Смит [14] приводит две формулы, полученные преобразованием уравнений (4.29) и (4.30), из которых могут быть определены временные зависимости модуля и податливости, если известны оба спектра:

$$G(t) = \left[\frac{H}{L} - \pi^2 H^2 \right]^{1/2} - H \left[\frac{\pi}{2} \left(\operatorname{cosec} \frac{m\pi}{2} - \sec \frac{m\pi}{2} \right) - \Gamma(m) + 1,37 \right], \quad (4.35)$$

где m — тангенс угла наклона зависимости H от τ в логарифмических координатах, взятый с обратным знаком, и

$$J(t) = \left[\frac{L}{H} - \pi^2 L^2 \right]^{1/2} - L \left[\frac{\pi}{2} \left(\operatorname{cosec} \frac{m\pi}{2} - \sec \frac{m\pi}{2} \right) + \Gamma(-m) + 1,37 \right] + \frac{2t}{\eta}. \quad (4.36)$$

где m — тангенс угла наклона зависимости $L(\tau)$ в логарифмических координатах. При использовании этих формул m должно быть найдено отдельно для каждого значения τ , соответствующего значению t , для которого определяется модуль или податливость.

Две экспериментальные функции, которые очень легко находятся из спектра, тесно связаны с функциями динамических потерь. Уравнения (4.20) и (4.25) могут быть обращены и дают

$$G''(\omega) = \frac{H}{B(1-|m|)} \Big|_{\tau=1/\omega}, \quad (4.37)$$

$$J''(\omega) = \frac{L}{B(1-|m|)} + \frac{\tau}{\eta} \Big|_{\tau=1/\omega}, \quad (4.38)$$

где m имеет обычное значение, а B для каждой точки определяется по значению m . Несколько иные уравнения даны Смитом [14]:

$$G''(\omega) = \frac{H\pi}{2} \sec \left(\frac{m\pi}{2} \right) \Big|_{\tau=1/\omega}, \quad (4.39)$$

$$J''(\omega) = \frac{L\pi}{2} \sec \left(\frac{m\pi}{2} \right) + \frac{\tau}{\eta} \Big|_{\tau=1/\omega}. \quad (4.40)$$

§ 4. НАХОЖДЕНИЕ ОДНОЙ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО НАБЛЮДАЕМЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ ФУНКЦИЙ ПО ЗАДАННОЙ ДРУГОЙ

1. Соотношение между модулем и податливостью

Из уравнения (3.36) может быть выведено приближенное соотношение между $G(t)$ и $J(t)$, если допустить, что $\lg J(t)$ является линейной функцией $\lg t$ в интервале средней протяженности на шкале времени, причем тангенс угла наклона этой функции, как обычно, можно обозначить m . Тогда [11]

$$G(t) = \frac{\sin m\pi}{m\pi J(t)}. \quad (4.41)$$

То же уравнение может быть использовано для нахождения $J(t)$ по заданному $G(t)$, если через m обозначить наклон зависимости $G(t)$ в логарифмических координатах. Таблица значений $(\sin m\pi)/m\pi$ приведена в конце главы.

Можно заметить, что при $m \ll 1$ $G(t)$ становится просто величиной, обратной $J(t)$, как это указывалось в гл. 2, т. е. $G(t) < 1/J(t)$. Кроме того, когда в линейном полимере достигаются условия установившегося течения, $m \rightarrow 1$ [так как $J(t) = t/\eta +$ другие члены, которые в конечном счете становятся пренебрежимо малыми по сравнению с первым]; тогда, согласно уравнению (4.41), $G(t) \rightarrow 0$, как это и должно быть (см. гл. 2).

2. Соотношения между модулем и податливостью и соответствующими динамическими характеристиками

Приближенные уравнения для этих расчетов могут быть двух типов в зависимости от того, имеются ли данные о виде функции динамических потерь или о спектре.

Если известны обе динамические компоненты, то неравновесная функция может быть найдена методом Ниномия и Ферри. Так, для релаксационного модуля

$$G(t) = G'(\omega) - 0,40G''(0,40\omega) + 0,014G''(10\omega) \Big|_{\omega=1/t} \quad (4.42)$$

необходимо знать G' при соответствующей частоте $\omega = 1/t$ и G'' при двух других частотах. Аналогично для податливости

$$J(t) = J'(\omega) + 0,40J''(0,40\omega) - 0,014J''(10\omega) \Big|_{\omega=1/t}. \quad (4.43)$$

Вычисления могут быть проведены с помощью перфорированных карт, подобных показанным в конце главы. С другой

стороны, если известны $G(t)$ и G'' , то может быть найдено G' .

Если $G(t)$ или G' известны одновременно с H , то другие экспериментально наблюдаемые функции могут быть вычислены с помощью упрощенного уравнения (3.42), в котором, как показали Катзифф и Тобольский [15], можно избежать интегрирования:

$$G'(\omega)|_{\omega=1/t} - G(t) = H(\tau)\psi(m)|_{\tau=t}; \quad (4.44)$$

H может быть найдено из уравнений (4.4) или (4.9) в зависимости от того, какая экспериментальная функция задается; m — наклон зависимости $\lg H$ от $\lg \tau$ в точке $\tau = t$, взятый с обратным знаком, а $\psi(m) = (\pi/2)\operatorname{cosec}(m\pi/2) - \Gamma(m)$. Таблица значений $\psi(m)$ приведена в конце главы. Уравнение (4.44) позволяет найти $G'(\omega)$ по заданному $G(t)$, и наоборот.

Аналогичное уравнение, связывающее функции податливости, имеет вид [14]

$$J'(\omega)|_{\omega=1/t} - J(t) + \frac{t}{\eta} = L(\tau)\psi'(m)|_{\tau=t}, \quad (4.45)$$

где m — наклон зависимости $\lg L$ от $\lg \tau$ в точке $\tau = t$, а $\psi'(m) = (\pi/2)\operatorname{cosec}(m\pi/2) + \Gamma(-m)$. Таблица значений $\psi'(m)$ также приведена в конце главы; $\psi'(m)$ имеет отрицательные значения, как это и должно быть, поскольку $J(t) > J'(1/t)$ даже после вычитания t/η .

Если G' слабо зависит от частоты, то H [которое определяется наклоном зависимости $G'(\omega)$], мало по сравнению с G' и вследствие этого G' и $G(t)$ почти идентичны, как это уже было показано в гл. 2. Аналогично, если J' слабо зависит от ω , то оно почти совпадает с $J(t) - t/\eta$. Другой частный случай, представляющий интерес, имеет место, когда $G' = G''$ и обе динамические составляющие пропорциональны $\omega^{1/2}$, как это следует из некоторых теорий (см. гл. 10) и приблизительно выполняется в переходной зоне из стеклообразного в каучукоподобное состояние (особенно в гелях производных целлюлозы; см. гл. 17); тогда уравнение (4.44) сводится к

$$G(t) = 0,79G' \left(\frac{1}{t} \right).$$

Еще один интересный пример относится к так называемой ползучести Андраде, имеющей место в сшитых полимерах при больших значениях времени (см. гл. 13), когда податливость может быть описана эмпирическим уравнением $J(t) = J_A + \beta t^{1/3}$. При эквивалентной частоте $\omega = 1/t$ составляющие динамической податливости выражаются формулами [16]

включающие динамической податливости выражаются формулами [16]

$$J'(\omega) = J_A + \left[\frac{\beta\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{2\sqrt{3}} \right] \omega^{-1/3} = J_A + 0,773\beta\omega^{-1/3}, \quad (4.46)$$

$$J''(\omega) = \left[\frac{\beta\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}{6} \right] \omega^{-1/3} = 0,446\beta\omega^{-1/3}, \quad (4.47)$$

а при достаточно низкой частоте, когда членом J_A в выражении (4.46) можно пренебречь,

$$\frac{J''}{J'} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577. \quad (4.48)$$

Если тангенс угла наклона функции ползучести в логарифмических координатах m очень мал (конечно, при отсутствии вязкого течения), то он связан следующим соотношением с тангенсом угла потерь J''/J' [17]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{J''}{J'} = \frac{G''}{G'} = \frac{m\pi}{2}, \quad \frac{m\pi}{2} \ll 1. \quad (4.49)$$

В этом случае $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от частоты, как это имеет место для некоторых данных на фиг. 19 (кривые IV и V при низких частотах).

В заключение упомянем численный метод, предложенный Бенбоу [18] для нахождения составляющих динамической податливости по кривым ползучести, основанный на фурье-анализе последних.

3. Соотношения между составляющими комплексных динамических функций

Ставермэн и Шварцль [19] предложили следующие две формулы для нахождения значений G' при двух частотах ω_1 и ω_2 :

$$G'(\omega_2) - G'(\omega_1) \approx \frac{2}{\pi} \int_{\ln \omega_1}^{\ln \omega_2} G''(\omega) d \ln \omega, \quad (4.50)$$

$$\frac{\ln G'(\omega_2)}{G'(\omega_1)} \approx \frac{2}{\pi} \int_{\ln \omega_1}^{\ln \omega_2} \operatorname{tg} \delta d \ln \omega. \quad (4.51)$$

4. Критерии применимости

Трудно оценить в целом возможные ошибки различных описанных выше приближенных методов. Они могут колебаться от погрешностей, лежащих в пределах экспериментальных ошибок, до значений порядка 25% и более в зависимости от характера используемых функций. Смит [14] сопоставил результаты приближенных и точных расчетов для ряда случаев и нашел, что при сильно различающихся условиях вычислений соответствующие логарифмы различаются не более чем на 0,1. Вообще к результатам, при получении которых производилось вычитание двух чисел, близких по величине, или умножение двух величин, одна из которых быстро возрастает, а другая стремится к нулю, следует относиться с недоверием.

§ 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ИЗ БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ

В гл. 3, § 5, описан ряд более сложных опытов по определению вязкоупругих свойств. Спектр может быть найден из зависимостей напряжения от деформации путем дифференцирования этих зависимостей с целью получения неравновесных функций и последующего применения формул, подобных (4.4)—(4.8). Из кривой релаксации напряжения после прекращения установившегося течения может быть получен спектр H с помощью следующего приближенного соотношения:

$$H(\tau) = -\frac{N}{\dot{\gamma}t} \left. \frac{d\mathfrak{X}_{ss}}{d \ln t} \right|_{t=\tau}, \quad (4.52)$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига при течении и $N = 1/\Gamma(m)$. Значения N приведены в табл. 3. Следует заметить, что в этом случае может потребоваться введение поправок на неньютоновский характер течения и релаксации [20], даже если напряжения очень малы.

Следует еще раз напомнить читателю, что, хотя все уравнения этой главы относятся к деформации сдвига, они в равной степени могут быть применены и к другим типам деформации, если модули сдвига, податливости и спектры заменить аналогичными функциями, соответствующими растяжению, объемному сжатию и т. д.

§ 6. ЧИСЛЕННЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИБЛИЖЕННЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Ниже приведены два примера численных расчетов, демонстрирующие простоту некоторых методов. Прежде всего в табл. 1 проведено вычисление спектра релаксации поли-*n*-октилметакрилата [21] (кривая III на фиг. 22) из данных по упругому модулю и модулю потерь с помощью выражений (4.9) и (4.20). Значения H , определенные по двум динамическим характеристикам, почти во всех случаях находятся в очень хорошем согласии. (Однако при низких частотах большая кривизна H требует применения других методов [22].) Далее, в табл. 2 проведено вычисление функции релаксации $E(t)$ для полиизобутилена при растяжении из данных по ползучести $D(t)$ с помощью выражения, аналогичного выражению (4.41), преобразованного Ниномия. Значения $D(t)$ были получены из экспериментальных данных [23] для $E(t)$ Гопкинсом и Хеммингом [24] путем точных вычислений, базирующихся на уравнении (3.36). Таким образом, значения $E(t)$, полученные приближенным методом, могут быть сопоставлены с исходными измеренными значениями. В большинстве случаев согласие очень хорошее.

§ 7. ТАБЛИЦЫ ПОПРАВОЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И ПЕРФОРИРОВАННЫЕ КАРТЫ

Для удобства вычислений в табл. 3 приведены значения поправочных коэффициентов M , A , A' , B , N , ϕ , ψ' и $(\sin m\pi)/m\pi$ для различных m . Напомним, что в зависимости от используемого уравнения m представляет собой тангенс угла наклона зависимостей $\lg H$ от $\lg \tau$ и $\lg G(t)$ от $\lg \tau$, взятый с обратным знаком, или тангенс угла наклона зависимости $\lg L$ от $\lg \tau$ и $\lg J(t)$ от $\lg \tau$.

Вычисления по методу Ниномия — Ферри могут быть ускорены при использовании таблиц исходных данных, соответствующих частотам, разделенным на логарифмической шкале интервалом $\lg a$. Таблицы должны также содержать столбцы с исходными данными, умноженными на постоянные коэффициенты, входящие в уравнения. На такие таблицы накладываются перфорированные карты, прорези в которых открывают определенные числа, которые должны складываться или вычитаться, а также места для записи результатов. Карты, соответствующие уравнениям (4.14) и (4.19), а также (4.24) и (4.28), идентичны; они показаны на фиг. 26—28.

Таблица 1
 ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРА РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИ-*n*-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА
 ИЗ ДАННЫХ ПО УПРУГОМУ МОДУЛЮ И МОДУЛЮ ПОТЕРЬ
 ПО ФОРМУЛАМ (4.9) И (4.20)
 а) из данных по упругому модулю

$\lg \omega$	$\lg G'$	$\frac{d \lg G'}{d \lg \omega}$	$\lg \frac{d \lg G'}{d \lg \omega}$	Предварительное значение $\lg H$	m	$\lg A$	$\lg H$	$\lg \tau$
1,5	5,56	0,065	-1,19	4,37	0,40	-0,03	4,34	-1,5
2,0	5,61	0,110	-0,96	4,65	0,40	-0,03	4,62	-2,0
2,5	5,68	0,16	-0,80	4,88	0,40	-0,03	4,85	-2,5
3,0	5,77	0,21	-0,68	5,07	0,40	-0,03	5,04	-3,0
3,5	5,89	0,29	-0,54	5,35	0,55	-0,06	5,29	-3,5
4,0	6,05	0,33	-0,48	5,57	0,50	-0,05	5,52	-4,0
4,5	6,20	0,40	-0,40	5,80	0,50	-0,05	5,75	-4,5
5,0	6,45	0,46	-0,34	6,11	0,55	-0,06	6,05	-5,0
5,5	6,67	0,51	-0,29	6,38	0,60	-0,07	6,31	-5,5
6,0	6,98	0,64	-0,19	6,79	0,75	-0,11	6,68	-6,0
6,5	7,31	0,72	-0,14	7,17	0,80	-0,12	7,05	-6,5
7,0	7,68	0,76	-0,12	7,56	0,85	-0,14	7,44	-7,0
7,5	8,06	0,81	-0,092	7,97	0,80	-0,12	7,85	-7,5
8,0	8,49	0,76	-0,12	8,37	0,65	-0,08	8,29	-8,0
8,5	8,82	0,55	-0,26	8,56	0,40	-0,03	8,53	-8,5
9,0	9,03	0,39	-0,41	8,62	0,14	0	8,62	-9,0
9,5	9,20	0,28	-0,55	8,65	0	0	8,65	-9,5
10,0	9,31	0,19	-0,72	8,59	0	0	8,59	-10,0
10,5	9,39	0,12	-0,92	8,47	0	0	8,47	-10,5
11,0	9,44	0,088	-1,06	8,38	0	0	8,38	-11,0

б) из данных по модулю потерь

$\lg \omega$	$\lg G''$	$\frac{d \lg G''}{d \lg \omega}$	$\lg \left(1 - \left \frac{d \lg G''}{d \lg \omega} \right \right)$	Предварительное значение $\lg H$	$ m $	$\lg B$	$\lg H$	$\lg \tau$
1,5	4,82	0,28	-0,14	4,68	0,40	-0,07	4,61	-1,5
2,0	4,97	0,37	-0,20	4,77	0,40	-0,07	4,70	-2,0
2,5	5,19	0,45	-0,26	4,93	0,40	-0,07	4,86	-2,5
3,0	5,42	0,49	-0,29	5,13	0,40	-0,07	5,06	-3,0
3,5	5,68	0,56	-0,36	5,32	0,55	-0,04	5,28	-3,5
4,0	5,98	0,58	-0,38	5,60	0,50	-0,05	5,55	-4,0
4,5	6,22	0,61	-0,41	5,81	0,50	-0,05	5,76	-4,5
5,0	6,58	0,66	-0,47	6,11	0,55	-0,04	6,07	-5,0
5,5	6,90	0,67	-0,48	6,42	0,60	-0,03	6,39	-5,5
6,0	7,26	0,71	-0,54	6,72	0,75	-0,01	6,71	-6,0
6,5	7,63	0,73	-0,57	7,06	0,80	-0,01	7,05	-6,5
7,0	7,98	0,65	-0,46	7,52	0,85	0	7,52	-7,0
7,5	8,28	0,49	-0,29	7,99	0,80	-0,01	7,98	-7,5
8,0	8,55	0,44	-0,25	8,30	0,65	-0,02	8,28	-8,0
8,5	8,71	0,26	-0,13	8,58	0,40	-0,07	8,51	-8,5
9,0	8,81	0,12	-0,06	8,75	0,14	-0,14	8,61	-9,0
9,5	8,83	-0,05	-0,02	8,81	0	-0,20	8,61	-9,5
10,0	8,77	-0,14	-0,07	8,70	0	-0,20	8,50	-10,0
10,5	8,73	-0,10	-0,05	8,68	0	-0,20	8,48	-10,5
11,0	8,67	-0,03	-0,01	8,66	0	-0,20	8,46	-11,0
11,5	8,74	0,19	-0,09	8,65	0	-0,20	8,45	-11,5
12,0	8,87	0,36	-0,19	8,68	0	-0,20	8,48	-12,0

Таблица 2

ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО МОДУЛЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
 ИЗ ДАННЫХ ПО ПОДАТЛИВОСТИ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

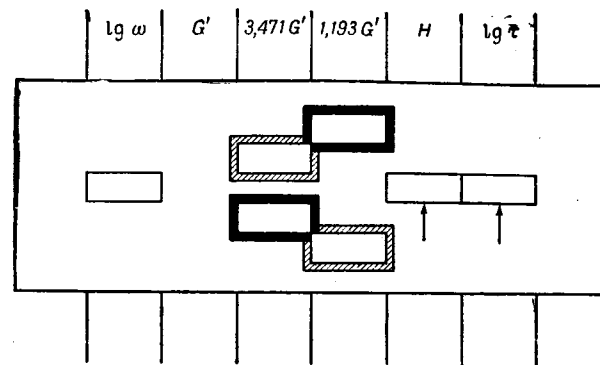
Податливость при ползучести во втором столбце была определена путем точных расчетов по уравнению (3.36) из экспериментальных данных по релаксации напряжения (седьмой столбец); последние сопоставляются с результатами приближенных вычислений (шестой столбец).

$\lg t$	$-\lg D(t)$	m	$\frac{\sin m\pi}{m\pi}$	$-\lg \left(\frac{\sin m\pi}{m\pi} \right)$	$\lg E(t)$	$\lg E(t)$ (исходные данные)
-14,0	10,47	0,048	0,995	0,002	10,46	10,46
-13,5	10,44	0,069	0,991	0,004	10,43	10,43
-13,0	10,40	0,101	0,982	0,008	10,39	10,39
-12,5	10,33	0,158	0,960	0,018	10,31	10,32
-12,0	10,23	0,224	0,919	0,037	10,19	10,20
-11,5	10,09	0,346	0,813	0,090	10,00	10,02
-11,0	9,90	0,438	0,712	0,147	9,75	9,77
-10,5	9,65	0,513	0,619	0,208	9,44	9,46
-10,0	9,38	0,566	0,549	0,260	9,12	9,12
-9,5	9,08	0,606	0,495	0,305	8,78	8,79
-9,0	8,77	0,630	0,462	0,335	8,44	8,47
-8,5	8,45	0,646	0,440	0,356	8,09	8,12
-8,0	8,13	0,634	0,456	0,341	7,79	7,80
-7,5	7,82	0,610	0,490	0,310	7,51	7,52
-7,0	7,52	0,546	0,578	0,238	7,28	7,29
-6,5	7,27	0,431	0,720	0,143	7,13	7,11
-6,0	7,08	0,294	0,862	0,064	7,02	7,00
-5,5	6,97	0,162	0,957	0,019	6,95	6,95
-5,0	6,92	0,074	0,990	0,004	6,91	6,91
-4,5	6,90	0,021	0,999	0,001	6,90	6,90
-4,0	6,89	0,024	0,999	0,001	6,89	6,89
-3,5	6,87	0,047	0,996	0,002	6,87	6,87
-3,0	6,84	0,069	0,991	0,004	6,84	6,84
-2,5	6,80	0,078	0,989	0,005	6,80	6,80
-2,0	6,76	0,087	0,987	0,006	6,75	6,75
-1,5	6,71	0,113	0,979	0,009	6,70	6,70
-1,0	6,64	0,156	0,960	0,018	6,62	6,62
-0,5	6,55	0,205	0,933	0,030	6,52	6,53
0	6,43	0,270	0,883	0,054	6,38	6,39
0,5	6,28	0,337	0,821	0,086	6,19	6,21
1,0	6,09	0,432	0,719	0,143	5,95	5,97
1,5	5,84	0,553	0,568	0,246	5,60	5,61
2,0	5,54	0,690	0,381	0,419	5,12	5,15

Таблица 3

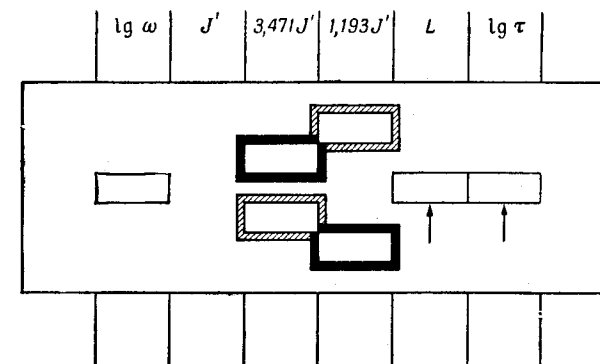
ФУНКЦИИ ТАНГЕНСА УГЛА НАКЛОНА m В ЛОГАРИФИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ ПРИ ПРИБЛИЖЕННЫХ ВЫЧИСЛЕНИЯХ

m	M	A	A'	B	N	ψ	ψ'	$\frac{\sin m\pi}{m\pi}$	m
-1,1							-0,639		-1,1
-1,0		0,637		1,000			-0,571		-1,0
-0,9		0,699		0,996			-0,521		-0,9
-0,8		0,757		0,984			-0,487		-0,8
-0,7		0,810		0,963			-0,464		-0,7
-0,6		0,858		0,936		1,757	-0,453		-0,6
-0,5		0,900		0,900		1,324	-0,449		-0,5
-0,4	0,672	0,936		0,858		1,052	-0,454		-0,4
-0,3	0,771	0,963		0,810		0,868	-0,468		-0,3
-0,2	0,859	0,984		0,757		0,737	-0,492		-0,2
-0,1	0,935	0,996		0,699		0,645	-0,527		-0,1
0	1,000	1,000		0,637		0,577	-0,577	1,000	0
0,1	1,051	0,996		0,699		0,527	-0,649	0,984	0,1
0,2	1,089	0,984		0,757		0,493	-0,737	0,935	0,2
0,3	1,114	0,963		0,810		0,470	-0,864	0,859	0,3
0,4	1,127	0,936		0,858		0,454	-1,050	0,756	0,4
0,5	1,128	0,900		0,900		0,449	-1,323	0,637	0,5
0,6	1,119	0,858		0,936	0,672	0,454	-1,755	0,499	0,6
0,7	1,101	0,810		0,963	0,771	0,465		0,368	0,7
0,8	1,074	0,757		0,984	0,859	0,488		0,234	0,8
0,9	1,040	0,699		0,996	0,935	0,523		0,109	0,9
1,0	1,000	0,637	0,637	1,000	1,000	0,571			1,0
1,1	0,956		0,699	0,996	1,050	0,640			1,1
1,2	0,908		0,757	0,984	1,089	0,732			1,2
1,3	0,857		0,810	0,963	1,114	0,866			1,3
1,4	0,805		0,858	0,936	1,127	1,057			1,4
1,5	0,753		0,900	0,900	1,128	1,336			1,5
1,6	0,700		0,936	0,858	1,119	1,783			1,6
1,7	0,647		0,963	0,810	1,100				1,7
1,8	0,597		0,984	0,757	1,074				1,8
1,9	0,547		0,996	0,699	1,040				1,9
2,0	0,500		1,000	0,637	1,000				2,0
Используются в выражениях	(4.4)	(4.9)	(4.10) (4.15)	(4.20) (4.25) (4.37) (4.38)	(4.52)	(4.44)	(4.45)	(4.41)	



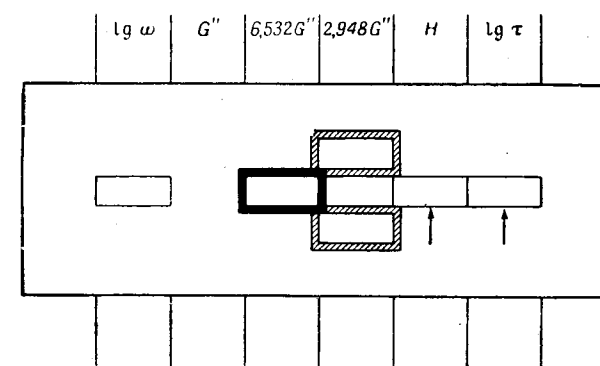
Фиг. 26. Перфорированная карта для вычисления H по заданному G' с помощью уравнения (4.14) при $\lg a = 0,2$.

Сложение чисел в вырезах со сплошной черной каймой и вычитание из полученной суммы чисел в вырезах с заштрихованной каймой дает H , а $\lg \tau = -\lg \omega$.



Фиг. 27. Перфорированная карта для вычисления L по заданному J' с помощью уравнения (4.19) при $\lg a = 0,2$.

Сложение и вычитание производятся так же, как на фиг. 26.



Фиг. 28. Перфорированная карта для вычисления H по заданному G'' или L по заданному J'' (в последнем случае G'' всюду должно быть заменено на J'') с помощью уравнений (4.24) и (4.28) соответственно при $\lg a = 0,2$.

Сложение и вычитание производятся так же, как на фиг. 26.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alfrey T., Doty P., Journ. Appl. Phys., 16, 700 (1945).
2. Schwarzl F., Staverman A. J., Appl. Sci. Res., A4, 127 (1953).
3. Leaderman H., Journ. Appl. Phys., 25, 294 (1954).
4. Okano M., Busseiron Kenkyu, 3, 493 (1958).
5. Fujita H., Journ. Appl. Phys., 29, 943 (1958).
6. Ninomiya K., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 14, 36 (1959).
7. Andrews R. D., Ind. Eng. Chem., 44, 707 (1952).
8. Ferry J. D., Williams M. L., Journ. Colloid Sci., 7, 347 (1952).
9. Roesler F. C., Proc. Phys. Soc., B68, 89 (1955).
10. Stern D. M., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1957.
11. Leaderman H., в книге F. R. Eirich, Rheology, Vol. II, New York, 1958.
12. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Polymer Sci., 11, 169 (1953).
13. Roesler F. C., Twyman W. A., Proc. Phys. Soc., B68, 97 (1955).
14. Smith T. L., Trans. Soc. Rheology, 2, 131 (1958).
15. Catsiff E., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., 10, 375 (1955).
16. Plazek D. J., Journ. Colloid Sci., 15, 50 (1960).
17. Zener C., Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948. (См. перевод в сборнике Упругость и неупругость металлов, ИЛ, 1954).
18. Benbow J. J., Proc. Phys. Soc., B69, 885 (1956).
19. Staverman A. J., Schwarzl F., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, K. 1.
20. Schremp F. W., Ferry J. D., Evans W. W., Journ. Appl. Phys., 22, 711 (1951).
21. Dannhauser W., Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 13, 103 (1958).
22. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 14, 135 (1959).
23. Tobolsky A. V., Catsiff E., Journ. Polymer Sci., 19, 111 (1956).
24. Hopkins I. L., Hamming R. W., Journ. Appl. Phys., 28, 906 (1957).

ГЛАВА

5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ
ЖИДКОСТЕЙ

Несколько последующих глав мы посвящаем описанию экспериментальных методов определения вязкоупругих функций, общий вид которых приведен в гл. 2 и зависимости между которыми рассмотрены в гл. 3 и 4 в соответствии с линейной феноменологической теорией.

Вязкоупругие функции устанавливают связь между напряжениями и деформациями. Однако в опытах непосредственно измеряются не напряжения и деформации, а силы и смещения, поэтому в расчетные формулы для модуля или податливости всегда входит формфактор, который зависит от размеров и формы образца, а также от распределения в нем напряжений и деформаций; абсолютная точность результатов часто ограничена этим формфактором, или коэффициентом образца.

Экспериментальные методы исследования в сильной степени зависят от структуры изучаемых материалов; классификация этих методов дана в этой и последующих четырех главах. Строго говоря, понятие «вязкоупругая жидкость» не имеет смысла, так как вязкоупругие тела не являются ни жидкостями, ни твердыми телами; но оно служит для обозначения материалов, в достаточной степени сходных с жидкостями, так что во время эксперимента их нужно содержать в сосудах во избежание растекания под действием силы тяжести.

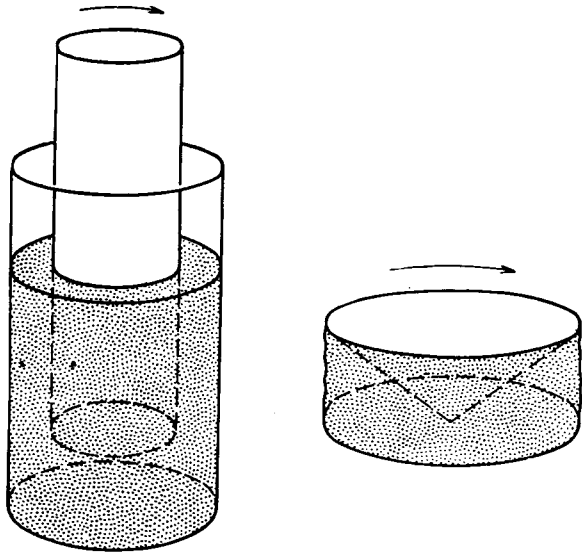
К таким материалам относятся полимеры с очень низким молекулярным весом, находящиеся выше точки стеклования, концентрированные растворы полимеров, а также сильно разбавленные растворы полимеров, свойства которых очень мало отличаются от свойств соответствующих чистых растворителей. В некоторых из используемых методов исследуются переходные процессы, другие методы являются по своему характеру динамическими.

В этой главе все методы даны для случая деформации сдвига.

§ 1. ПОЛЗУЧЕСТЬ

1. Геометрия аппаратуры

Обычно для измерений ползучести вязкоупругой жидкости осуществляют сдвиг между коаксиальными цилиндрами [1, 2] или между конусом и пластинкой [3]¹⁾, как показано на фиг. 29. Если приложить постоянный крутящий момент \mathcal{S} и



Фиг. 29. Коаксиальные цилиндры и конус и пластинка, используемые для измерений свойств вязкоупругих жидкостей.

измерить зависимость от времени угла поворота α , то будем иметь

$$J(t) = \frac{b\alpha(t)}{\mathcal{S}}, \quad (5.1)$$

где формфактор b (измеряемый в кубических сантиметрах) дается приближенным выражением $4\pi L/(1/R_1^2 - 1/R_2^2)$ — для коаксиальных цилиндров и $2\pi R^3/3\theta$ — для конуса и пластинки. Здесь L — высота столба жидкости между цилиндрами, а R_1 и R_2 — их радиусы; R — радиус пластинки и конуса, а θ — угол между пластинкой и образующей конуса.

Поправки на влияние концов коаксиальных цилиндров [4] и неточность установки конуса и пластинки подробно рассмотрены различными авторами [3].

¹⁾ Подробное исследование вязкоупругих свойств растворов полимеров методами, аналогичными описываемым, проведено П. А. Ребиндером и его школой, см. например [55]. — Прим. ред.

В приложении В дана таблица значений формфактора b , связывающего экспериментально измеряемые величины (силу, крутящий момент, смещение, угловое смещение и т. д.) с вязкоупругими функциями для образцов разной формы. Там же приводятся формулы для расчета максимального напряжения и деформации образца.

Метод коаксиального цилиндра имеет тот недостаток, что деформация и скорость деформации не постоянны в объеме образца, а уменьшаются в направлении от внутреннего цилиндра к внешнему. Например, для ньютоновской жидкости выражение для скорости деформации при радиусе r ($R_1 < r < R_2$) имеет вид

$$\frac{(d\alpha/dt)(2/r^2)}{(1/R_1^2) - (1/R_2^2)}.$$

Для неньютоновской жидкости распределение скорости деформации имеет более сложный вид [5]. Пока напряжения очень малы, этот недостаток практически не имеет большого значения; более важным является влияние нормального напряжения, которое нарушает геометрию образца (см. п. 3). Установку с коаксиальным цилиндром трудно заполнять, если вязкость при установившемся течении жидкости очень велика (например, больше 10^5 пуаз).

При геометрии конуса и пластинки деформация и скорость деформации образца однородны по всему образцу, а искажение, обусловленное эффектом нормального напряжения, невелико. Однако края образца остаются открытыми, и если в состав образца входит летучий растворитель, то испарение трудно ограничить.

В большинстве случаев постоянный крутящий момент создается грузом, перекинутым через блок, а поворот отмечается лучом света, отраженным от зеркала, находящегося на вращающемся цилиндре, и падающим на шкалу, фотоэлемент или другую измерительную систему [1, 6]. Мгновенное приложение крутящего момента, как предполагается в определении $J(t)$, конечно, невозможно осуществить прямым путем, и если для создания максимального момента требуется время t_1 , то измерения нельзя использовать для прямого расчета $J(t)$ вплоть до момента времени, по порядку величины равного $10t_1$. Если мгновенное приложение крутящего момента вызывает вибрации аппаратуры, то их необходимо заглушить до начала измерений.

Так же как и во всех случаях измерения вязкоупругих свойств, большое значение имеет контроль температуры,

поскольку вязкоупругие свойства сильно зависят от температуры (см. гл. 11). В частности, не должно быть притока тепла в систему через механическую связь, применяемую для создания крутящего момента.

2. Нелинейные эффекты

При установившемся течении полимерных систем под действием средних напряжений имеют место значительные отклонения от закономерностей течения ньютоновской жидкости; по грубой оценке эти отклонения составляют несколько процентов, если напряжение равно 10^4 с дин/см², где c — концентрация полимера в растворе (для неразбавленных полимеров она равна их плотности).

Кажущаяся вязкость, или отношение напряжения к скорости деформации, постепенно падает с увеличением напряжения и ее можно в общем виде разложить в степенной ряд по четным степеням напряжения [7]. (Из опыта следует, что иногда напряжение входит также в первой степени [8], хотя вообще нечетные степени являются физически неприемлемыми.) На языке моделей это означает, что вязкий элемент на фиг. 2 не является ньютоновским и скорость деформации для него увеличивается с увеличением напряжения более быстро, чем прямо пропорционально напряжению.

С молекулярной точки зрения гибкие полимерные молекулы в процессе течения вращаются и подвергаются периодическому гидродинамическому искривлению, которое несколько похоже на искривления, вызываемые малыми периодическими макроскопическими деформациями. При высоких скоростях вращения отсутствие нескольких типов конформационных перегруппировок, которые не успевают следовать за периодическими изменениями гидродинамических сил, обуславливает относительно малую диссипацию энергии, аналогично тому, как уменьшаются потери энергии за период в опытах в динамическом режиме на высоких частотах. В соответствии с этим кажущаяся вязкость падает с увеличением скорости сдвига. В то же время изменяются направления основных макроскопических напряжений [9].

Из различных опытов следует [10—12], что зависимость кажущейся вязкости при установившемся течении от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ весьма сходна с зависимостью комплексной динамической вязкости η^* от круговой частоты ω . По-видимому, она еще более сходна [13] с зависимостью обратной величины динамической текучести $1/\omega J''(\omega)$ или [14] абсолютной величины $|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2}$ от частоты ω . Таким образом, измерения нелинейной вязкости при установившемся течении,

по-видимому, качественно отражают те же молекулярные явления, которые лежат в основе измерений *линейной* зависимости от времени или измерений вязкоупругости. Однако теория неньютоновского течения полимеров [13, 15—17] еще не достигла того состояния, когда из таких измерений можно с определенностью получить молекулярные параметры.

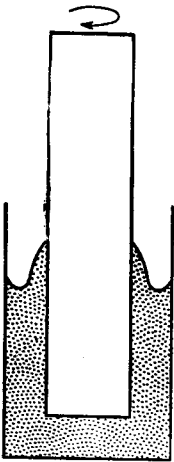
Здесь достаточно заметить, что в опытах по ползучести напряжения должны быть достаточно малы, чтобы можно было пренебречь отклонениями от ньютоновского течения, и чтобы не только вязкость при установившемся течении η , но вся функция $J(t)$ не зависела от приложенного напряжения. Конечно, эти требования могут быть проверены путем последовательных опытов при различных выбранных значениях крутящего момента.

При больших напряжениях не только течение может быть неньютоновским, но и установившаяся упругая податливость J_e может отклоняться от гуковской зависимости. Действительно, при конечных упругих деформациях в полимерах возникают существенные отклонения от закона Гука (см. гл. 13). Однако этих отклонений, вообще говоря, также можно избежать в опытах по ползучести путем ограничения максимальных напряжений \mathfrak{E} значениями ниже 10^4 с дин/см². (В случае коаксиальных цилиндров максимальное напряжение будет на поверхности внутреннего цилиндра, и оно дается формулой $\mathfrak{E}/2\pi LR_1^2$.) Максимальная упругая деформация, определяющая отклонения от гуковской упругости, равна $\mathfrak{E}J_e$; она не должна превышать 0,1. Полная деформация $\mathfrak{E}J(t)$ может быть гораздо больше, если она в основном определяется членом $\mathfrak{E}t/\eta$, обусловленным текучестью.

3. Действие нормального напряжения

Другим следствием конечных упругих деформаций в полимерных системах является возникновение напряжений, перпендикулярных к напряжениям, вызывающим данную простую деформацию; эти напряжения должны быть уравновешены дополнительными внешними силами, чтобы предотвратить искажение формы образца. В частности, для случая установившегося течения вязкой жидкости между коаксиальными цилиндрами появляются нормальные напряжения, параллельные осям цилиндров, которые заставляют жидкость вблизи внутреннего цилиндра подниматься вверх (фиг. 30). Это явление [18], само по себе имеющее большой интерес, связано с запасом упругой энергии и поэтому косвенно — с результатами измерений вязкоупругих свойств при малых

деформациях [9, 10, 12]. Но для того чтобы получить простой способ расчета $J(t)$, нужно устранить это явление опять же путем ограничения величины напряжения. Чтобы можно было убедиться в отсутствии этого явления путем визуального осмотра, желательно иметь установку с прозрачными коаксиальными цилиндрами [1]. Если требование малых напряжений соединить с требованием высокой вязкости, то возникает необходимость измерять очень малые углы деформации.



Фиг. 30. Иллюстрация эффекта нормального напряжения при сдвиге вязкоупругой жидкости между двумя цилиндрами.

Другое правило заключается в том, что часто J_e по порядку величины равно $10^{-5}/с см^2/дин$, а время, необходимое для достижения установившегося течения, больше чем $10^{-5} \eta/с$. Это накладывает и верхний, и нижний пределы на практические измерения ползучести в зависимости от величины вязкости при установившемся течении. В частности, для малых вязкостей (разбавленные растворы полимеров) временная шкала так коротка, что вязкоупругие свойства перекрываются инерционными эффектами. В таких случаях необходимы опыты в динамическом режиме.

§ 2. РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Для вязкоупругих жидкостей обычно неудобно измерять релаксацию напряжения после мгновенно приложенной деформации, так как развивающиеся при этом напряжения

4. Получение η и J_e из анализа ползучести

Если полимерная система имеет достаточно низкую вязкость, так что ее можно отнести к вязкоупругим жидкостям, то обычно можно легко достичь установившегося течения, так что для получения η и J_e может быть использована кривая ползучести [см. уравнение (1.25) и фиг. 11]. Однако легко впасть в заблуждение, преждевременно поверив, что достигнут линейный участок кривой; в общем случае нельзя рассчитывать на линейность кривой до тех пор, пока величина t/η не станет по крайней мере равной J_e . Всегда желательно для проверки провести опыт по восстановлению деформации (упругое последствие), показанный на фиг. 11.

очень малы. Однако можно проследить релаксацию напряжения после прекращения установившегося течения с последующим анализом с помощью уравнений (3.61) и (4.52). Геометрия устройства может иметь вид коаксиальных цилиндров [19], конуса и пластинки или двух конусов с различными углами при вершине [20, 21]. После прекращения течения вращающаяся часть жестко закрепляется, и остаточный вращающий момент измеряется соответствующим чувствительным устройством, например прибором для измерения деформации, дифференциальным преобразователем или просто путем раскручивания очень жесткого по отношению к вращающемуся моменту устройства, закрепленного между системой и жестким зажимом. Любое из этих устройств должно измерять очень малые перемещения в образце, так как в измерениях по существу определяется деформация, которая пропорциональна вращающему моменту; достаточно, чтобы угол перемещения измеряющего элемента был значительно меньше угла, соответствующего упругой деформации во время установившегося течения $\gamma_e = J_e \mathcal{I}_{ss}$.

§ 3. ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ, МЕНЯЮЩИХСЯ ПО СИНУСОИДАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

В остальных параграфах настоящей главы описываются периодические, или динамические, измерения. Самый простой метод исследования реакции вязкоупругой системы на напряжение, изменяющееся по синусоидальному закону, состоит в записи напряжения и возникающей деформации как функций времени в соответствии с фиг. 8. Отношение максимального значения напряжения к максимальному значению деформации равно $[G^*]$, а расстояние между ними на шкале времени, умноженное на частоту ω , равно фазовому углу δ , измеряемому в радианах. Тогда G' и G'' можно получить из уравнений (1.9) и (1.10).

Для вязкоупругих жидкостей компонента, соответствующая потерям, чаще рассчитывается как $\eta' (= G''/\omega)$, так как существует связь между η' и вязкостью η при установившемся течении, к которой стремится η' при понижении частоты.

В случае вязкоупругих жидкостей с соответствующими характеристиками можно поставить опыт с обычной геометрией коаксиальных цилиндров и периодическим поворотом на очень малый угол [22, 23]. Главное требование состоит в том, чтобы промежуток между цилиндрами был мал по сравнению с длиной волны распространяющихся в среде волн сдвига. Как указано в одном из последующих параграфов,

последняя приблизительно равна $(G'/\rho)^{1/2}/\nu$, где ρ — плотность жидкости, так что верхний предел частотного диапазона устанавливается величиной G' .

В принципе не существует ограничений для измеряемых значений $\text{tg } \delta$, но на практике трудно определить с достаточной точностью величину δ вблизи 0 и 90°. В первом случае нельзя определить точно G'' и η' и $G' \approx |G^*|$, а в последнем случае соответственно G' не имеет определенного значения.

В установке Де Витта и др. [22] вращающий момент регистрировался зеркальным гальванометром, соединенным последовательно с электроприводом, а угол поворота — лучом света, который отражался от зеркала, установленного на самом цилиндре. Чтобы рассчитать G' и η' из этих периодических функций, необходимо учесть не только размеры цилиндра, как это сделано в уравнении (5.1), но и момент инерции внутреннего цилиндра, а также жесткость при кручении проволоки, на которой он подвешен.

Несколько отличный метод проведения опыта с периодическим вращением состоит в подвешивании внутреннего цилиндра на проволоке с известной жесткостью при кручении и периодическом повороте внешнего цилиндра с известной угловой амплитудой [24]. Тогда отношение угловых амплитуд двух цилиндров и фазовый угол между ними связаны с искомыми величинами $|G^*|$ и $\text{tg } \delta$ (или G' и G'' , или G' и η' и т. д.). В соотношения также входят не только размеры цилиндров, но и жесткость проволоки при кручении и момент инерции внутреннего цилиндра. Соотношения довольно сложны [24], и их можно преобразовать [25], учитывая инерцию жидкости, если промежуток между цилиндрами сравним с длиной волны сдвига $(G'/\rho)^{1/2}/\nu$. Меняя моменты инерции и проволоку, на которой подвешивается цилиндр, можно расширить диапазон частот и жесткостей, в котором можно проводить измерения с требуемой точностью. Диапазон частот этого прибора, описанного также Де Виттом и др. [24], от 5 до 100 *гц*.

Другой тип движения коаксиальных цилиндров, который можно описать как осевую деформацию кольцеобразного образца, изображен на фиг. 31. Движение внутреннего цилиндра вниз заставляет жидкость двигаться вверх по кольцу; на фиг. 31 даны кривые распределения скорости и градиента скорости. Амплитуда периодического вертикального движения достаточно мала и не изменяет заметно глубину погружения. На низких частотах, когда инерция движущейся системы не оказывает существенного влияния, напряжение и деформация просто пропорциональны силе f и смещению x ; из уравнений

(1.9) и (1.10) следует, что

$$G' = \frac{f}{b|x|} \cos \delta, \quad (5.2)$$

$$\eta' = \frac{f}{\omega b|x|} \sin \delta; \quad (5.3)$$

здесь абсолютные величины представляют собой максимальные значения f и x , а формфактор b (измеряемый в сантиметрах) дается выражением [26, 27]

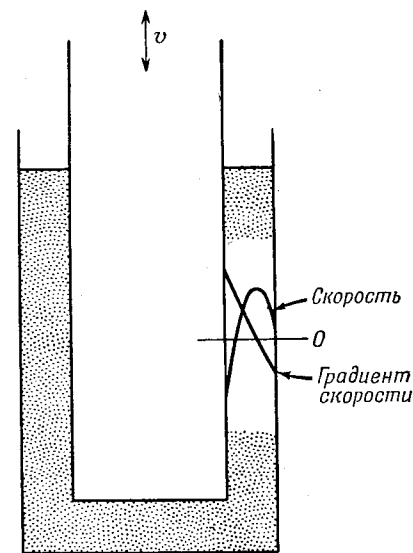
$$b = \frac{2\pi L (R_2^2 + R_1^2)/(R_2^2 - R_1^2)}{(R_2^2 + R_1^2) \ln(R_2/R_1)/(R_2^2 - R_1^2) - 1}, \quad (5.4)$$

где R_1 и R_2 , — как обычно, радиусы цилиндров, а L — глубина погружения.

Если промежуток между цилиндрами составляет заметную долю длины волны сдвига, можно преобразовать выражения (1.2) — (1.4) к виду, учитывающему инерцию жидкости [25].

Ни один из этих методов не учитывает краевых эффектов у дна цилиндров; для получения точных абсолютных результатов желательно калибровать такие установки с помощью масла известной вязкости, для которого отсутствует упругая составляющая. Тогда, например, для осевой деформации кольцеобразного образца $\eta = |f|/\omega b|x|$.

Таким образом, из максимальных значений силы и смещения и фазового угла между ними можно рассчитать интересующие нас вязкоупругие свойства. В изящной установке Филиппова [28] электрические потенциалы, пропорциональные f и x , с дифференциальных преобразователей подаются на горизонтальные и вертикальные пластины электронного осциллографа. На экране получается эллипс, который можно сфотографировать, и по его форме можно



Фиг. 31. Метод осевой деформации кольцеобразного образца, используемый для измерений свойств вязкоупругих жидкостей.

рассчитать G' и η' . Частотный диапазон лежит в пределах от $3 \cdot 10^{-5}$ до 10 гц ; эта установка специально предназначена для очень низких частот.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ К ДЕФОРМАЦИИ

Если описанное выше устройство для создания периодического напряжения приводится в действие электрическим путем с помощью электромеханического преобразователя, например катушки с переменным током в магнитном поле, то система оказывает такое обратное воздействие на преобразователь, что электрические измерения в последнем могут служить для определения механических свойств системы. Электрические измерения (обычно измерения емкости и сопротивления) легко выполнить с достаточной точностью даже в том случае, когда амплитуда движения очень мала.

Вязкоупругие функции связаны с силой и перемещением движущейся системы, но для более высоких частот важное значение имеет инерция установки, и соотношения имеют более сложный вид, чем (5.2) и (5.3). Для линейного движения, как в случае осевой деформации кольцевого образца, удобно ввести комплексное отношение приложенной к образцу силы \mathbf{f} и его скорости $v = dx/dt$, которое называется механическим импедансом:

$$\mathbf{Z}_M = \frac{\mathbf{f}}{v}. \quad (5.5)$$

Здесь скорость v не записана в виде комплексной величины, так как она взята в фазе с действительной частью \mathbf{f} . Импеданс имеет действительную (в фазе с v) составляющую R_M и мнимую составляющую X_M , т. е. механические сопротивление и реактивность соответственно.

Механическое сопротивление зависит от η' и от любого вязкого эффекта R_M^0 , который может быть связан с движущимися частями установки:

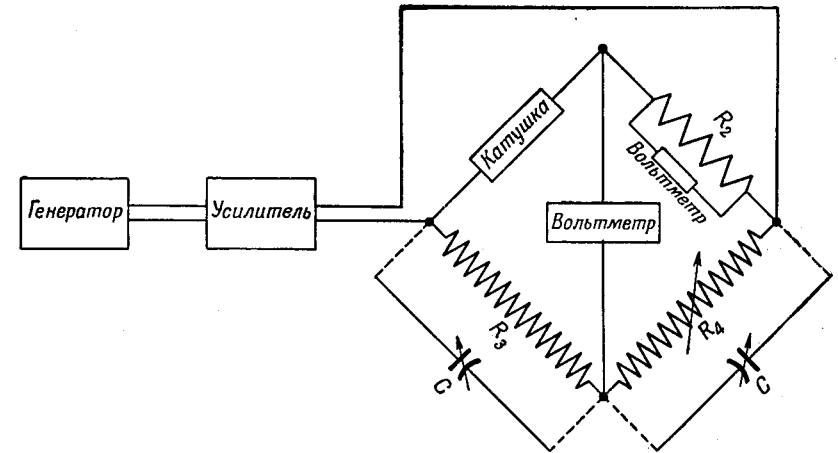
$$R_M = b\eta' + R_M^0, \quad (5.6)$$

тогда как реактивность зависит от G' , от массы M движущейся системы и от механической упругости S_M^0 (сила на единицу смещения в направлении движения) подвески подвижной части установки:

$$X_M = \omega M - \frac{bG'}{\omega} - \frac{S_M^0}{\omega}. \quad (5.7)$$

Здесь b — формфактор (измеряемый в сантиметрах), который зависит от геометрии образца.

Теперь мы должны показать, как из электрических измерений можно получить R_M и X_M . Например, установка с осевой деформацией кольцеобразного образца, изображенная на фиг. 31, может возбуждаться [27] катушкой с током i , находящейся в магнитном поле с напряженностью B . Сила, действующая на механическую систему, $\mathbf{f} = Bl i$, где l — длина



Фиг. 32. Мост импедансов для электромагнитного преобразователя.

Емкость C включается в одно из двух положений в зависимости от того, является ли сопротивление катушки емкостным (параллельно R_3) или индуктивным (параллельно R_4).

провода в катушке. Система будет двигаться со скоростью $v = \mathbf{f}/\mathbf{Z}_M$ в соответствии с уравнением (5.5). Движение катушки будет создавать обратную э. д. с. $e = Blv$. Приложенная э. д. с. есть $\mathbf{Z}_0 i$, где \mathbf{Z}_0 — электрический импеданс покоящейся катушки. Полная э. д. с. равна $\mathbf{Z}_0 i + e = \mathbf{Z} i$, где \mathbf{Z} — электрический импеданс движущейся катушки. Таким образом [29],

$$(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_0) i = Blv = \frac{(Bl)^2 i}{\mathbf{Z}_M}. \quad (5.8)$$

Импедансы \mathbf{Z} и \mathbf{Z}_0 (т. е. их действительные и мнимые компоненты — сопротивления R и R_0 и реактивности X и X_0) можно измерить электрическим путем, включив движущуюся катушку в одно плечо уравновешенного моста импедансов (фиг. 32). Тогда компоненты механического импеданса могут

быть рассчитаны по разности сопротивлений. Действительная и мнимая части даются выражениями

$$R_M = \frac{(Bl)^2 (R - R_0)}{(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2}, \quad (5.9)$$

$$X_M = -\frac{(Bl)^2 (X - X_0)}{(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2}. \quad (5.10)$$

Таким образом, после того как установка прокалибрована, остается проводить лишь электрические измерения. Калибровка зависит от массы M движущихся частей — катушки и внутреннего цилиндра. Константа $(Bl)^2$ может быть определена из частотной зависимости $(X - X_0)/[(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2]$ при отсутствии образца; в этом случае $G' = 0$ в уравнении (5.7), и если построить зависимость приведенной выше величины, умноженной на ω , от ω^2 , то получится прямая линия, наклон которой есть $M/(Bl)^2$, а отрезок, отсекаемый на оси, равен $S_M^0/(Bl)^2$.

Компоненты импеданса покоящейся катушки R_0 и X_0 в принципе можно определить путем электрических измерений зажатой катушки, но это справедливо лишь в случае очень жесткого крепления¹⁾. Можно также исключить R_0 и X_0 из уравнений, соответствующих двум или более последовательным сериям измерений, в которых меняется один из параметров при постоянной частоте. Если меняется M (путем добавления к движущейся системе дополнительных масс), то зависимость X от R имеет вид окружности; R_M и X_M можно получить из расположения и величины этой окружности, не зная величины масс. Наконец G' и η' рассчитываются из уравнений (5.6) и (5.7).

Этот метод преобразователя использовался вплоть до частот порядка нескольких сотен герц. Для данной массы и заданного строения полимера существует резонансная частота, при которой $X_M = 0$ вследствие равенства абсолютной величины положительных и отрицательных членов в правой части уравнения (5.7); вблизи этой частоты равновесия моста трудно достичь, так как мост очень чувствителен. С другой стороны, при частотах, сильно отличающихся от резонансной в любую сторону, разности, входящие в R и X , становятся слишком малыми, чтобы их можно было точно измерить.

Для этого метода характерно, что ни сила, ни смещение не измеряются непосредственно, а определяется комплексное отношение силы к смещению (или силы к скорости), которое получается из комплексного отношения электрического

¹⁾ М. Н. Вігноін, неопубликованные экспериментальные данные.

напряжения к силе тока (т. е. импеданса). Таким образом, напряжения и амплитуды движения можно сделать очень малыми, что дает два преимущества: можно избежать отклонений от линейной вязкоупругости и нет температурных изменений, связанных с рассеиванием тепла на высоких частотах. Максимальная сила может быть получена из величины силы тока, но она не входит в расчеты. С другой стороны, изменение тока возбуждения дает чувствительный способ проверки того, является ли вязкоупругое поведение действительно линейным; если мост сбалансирован при одном значении тока, то он должен оставаться сбалансированным, если ток увеличить, например, в десять раз. В случае измерений этим методом всегда проводится такая проверка.

Необходимо помнить о том, что вследствие малых амплитуд движения образца существует опасность искажения результатов из-за малых колебаний или недостаточной жесткости самой установки. Тщательное изготовление установки и проверка путем испытания материалов с известными свойствами позволяют избежать этой опасности.

§ 5. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН

Методы, описанные в § 3 и 4, пригодны лишь в тех случаях, когда расстояние между поверхностями, ограничивающими образец, мало по сравнению с $(G'/\rho)^{1/2}/v$. В другом крайнем случае при малых жесткостях и высоких частотах толщина образца велика по сравнению с длиной волны сдвига, и от движущейся поверхности распространяются поперечные волны. Тогда динамические вязкоупругие функции могут быть получены из наблюдений действия этих волн.

Волны сдвига в вязкоупругих жидкостях всегда заметно затухают. Если затухание не слишком велико, так что наблюдается несколько максимумов и минимумов, то длину волны и затухание можно измерить прямым путем, как описано в этом параграфе. С другой стороны, в случае, когда затухание слишком велико или длина волны слишком мала для прямого измерения, пригодны методы характеристического импеданса, описанные в § 6.

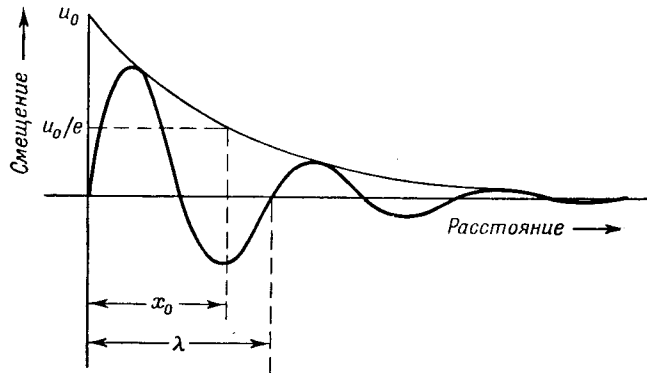
Для волны сдвига, распространяющейся в таких условиях, что ее приближенно можно считать одномерным возмущением, распространяющимся в направлении x , затухание изменяется экспоненциально, а амплитуда (сдвиговое смещение u) может быть представлена в виде

$$u = u_0 e^{i(\omega t - 2\pi x/\lambda) - x/\lambda_0}, \quad (5.11)$$

где λ — длина волны, а x_0 — расстояние, на котором амплитуда убывает в $1/e$ раз (фиг. 33). Затухание α равно $1/x_0$ *непер/см*, скорость v равна $\omega\lambda/2\pi = v\lambda$ *см/сек*. Комплексная постоянная распространения, применяемая в акустике [30], имеет вид

$$\Gamma = A + iB = \frac{1}{x_0} + \frac{2\pi i}{\lambda} = \frac{\rho\omega^2}{(G' + i\omega\eta')^{1/2}}, \quad (5.12)$$

где ρ — плотность среды. Акустическое затухание равно $8,686\alpha$ *дб/см*.



Фиг. 33. Экспоненциальное затухание волны сдвига (показаны характеристические параметры) [34].

Из измерений длины волны и затухания можно рассчитать компоненты комплексного модуля сдвига [31]

$$G' = \frac{\omega^2\lambda^2\rho [4\pi^2 - (\lambda/x_0)^2]}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2}, \quad (5.13)$$

$$\eta' = \frac{4\pi\omega\lambda^2\rho (\lambda/x_0)}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2}, \quad (5.14)$$

или в дифференциальной форме [32]

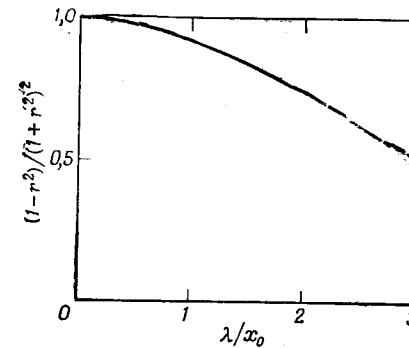
$$G' = \frac{\rho v^2 (1 - r^2)}{(1 + r^2)^2}, \quad (5.15)$$

$$G'' = \frac{2\rho v^2 r}{(1 + r^2)^2}, \quad (5.16)$$

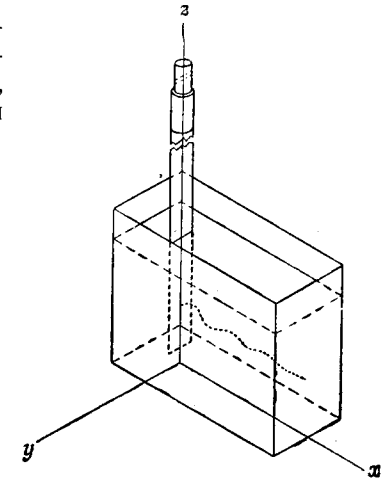
где $r = \lambda/2\pi x_0 = \alpha\lambda/2\pi$. Из выражений (5.13) и (5.15) видно, что если затухание на длину волны мало, то оно входит в расчеты для G' лишь как второстепенная поправка, и, следо-

вательно, справедливо приведенное выше приближенное соотношение $\lambda \approx (G'/\rho)^{1/2}/v$, т. е. $v \approx (G'/\rho)^{1/2}$.

Для удобства иногда рассчитывают параметр $\tilde{G} = \rho v^2$ («волновой модуль жесткости»), а затем получают G' путем введения поправочного коэффициента, приведенного на фиг. 34, для которого требуется лишь грубая оценка затухания. Была рассчитана [33] частотная зависимость \tilde{G} , соответствующая определенным механическим моделям; она используется для анализа измерений, в которые входит лишь длина волны, а не затухание [34]. С другой



Фиг. 34. Зависимость поправочного коэффициента $(1-r^2)/(1+r^2)^2$ в уравнении (5.15) от λ/x_0 (т. е. от $2\pi r$).

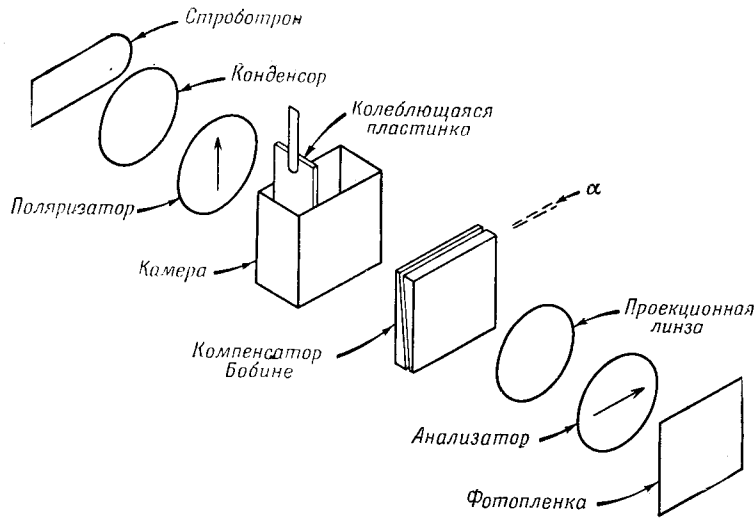


Фиг. 35. Распространение волн сдвига в прямоугольном сосуде [32].

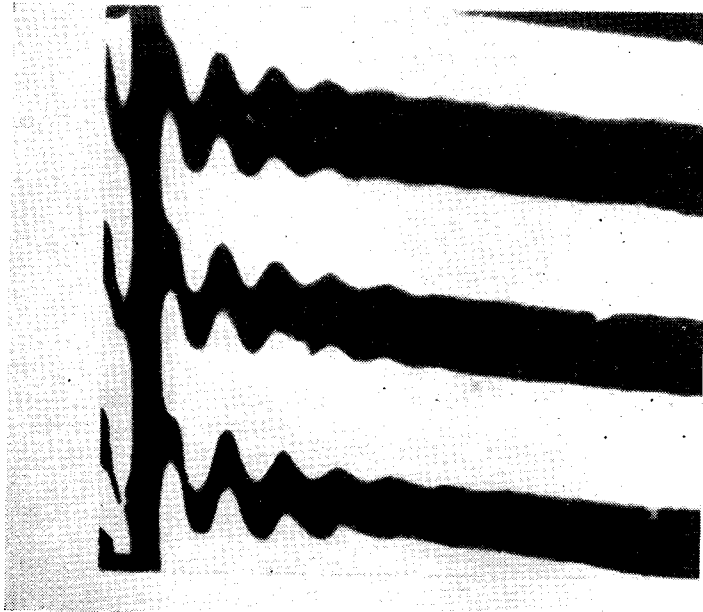
стороны, η' и G'' прямо пропорциональны затуханию и требуют точного определения последнего.

В эксперименте плоские волны сдвига осуществляются с помощью пластинки, колеблющейся в прямоугольном сосуде [35, 36] (фиг. 35). Если вязкоупругая жидкость прозрачна и обладает двойным лучепреломлением при деформировании, то волны можно наблюдать и фотографировать стробоскопически, используя подходящую оптическую систему (фиг. 36 и 37). [Смещения, наблюдаемые в оптической системе, не прямо пропорциональны деформации сдвига, а пропорциональны арктангенсу относительного запаздывания (сдвигу фаз) между компонентами поляризованного света, проходящего через деформированный материал. Относительное запаздывание принимается пропорциональным деформации сдвига.]

Влияние стенок сосуда в установке, показанной на фиг. 35, было исследовано теоретически [31]. Отклонение от одномерной



Фиг. 35. Установка для наблюдения распространения волн сдвига стробоскопическим методом.



Фиг. 37. Фотография волн деформации сдвига в 1,0-процентном растворе дезоксирибонуклеата натрия при 25° С, частота 125 гц.

Возбуждающая пластинка колеблется в вертикальном направлении; волны сдвига распространяются вправо в горизонтальном направлении, деформируя образец и вызывая двойное лучепреломление. Каждая граница между черными и белыми участками дает одну и ту же информацию; наклон основных линий дается углом α на фиг. 36.

волны, предполагаемой в уравнениях (5.11) — (5.16), незначительно, за исключением случая, когда затухание λ/x_0 мало; в этом случае отражения от стенок могут вызвать завышенное значение затухания. Этот случай не встречается в полимерных жидкостях, хотя он может быть в гелях. В другом предельном случае, когда λ/x_0 слишком велико, волна затухает так быстро, что невозможно измерить даже длину волны; верхний предел обычно лежит при $\lambda/x_0 = 3$. Из уравнений (5.13) и (5.14) следует, что при малом затухании $\lambda/x_0 \approx \pi G''/G'$, так что этот предел приблизительно соответствует тангенсу угла потерь, равному единице.

Метод волн сдвига, описанный здесь, был использован на частотах от 4 до 5000 гц. Самым важным его преимуществом является то, что не нужно знать размеры образца и форм-фактор b , который входит в расчеты во всех методах, описанных выше, отсутствует. При более высоких частотах в полимерных жидкостях могут распространяться продольные волны сжатия, которые могут дать косвенную информацию о свойствах при сдвиге. Однако, поскольку поведение этих волн определяется в основном вязкоупругостью в случае объемного сжатия, мы отложим их обсуждение до следующей главы.

§ 6. ИЗМЕРЕНИЯ МЕТОДОМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Если в вязкоупругой жидкости создаются волны сдвига путем помещения в нее некоторой поверхности, колеблющейся в своей плоскости, и затухание очень велико или длина волны очень мала, то в сосуде ограниченных размеров волны будут распространяться так же, как в бесконечной среде. Однако комплексное отношение силы к скорости на возбуждающей поверхности, или характеристический импеданс (механический импеданс на единицу площади), связан с вязкоупругими свойствами среды, хотя и не просто пропорционален им, так как важную роль играет плотность материала. Компонента характеристического импеданса, находящаяся в фазе с силой, \Re_M и компонента, не находящаяся в фазе с силой, \mathcal{X}_M связаны с G' и G'' уравнениями [37]

$$\Re_M = \left(\frac{\rho}{2}\right)^{1/2} (V\sqrt{G'^2 + G''^2} + G')^{1/2}, \quad (5.17)$$

$$\mathcal{X}_M = \left(\frac{\rho}{2}\right)^{1/2} (V\sqrt{G'^2 + G''^2} - G')^{1/2}. \quad (5.18)$$

Таким образом, G' и η' могут быть представлены в виде

$$G' = \frac{\Re_M^2 - \mathcal{X}_M^2}{\rho}, \quad (5.19)$$

$$\eta' = \frac{2\Re_M\mathcal{X}_M}{\omega\rho}. \quad (5.20)$$

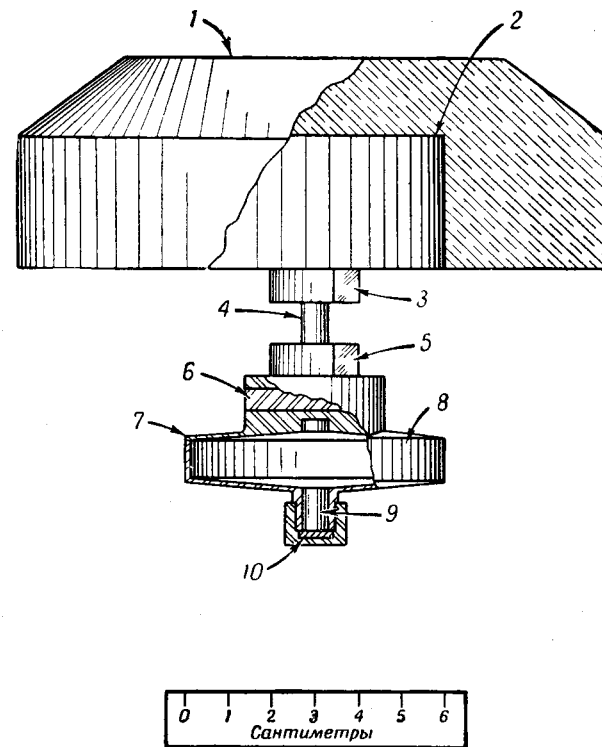
Измерения \Re_M и \mathcal{X}_M затруднительны; способы измерения этих величин, имеющиеся в настоящее время, обладают недостатком, отсутствующим в любом из описанных выше в этой главе методов: частота не может изменяться непрерывно, она ограничена несколькими дискретными значениями.

Для сравнительно низких частот (от 200 до 2500 гц) используется полый крутильный маятник, разработанный Ситтелом, Раузом и Бейли [38] (фиг. 38).

Вязкоупругая жидкость заполняет держатель образца и подвергается периодическому движению вблизи внутренней поверхности, когда держатель совершает свободные колебания очень малой амплитуды. Длина волны так мала, что геометрия почти не отличается от плоских поверхностей. Крутильные колебания маятника характеризуются частотой и логарифмическим декрементом затухания амплитуды, который может быть измерен путем отражения луча света от зеркал, показанных на фиг. 38. Эти величины зависят от механического нагружения поверхности жидкости; из них могут быть рассчитаны \Re_M и \mathcal{X}_M . Две константы установки в принципе можно рассчитать из геометрии или из других измеряемых величин, но на практике они устанавливаются калибровкой с жидкостью известной вязкости. [Из уравнений (5.19) и (5.20) следует, что для чисто вязкой жидкости $\Re_M = \mathcal{X}_M$ и $\eta = 2\Re_M^2/\omega\rho$.] Для каждой частоты необходимо использовать отдельный стержень кручения.

На более высоких частотах, порядка 20 000—100 000 гц, Мэзон [37] и другие [39] для создания крутильных колебаний использовали цилиндрический пьезоэлектрический кристалл кварца, погруженный в изучаемую жидкость. В этом случае возмущения на поверхности приближенно могут считаться плоскими волнами, хотя в более точных расчетах следует принимать во внимание цилиндрическую форму поверхности [40]. В этом случае мы имеем пьезоэлектрический преобразователь, и в опытах измеряются электрические величины: резонансная частота и электрическое сопротивление кристалла измеряются сначала в вакууме, а затем в изучаемой жидкости; из разностей рассчитываются \Re_M и \mathcal{X}_M [30, 37].

Тогда G' и η' получаются из выражений (5.19) и (5.20). Для каждой частоты обычно используется отдельный кристалл, хотя можно работать и на гармониках. Этот метод является идеальным для сильно разбавленных растворов полимеров, но становится непригодным, когда вязкость превосходит 10 пуаз.



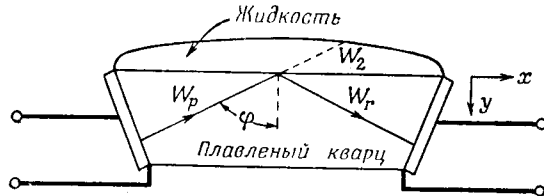
Фиг. 38. Полый крутильный маятник Сителла, Рауза и Бейли.

1 — латунный диск; 2 — горячая посадка; 3 — зеркало M_1 ; 4 — закручиваемый стержень; 5 — зеркало M_2 ; 6 — магнит из сплава алнико; 7 — твердый припой; 8 — держатель образца; 9 — заливная трубка; 10 — тефлоновая шайба.

Для жидкостей с более высокой вязкостью может быть использован стержень из металла или стекла, который частично погружен в жидкость, а крутильные импульсы создаются пьезоэлектрическим кристаллом, укрепленным в верхней части [40]. Тогда \Re_M и \mathcal{X}_M получаются из измерений сдвига фаз и затухания отраженных импульсов, возвращающихся от нижней части стержня к кристаллическому возбудителю.

Другая возможная геометрия кристалла представляет собой кварцевый пьезоэлектрический камертон Мэсона [30], широкие тонкие ножки которого колеблются в своей плоскости, а в окружающей жидкости возбуждают почти плоские волны сдвига. Компоненты \mathfrak{R}_M и \mathcal{X}_M снова получаются из измерений изменения резонансной частоты и электрического сопротивления, вызванного присутствием жидкости. Частотный диапазон лежит в пределах от 500 до 10 000 гц.

В среднем диапазоне частот существует несколько других методов характеристического импеданса, в которых измеряется только компонента \mathfrak{R}_M . Так, Зимм [41] использовал



Фиг. 39. Прибор для измерений методом характеристического импеданса при очень высоких частотах, используя отражение волны сдвига в плавном кварце (Мэзон и Мак-Скимин).

продольные колебания стенок стеклянного сосуда, которые создавали волны сдвига в жидкости. Возбудителем служил электромагнит, а детектором амплитуды — пьезоэлектрический кристалл; \mathfrak{R}_M получается из уменьшения амплитуды после выключения возбудителя. Использование различных обертонов позволяет получать довольно много частот. В промышленном приборе ультравискозиметре [42] используется магнитострикционный стержень, погруженный в жидкость, продольные колебания которого также создают волны сдвига; он работает на фиксированной частоте. Подобная установка описана Ямамото [43]. Хотя гораздо легче измерить \mathfrak{R}_M , чем \mathcal{X}_M , основные вязкоупругие функции нельзя получить из одного лишь \mathfrak{R}_M . Тем не менее значения \mathfrak{R}_M можно использовать для сравнения с теорией, например с правой частью уравнения (5.17).

Наконец, для очень высоких частот от 3 до 100 Мгц пленка жидкости наносится на поверхность плавного кварца [44, 45] (фиг. 39), а волны сдвига, создаваемые пьезоэлектрическим излучателем, отражаются и принимаются вторым пьезоэлектрическим кристаллом. Из разности амплитуд и фаз между падающей и отраженной волнами можно рассчитать компоненты \mathfrak{R}_M и \mathcal{X}_M характеристического импеданса

на поверхности жидкости. Интервал вязкости жидкостей, которые можно исследовать этим способом, очень широк.

Несмотря на отсутствие непрерывного частотного диапазона, методы характеристического импеданса имеют большое значение для измерений в системах, в которых как G' , так и η' малы, например, в разбавленных растворах полимеров; эти методы являются единственно пригодными для таких систем. Можно указать несколько новых работ [46, 47].

В приложении Б дана таблица областей применимости экспериментальных методов, описанных в этой и последующих главах.

§ 7. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И АДИБАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Определенные выше вязкоупругие функции отражают изотермические изменения состояния, и контроль постоянства температуры имеет важное значение для всех экспериментальных методов, описанных в этой главе. Однако очевидно, что динамические методы измерения, описанные в некоторых предыдущих параграфах, в действительности являются скорее адиабатическими, чем изотермическими вследствие невозможности достичь теплового равновесия за период деформации. Это обстоятельство обычно игнорируется, что вполне справедливо, так как разница между адиабатическими и изотермическими величинами в большинстве случаев мала. Однако ради полноты мы рассмотрим здесь некоторые основные черты этой проблемы.

1. Различие между адиабатическими и изотермическими модулями для абсолютно упругих материалов

Величину этого различия для вязкоупругих материалов можно оценить, сделав расчет без учета временных зависимостей. Хотя в этой главе экспериментальные методы приведены исключительно для деформации сдвига, сначала полезно рассмотреть деформацию объемного сжатия, результаты для которой хорошо известны из термодинамики [48, 49] и в одинаковой степени применимы к твердым телам, жидкостям и газам:

$$K_{ад} = K_{из} \left(1 + \frac{\alpha^2 T K_{из}}{\rho C_v} \right), \quad (5.21)$$

где $K_{ад}$ и $K_{из}$ — адиабатический и изотермический объемные модули, α — (объемный) термический коэффициент расши-

рения, ρ — плотность, C_v — теплоемкость на 1 г при постоянном объеме. Подставив соответствующие величины, находим, что $K_{ад}$ и $K_{из}$ в редких случаях отличаются друг от друга больше чем на несколько процентов.

Для сдвига обычно считают, что в изотропных твердых телах при малых деформациях $G_{ад}$ и $G_{из}$ идентичны [49, 50]. Для тел, у которых модуль G прямо пропорционален T , что весьма точно аппроксимируется мягкими каучуками, термодинамический расчет¹⁾ дает

$$G_{ад} = G_{из} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^2 \frac{T}{C_v \rho} \gamma^2, \quad (5.22)$$

где γ — деформация и C_v — теплоемкость на 1 г при постоянной деформации. При малых деформациях поправочным членом можно пренебречь; он пренебрежимо мал для деформаций, величины которых ограничены условиями линейной вязкоупругости. Для мягких каучуков коэффициент при γ^2 имеет величину порядка 10^2 — 10^3 дин/см².

2. Критические частоты перехода от изотермических к адиабатическим условиям

Элементарный расчет показывает, что невозможность достичь теплового равновесия с окружающей средой наступает в том случае, когда частота (или величина, обратная характеристическому времени в опытах с неустановившимися процессами) превышает по порядку величины $\kappa/C_p x^2$, где κ — теплопроводность (порядка $4 \cdot 10^{-4}$ кал·см⁻¹·град⁻¹·сек⁻¹ для полимерных жидкостей и твердых тел), C_p — теплоемкость на 1 г при постоянном давлении (порядка $0,4$ кал \times град⁻¹·г⁻¹), а x — толщина образца. Для $x = 0,1$ см критическая частота порядка $0,1$ гц, так что большинство динамических измерений в действительности являются адиабатическими.

Однако при очень высоких частотах, когда используется распространение волны или измеряется характеристический импеданс в случае распространения поверхностной волны, длина волны становится такой малой, что теплопроводность препятствует возникновению температурных градиентов за период и деформация снова становится изотермической. При сдвиге критическая частота для этого второго перехода равна [49]

$$\nu = \frac{G' C_p}{2\pi \kappa}. \quad (5.23)$$

¹⁾ J. D. Ferry, неопубликованные расчеты.

Для вязкоупругой жидкости с $G' = 10^4$ соответствующая частота равна примерно 10^6 гц, для мягких полимерных тел с $G' = 10^7$ она составляет 10^9 гц, для жестких тел с $G' = 10^{10}$ она равна 10^{12} гц. Только в редких случаях — возможно, для разбавленных растворов полимеров в мегагерцном диапазоне частот — можно пересечь область этого перехода, так как G' всегда растет с частотой.

3. Эффекты временной зависимости, связанные с тепловым течением

Хотя изменение действительной части модуля G' или K' , сопровождающее переход от изотермических к адиабатическим условиям, можно считать весьма малым, исходя из указанной выше оценки, оно сопровождается изменением G'' или K'' , связанным с рассеянием энергии вследствие теплового течения. В случае вязкоупругих жидкостей, рассматриваемых в настоящей главе, изменение G'' будет, конечно, мало по сравнению с обычными вязкими потерями. Однако этот эффект может проявиться для E'' и K'' у твердых тел, в которых потери, обусловленные направленным молекулярным движением, очень малы (см. гл. 7 и 8).

Анализ вязкоупругости методами термодинамики необратимых процессов [51, 52] показывает, что в адиабатических условиях спектр релаксации лежит при несколько меньших значениях времени, чем в изотермических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leaderman H., Smith R. G., Jones R. W., Journ. Polymer Sci., 14, 47 (1954).
2. Hastewell L. J., Ritson F. J. U., Journ. Sci. Instr., 29, 20 (1952).
3. Markovitz H., Elyash L. J., Padden F. J., Jr., De Witt T. W., Journ. Colloid Sci., 10, 165 (1955).
4. Goldberg H., Sandvik O., Anal. Chem., 19, 123 (1947).
5. Tillmann W., Kolloid. Zs., 131, 66 (1953).
6. Plazek D. J., Vrancken M. N., Berge J. W., Trans. Soc. Rheology, 2, 39 (1958).
7. Philippoff W., et al., Trans. Soc. Rheology, 2, 263, 285 (1958).
8. Ferry J. D., Parks G. S., Physics, 6, 356 (1935).
9. Philippoff W., Trans. Soc. Rheology, 1, 95 (1957).
10. De Witt T. W., Markovitz H., Padden F. J., Jr., Zappas L. J., Journ. Colloid Sci., 10, 174 (1955).
11. Ferry J. D., Williams M. L., Stern D. M., Journ. Phys. Chem., 58, 987 (1954).
12. Brodnyan J. G., Gaskins F. N., Philippoff W., Trans. Soc. Rheology, 1, 109 (1957).
13. Pao Y. H., Journ. Appl. Phys., 22, 1570 (1954).
14. Cox W. P., Merz E. H., Journ. Polymer Sci., 28, 619 (1958).
15. Bueche F., Journ. Chem. Phys., 22, 1570 (1954).
16. Yamamoto M., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 1148 (1957).

17. Cerf R., Fortschr. Hochpolymeren Forschung, **1**, 382 (1959).
18. Markovitz H., Trans. Soc. Rheology, **1**, 25, 37 (1957).
19. Schremp F. W., Ferry J. D., Evans W. W., Journ. Appl. Phys., **22**, 711 (1951).
20. Watkins J. M., Journ. Appl. Phys., **27**, 419 (1956).
21. Watkins J. M., Spangler R. D., McKannan E. C., Journ. Appl. Phys., **27**, 685 (1956).
22. Morrison T. E., Zapas L. J., De Witt T. W., Rev. Sci. Instr., **26**, 357 (1955).
23. Shoulberg R. H., Zimmerli F. H., Kohler O. C., Trans. Soc. Rheology, **3**, 27 (1959).
24. Markovitz H., Yavorsky P. M., Harper R. C., Jr., Zapas L. J., De Witt T. W., Rev. Sci. Instr., **23**, 430 (1952).
25. Markovitz H., Journ. Appl. Phys., **23**, 1070 (1952).
26. Seeder R., Physica, **6**, 45 (1940).
27. Smith T. L., Ferry J. D., Schremp F. W., Journ. Appl. Phys., **20**, 144 (1949).
28. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., **25**, 1102 (1954).
29. Mason W. P., Electromechanical Transducers and Wave Filters, New York, 1942.
30. Mason W. P., Physical Acoustics and the Properties of Solids, New York, 1958.
31. Adler F. T., Sawyer W. M., Ferry J. D., Journ. Appl. Phys., **20**, 1036 (1949).
32. Nolle A. W., Sieck P. W., Journ. Appl. Phys., **23**, 888 (1952).
33. Ferry J. D., Sawyer W. M., Ashworth J. N., Journ. Polymer Sci., **2**, 593 (1947).
34. Ferry J. D., Helders F. E., Biochim. Biophys. Acta, **23**, 569 (1957).
35. Ferry J. D., Rev. Sci. Instr., **12**, 79 (1941).
36. Plazek D. J., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1956.
37. Mason W. P., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., **69**, 359 (1947).
38. Sittel K., Rouse P. E., Jr., Bailey E. D., Journ. Appl. Phys., **25**, 1312 (1954).
39. Rouse P. E., Jr., Sittel K., Journ. Appl. Phys., **24**, 690 (1953).
40. McSkimin H. J., Journ. Acoust. Soc. Amer., **24**, 355 (1952).
41. Zimm B. H., Journ. Polymer Sci., **26**, 101 (1957).
42. Roth W., Rich S. R., Journ. Appl. Phys., **24**, 940 (1953).
43. Yamamoto K., Yamada Y., Wada Y., Oyô Butsuri, **27**, 98 (1958); Chem. Abstr., **52**, 12495 (1958).
44. Mason W. P., Baker W. O., McSkimin H. J., Heiss J. H., Phys. Rev., **75**, 936 (1949).
45. Barlow A. J., Lamb J., Proc. Roy. Soc., **A253**, 52 (1959).
46. Kaneko M., Oyô Butsuri, **27**, 285 (1958); Chem. Abstr., **52**, 16010 (1958).
47. Fuwa H., Oyô Butsuri, **25**, 149 (1956); Chem. Abstr., **50**, 16187 (1956).
48. Zemansky M., Heat and Thermodynamics, New York, 1951.
49. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics, New York, 1950.
50. Okano K., Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, Kobayasi Institute of Physical Research, Tokyo, 1958, p. 64.
51. Meixner J., Zs. Naturforsch., **4a**, 594 (1949).
52. Meixner J., Zs. Naturforsch., **9a**, 654 (1954).
53. Dexter F. D., Journ. Appl. Phys., **25**, 1124 (1954).
54. Cox W. P., Nielsen L. E., Keeney R., Journ. Polymer Sci., **26**, 365 (1957).
55. Ребиндер П. А., Иванова-Чумакова Л. В., Успехи химии и технологии полимеров, вып. 2 (1957).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЯГКИХ ВЯЗКОУПРУГИХ ТЕЛ

Между настоящей главой и предыдущей можно провести лишь очень условную и нечеткую границу. Мы опишем теперь методы исследования материалов, обладающих достаточно большой вязкостью, или материалов с разветвленной пространственной структурой (сшитых), характеризующихся достаточно большим равновесным модулем, так что образец может противостоять изменению формы под действием сил тяжести. Для таких материалов существует значительно большая свобода выбора геометрии образца и типа деформации. Тот факт, что эти материалы «мягкие» (модуль сдвига меньше 10^9 *дин/см²*), также несколько облегчает их изучение. Нетрудно изготовить аппаратуру, жесткость которой значительно больше жесткости образца, так что податливость деталей аппаратуры можно пренебречь. Более того, для получения одних и тех же данных можно использовать как деформацию сдвига, так и деформацию одноосного растяжения образца. Это следует из того, что $\mu \approx 1/2$ в соответствии с уравнением (1.2), а $E = 3G$; любые вязкоупругие функции для растяжения отличаются от соответствующих функций для сдвига коэффициентом 3.

Существует лишь один вид мягких вязкоупругих тел, для которых должна применяться аппаратура, описанная в гл. 5, — очень слабые гели, у которых, несмотря на бесконечно большую вязкость, жесткость недостаточна для того, чтобы препятствовать изменению формы образца под действием сил тяжести, если он не помещен в сосуд. Например, можно исследовать релаксацию напряжения сдвига между коаксиальными цилиндрами после первоначального закручивания на малый угол [1]; если создать некоторую разность давлений на образец геля в цилиндрической трубе, то можно проводить опыты по сдвигу с тем же распределением дефор-

маций, как и для течения жидкости в капилляре [2]. Можно изучать гели с модулем сдвига до 10^2 дин/см² [1].

Данная полимерная система может быть «мягкой» или «жесткой» в зависимости от частоты и температуры. При высоких частотах и низких температурах методы, описанные в этой главе, должны быть заменены методами, описанными в гл. 7.

§ 1. ПОЛЗУЧЕСТЬ

Деформация ползучести при сдвиге может соответствовать элементарному представлению, показанному на фиг. 4, особенно в устройствах типа «сэндвич» (фиг. 40), где движущаяся пластинка создает деформацию сдвига в двух дисках или в двух пластинках [3, 4]. Горизонтальное расположение пластинок предпочтительнее вертикального, так как в последнем случае невозможно осуществить опыт по исследованию чистого упругого последования для ползучести при сдвиге: после удаления нагрузки вес самой плиты создает небольшое постоянное напряжение в том же направлении. Более того, с течением времени сам полимер может постепенно перемещаться в направлении движения плиты [5]. Однако в случае горизонтального расположения, если сила создается весом груза, необходим блок, и трение в нем должно быть пренебрежимо мало. Величину перемещения x можно измерять непосредственно с помощью микроскопа или определять при помощи дифференциального электрического датчика перемещения или другими способами.

Фиг. 40. Схема «сэндвича» из параллельных пластин для измерения ползучести при сдвиге.

Податливость при сдвиге дается выражением

Податливость при сдвиге дается выражением

$$J(t) = \frac{bx(t)}{f}; \quad (6.1)$$

здесь f — сила в динах, а формфактор b , измеряемый в сантиметрах, дается выражением $A_1/h_1 + A_2/h_2$, где A и h — площадь и толщина соответственно двух образцов. Так как пло-

¹⁾ G. Stainsby, частное сообщение.

щадь образца нельзя измерить, не вынимая его, но можно предварительно взвесить образец, то b обычно рассчитывается по формуле

$$b = \frac{m_1/h_1^2 + m_2/h_2^2}{\rho},$$

где m_1 и m_2 — массы, а ρ — плотность материала. При расчете величины b указанным способом предполагается, что имеет место простой сдвиг и боковые поверхности образца параллельны (форма поперечного сечения не имеет значения). Однако, за исключением случая очень тонких образцов, происходит более сложная деформация вследствие недостаточного сдерживания по краям; при этом кажущаяся податливость будет завышена и потребует внесения некоторой поправки, величина которой рассчитана Ридом [6] для пластинки прямоугольного сечения. Любое искривление боковых поверхностей образца также вызывает увеличение кажущейся податливости, рассчитанной по простой формуле [7].

Другая геометрия образцов для сдвига используется в вискозиметре Почеттино [8, 9, 5], в котором образец занимает кольцевое пространство между двумя коаксиальными цилиндрами, остающееся открытым с обоих концов. Один цилиндр движется вдоль своей оси по отношению к другому цилиндру: используется уравнение (6.1), в котором $b = 2\pi L/\ln(R_2/R_1)$, где R_1 и R_2 — радиусы цилиндров, а L — длина образца. Прибор такого типа очень трудно заполнить [9].

Деформация сдвига производится также путем кручения цилиндра, как, например, в установках Плазека, Вранкена и Берге [10] (см. также § 6 настоящей главы и фиг. 46). Здесь измеряется постоянный вращающий момент \mathcal{S} и угловое перемещение α ; используется уравнение (5.1) с формфактором b (в см³), равным $\pi R^4/2h$, где R и h — радиус и высота цилиндра соответственно. Выражая b через массу и высоту (последнюю в отличие от радиуса легко измерить в процессе опыта), получаем $b = m^2/2\pi h^3\rho^2$. Очень важно, чтобы высота измерялась с большой точностью, а также чтобы цилиндр был расположен строго вертикально.

Значения формфактора b для геометрии такого типа приведены также в приложении В вместе с формулами для максимальной деформации и напряжения в образце.

Если материал не слишком мягкий, то можно изготовить образцы в виде полосок, стержней или гантелей и измерять ползучесть при простом растяжении. Если деформация

растяжения мала, то податливость дается выражением

$$D(t) = \frac{bx(t)}{f}, \quad (6.2)$$

где x — приращение длины, а формфактор b — отношение площади A к длине L . При несколько больших деформациях, даже в том случае, если напряжение мало и соответствует линейному вязкоупругому состоянию, появляется трудность, которая заключается в том, что A и L непрерывно меняются во время опыта (обратно пропорционально друг другу, так как в этой главе мы имеем дело с материалами, для которых коэффициент Пуассона близок к $1/2$ и для которых изменение объема при простом растяжении очень мало). Растягивающее напряжение может поддерживаться постоянным, как это требуется по определению податливости при ползучести, путем уменьшения силы f пропорционально A ; это можно осуществить с помощью автоматических схем или соответствующего подбора нагрузки [11—13]. Однако податливость $D(t)$ нельзя получить из $x(t)$, пользуясь выражением (6.2).

Для чисто вязкого материала с большим η и полным отсутствием упругости, в случае если поперечное сечение не меняет формы, а его площадь уменьшается обратно пропорционально длине L , длина и время связаны соотношением

$$\ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \frac{\sigma t}{\eta l},$$

где σ — растягивающее напряжение (поддерживаемое постоянным), а ηl — так называемая вязкость при растяжении, или коэффициент Траутона для вязкого сцепления [14]; по аналогии с уравнением $J(t) = 3D(t)$, справедливым для мягких тел при малых деформациях, легко видеть, что $\eta l = 3\eta$.

С другой стороны, для каучукоподобных упругих материалов длина и напряжение связаны соотношением

$$\left(\frac{L}{L_0}\right)^2 - \frac{L_0}{L} = \frac{3\sigma}{E},$$

как это показано в следующем параграфе. Вследствие различной формы выражений для вязкой и упругой компонент в общем случае невозможно дать простую связь между деформацией и $D(t)$.

Тем не менее, если податливость $D(t)$ получена из изменений ползучести при растяжении в случае *малых* деформаций, соответствующая податливость при сдвиге может быть рассчитана просто как $J(t) = 3D(t)$, поскольку для низ-

комодульных мягких тел μ пренебрежимо мало отличается от $1/2$ ¹⁾.

Любая линейная полимерная система с вязкостью, достаточно высокой для того, чтобы материал можно было изучать описанными в этой главе методами, очень медленно приходит к состоянию установившегося течения. Следует скептически и осторожно относиться к попыткам определить η и J_e из линейных графиков, подобных изображенному на фиг. 11; если возможно, следует прибегать к проверке путем сравнения с результатами опытов по оценке ползучести. Исходя из методов, описанных в гл. 4, можно рассчитать спектр времен запаздывания L из $J(t)$, даже если нет уверенности, что достигнуто установившееся течение.

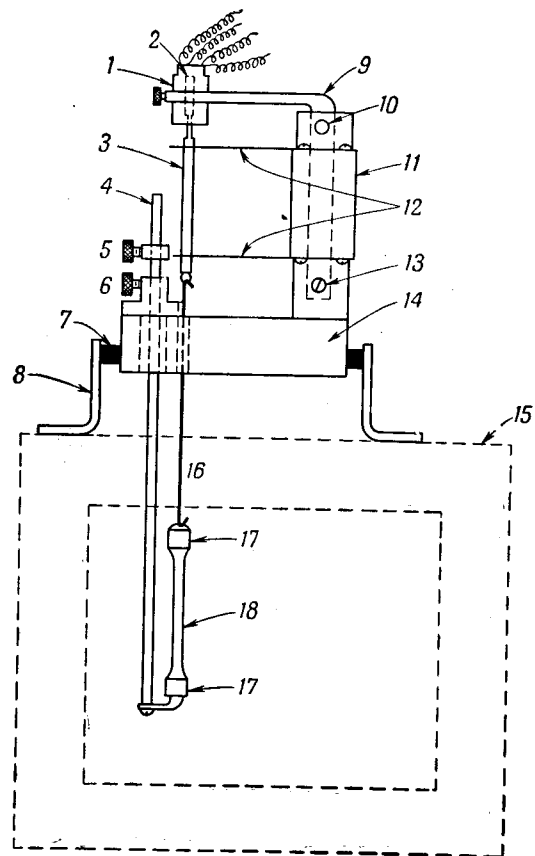
§ 2. РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

В принципе любой из методов, описанных в предыдущем параграфе, может быть использован для изучения релаксации напряжения, если можно измерить силу в зависимости от времени $f(t)$, в то время как деформация остается постоянной. Вообще существует три способа поддержания деформации постоянной: путем непрерывной регуляции силы по мере релаксации напряжения в образце, что можно осуществить с помощью автоматического сервомеханизма [15]; путем приложения большей, чем нужно, силы с ограничителем

¹⁾ При экспериментальном изучении ползучести эластомеров следует учитывать специфическую особенность этих материалов, заключающуюся в том, что изменение поперечного сечения образцов обусловлено как необратимой, так и обратимой составляющими деформации. Поэтому, например, при одноосном растяжении линейного полимера будут происходить одновременно изменение конформаций цепных молекул и перемещение центров тяжести макромолекул (или групп) друг относительно друга.

Переход от одних конформаций макромолекул к другим, естественно, сопровождается изменением значения η_l до тех пор, пока при $\sigma = \text{const}$ не установятся равновесные конформации, соответствующие термодинамическим условиям испытания. При этом наступит стационарная фаза процесса необратимой деформации. Если необходимо разделять необратимую и обратимую составляющие деформации с целью определения η_l , то в случае развития ощутимой высокоэластической деформации приходится производить изменение деформирующей нагрузки (с целью сохранения постоянства σ) с учетом только необратимой составляющей деформации [см. В. Е. Гуль, Т. И. Геллер, Коллоидн. журн., 15, 2 (1953)]. Определение η_l можно производить как при стационарном [см. Г. М. Бартев, ЖТФ, 24, 1210 (1950)], так и при неустановившемся процессе течения [В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖТФ, 23, 540 (1949)]. В последнем случае, если $\sigma \neq \text{const}$ с учетом необратимой составляющей деформации, кажущийся коэффициент вязкости отражает происходящее изменение конформаций макромолекул. — Прим. ред.

деформации, производя измерения через определенные интервалы времени с тщательной балансировкой силы, так



Фиг. 41. Прибор Мак-Лафлина для измерения релаксации напряжения при растяжении по изменению положения пружины, жесткость которой гораздо больше жесткости образца.

1 — линейный дифференциальный преобразователь; 2 — сердечник преобразователя; 3 — стержень диаметром 6,4 мм; 4 — растягивающий стержень диаметром 6,4 мм; 5 — стопор; 6 — винт стопора; 7 — резиновая прокладка; 8 — поддерживающая скоба; 9 — держатель преобразователя; 10 — шкворень; 11 — блок крепления пружин; 12 — плоские пружины; 13 — винт установки на нуль; 14 — тяжелое чугунное основание; 15 — печь; 16 — стальная проволока; 17 — жажими; 18 — образец.

чтобы деформация приближалась к предельному значению [16]; путем деформирования жесткой пружины, соединенной последовательно с образцом. В последнем случае деформация образца не остается строго постоянной — она немного

увеличивается по мере того, как пружинящий элемент смещается при релаксации напряжения. Однако если модуль пружины гораздо больше, чем модуль образца, то релаксация будет приблизительно соответствовать условию постоянной деформации, и если пружинящий элемент имеет измеритель деформации или дифференциальный преобразователь, то можно осуществлять непрерывную запись релаксации напряжения [17]. Пример показан на фиг. 41, где дифференциальный преобразователь записывает напряжение в виде изменений деформации пружины. Строго говоря, последние влияют на деформацию образца, но они составляют меньше 1% от деформации образца.

На практике в большинстве случаев при изучении релаксации напряжения мягких вязкоупругих тел пользуются простым растяжением [18]; при этом релаксационный модуль для растяжения дается выражением

$$E(t) = \frac{f(t)}{bx}, \quad (6.3)$$

где x — начальное мгновенное смещение, а b имеет то же значение, что и в выражении (6.2), при условии, что $x \ll L$, т. е. деформация мала. Если удлинение равно 50% или больше, что имеет место во многих случаях, то возникает вопрос, как рассчитать абсолютную величину $E(t)$.

Теория упругости каучукоподобных материалов [19] устанавливает, что в случае сдвига равновесная упругость мягкого сшитого полимера для реальных деформаций подчиняется закону Гука. Однако при растяжении соотношение между силой и смещением является нелинейным, а именно:

$$f = \frac{EA_0}{3} \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L} \right)^2 \right], \quad (6.4)$$

где A_0 и L_0 — площадь и длина недеформированного образца, а E — модуль Юнга, определенный для малых деформаций. Если множитель в квадратных скобках можно считать применимым также в случае силы, зависящей от времени, то выражение, аналогичное (6.3), имеет вид

$$E(t) = \frac{3f(t)/A_0}{(L/L_0) - (L_0/L)^2}. \quad (6.5)$$

Замечая, что $L = L_0 + x$ и что для мягких вязкоупругих тел с мало меняющимся объемом действительное поперечное сечение A равно $A_0 L_0/L$, можно разложить выражение (6.5) в ряд

$$E(t) = \frac{f(t)/A}{\frac{x}{L_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{x}{L_0} \right)^2 + \dots}. \quad (6.6)$$

Таким образом, простое выражение (6.3) справедливо при условии, что можно пренебречь членами порядка $(x/L_0)^3$ и выше. При растяжении на 50% второй член в знаменателе выражения (6.6) дает поправку 8%.

Экспериментально часто обнаруживается, что отношение $f_1(t)/f_2(t)$ для двух различных опытов по релаксации при разных длинах L_1 и L_2 остается постоянным во всей области релаксации вплоть до растяжения на 100% ($L/L_0 = 2$). Тогда отношение $E(t)/f(t)$ можно рассматривать как эмпирический параметр, зависящий только от L/L_0 , значение которого приближается к значению, даваемому выражением (6.5), и может быть определено [20] экстраполяцией данных при различных удлинениях на малые деформации в соответствии с уравнением (6.6).

Было предположено¹⁾, что $E(t)$ при релаксации напряжения и соответствующая величина для кривых зависимости деформации от напряжения при постоянной скорости нагружения могут быть рассчитаны по аналогии с эмпирическим уравнением Мартина, Рота и Стилера [21] для кривых зависимости равновесной деформации от напряжения при удлинениях, выходящих за пределы справедливости уравнения (6.4), в виде

$$E(t) = \frac{f(t)/A_0}{(L_0/L) - (L_0/L)^2} \exp K \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0}{L} \right),$$

где K — эмпирическая константа. В некоторых случаях рассчитанное таким образом значение $E(t)$ не зависит от величины удлинения в широком диапазоне.

§ 3. ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ, ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ПО СИНУСОИДАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

Методы прямой записи периодических синусоидальных напряжений и деформаций, описанные в гл. 5 для полимерных жидкостей, с очень небольшими изменениями можно применить и для мягких тел. Используется установка Филиппова [22]; при этом осевое перемещение кольцевых образцов, показанных на фиг. 31, заменяют простым сдвигом образцов в виде сэндвича (см. фиг. 40). Эллипс напряжения — деформации записывается так же, как и прежде, а расчеты проводятся по формулам (5.2) и (5.3), где $b = A_1/h_1 + A_2/h_2$ [см. уравнение (6.1)]. Подобные схемы, использующие иные способы измерения силы и деформации, были применены

¹⁾ R. F. Landel, P. Stedry, T. Smith, частное сообщение.

другими исследователями для случаев деформации сдвига и растяжения [23—25].

Вместо записи эллипса могут быть записаны отдельно изменения силы и смещения во времени. Универсальный прибор Коппельмана [27] позволяет задавать деформации простого сдвига, простого растяжения, кручения или изгиба путем замены жидкостей.

Две схемы Де Витта и др. [28, 29] используются для исследования мягких тел после замены коаксиальных цилиндров, применяемых для жидкостей, на цилиндрический образец, который подвергается деформации кручения на малые углы. Формфактор образца такой же, как и для ползучести при кручении, но в расчеты входит момент инерции и жесткость поддерживающей проволоки. Верхний предел частотного диапазона в этом методе определяется тем, что толщина образца в виде сэндвича должна быть мала по сравнению с длиной волны поперечных колебаний или соответственно длина цилиндра должна быть мала по сравнению с длиной волны колебаний кручения. Обе длины волны приблизительно равны $(G'/\rho)^{1/2}/\nu$. Если частота слишком высока, то инерционные эффекты дают дополнительные ошибки; поправка первого порядка для простого сдвига дана в следующем параграфе.

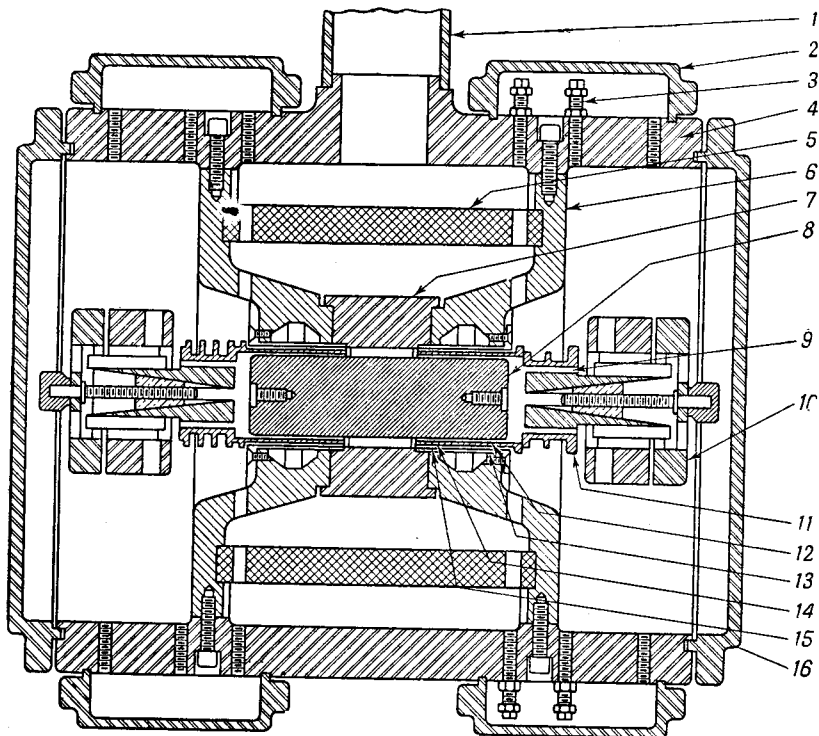
Результаты динамических измерений для мягких вязкоупругих тел обычно выражаются через G' и G'' , а не через G' и η' , так как величина η' представляет меньший интерес.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЯ ОТНОШЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ К ДЕФОРМАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Описанные выше прямые методы измерения синусоидально изменяющихся силы и скорости или амплитуд и фаз периодического вращения используются в диапазоне частот от очень низких частот до частот порядка 10—100 гц для низко модульных материалов. При более высоких частотах можно применять метод измерения комплексного отношения напряжения к деформации при помощи электромагнитного преобразователя; для низко модульных материалов применение образца в форме сэндвича с деформацией простого сдвига позволяет создать прибор с достаточно широкой областью применения и высокой точностью.

В приборе Фитцджералда [7, 30], показанном на фиг. 42, два дискообразных образца подвергаются периодическому сдвигу внутри тонкой подвижной цилиндрической трубки между плоскими поверхностями этой трубки и тяжелой.

свободно подвешенной «плавающей массы». Как трубка, так и масса укреплены на тонких проволоках, которые центрируют их по радиусу, но позволяют совершать продольные колебания. Две катушки, намотанные на подвижную трубку, находятся каждая в радиальном магнитном поле; по ним пропускается переменный ток, что вызывает продольные колебания



Фиг. 42. Электромагнитный преобразователь Фитцджералда [30] для измерений динамических характеристик мягких тел, содержащий два полных электромеханических устройства в одном корпусе.

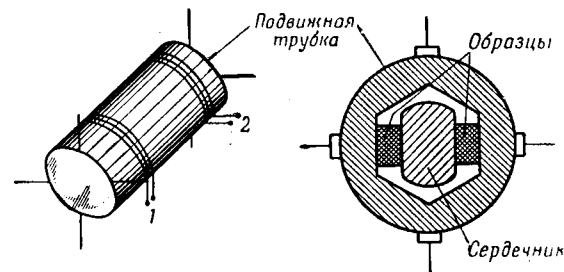
1 — соединительная трубка; 2 — крышка; 3 — крепежные винты; 4 — основной корпус; 5 — кольцевой магнит; 6 — полюсный наконечник; 7 — опора сердечника; 8 — магнитный сердечник; 9 — место, занимаемое образцом; 10 — плавающая масса; 11 — возбуждающая трубка; 12 — возбуждающая катушка 1A; 13 — экранирующая катушка 1B; 14 — возбуждающая катушка 2A; 15 — измерительная катушка 2B; 16 — боковая крышка.

трубки с малой амплитудой. Плавающая масса движется с гораздо меньшей амплитудой, величина которой и фаза перемещения массы определяются ее инертностью и упругостью подвеса. Электрический импеданс одной из катушек измеряется мостом во время колебаний трубки. Из него можно

рассчитать механический импеданс колеблющейся системы; основное уравнение преобразователя имеет тот же вид, что и уравнение (5.8), но импеданс в состоянии покоя Z_0 исключается путем проведения двух измерений Z с различными отношениями r токов в обеих катушках¹⁾.

Электрическая схема преобразователя Фитцджералда показана на фиг. 43, где 1A и 2A — подвижные катушки. Существует несколько способов изменения отношения токов в катушках: путем изменения R_3 или R_A или путем изменения направления тока в катушке 2A. Важной особенностью этого метода является компенсация э. д. с. в катушке 2A, импеданс которой измеряется током катушки 1A вследствие взаимной индуктивности. Это достигается пропуском тока обратного направления в катушке 1B, которая неподвижна и расположена снаружи очень близко от катушки 1A. Величина и фаза тока в катушке 1B подбираются путем изменения R_B , C_B и L_B , так чтобы э. д. с. в катушке 2B исчезла (переключатель в положении 1). Катушка 2B укрепляется неподвижно снаружи и очень близко от катушки 2A.

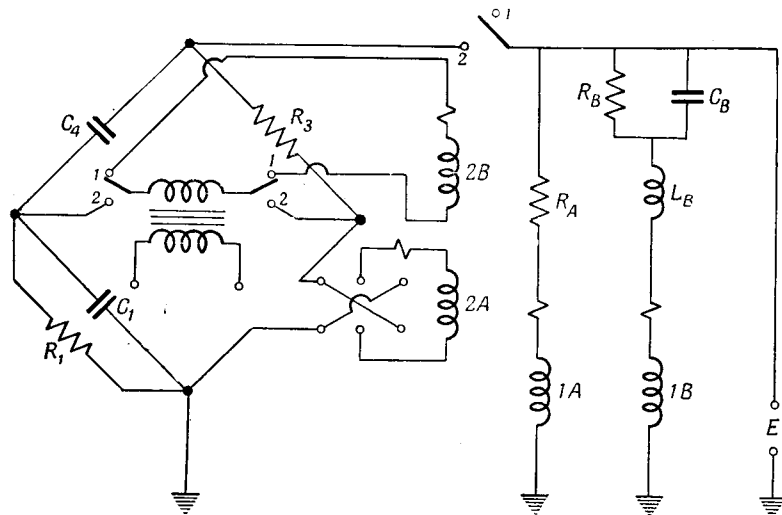
1) Рабочий узел прибора Фитцджералда представляет собой жесткую трубку с катушками, намотанными на ее концах. Трубка подвешена с помощью тонких проволок таким образом, что она может перемещаться в осевом направлении. Катушка 1 помещена в радиальное магнитное поле



с однородной и постоянной плотностью потока B_1 , перпендикулярного виткам катушки. Протекание переменного тока через катушку 1 вызывает действие переменной силы, заставляющей колебаться трубку. Катушка 2 также помещена в магнитное поле с плотностью потока B_2 . В разомкнутой цепи катушки 2 возникает напряжение, обусловленное перемещением трубки. При помещении образца вязкоупругого материала между трубкой и плавающим внутренним сердечником колебания трубки будут изменяться.

Составляя уравнение двойного преобразователя, определяют механический импеданс в единицах электрической проводимости. Зная общий механический импеданс, противодействующий приложенной силе, механический импеданс одной движущейся трубки и механический импеданс плавающей массы, рассчитывают механический импеданс образца. По величине последнего и по размерам образца вычисляют комплексный модуль сдвига или вязкость. — Прим. ред.

Уравновешивание их взаимной индуктивности нужно производить перед каждым измерением импеданса Z_2 катушки 2А; в противном случае полезный диапазон частот будет немного выше 100 гц.



Фиг. 43. Электрическая схема прибора Фитцджералда (показано только электромеханическое устройство).

Катушки 1А и 2А механически связаны.

Механический импеданс движущейся системы рассчитывается по формуле

$$Z_M = -\frac{K^2 \Delta r}{\Delta Z_2}, \quad (6.7)$$

где Δr и ΔZ_2 — разности между двумя группами показаний, величина K^2 соответствует $(Bl)^2$ в уравнении (5.8), но эта величина представляет собой произведение магнитной индукции и длины проволоки в катушках 1А и 2А.

Из измерений на одной подвижной трубке (без образца) можно определить ее механический импеданс Z_{Mt} и константу K^2 , если известна масса трубки M и если учесть тот факт, что на высоких частотах X_{Mt} приближается к ωM [см. уравнение (5.7)]. Разность $Z_M - Z_{Mt} = (i\omega m/3)$ дает механический импеданс Z_{AB} , обусловленный движением образца и плавающей массы. Член, содержащий m (общая масса образцов $m_1 + m_2$), представляет собой поправку первого

порядка в начальной стадии распространения волны в случае, когда толщина образца составляет заметную долю длины волны [31]. Эта поправка может применяться только тогда, когда она мала по сравнению с мнимой частью Z_M . На практике ею часто можно пренебречь. Смещения образцов и плавающей массы складываются как величины, обратные импедансам, или как проводимости Y , поскольку эти смещения соединены последовательно; таким образом,

$$\frac{1}{Z_{AB}} = Y_{AB} = Y_{Ms} + Y_{Mm}. \quad (6.8)$$

Поэтому если величина, обратная импедансу плавающей массы, Y_{Mm} известна из отдельной калибровки, проведенной с трубкой и массой, жестко скрепленными вместе, то величину, обратную импедансу образцов Y_{Ms} , можно получить путем вычитания.

При проведении двух вычитаний для получения Y_{Ms} (в каждом из этих вычитаний мы имеем дело с комплексными величинами) необходимо поддерживать величины Z_{Mt} и Y_{Mm} относительно малыми или в крайнем случае не очень большими по сравнению с соответствующими разностями. Чтобы перекрыть широкий диапазон частот, необходимо применять образцы разных размеров и формы.

Наконец, действительная и мнимая части комплексной податливости рассчитываются по формуле

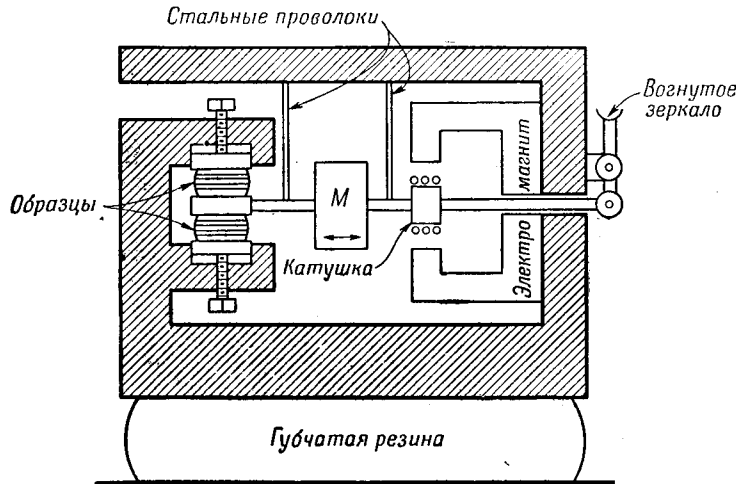
$$J' - iJ'' = -\frac{ibY_{Ms}}{\omega}. \quad (6.9)$$

Формфактор b здесь такой же, как и для случая измерений ползучести образца в виде сэндвича [см. уравнение (6.1)]; он должен содержать те же поправки на распределение напряжений и на искривление граней. По компонентам J' и J'' легко рассчитать G' и G'' с помощью уравнений (1.14) и (1.15).

Прибор Фитцджералда использовался на частотах от 10 до 6000 гц. Он может работать в широком диапазоне температур, от -60 до 155°C . Контролирование температуры осуществляется очень точно, так как весь прибор погружен в жидкость. Подобно преобразователям, описанным в гл. 5, он работает при очень малых напряжениях и деформациях, так как нет необходимости их прямого измерения; стабильность балансировки моста при изменении электрического тока дает чувствительный способ проверки линейности вязкоупругого поведения образца.

§ 5. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ (ВЫНУЖДЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ)

Если исследователь согласен пожертвовать возможностью использования непрерывного частотного диапазона и производить динамические измерения на нескольких дискретных частотах, то можно добиться значительного упрощения аппаратуры, используя резонансный метод. Этот метод без детального объяснения упоминался при описании измерений



Фиг. 44. Резонансный прибор для измерения динамических характеристик мягких тел (Диллон, Преттимэн и Холл [32]).

методом характеристического импеданса в гл. 5, § 6. Теперь его можно проиллюстрировать на примере измерения деформации сдвига образца в виде сэндвича [32] с помощью прибора, показанного на фиг. 44. Здесь электромагнитный возбудитель вызывает периодический сдвиг двух дисков. Комплексное отношение возбуждающей силы к скорости имеет тот же вид, что и в (5.5)–(5.7):

$$\frac{f}{v} = Z_M = \frac{bG''}{\omega} + i \left(\omega M - \frac{S_M^0}{\omega} - \frac{bG'}{\omega} \right). \quad (6.10)$$

Здесь обозначения имеют обычный смысл (см. приложение E); M — масса всей движущейся системы, упругость S_M^0 обычно выбирается малой по сравнению с bG' путем использования крепления, которое позволяет образцу свободно

перемещаться в направлении движения. Формфактор b тот же самый, что и в выражении (6.1).

На резонансной частоте ω_0 мнимая часть становится равной нулю, а сила и скорость совпадают по фазе; реакция определяется только величиной G'' и проходит через максимум в зависимости от частоты. Преобразователи, подобные показанным на фиг. 32 и 43, избегают применять в непосредственной близости к резонансу вследствие их крайней чувствительности. Но теперь можно воспользоваться условиями резонанса и получить выражение для G' в зависимости от ω_0 в виде

$$G' = \frac{\omega_0^2 M}{b} - \frac{S_M^0}{b}, \quad (6.11)$$

в то время как G'' можно рассчитать двумя способами: путем измерения абсолютной величины максимального смещения $|x|$ и максимальной силы $|f|$ при резонансе, в этом случае

$$G'' = \frac{|f|}{b|x|}, \quad (6.12)$$

или путем измерения относительной величины $|x|$ на разных частотах, близких к ω_0 , и построения резонансной кривой, из которой находится полуширина резонансной кривой $\Delta\omega$, соответствующая разности между частотами, на которых $|x|$ равно половине максимального значения. Тогда

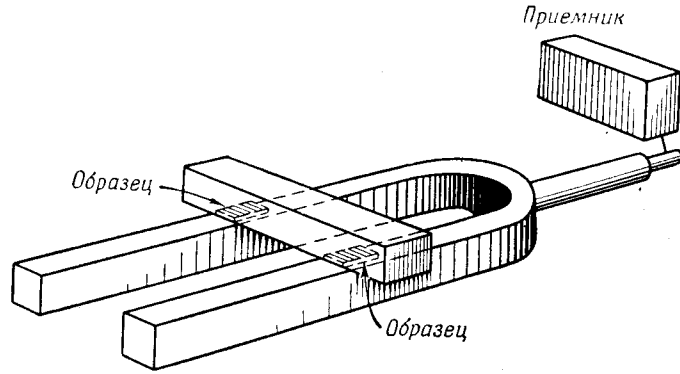
$$G'' = \frac{G' \Delta\omega}{\omega_0 \sqrt{3}}. \quad (6.13)$$

[Или иначе, если $(\Delta\omega)'$ есть разность частот, на которых $|x|$ равно $1/\sqrt{2}$ своего максимального значения, то $G'' = G'(\Delta\omega)'/\omega_0$.] Эти формулы предполагают, что сам образец мало влияет на общую массу M в противоположность тому, что описано в гл. 7, где резонанс определяется инерцией самого образца. Более того, предполагается, что $R_M \ll \omega M$ или $\text{tg } \delta \ll 1$; только при этих условиях наблюдается ярко выраженный резонанс. Когда эти условия выполнены, резонанс соответствует максимальному смещению $|x|$ и максимальной скорости $|v|$.

Очевидно, измерения можно производить лишь на частоте ω_0 , которую можно регулировать, изменяя массу M или формфактор образца. Существуют различные модификации этого метода измерений, использующие деформацию сдвига [33], растяжение и сжатие [34–36] и сдвиг между коаксиальными цилиндрами [37, 38] (для очень мягких гелей). В по-

следнем случае резонансная частота соответствует продольным колебаниям подвешенной системы.

Если величина G' мала (обычно она не превосходит 10^7 дин/см² для мягких материалов с низкими потерями, которые исследуются этим методом), то верхний предел частотного диапазона ограничивается возможностями выбора достаточно малой массы M и достаточно большого фактора b . Более высокие частоты можно использовать путем



Фиг. 45. Камертонный резонатор для измерения динамических характеристик мягких тел (Рорден и Грико [40], Гопкинс [42]).

увеличения отношения S_M^0/b в уравнении (6.11); но тогда расчет G' теряет точность, так как определяется малая разность двух величин и в результате оказывается возможным найти лишь компоненту G'' [39].

Если величину S_M^0 сделать достаточно большой и обеспечить высокую точность определения разности, то можно составить соответствующие уравнения, в которые входят резонансные частоты при наличии и при отсутствии образца. При этом уже нет необходимости требовать, чтобы $\text{tg } \delta \ll 1$ для материала образца; острый резонанс получается при $R_M \ll S_M^0/\omega$ (т. е. $G'' \ll bS_M^0$), и можно изучать материалы как с высокими, так и с низкими потерями.

Например, в методе Рордена и Грико [40] резонансная частота и ширина резонансной кривой $\Delta\omega$ электрически возбуждаемого камертона изменяются в результате деформации простого сдвига двух мягких образцов, расположенных между камертоном и инерционным бруском (фиг. 45). Модуль упругости G' получается из разности между двумя резонансными частотами при наличии образца и без него, а модуль

потерь G'' — из разности между двумя значениями $\Delta\omega$. Вследствие сложного характера колебаний камертона в соотношения входят довольно сложные калибровочные параметры, которые здесь не описываются. (Этот метод был видоизменен Гопкинсом [41, 42] для вязкоупругих полимерных жидкостей.)

Частотный диапазон описанных в этом параграфе резонансных методов, использующих вынужденные колебания, охватывает область от 10 гц до нескольких тысяч герц.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях размеры образца (толщина в случае сдвига, длина при кручении и растяжении и т. д.) малы по сравнению с длиной волны упругих колебаний, соответствующих используемому виду деформации. Таким образом, инерция самого образца не входит в расчеты. Это замечание остается справедливым и для следующего параграфа.

§ 6. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ (СВОБОДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ)

В принципе любой из приборов, использующих вынужденные колебания, описанных в § 5, можно применить для изучения материалов методом свободных колебаний; в системе возбуждаются колебания, которые затем продолжаются с постоянной частотой ω_c и постепенно убывающей амплитудой. Вязкоупругие свойства рассчитываются из характеристической частоты ω_c и декремента затухания. В этом случае также существенно, чтобы выполнялось условие (для линейных колебаний) $G'' \ll G' + S_M^0/b$, так что или $\text{tg } \delta$ должен быть малым (материал с низкими потерями), или (реже) S_M^0 должно быть специально сделано большим. В противном случае связь между измеряемыми величинами и вязкоупругими функциями очень сложна¹⁾, и если $G'' \approx G'$, то амплитуда падает так быстро, что невозможно установить характеристическую частоту. Для линейных колебаний, если S_M^0 мало, а $G'' \ll G'$, имеем

$$G' = \frac{\omega_c^2 M}{b} \left(1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right), \quad (6.14)$$

$$G'' = \frac{\omega_c^2 M}{b} \frac{\Delta}{\pi}, \quad (6.15)$$

где Δ — логарифмический декремент затухания (натуральный логарифм отношения двух следующих друг за другом

¹⁾ Н. С. В г i n k m a n, неопубликованные расчеты.

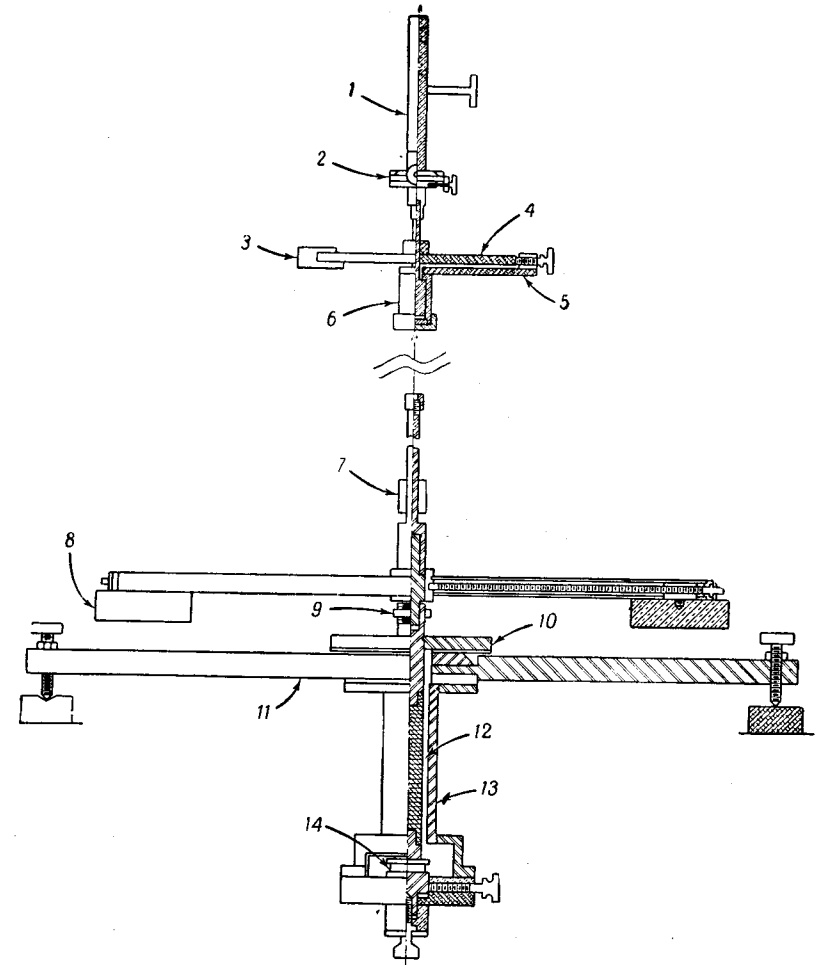
смещений), а b — формфактор, измеряемый в сантиметрах (для сдвига двух дисков он равен $A_1/h_1 + A_2/h_2$, для растяжения стержня он составляет A/L и т. д.).

Соответствующие уравнения для крутильных колебаний цилиндрического или призматического образца имеют такой же вид, но вместо M в них входит момент инерции колеблющейся системы I , а b определяется как полярный второй момент поперечного сечения, деленный на высоту h , и измеряется в кубических сантиметрах. Для кругового цилиндра радиусом R $b = \pi R^4/2h$; для призмы прямоугольного сечения шириной c и толщиной d $b = cd^3\mu/16h$. Здесь μ — коэффициент формы, который зависит [43] от отношения c/d ; его значение лежит в пределах от 2,249 до 5,333.

Пример прибора для измерений методом свободных колебаний с использованием деформации кручения кругового цилиндра показан на фиг. 46. Упомянутый выше в связи с ползучестью прибор Плазек, Вранкена и Берге [10] снабжен здесь инерционным плечом для изменения момента инерции. Колебания регистрируются фотоэлементом, на выходе которого включен самописец, с помощью луча света, падающего на вращающееся зеркало. Из записи (фиг. 47) может быть определена резонансная частота ω_0 и декремент Δ . Последний пропорционален углу наклона зависимости логарифма амплитуды от порядкового номера колебаний (фиг. 48). Этот вариант конструкции особенно пригоден для очень мягких материалов с низкими потерями.

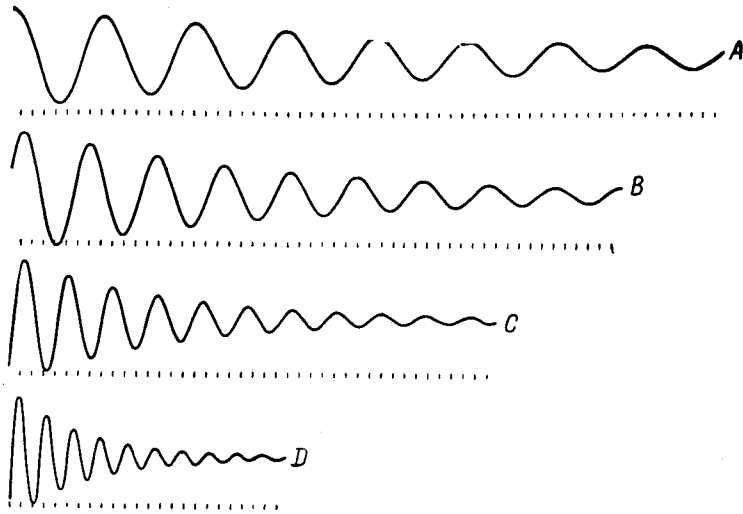
В других устройствах, использующих деформацию кручения, образец закрепляется в зажимах [44—46], и колебания вызывают тангенциальное движение дифференциального преобразователя [44], который индуцирует э. д. с. в катушке, связанной с вращающейся системой (от стационарной катушки, расположенной под прямым углом к ней и питаемой током с постоянной частотой [45]), или записываются с помощью светового луча на фотопленку. Можно использовать электрический самописец, который записывает амплитуду пропорционально логарифму сигнала [27, 45], так что Δ можно прямо получить из угла наклона огибающей максимумов кривой (фиг. 49). Это исключает необходимость построения графика, подобного фиг. 48.

Можно также использовать свободные колебания при простом растяжении [47]; в этом случае действительная и мнимая компоненты модуля Юнга E' и E'' даются уравнениями (6.11) и (6.12), где $b = A/L$ [см. уравнение (6.2)]. Тогда для мягких тел $G' = E'/3$ и $G'' = E''/3$.

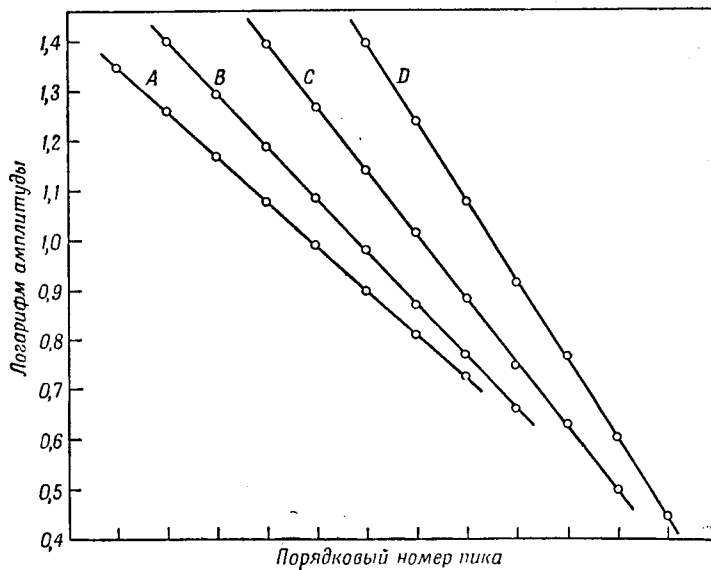


Фиг. 46. Крутильный маятник для измерения динамических характеристик мягких тел методом свободных колебаний (Плазек, Вранкен и Берге [10]).

1 — кремальера; 2 — шип горизонтальной установки; 3 — стопор; 4 — угломер; 5 — вращающаяся стрела; 6 — опора; 7 — зеркало; 8 — латунный диск; 9 — втулка; 10 — скоба; 11 — поддерживающая стрела; 12 — слюдяной изолятор; 13 — стальной корпус для образца; 14 — образец.

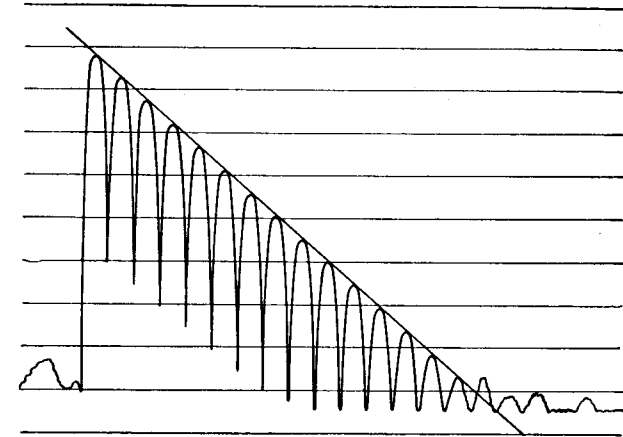


Фиг. 47. Автоматическая запись углового смещения в зависимости от времени в случае свободных крутильных колебаний для 10-процентного геля поливинилхлорида при 25°C с четырьмя различными моментами инерции (Плазек, Вранкен и Берге [10]).



Фиг. 48. Кривые максимальной амплитуды в зависимости от порядкового номера колебаний, полученные из данных фиг. 47 и позволяющие определить логарифмический декремент.

Приборы, использующие свободные колебания, охватывают частотный диапазон от 0,01 до 25 *гц*. С помощью подходящей конструкции можно осуществить прецизионный контроль температуры, который необходим для всех измерений



Фиг. 49. Автоматическая запись свободных крутильных колебаний с логарифмической амплитудой (Коппелман [45]).

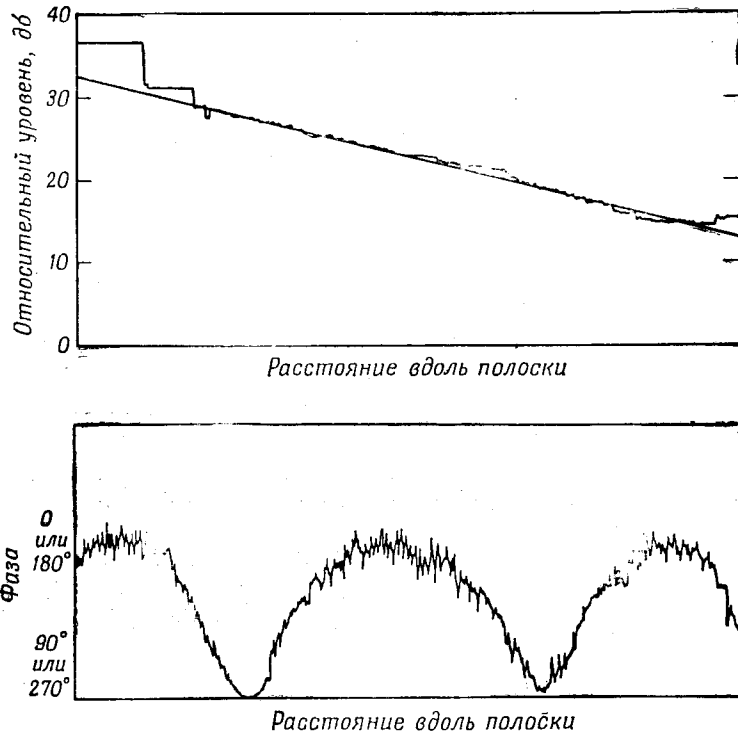
вязкоупругих свойств. Любая механическая связь с частью аппарата, находящейся вне термостата, должна осуществляться лишь через материалы с низкой теплопроводностью.

§ 7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН

При высоких частотах длина волны поперечных и продольных волн становится слишком малой и не удовлетворяет требованию, указанному в § 3—6, согласно которому критические размеры образца должны быть малы по сравнению с длиной волны. В другом предельном случае, когда, как в гл. 5, размеры образца велики по сравнению с длиной волны, можно наблюдать распространение бегущей волны.

Для мягких (низкомодульных) тел обычно используется деформация простого растяжения; при этом происходит распространение продольных волн вдоль тонкой полоски [47], поперечные размеры которой *малы* по сравнению с длиной волны. Здесь скорость и затухание дают составляющие комплексного модуля Юнга; значения E' и E'' определяются выражениями (5.15) и (5.16) без каких-либо изменений. Нограмма для расчета дана Нолле [47].

Полоска подвергается небольшому растяжению для того, чтобы она была натянута. Продольные колебания в направлении длины полоски создаются с помощью электромеханического возбудителя, например головки для записи звука



Фиг. 50. Автоматическая запись продольных волн в тонкой полоске (Нолле [49]).

на граммофонных пластинках. Автоматическая запись разности фаз дает длину волны, а амплитуда датчика дает затухание (фиг. 50).

Необходимо заметить¹⁾, что линейность зависимостей логарифма амплитуды и числа длин волн от расстояния является чувствительным способом определения линейности вязкоупругих свойств. Затухание должно быть достаточно большим, чтобы исключить отражение от дальнего конца полоски. В то же время затухание не должно быть слишком

¹⁾ Р. М а с о н, частное сообщение.

большим, так как в этом случае нельзя записать достаточное число длин волн. Контакт с датчиком должен быть легким для предотвращения отражения волны от точки контакта; иногда бывает необходимо регулировать контактное давление в каждой точке измерения, хотя это практически исключает автоматическую запись.

Можно использовать также волны изгиба, создаваемые поперечным движением электромеханического возбудителя [48]. Деформация изгиба стержня или полоски позволяет измерить модуль Юнга, так как при изгибе одна сторона образца растягивается, а другая сжимается. В случае бегущих волн изгиба выражения, аналогичные (5.15) и (5.16) (для малого затухания $r \ll 1$), имеют вид [48]

$$E' = \frac{3}{\pi^2} \rho v^2 \left(\frac{\lambda}{d}\right)^2, \quad (6.16)$$

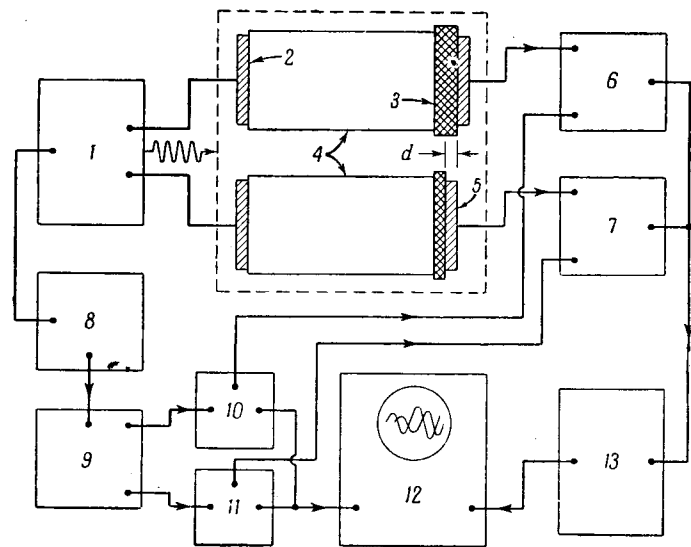
$$E'' = \frac{12}{\pi^2} \rho v^2 r \left(\frac{\lambda}{d}\right)^2, \quad (6.17)$$

где d — толщина полоски в направлении смещения при изгибе. В этом случае один размер образца должен быть известен с большой точностью в отличие от случаев волн растяжения, описанных выше, и волн сдвига, описанных в гл. 5, когда не требуется знать никаких размеров.

Измерения с помощью продольных волн и волн изгиба в тонких полосках могут охватывать диапазон частот от 100 до 40 000 гц, при этом имеется возможность непрерывного изменения частоты. При значительно более высоких частотах, когда длина волны слишком мала, чтобы ее можно было точно измерить, и поперечные размеры образца сравнимы с длиной волны, сведения о динамических свойствах при сдвиге можно получить, проследив распространение поперечных волн другим способом. Измеряется время прохождения импульса волн сдвига через образец известной толщины и уменьшение его амплитуды при прохождении. Найденные таким образом затухание и скорость подставляют в выражения (5.15) и (5.16) и определяют G' и G'' .

В приборе Нолле и Сика [49] волна сдвига от пьезоэлектрического кристалла соответствующего среза распространяется через два проводящих блока из твердого тела (в данном случае из стекла), разделенных прослойкой мягкого полимера толщиной порядка 1 мм, до второго кристалла, который служит приемником. Время прохождения импульса (несколько сотых долей секунд) и затухание определяются путем сравнения входного и выходного сигналов с внесением поправок на прохождение в стеклянных блоках и на частичное

отражение от внутренних поверхностей. К сожалению, обычно приходится применять тонкую пленку клея для создания механического контакта между полимером и переходными блоками. Вносимое этим усложнение можно свести до минимума путем сравнения с второй системой, в которой образец полимера имеет другую толщину, как это сделано в приборе Каннингема и Иви [50] (фиг. 51). (Здесь переходные



Фиг. 51. Прибор для измерения компонент динамического модуля сдвига в мегагерцной области частот методом импульсов волн сдвига (Каннингем и Иви [51]).

1 — импульсный генератор; 2 — излучающий кристалл; 3 — каучук; 4 — алюминий; 5 — приемный кристалл; 6 — фиксированный аттенюатор; 7 — переменный аттенюатор; 8 — генератор импульсов; 9 — схема, дающая два сигнала; 10 — фиксированная задержка; 11 — переменная задержка; 12 — осциллограф; 13 — широкополосный усилитель.

блоки изготовлены из алюминия.) Этот метод использовался в диапазоне от 0,2 до 10 Мгц.

Если пьезоэлектрические кристаллы вырезаны таким образом, что они создают продольные, а не поперечные колебания, то этот импульсный метод позволяет измерять динамический модуль для продольной деформации; такие измерения рассматриваются в гл. 8.

Метод характеристического импеданса с отражением волн сдвига от поверхности кварца [51], описанный для жидкостей в гл. 5, может быть использован также для исследования низкомолекулярных полимеров в мегагерцном диапа-

зоне частот. При этом на том участке, где происходит отражение под некоторым углом, должен быть непосредственный контакт между кварцем и образцом.

Обсуждение перехода от адиабатических к изотермическим условиям динамических измерений, проведенное в гл. 5, конечно, справедливо для измерений в случае мягких вязкоупругих тел, так же как в случае вязкоупругих жидкостей.

При промежуточных частотах, когда размеры образцов в одном из направлений не малы по сравнению с длиной волны (как это требуется для методов, описанных в § 3—6) и не велики по сравнению с λ (как это требуется для измерений методом бегущей волны, описанным в настоящем параграфе), можно использовать резонансные колебания самого образца для определения динамических вязкоупругих свойств. Хотя этот метод иногда применяется для мягких вязкоупругих тел и даже для вязкоупругих жидкостей, значительно чаще он применяется для жестких вязкоупругих тел; поэтому он рассматривается в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller M., Ferry J. D., Schremp F. W., Eldridge J. E., Journ. Phys. Colloid Chem., 55, 1387 (1951).
2. Saunders P. R., Ward A. G., Proc. 2nd Intern. Congr. Rheol., Oxford, 1953, p. 284.
3. Van Holde K. E., Williams J. W., Journ. Polymer Sci., 11, 243 (1953).
4. Berge J. W., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1958.
5. Stern D. M., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1957.
6. Read W. T., Journ. Appl. Mech. 17, 349 (1950).
7. Fitzgerald E. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 8, 1 (1953).
8. Pochettino A., Nuovo Cimento, 8, 77 (1914).
9. Fox T. G., Flory P. J., Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 2384 (1948).
10. Plazek D. J., Vrancken M. N., Berge J. W., Trans. Soc. Rheology, 2, 39 (1958).
11. Holt W. L., Knox E. O., Roth J. L., Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 41, 95 (1948).
12. Andrade E. N. C., Proc. Roy. Soc., A84, 1 (1910); A90, 339 (1914).
13. Dahlquist C. A., Hendricks J. O., Taylor N. W., Ind. Eng. Chem., 43, 1404 (1951).
14. Reiner M., Deformation and Flow, London, 1949.
15. Stern R. S., Schaevitz H., Rev. Sci. Instr., 19, 835 (1948).
16. Andrews R. D., Homfan-Bang N., Tobolsky A. V., Journ. Polymer. Sci., 3, 669 (1948).
17. McLoughlin J. R., Rev. Sci. Instr., 23, 459 (1952).
18. Tobolsky A. V., Journ. Appl. Phys., 27, 673 (1956).
19. Treloar L. R. G., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, K. V.
20. Andrews R. D., Tobolsky A. V., Journ. Polymer Sci., 7, 221 (1951).

21. Martin G. M., Roth F. L., Stiehler R. D., Trans. Inst. Rubber Ind., **32**, 189 (1956).
22. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., **24**, 685 (1953).
23. Roelig H., Proc. Rubber Technol. Conf., 1938, p. 821.
24. Mullins L., Trans. Inst. Rubber Ind., **26**, 27 (1950).
25. Fletcher W. P., Gent A. N., Journ. Sci. Intsr., **29**, 186 (1952).
26. Betticher A., Hardung V., Maillard J., Kolloid. Zs., **148**, 66 (1956).
27. Koppelman J., Rheol. Acta, **1**, 20 (1958).
28. Morrison T. E., Zapas L. J., De Witt T. W., Rev. Sci. Instr., **26**, 357 (1955).
29. Markovitz H., Yavorsky P. M., Harper R. C., Jr. Zapas L. J., De Witt T. W., Rev. Sci. Instr., **23**, 430 (1952).
30. Fitzgerald E. R., Phys. Rev., **108**, 690 (1957).
31. Marvin R. S., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1949.
32. Dillon J. H., Prettyman I. B., Hall G. L., Journ. Appl. Phys., **15**, 309 (1944).
33. Enabnit R. S., Gehman S. D., Ind. Eng. Chem., **43**, 346 (1951).
34. Kosten C. W., Zwikker C., Physica, **4**, 221 (1937).
35. Naunton W. J. S., Waring J. R. S., Trans. Inst. Rubber Ind., **14**, 340 (1939).
36. Gehman S. D., Woodford D. E., Stambaugh R. B., Ind. Eng. Chem., **33**, 1032 (1941).
37. Goldberg H., Sandvik O., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **19**, 123 (1947).
38. Van Wazer J. R., Goldberg H., Journ. Appl. Phys., **18**, 207 (1947).
39. Philippoff W., Phys. Zs., **35**, 884 (1934).
40. Rorden H. C., Grieco A., Journ. Appl. Phys., **22**, 842 (1951). [См. перевод в сборнике Проблемы современной физики, вып. 1, 91 (1952).]
41. Hopkins I. L., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., **73**, 195 (1951).
42. Hopkins I. L., Journ. Appl. Phys., **24**, 1300 (1953).
43. Nielsen L. R., Amer. Soc. Testing Matls. Bull., **165**, 48 (1950).
44. Nielsen L. R., Rev. Sci. Instr., **22**, 690 (1951).
45. Koppelman J., Kolloid. Zs., **144**, 12 (1955).
46. Kuhn W., Künzle O., Helv. Chim. Acta, **30**, 839 (1947).
47. Nolle A. W., Journ. Appl. Phys., **19**, 753 (1948).
48. Becker G. W., Kolloid. Zs., **140**, 1 (1955).
49. Nolle A. W., Sieck P. W., Journ. Appl. Phys., **23**, 888 (1952).
50. Cunningham J. R., Ivey D. G., Journ. Appl. Phys., **27**, 967 (1956).
51. Mason W. P., Baker W. O., Mskimin H. J., Heiss J. H., Phys. Rev., **75**, 936 (1949).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕСТКИХ ВЯЗКОУПРУГИХ ТЕЛ

Методы, описанные в предыдущей главе, пригодны для вязкоупругих материалов, модули которых лежат в интервале от 10^6 до 10^8 *дин/см²*; некоторые из них предназначены для материалов с низким $\operatorname{tg} \delta$, другие — для материалов с высоким $\operatorname{tg} \delta$. Для более жестких материалов с модулем от 10^9 до 10^{11} *дин/см²* нет принципиальной разницы в применении тех же экспериментальных методов, и некоторые из них можно использовать без изменений, однако с увеличением жесткости на несколько порядков величины появляются некоторые новые особенности.

Поскольку для таких веществ $J(t)$ и $J^*(\omega)$ не намного больше, чем $B(t)$ и $B^*(\omega)$, т. е. μ заметно меньше, чем $1/2$, сдвиг и растяжение не дают эквивалентных данных. Опыты с чистым сдвигом или кручением дают временную зависимость модуля сдвига и податливости, тогда как опыты с простым растяжением или изгибом дают временную зависимость модуля Юнга. Отношение этих модулей само зависит от времени, что проявляется в изменении μ в уравнении (1.2). Модуль сдвига $G(t)$ и $G^*(\omega)$, представляющий собой сопротивление изменению только формы, легче интерпретировать с молекулярной точки зрения, однако часто экспериментатор выбирает модуль Юнга $E(t)$ или $E^*(\omega)$, так как его проще измерить для жестких материалов. Если измерено $E(t)$, то $G(t)$ можно получить из этих данных только в том случае, если известно также $B(t)$, $K(t)$ или $\mu(t)$.

Если $G > 10^9$ *дин/см²*, то жесткость образца становится сравнимой с жесткостью аппаратуры; при этом форму образца нужно выбирать такой, чтобы формфактор b был как можно меньше. Простой сдвиг образцов, имеющих вид сэндвича, практически непригоден, кручение применимо лишь к длинным и тонким стержням, а не к дискам, и растяжение — к длинным тонким полоскам; наиболее приемлемым типом деформации является изгиб, так как при нем можно получать относительно большие смещения.

§ 1. ПОЛЗУЧЕСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

В опытах по исследованию ползучести и релаксации напряжения нужно прилагать большие напряжения, что требует массивной конструкции; при этом должны точно измеряться малые смещения. Достаточно сослаться на несколько характерных статей, в которых даются все необходимые данные для случаев: ползучести при кручении [1—3], ползучести при растяжении [4, 5], релаксации напряжения при кручении [6] и релаксации напряжения при растяжении [7, 8]. Все расчеты даны в предыдущих главах. Поскольку деформации всегда малы, описанные в предыдущей главе трудности, связанные с нелинейностью при больших растяжениях, не возникают. Однако нужно помнить, что напряжения не должны превышать пределы состояния линейной вязкоупругости. Для проверки наличия линейности желательно строить зависимости напряжения от деформации, интерполированные для равных промежутков времени по данным нескольких опытов по релаксации напряжения при разных деформациях или нескольких опытов по ползучести при разных напряжениях [9]. Универсальным промышленным прибором для статических испытаний является тестер Инстрон [10], в котором напряжение, регистрируемое измерителем деформации, можно непрерывно записывать.

§ 2. ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ, ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ПО СИНУСОИДАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

Эллипс напряжение — деформация может быть получен для синусоидальной деформации жесткого образца с помощью описанных выше методов после соответствующего изменения в креплении образца [11]. Наиболее распространенным видом деформации является изгиб; несколько примеров показано на фиг. 52. Уравнения аналогичны уравнениям (5.2) и (5.3), за исключением того, что теперь составляющие модуля Юнга определяются выражениями

$$E' = \frac{|f|}{b|x|} \cos \delta, \quad (7.1)$$

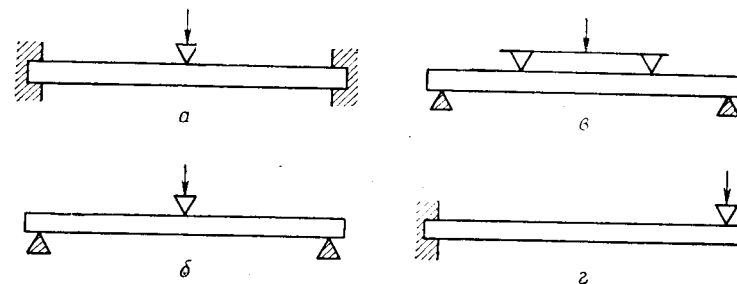
$$E'' = \frac{|f|}{b|x|} \sin \delta. \quad (7.2)$$

Формфактор b , измеряемый в сантиметрах, зависит от крепления образца и распределения нагрузки. Если стержень,

закрепленный на концах, нагружается в середине (фиг. 52, а), то

$$b = \frac{16cd^3}{L^3}, \quad (7.3)$$

где c , d и L — ширина, толщина и длина стержня между точками закрепления соответственно. Для таких измерений методом изгиба характерно то, что толщина и длина образца должны быть измерены очень точно, так как они входят



Фиг. 52. Примеры образцов, подвергаемых деформации изгиба для исследования механических свойств высокомодульных полимеров:

а — зажатые концы; б — концы на призмах; в — нагружение в двух точках; г — консоль [13].

в третьей степени; более того, способ закрепления образца должен быть точно определен. Например, если стержень опирается на концах на призмы и нагружается в центре призмой (фиг. 52, б), то формфактор равен [12]

$$b = \frac{2cd^3}{L^3}. \quad (7.4)$$

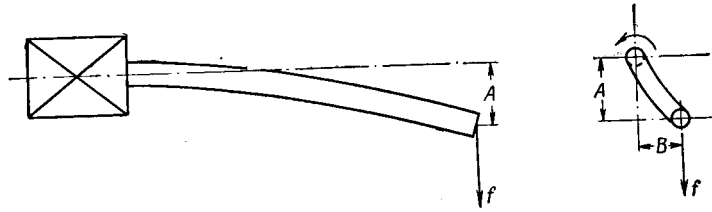
Для изгиба стержня, закрепленного только на одном конце, который был использован Коппельманом [13] (фиг. 52, г), формфактор соответствует инженерной формуле для консоли

$$b = \frac{cd^3}{4L^3}. \quad (7.5)$$

Другое устройство для получения синусоидально изменяющейся деформации изгиба было описано Хегбергом [14]. Значения формфактора и максимальных напряжений и деформаций даны в приложении В.

Остроумный метод динамических измерений в установившемся режиме [15, 16] был применен Максвеллом для исследования высокомодульных полимеров [17]. Цилиндрический стержень вращается с заданной скоростью и одновременно

изгибается под действием скобы, создающей пренебрежимо малое трение (фиг. 53). Каждый элемент стержня подвергается деформации растяжения, меняющейся по синусоидальному закону; если $\operatorname{tg} \delta \neq 0$, то стержень будет иметь постоянное смещение с компонентами в направлении изгибающей силы (A) и в перпендикулярном направлении (B); эти



Фиг. 53. Прибор для динамических измерений методом вращающегося стержня, подвергаемого деформации изгиба (Максвелл).

две компоненты пропорциональны E' и E'' соответственно, так что

$$E' = \frac{f}{bA}, \quad (7.6)$$

$$E'' = \frac{f}{bB}. \quad (7.7)$$

Здесь формфактор b [см. (7.5)] дается выражением

$$b = \frac{3\pi R^4}{4L^3}, \quad (7.8)$$

где R и L — радиус и длина стержня. Этот метод был использован в диапазоне частот от менее чем 0,001 до немного более 100 *гц*.

Для измерения G' и G'' обычно используется метод кручения, в котором конец длинного стержня, бруска [13] или трубы [18] подвергается крутильным колебаниям на небольшой угол. Крутящий момент и угловое смещение можно измерить любым из описанных выше методов. Формфакторы для цилиндра и бруска даны в гл. 6, § 6. Так, для трубы $b = \pi(R_2^4 - R_1^4)/2L$, где R_1 и R_2 — внутренний и внешний радиусы, а L — длина [12].

§ 3. РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Применение методов, описанных в предыдущем параграфе, ограничено тем обстоятельством, что для прямых измерений синусоидально изменяющихся величин критические

размеры образца должны быть малы по сравнению с длиной соответствующей упругой волны (волны изгиба или кручения). Противоположный предельный случай достижим для жестких полимеров только при очень высоких частотах, так как длина волны пропорциональна корню квадратному из модуля, если другие величины одинаковы, а мы имеем дело с модулями порядка 10^{10} *дин/см²*. Однако промежуточный случай, когда длина волны имеет тот же порядок величины, что и размеры образца, легко достигается. При этом на некоторых определенных частотах в образце могут возникать стоячие волны, т. е. колебания различных характеристических типов (мод). Необходимо, чтобы $\operatorname{tg} \delta$ был мал, но для жестких полимеров это обычно имеет место.

Частоты колебаний ограничены дискретными значениями, соответствующими модам колебания, хотя можно получить несколько наборов мод, взяв образцы разных размеров и формы. Определение резонансной частоты (в случае вынужденных колебаний) или характеристической частоты (в случае свободных колебаний) позволяет рассчитать упругий модуль. Соответствующий тангенс угла потерь получается так же, как в резонансных устройствах, описанных в гл. 6, — для случая вынужденных колебаний путем измерения абсолютной величины амплитуды при резонансе или путем построения резонансной кривой вблизи резонансной частоты и измерения ее ширины $\Delta\omega$ или $(\Delta\omega)'$, а для случая свободных колебаний путем измерения логарифмического декремента затухания Δ .

Поскольку резонанс определяется инерцией образца и дополнительной колеблющейся массы, обусловленной аппаратурой, нет, во все расчеты упругого модуля входит плотность ρ . Детали расчета зависят от геометрии образца. Так, в случае вынужденных изгибных колебаний бруска или язычка музыкального инструмента (образец укреплен так, как показано на фиг. 52, *г*, но конец не нагружен) компоненты динамического модуля Юнга дают выражениями [19—21]

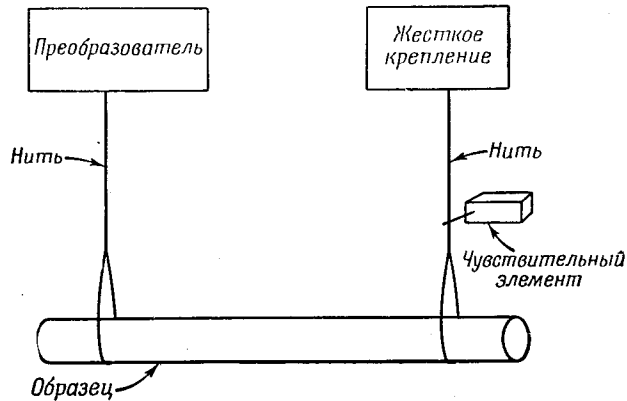
$$E' = \rho B_n \frac{L^4}{d^2} \left[\omega_0^2 + \frac{(\Delta\omega)'^2}{2} \right], \quad (7.9)$$

$$E'' = E' \operatorname{tg} \delta = \rho B_n \frac{L^4}{d^2} \omega_0 (\Delta\omega)', \quad (7.10)$$

где L и d — длина и толщина бруска, а ω_0 и $(\Delta\omega)'$ определяются так же, как в гл. 6, § 5. Численные коэффициенты B_n равны 0,974, 0,0247 и 0,00315 для основной частоты и первой и второй гармоник колебания. В соответствующих уравнениях

для свободных колебаний ω_0 заменяется на ω_c и $(\Delta\omega)'/\omega_0$ на Δ/π . Очевидно, размеры образца должны быть известны с большой точностью. Получение образцов одинаковой формы иногда составляет трудную проблему. Если образец отливается, то он должен быть свободен от анизотропии (см. гл. 9), а если он подвергается механической обработке, то должна быть соблюдена чистота поверхности.

Выражения (7.9) и (7.10) справедливы лишь для очень малых значений $\operatorname{tg} \delta$. Поправки на случай более сильного затухания были рассмотрены Беккером [20], а общий анализ,



Фиг. 54. Прибор для измерений методом изгибных колебаний свободно подвешенного стержня (Клайн).

приводящий к некоторым довольно сложным соотношениям, был сделан Бландом и Ли [22].

Изгибные колебания можно возбудить также в цилиндрическом стержне, который не зажат, а подвешен в петлях тонких нитей и подвергается воздействию слабых периодических напряжений при заданной частоте [23, 24] (фиг. 54). Для поперечных колебаний основной частоты модуль Юнга определяется выражениями

$$E' = 12,54\rho \frac{L^4}{R^2} \omega_0^2, \quad (7.11)$$

$$E'' = 12,54\rho \frac{L^4}{R^2} \omega_0 (\Delta\omega'), \quad (7.12)$$

где символы имеют обычное значение.

Используются также продольные колебания язычков [25], позволяющие определить E' и E'' , а также крутильные коле-

бания стержней [26—29], позволяющие определить G' и G'' жестких полимеров. В случае продольных колебаний в расчетные формулы входит лишь длина образца в первой степени, что резко отличает их от выражений (7.9)—(7.12), содержащих L , d и R в высоких степенях.

Частотный диапазон в схемах подобного рода лежит в пределах от 10 до 5000 *гц*. Поскольку ни резонансная кривая, ни логарифмический декремент затухания не требуют определения абсолютной величины амплитуды, относительные амплитуды легко измерить с помощью оптических или электрических элементов или даже наблюдением в микроскоп [18]. Однако ограниченный выбор частот является большим недостатком этого метода. Обычно можно использовать лишь несколько гармоник, и в отличие от резонансных методов, описанных в гл. 6, в которых частоту можно изменять путем изменения массы или момента инерции прибора, в этом методе новый набор частот можно получить, лишь используя новый образец. Контроль температуры легко осуществить, так как механическая система может быть помещена в термостат. Были проведены измерения [30] при температурах до 4,2° К.

§ 4. РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАНИЯ СОСТАВНОГО ОБРАЗЦА

Метод резонансных колебаний можно сделать более универсальным путем нанесения слоя полимера на высокоупругий материал с низкими потерями. Обычно используется длинная узкая металлическая полоска, покрытая слоем полимера постоянной толщины с одной или с двух сторон и подвешенная на нитях или лежащая на призмах в узловых точках. Возбуждаются изгибные колебания; резонансная частота ω_0 и полуширина резонансной кривой $\Delta\omega$ или $(\Delta\omega)'$ зависят от свойств обоих материалов. Зная свойства металла, можно рассчитать соответствующие величины для полимера, решая довольно сложные уравнения. Теория этого метода была дана ван Ортом [31] и Оберстом [32].

Этот метод можно использовать для таких материалов, в которых нельзя возбудить изгибные колебания вследствие их мягкости или слишком больших потерь. Производя измерения на различных модах колебаний (до 20 мод по длине образца), можно с одним образцом охватить широкий частотный диапазон. Выбор соотношения толщин двух полосок зависит от величины отношения их модулей и тангенсов угла потерь. Эти измерения представляют интерес не только потому, что они дают возможность получить данные по вязкоупругим свой-

ствам, но также и вследствие важного значения полимерных покрытий, применяемых для уменьшения шумов при колебаниях металлических пластин (см. гл. 19).

§ 5. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИМПУЛЬСОВ

Если в стержень посылается один импульс волны сжатия, например, за счет взрыва взрывчатого вещества, помещенного на одном его конце [33], то деформация эквивалентна группе составляющих Фурье с широким набором частот, и в полимерных материалах, конечно, эти составляющие деформации распространяются с разными скоростями, так что импульс при прохождении искажается и расширяется [34]. Если длина импульса значительно больше толщины образца, то в принципе величина E' может быть получена путем изучения изменений формы импульса, определяемых путем записи зависимостей деформации от времени на противоположных концах стержней различной длины. Были проведены с успехом и обратные расчеты [35]. Однако для более толстых образцов получаются дополнительные искажения по другим причинам, о которых говорится в следующей главе.

Различные экспериментальные установки, подобные описанным в этой главе, были созданы для изучения металлов и других неполимерных твердых тел; ниже дан список работ, посвященных этому вопросу [36—42].

В принципе нужно было бы описать различие между изотермическими и адиабатическими измерениями, однако практически между ними не получается почти никакой разницы. Классификацию экспериментальных методов читатель найдет в приложении Б.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lethersich W., Journ. Sci. Instr., **24**, 66 (1947).
2. Sato K., Nakane H., Hideshima T., Iwayanagi S., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 413 (1954).
3. Benbow J. J., в книге P. Mason, N. Wockey, Rheology of Elastomers, London, 1958.
4. Van Holde K., Journ. Polymer Sci., **24**, 417 (1957).
5. Sauer J. A., Marin J., Hsiao C. C., Journ. Appl. Phys., **20**, 507 (1949).
6. Iwayanagi S., Journ. Sci. Res. Inst. Japan, **49**, 4 (1955).
7. McLoughlin J. R., Rev. Sci. Instr., **23**, 459 (1952).
8. Nagamatsu K., Yoshitomi T., Takemoto T., Journ. Colloid Sci., **13**, 257 (1958).
9. Sommer H., Ph. D. Thesis, University of Briauenschwieg, 1958.
10. Hindman H., Burg G. S., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., **71**, 789 (1949).

11. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., **25**, 1102 (1954).
12. Marks L. S., Mechanical Engineers' Handbook, 5th Ed., New York, 1951.
13. Koppelman J., Rheol. Acta, **1**, 20 (1958).
14. Högborg H., Symposium on Plastics Testing and Standardization, American Society for Testing Materials, Special Technical Publication, No. 247, 1958, p. 95.
15. Mason W., Engineering, **115**, 698 (1923).
16. Kimball A. L., Lovell D. E., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., **48**, 479 (1926).
17. Maxwell B., Journ. Polymer Sci., **20**, 551 (1956).
18. Lethersich W., Journ. Sci. Instr., **27**, 303 (1950).
19. Nolle A. W., Journ. Appl. Phys., **19**, 753 (1948).
20. Becker G. W., Kolloid. Zs., **140**, 1 (1955).
21. Robinson D. W., Journ. Sci. Instr., **32**, 2 (1955).
22. Bland D. R., Lee E. H., Journ. Appl. Phys., **26**, 1497 (1955).
23. Förster F., Zs. Metallkunde, **29**, 109 (1937).
24. Kline D. E., Journ. Polymer Sci., **22**, 449 (1956).
25. Sack H. S., Motz J., Raub H. L., Work R. N., Journ. Appl. Phys., **18**, 450 (1947).
26. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., **127**, 65 (1952).
27. Benbow J. J., Journ. Sci. Instr., **30**, 412 (1953).
28. Heyboer I., Dekking P., Staverman A. J., Proc. 2nd Intern. Congress Rheology, London, 1954, p. 123.
29. Jenckel E., Kolloid. Zs., **136**, 142 (1954).
30. Sinnott K. M., Bull. Amer. Phys. Soc., **3**, 109 (1958).
31. Van Oort W. P., Microtecnic, **7**, 246 (1952).
32. Oberst H., Akust. Beih., AB181 (1952).
33. Kolsky H., Stress Waves in Solids, Oxford, 1953. (См. перевод: Г. Кольский, Волны напряжения в твердых телах, М., 1955.)
34. Kolsky H., Proc. 2nd Intern. Congress Rheology, London, 1954, p. 79.
35. Kolsky H., Phil. Mag., (8), **1**, 693 (1956).
36. Zener C., Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948. (См. перевод в сборнике Упругость и неупругость металлов, ИЛ, 1954.)
37. Wegel R. L., Walther H., Physics, **6**, 141 (1935).
38. Birch F., Journ. Appl. Phys., **8**, 129 (1937).
39. Birch F., Bancroft D., Journ. Geol., **46**, 59, 113 (1938).
40. Gemant A., Journ. Appl. Phys., **14**, 204 (1943).
41. Kê T. S., Phys. Rev., **71**, 533 (1947); **72**, 41 (1947).
42. Findley W. N., Worley W. J., Proc. Soc. Exp. Stress Analysis, **17**, 15 (1959).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОБЪЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

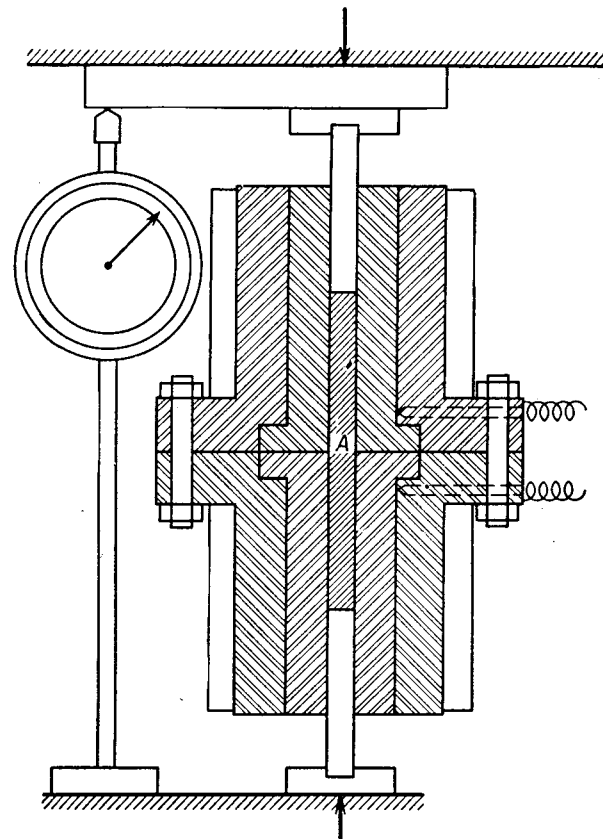
Сдвиг и объемное сжатие являются с молекулярной точки зрения двумя основными типами механической деформации. Экспериментальные методы, описанные в трех предыдущих главах, связаны в основном с деформацией сдвига; только в опытах по растяжению жестких материалов на результатах измерений заметно сказывается изменение объема. Сочетая измерения при сдвиге и растяжении, можно рассчитать объемные свойства по разности получаемых значений, например для ползучести, используя уравнение (2.3). Однако вычитание неблагоприятно сказывается на точности получаемого результата. С другой стороны, объемные свойства можно измерить непосредственно или вычислить, сочетая данные по сдвигу и продольной объемной деформации (соответствующей модулю M , рассматриваемому в гл. 1); в последнем случае вычитание не сопровождается большой потерей точности. Методы таких измерений описаны в настоящей главе.

К сожалению, среди специалистов по химии полимеров термин «объемная вязкость» часто используется для обозначения обычной сдвиговой вязкости полимера в объеме в противоположность вязкости разбавленных растворов. В то же время в акустике «объемная вязкость» означает вязкость при всестороннем сжатии, что наиболее соответствует терминологии вязкоупругости. В этой книге термин «комплексная динамическая объемная вязкость» относится к вязкости, определяемой формулой $\eta_v^* = K^*/i\omega$.

§ 1. ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В СЛУЧАЕ НЕУСТАНОВИВШИХСЯ ПРОЦЕССОВ

При объемных измерениях, аналогичных опыту по релаксации напряжения, после внезапного сжатия образца до меньшего объема регистрируется изменение во времени давления, необходимого для поддержания этого объема неиз-

менным. Установка для таких измерений описана Мацуока и Максвеллом [1] (фиг. 55). Практически эта установка чаще используется для получения кривых зависимости давления от объема при постоянной скорости уменьшения объема, дифференцирование которых позволяет рассчитать объемный модуль релаксации. Для этого в уравнении (3.57) γ , \mathcal{E} и $G(t)$



Фиг. 55. Установка для определения временных зависимостей параметров объемного сжатия (A — образец) (Мацуока и Максвелл [1]).

заменяют на объемную деформацию $\Delta V/V$, P и $K(t)$. При таких измерениях используют методы физики высоких давлений [2]; в частности, очень важно, чтобы в материале отсутствовали пустоты и пузырьки газа.

При проведении объемных опытов, аналогичных опытам по ползучести, давление поддерживается постоянным и

регистрируется уменьшение объема с течением времени. Высокая точность измерения движения поршня достигается применением линейного дифференциального преобразователя [3]¹⁾.

Внезапное изменение температуры, при котором производятся точные измерения объема, позволяет получить, как показали Дженкел и др. [4]²⁾, Девис и Джонс [5] и Ковач [6], качественно аналогичные данные с помощью простого эксперимента. Образец помещается в dilatометр с жидкостным затвором. После внезапного охлаждения от температуры T_1 до температуры T_2 образец может находиться в равновесии без изменения объема только при (отрицательном) давлении, определяемом выражением

$$\Delta P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{\beta} dT, \quad (8.1)$$

где α — коэффициент теплового расширения, β — равновесный коэффициент сжимаемости. При этом образец начинает сжиматься так, как если бы было приложено внешнее давление ΔP . Вблизи температуры стеклования и немного ниже ее изменение объема с температурой зависит от времени и иногда происходит в течение многих часов. Хотя в действительности условия эксперимента не соответствуют ни ползучести, ни релаксации напряжения, он, как показано в гл. 18, позволяет получать полезные сведения.

§ 2. ОБЪЕМНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Недавно описаны два метода измерения объемных вязкоупругих свойств при синусоидально изменяющихся деформациях. В первом методе производятся непосредственные измерения напряжения и деформации на универсальном приборе Филиппова [7]. Этот прибор уже упоминался в связи с измерениями свойств вязкоупругих жидкостей и мягких материалов при сдвиге (гл. 5 и 6) и свойств жестких материалов при изгибе (гл. 7). Этот прибор может быть снабжен, кроме того, приспособлением для исследования объемного сжатия [8]. В этом случае образец погружается в ртуть и подвергается сжатию с помощью плунжера с масляным затвором. По форме эллипса напряжение — деформация, учитывая сжатие ртути и небольшую податливость самого прибора, можно рас-

¹⁾ E. Jenckel, P. Gehrke, неопубликованная работа.

²⁾ E. Jenckel, G. Rehage, неопубликованная работа.

считать компоненты K' и K'' комплексного объемного модуля. Область рабочих частот прибора от $3 \cdot 10^{-4}$ до 6 *гц*.

Прибор Мак-Кинни, Эдельмана и Мэрвина [9] позволяет производить измерения в другом диапазоне — при частотах от 50 до 5000 *гц*. Образец помещается в полость с маслом. Периодическое изменение объема производится с помощью пьезоэлектрического преобразователя. Второй пьезоэлектрический преобразователь измеряет периодические изменения давления, которые определяются изменениями объема и объемной податливостью полости и ее содержимого. С учетом податливости масла и блока, содержащего полость, по величине комплексного отношения входного напряжения преобразователя к выходному можно рассчитать компоненты K' и K'' объемного динамического модуля.

Поскольку при используемых частотах размер полости мал по сравнению с длиной волны сжатия, этот метод аналогичен методам сдвига с применением преобразователей, описанным в гл. 5, § 4, и гл. 6, § 4. При этом инерция образца не играет никакой роли. Для удаления оставшегося в растворе воздуха первоначально прилагается статическое давление около 100 *кг/см²*, после чего измерения можно выполнять при давлениях от 1 до 1000 *атм*.

Диапазоны частот двух описанных здесь методов таковы, что в них измеряются изотермические и адиабатические модули соответственно (см. гл. 5). Для объемного сжатия эти модули различаются больше, чем для любого другого типа деформации. Для мягких полимерных материалов с $\alpha = 6 \cdot 10^{-4}$ *град⁻¹* и $K_{из} = 3 \cdot 10^{10}$ *дин/см²* $K_{ад}$ будет больше $K_{из}$ на 20% [см. (5.21)].

§ 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРОДОЛЬНЫХ ВОЛН В ОБЪЕМЕ

При распространении продольных волн в тонких полосках, описанном для мягких материалов в гл. 6, деформация соответствует простому растяжению, так как длина волны велика по сравнению с толщиной образца (хотя она мала по сравнению с его длиной); это позволяет измерить компоненты модуля Юнга. Если толщина образца составляет заметную долю длины волны, то появляются осложнения, связанные с тем, что боковому сжатию, характерному для простого растяжения, препятствуют упругость и инертность материала. Окончательные результаты, предсказываемые для цилиндрических стержней так называемыми уравнениями Почхэммера и Кри, обсуждались различными авторами [10—12]. Фазовая и

групповая скорости различны, и обе зависят от отношения радиуса образца к длине волны. Эти эффекты особенно заметно проявляются в том, что импульсы искажаются, помимо тех искажений, которые вызываются дисперсией (см. гл. 7, § 5).

С другой стороны, если толщина образца велика по сравнению с длиной волны, то условия снова становятся относительно простыми, и распространение волн определяется комплексным модулем $M^* = K^* + (4/3)G^*$ [см. выражение (1.4)]. Компоненты M^* могут быть рассчитаны по скорости волны и ее затуханию с помощью выражений, аналогичных (5.15) и (5.16), в которых G' и G'' заменены на M' и M'' .

Если компоненты G^* определены экспериментально в отдельном опыте, то компоненты K^* могут быть определены, исходя из M^* , как разности [13].

Для мягких материалов в области частот, где $G' \ll K'$, M' практически равно K' и находить разность не нужно, но в этом случае K'' обычно значительно меньше, чем G'' , и не может быть измерено. Напротив, если M^* и E^* определены путем изучения распространения продольных волн в объеме и в тонких полосках соответственно, то K^* и G^* можно в принципе получить из уравнений для комплексных величин, аналогичных уравнениям (1.1) и (1.4).

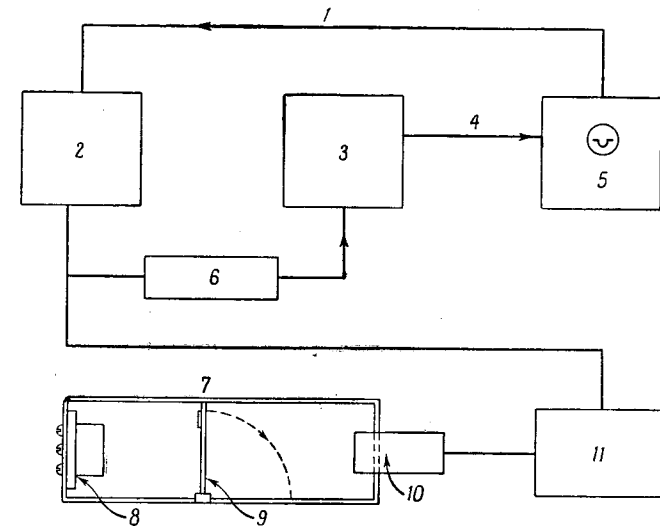
Непосредственные измерения скорости и затухания обычно выполняют, пропуская импульсы достаточной длительности, чтобы можно было считать колебательную деформацию установившейся, и выбранной частоты от 0,1 до 30 Мгц.

Установка Нолле и Сика для исследования методом импульсных волн сдвига, описанная в гл. 6, может быть модифицирована заменой пьезоэлектрических кристаллов кристаллами, вырезанными для создания продольных колебаний. В этом случае система снабжается передающими блоками из алюминия [14].

В качестве передающей среды между кристаллом и полимером может быть использована также жидкость [15—17]. При этом измерения проводят сначала с образцом полимера, помещенным на пути волн через жидкость, а затем без образца и определяют изменения амплитуды и фазы сигнала, отраженного назад от рефлектора (фиг. 56), или сигнала, посланного от передатчика к приемнику [17].

Поскольку такие измерения дают разность между величинами, характеризующими свойства полимера, существенные для продольных волн в объеме, и величинами, характеризующими такие же свойства жидкости, свойства последней должны быть, конечно, известны. Обычно затуханием в жидкости можно пренебречь по сравнению с затуханием в полимере.

Использование жидкой среды позволяет установить механический контакт с образцом, не применяя какого-либо клея, однако всегда существует опасность некоторой диффузии жидкости в полимер (даже если химический состав жидкости подобран так, что полимер в ней существенно не набухает) и изменения его механических свойств (см. гл. 16).



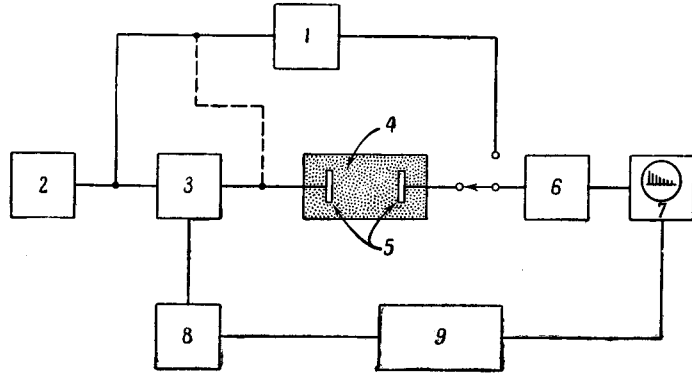
Фиг. 56. Схема установки для измерения параметров, характеризующих распространение продольных волн в объеме, путем отражения импульсов продольных волн, проходящих через жидкость с помещенным на пути образцом полимера и без него (Нолле и Моури [15]).

1 — импульсы триггера; 2 — передатчик импульсов; 3 — радиочастотный широкополосный усилитель; 4 — ограничивающая сигнал; 5 — осциллограф; 6 — аттенюатор; 7 — сосуд; 8 — отражатель; 9 — образец каучука на откидной рамке; 10 — кристалл; 11 — схема согласования импедансов.

При несколько более низких частотах от 30 до 300 кгц можно использовать стоячие волны по методу Коппелмана [17], который в действительности скорее относится к резонансным колебаниям, чем к распространению волн. В пластинке известной толщины d , которая слегка поддерживается только в нескольких точках, возбуждаются продольные колебания в направлении ее толщины с помощью вибрирующей вследствие электростатического воздействия металлической мембраны. Вторая мембрана используется как приемник. Скорость распространения волн рассчитывается по формуле $v = d\omega_{0n}/n\pi$ на основании результатов наблюдения ряда резонансных частот ω_{0n} ; тангенс угла потерь определяется

по ширине резонансной кривой или из логарифмического декремента затухания свободных колебаний после того, как снимается потенциал, вынуждающий колебание. Используя периодическое включение импульсов, можно оценить декремент на экране осциллографа.

В случае полимерной жидкости с достаточно низкой вязкостью, позволяющей передвигать в ней приемник, жидкость



Фиг. 57. Схема установки для измерения параметров, характеризующих распространение продольных волн в объеме, в вязкоупругой жидкости с переменным расстоянием между излучателем и приемником (Мэзон, Бейкер, Мак-Скимин и Хейсс [18]).

1 — аттенюатор; 2 — генератор высокой частоты; 3 — селектор и усилитель; 4 — переменное расстояние между кристаллами; 5 — излучающий и приемный кристаллы; 6 — усилитель и выпрямитель; 7 — осциллограф; 8 — генератор импульсов постоянного тока; 9 — синхронизирующая частота.

сама может быть единственной передающей средой для продольных волн в объеме, а затухание и сдвиг фаз можно измерить как функцию расстояния между излучающим и принимающим пьезоэлектрическими кристаллами [18] (фиг. 57). Расчеты проводятся так же, как при распространении продольных волн в тонких полосках (см. гл. 6, § 7). С другой стороны, можно определять положения узлов стоячих волн [19], измеряя при помощи преобразователя затухание как электрическое сопротивление излучающего кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsuoka S., Maxwell B., Journ. Polymer Sci., 32, 131 (1958).
2. Bridgman P. W., The Physics of High Pressure, London, 1952. (См. перевод первого издания: П. Бриджмен, Физика высоких давлений, М. — Л., 1935).
3. Gehrke P., Dissertation, Aachen, 1960.

4. Jenckel E., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Berlin, 1957, S. 621.
5. Davies R. O., Jones G. O., Proc. Roy. Soc., A217, 26 (1953).
6. Kovacs A. Sc. D. Thesis, University of Paris, 1955.
7. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., 24, 685 (1953).
8. Philippoff W., Brodnyan J., Journ. Appl. Phys., 26, 846 (1955).
9. McKinney J. E., Edelman S., Marvin R. S., Journ. Appl. Phys., 27, 425 (1956).
10. Kolsky H., Stress Waves in Solids, Oxford, 1953. (См. перевод: Г. Кольский, Волны напряжения в твердых телах, М., 1955.)
11. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and Their Applications in Ultrasonics, New York, 1950. (См. перевод: У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке, ИЛ, 1952).
12. Mason W. P., Physical Acoustics and the Properties of Solids, New York, 1958.
13. Marvin R. S., Aldrich R., Sack H. S., Journ. Appl. Phys., 25, 1213 (1954).
14. Nolle A. W., Sieck P. W., Journ. Appl. Phys., 23, 888 (1952).
15. Nolle A. W., Mowry S. C., Journ. Acoust. Soc. Amer., 20, 432 (1948).
16. Sack H. S., Aldrich R. W., Phys. Rev., 75, 1285 (1949).
17. Koppelman J., Kolloid. Zs., 144, 12 (1955).
18. Mason W. P., Baker W. O., McSkimin H. J., Heiss J. H., Phys. Rev., 73, 1074 (1948); 74, 1873 (1949).
19. Cerf R., Laville G., Journ. Chim. Phys., 53, 292 (1956).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЛОКОН

В связи с большой технологической важностью вязкоупругих свойств полимерных волокон их измерению были посвящены значительные усилия. Такие материалы являются обычно высокомодульными вязкоупругими телами, и методы, изложенные в гл. 7, в принципе применимы для их исследования, но нуждаются в некоторой модификации, обусловленной формой и размером образца. В частности, форму образца нельзя выбрать такой, чтобы она удовлетворяла требованиям удобства проведения эксперимента. В большинстве случаев можно варьировать только один размер — длину.

Обычно волокно анизотропно и обладает различными свойствами в разных направлениях. При этом для практических целей можно легко измерить только такие типы деформации, как простое растяжение, кручение и изгиб. Как растяжение, так и изгиб характеризуются модулем Юнга E при удлинении волокна и поэтому должны давать одинаковые результаты. При кручении измеряют модуль сдвига G в плоскости скольжения, *перпендикулярной* к направлению волокна, и, если материал анизотропен, связь между модулями E и G нельзя описать каким-то простым соотношением. Некоторые примеры такого поведения даны в гл. 15.

Поперечное сечение волокна не всегда имеет форму круга, а иногда напоминает по контурам «ипподром» или даже «собачью кость». Хотя эти случаи не вызывают практических трудностей в измерениях при растяжении, где коэффициент образца определяется непосредственно площадью поперечного сечения, но при расчете абсолютных значений вязкоупругих свойств при измерениях на кручение или изгиб возникают трудности, так как в этом случае должны учитываться моменты площади более высокого порядка [1]. Кроме того, поперечные размеры волокон обычно далеко не одинаковы по длине [2].

Другой специфической проблемой, возникающей при измерениях на волокнах, является необходимость поддерживать постоянным содержание в волокне влаги (или другого растворителя) путем сохранения равновесия с жидкостью или паром известного состава. Хотя волокна не более чувствительны к следам растворителя, чем другие твердые полимеры (стеклообразные и кристаллические), их малый диаметр дает им возможность быстро адсорбировать или терять растворитель при изменении состава окружающей среды.

§ 1. ПОЛЗУЧЕСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Вязкоупругие измерения в случае неустановившихся процессов выполняются почти всегда при простом растяжении [3—7], но иногда и при кручении [8, 9]. Главной проблемой является измерение малых деформирующих усилий, так как площадь поперечного сечения очень мала, хотя модуль материала высок. При растяжении успешно применяются рычажные весы и электрические тензометры сопротивления. При кручении можно измерять угол поворота скручиваемого элемента, соединенного последовательно с образцом (угол поворота этого элемента сравнительно мал для релаксации напряжения или сравнительно велик для ползучести). Даже для малых сил напряжения высоки, и часто самое малое экспериментально осуществимое напряжение превышает предел линейного вязкоупругого поведения, как показано в гл. 15, для случая поликристаллических волокон.

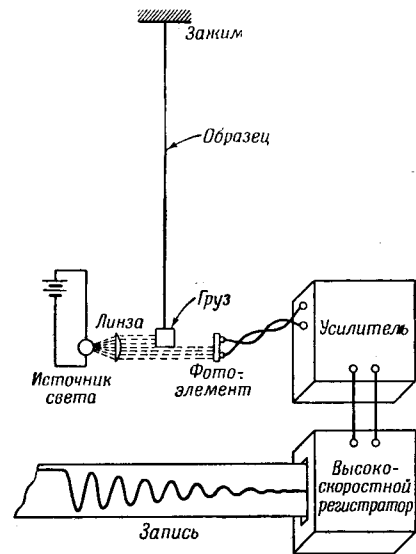
На различных приборах измеряются также кривые напряжение — деформация при постоянной скорости нагружения или деформации, часто с циклическим нагружением образца и с автоматической регистрацией [10, 11].

§ 2. ДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Большинство различных динамических методов, описанных в предыдущих главах, применялось и к волокнам. Простейший метод — непосредственное измерение синусоидально изменяющихся напряжения и деформации — применялся для частот ниже 0,5 *гц* с механической деформацией и оптической регистрацией как напряжения, так и деформации вращающимися зеркалами [12] в установке, напоминающей соответствующий прибор Релига [13] для мягких каучукоподобных полимеров (см. гл. 6).

Широко использовались резонансные методы свободных колебаний; при этом измерялась собственная частота колеба-

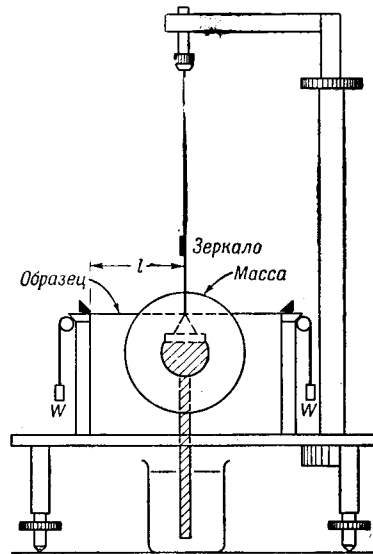
ний и логарифмический декремент затухания амплитуды (см. гл. 6, § 6). В простейшей форме прибора подвешенный груз служит для поддержания в волокне статического напряжения, а также выполняет роль инерционной массы при продольных колебаниях [14] (фиг. 58). Этот прибор используется в области частот от 2 до 20 гц. При более низких частотах до 0,04 гц Токита [15] использовал крутильный маятник; при



Фиг. 58. Прибор Беллоу и Смита [14] для измерения динамического модуля Юнга волокон методом свободных колебаний.

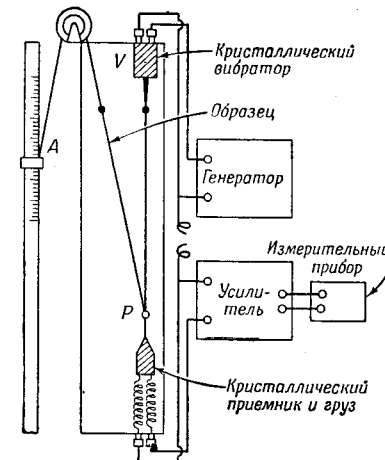
этом образцы (два волокна) в действительности подвергались деформации растяжения, хотя в приборе происходили крутильные колебания (фиг. 59). В других областях частот для растяжения волокон могут быть использованы качающиеся рычажные весы, либо свободно колеблющиеся, либо прикрепленные под прямым углом к закручивающейся нити для увеличения собственной частоты колебаний [15]. Для расширения области частот до 5000 гц можно использовать вынужденные колебания [16, 17] (см. гл. 6, § 5).

Распространение продольных волн вдоль волокон позволяет измерить компоненты комплексного модуля Юнга при частотах от 4 до 100 кгц, согласно гл. 6, § 5 [18, 19, 15]. На фиг. 60 показан такой прибор, в котором в качестве излу-

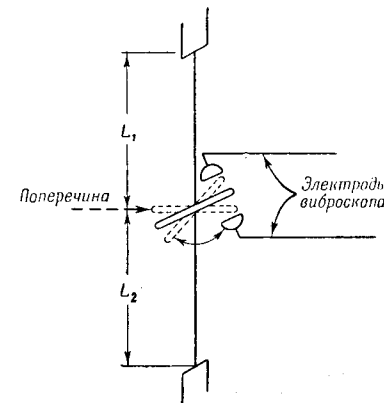


Фиг. 59. Крутильный маятник Токита [15] для измерения динамического модуля Юнга волокон методом свободных колебаний.

теля и приемника используются пьезоэлектрические кристаллы сегнетовой соли. Волокно перегибается у приемника, который может перемещаться вверх и вниз, чтобы изменить длину пути колебаний; при этом желательнее иметь более надежный контакт с образцом, чем тот, который создается легким боковым давлением, используемым для резиновых образцов. Как и раньше, расчет производится по формулам, аналогичным (5.15) и (5.16), которые при растяжении дают E' и E'' .



Фиг. 60. Прибор для измерений при распространении продольных волн в волокнах (Токита [15]).



Фиг. 61. Измерение динамического модуля сдвига волокон посредством вынужденных крутильных колебаний (Вейклин и др. [2]).

В случае сильного затухания усилитель приемника может быть слабо связан с генератором, так что он регистрирует векторную сумму принимаемого и доли излучаемого напряжения. Это позволяет, наблюдая достаточное число длин волн, определить скорость их распространения [15]. Дик и Мюллер [20] усовершенствовали этот метод, что позволило проводить измерения с высокой точностью. В другой модификации прибора [21] (см. гл. 8, § 3) вдоль волокна посылаются импульсы продольных волн.

Использовался также метод резонансных колебаний (см. гл. 7, § 3) в виде измерений стоячей продольной волны [18] и изгибных колебаний коротких отрезков волокон [2, 14, 22, 23]. В последнем случае должны быть известны с большой точностью форма и размеры поперечного сечения волокна; формулы для расчета E' и E'' подобны формулам (7.12) и

(7.13) (для круглого сечения), но с другими численными коэффициентами для случая, когда один конец образца закреплен в зажиме, а другой свободен. Несмотря на малую жесткость тонких волокон на изгиб, этот метод был использован для нитей толщиной 0,03 мм [2].

Все упомянутые выше динамические измерения позволяют найти комплексный модуль Юнга в направлении оси волокна. Модуль сдвига под прямым углом к оси волокна можно измерить, используя крутильные колебания самого волокна. При этом для создания момента инерции в сложной колеблющейся системе применяется легкая поперечина или диск, используются вынужденные [2] и свободные [24] колебания. Пример [2] показан на фиг. 61, где вынужденные колебания создаются электростатическим прибором [25]. В этом случае выражение, аналогичное выражению (6.11), имеет вид

$$G' = \frac{\rho' A' L'^3 \omega_0^2}{6\pi R^4} \left[\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right], \quad (9.1)$$

где ρ' , A' и L' — плотность, площадь поперечного сечения и длина поперечины соответственно, R — радиус волокна, L_1 и L_2 — длины участков волокон выше и ниже поперечины.

Был создан также прибор для непрерывного измерения динамических механических свойств во время вытягивания волокна или его обработки [10, 26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Meredith R., Journ. Textile Inst., 45, T489 (1954).
2. Wakelin J. H., Voong E. T. L., Montgomery D. J., Dusenbury J. H., Journ. Appl. Phys., 26, 786 (1955).
3. Leaderman H., Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers, Washington, 1943.
4. Press J. J., Journ. Appl. Phys., 14, 224 (1943).
5. Meredith R., Journ. Textile Inst., 45, T438 (1954).
6. Thorsen W. J., Textile Res. Journ., 24, 407, 899 (1954).
7. Kubu E. T., Textile Res. Journ., 22, 765 (1952).
8. Hammerle W. G., Montgomery D. J., Textile Res. Journ., 23, 595 (1953).
9. Yoshitomi T., Nagamatsu K., Kosiyama K., Journ. Polymer Sci., 27, 335 (1958).
10. Meskat W., Rosenberg O., в книге H. A. Stuart. Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, S. 235.
11. Mechanical Properties of Textile Fibers, ed. by R. Meredith, Amsterdam, 1956.
12. Wegener W., в книге E. Wagner, Mechanische technologische Textilprüfungen, Wuppertal, 1953, p. 206.

13. Roelig H., Proc. Rubber Technol. Conf., 821 (1938).
14. Ballou J. W., Smith J. C., Journ. Appl. Phys., 20, 493 (1949).
15. Tokita N., Journ. Polymer Sci., 20, 515 (1956).
16. Kawai H., Tokita N., Journ. Phys. Soc. Japan, 5, 17 (1950).
17. Dunell B. A., Dillon J. H., Textile Res. Journ., 21, 393 (1951).
18. Ballou J. W., Silverman S., Journ. Acoust. Soc. Amer., 16, 113 (1944).
19. Hillier K. W., Kolsky H., Proc. Phys. Soc., B62, 701 (1949).
20. Dick W., Müller F. H., Kolloid. Zs., 166, 113 (1959).
21. Chaikin M., Chamberlain N. H., Journ. Textile Inst., 46, T25 (1955).
22. Lochner J. P. A., Journ. Textile Inst., 40, T220 (1949).
23. Guthrie J. C., Morton D. H., Oliver P. H., Journ. Textile Inst., 45, T912 (1954).
24. Meredith R., Journ. Textile Inst., 45, T489 (1954).
25. Montgomery D. J., Milloway W. T., Textile Res. Journ., 22, 729 (1952).
26. Breazeale F., Whisnant J., Journ. Appl. Phys., 20, 621 (1949).

Г Л А В А

10

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

Хотя феноменологическая теория линейной вязкоупругости, основные результаты которой изложены в гл. 3 и 4, имеет большое значение для установления связи между данными экспериментальных измерений разного типа и для формулирования некоторых принципов поведения полимерных систем, подчиняющихся принципу суперпозиции Больцмана, она не дает никакого представления о молекулярной природе вязкоупругих свойств.

В гл. 1 качественно показано, что преобладание вязкоупругих свойств у полимеров связано с наличием разнообразных типов движения гибких нитеобразных макромолекул. Изучение формы вязкоупругих функций в гл. 2 и 3 выявило определенные характеристические зоны, существование которых связано с различными типами молекулярного движения.

В переходной зоне между высокоэластическим (каучукоподобным) и стеклообразным состояниями происходит перераспределение конформаций основной цепи с различной степенью внутримолекулярного взаимодействия. В зоне плато (где спектр релаксации H имеет относительно плоскую форму, а спектр запаздывания L проходит через максимум) происходит конформационное перераспределение групп молекул, прочно связанных друг с другом узлами зацеплений. В псевдоравновесной зоне для шитых полимеров, по-видимому, происходит координированное движение молекул, соединенных между собой на значительном расстоянии химическими связями. В конечной зоне для линейных полимеров происходит движение молекул или групп молекул, координация отдельных сегментов которых почти идеальна. В области стеклообразного состояния происходит гораздо более ограниченное локальное движение без изменений контура основной цепи.

Нашей задачей является более детальное исследование этих процессов для выяснения возможности количественных предсказаний на современной стадии развития теории и их

использование в последующих главах для объяснения влияния химического строения на вязкоупругие свойства полимеров.

Рассматриваемые ниже теории имеют дело только с деформацией сдвига или (для мягких полимерных систем) с тесно связанной с ней деформацией простого растяжения, протекающей с незначительными изменениями объема. Разработка проблемы объемных вязкоупругих свойств полимеров еще не достигла такой стадии, когда возможны какие-либо теоретические обобщения.

§ 1. ТЕОРИЯ, ОСНОВАННАЯ НА БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ ГИБКИХ ЦЕПЕЙ

Наиболее характерной особенностью вязкоупругих свойств полимеров является переход от стеклообразного состояния к высокоэластическому, при котором вязкоупругие функции изменяются на несколько порядков величины. Поэтому первые теоретические работы [1—5] были посвящены в основном изучению поведения полимеров именно в этой области. В последних наиболее существенных работах исследуются очень разбавленные растворы полимеров, для которых можно считать, что молекулы полимера изолированы друг от друга.

1. Общие положения

Молекула полимера, окруженная со всех сторон растворителем, непрерывно изменяет свою конформацию путем беспорядочных движений. Эти броуновские движения обусловлены наличием тепловой энергии; сопротивление этому движению оказывают вязкие силы, включающие гидродинамическое сопротивление растворителя и внутримолекулярные стерические эффекты, которые обычно рассматриваются как внутренняя вязкость. Набор конформаций и скорости конформационных изменений лишь незначительно нарушаются в результате действия внешнего напряжения сдвига, если последнее достаточно мало, чтобы соответствовать обычным ограничениям, налагаемым в случае линейного вязкоупругого поведения. Броуновское движение осуществляется обычным образом.

Дальнейшее рассмотрение может быть продолжено с привлечением любой из вязкоупругих функций, рассмотренных в гл. 2. На данной стадии удобно использовать компоненты динамической податливости J' и J'' . Для периодических напряжений относительные количества накопленной и рассеянной

за один период энергии, т. е. относительное влияние растворенного вещества на компоненты J' и J'' раствора, зависят от того, в какой степени беспорядочное броуновское движение связано с переменными внешними силами. Перемещение, совпадающее по фазе с силой, соответствует накоплению энергии, а скорость, совпадающая по фазе с силой, соответствует рассеянию энергии.

В атомных масштабах (см. фиг. 3) конформационные движения макромолекулы должны обуславливаться вращением отдельных атомов вокруг связей основной цепи. Для полной характеристики конформации со всеми ее положениями jZ атомов основной цепи друг относительно друга (Z — степень полимеризации, а j — число атомов цепи в мономерной единице, обычно равное двум) потребовалась бы точка в фазовом пространстве, имеющем $3jZ$ измерений [6—8]. Качественно можно видеть, что при очень высоких частотах за время одного периода не будет происходить какого бы то ни было вращения и поэтому реакция на напряжение будет ограничиваться изгибом и растяжением химических связей; деформации такого рода соответствуют высокой упругой жесткости, и значение J' при этом мало.

При более низких частотах отрезки цепей, не слишком удаленные друг от друга, могут изменить свое относительное положение за время одного периода; в этом случае будут наблюдаться совпадающие по фазе с изменяющимся напряжением компоненты как перемещения, так и скорости, т. е. существенные вклады как в J' , так и в J'' .

При очень низких частотах компонента J'' увеличивается неограниченно, а J' достигает предельного значения, которое является мерой энергии, накопленной гибкой цепью за счет уменьшения энтропии, сопровождающего некоторое среднее изменение формы цепи (см. ниже). Предельное значение J' для низких частот пропорционально молекулярному весу и для полимерных материалов на несколько порядков больше предельного значения J' для высоких частот. Такое поведение J' и J'' для полимера умеренно низкого молекулярного веса, не разбавленного в низкомолекулярном растворителе, представлено кривыми I на фиг. 17 и 18.

Для полной характеристики конформации необходимо иметь подробные сведения о размерах и форме мономерных звеньев, влиянии локальной упаковки и о взаимодействии макромолекул с молекулами растворителя — более полные, чем имеющиеся в настоящее время сведения, которые к тому же трудно поддаются математической обработке. Существенное упрощение может быть сделано, если не рассматривать

изменения формы частей макромолекулы и сопутствующие этим изменениям процессы при наиболее высоких частотах. Это упрощение основано на предсказании статистики полимерных цепей о том, что любые две точки основной цепи, разделенные 50 или более атомами, будут связаны в пространстве друг с другом согласно гауссовскому распределению векторов [9, 10]. При отсутствии внешних сил форма этого распределения сохраняется независимо от длины связей, величины валентных углов, влияния локальной упаковки, взаимодействия с растворителями и других препятствий свободному вращению. Все эти эффекты учитываются только константой пропорциональности, имеющей размерность длины [11, 12]. Таким образом, среднеквадратичное расстояние между двумя точками, разделенными мономерными звеньями ($qj \geq 50$), равно $\sigma = a\sqrt{q}$, где a — константа, зависящая от местных геометрических параметров, которая по порядку величины обычно равна нескольким длинам простой связи цепи [9].

Статистическая теория высокоэластичности показывает, что флуктуации длины такого сегмента цепи заставляют его действовать подобно напряженной гуксовой пружине, накапливающей энергию вследствие уменьшения энтропии, связанного с ограничениями набора конформаций, которые этот сегмент может принимать [13]. Силовая константа (сила на единицу смещения) пружины равна $3kT/qa^2$; можно считать, что упругая составляющая вязкоупругих свойств полимеров (жидкостей или низкомолекулярных твердых тел) возникает в результате броуновского движения. В некоторых теоретических работах сегменты молекулярной цепи рассматриваются как «энтропийные пружины».

Если разбавленный раствор полимерных молекул подвергается действию напряжения сдвига, то текущий растворитель действует на макромолекулы таким образом, что набор векторов между двумя атомами цепи, разделенными q звеньями, лишь незначительно отличается от гауссовского распределения. Однако броуновское движение приводит к диффузии, стремящейся к достижению этого распределения, и вязкоупругие свойства определяются соотношением двух этих эффектов. Согласно теориям Рауза [14] и Зимма [15], молекула полимера состоит из N субмолекул длиной q мономерных единиц, а гидродинамические силы, создаваемые текущим растворителем, концентрируются в точках соединения субмолекул. Среднеквадратичное расстояние между концами молекулы $(\overline{r_0^2})^{1/2} = \sigma\sqrt{N} = a\sqrt{Z}$; значения q , σ и N не должны

устанавливаться определенно. Однако принимается, что $qj \geq 50$, и предел применимости теорий при высоких частотах зависит от значения q .

Некоторые из общих особенностей вязкоупругих свойств полимеров могут быть предсказаны также на основе намного более простых моделей, например модели упругих гантелей [16] или вязкоупругих сфер [17].

2. Теория Рауза; спектры времен релаксации и запаздывания

Согласно Раузу [14, 10], приведенная выше модель рассматривается в предположении, что гидродинамическое взаимодействие между движущимися узлами субмолекул отсутствует; это соответствует случаю «свободного протекания» при расчете вязкости разбавленных растворов при установившемся течении [18]. Сопротивление, испытываемое узлом субмолекул при его перемещении относительно окружающей



Фиг. 62. Схематическое изображение характеристических типов взаимозвязанного движения гибкой цепной молекулы.

среды, характеризуется коэффициентом трения f_0 , пропорциональным q , причем принимается, что для всех подобного рода узлов может быть использовано какое-то среднее значение коэффициента трения. (Точнее $f_0 = q\zeta_0$, где ζ_0 — мономерный коэффициент трения.) Внутримолекулярное трение (внутренняя вязкость) не принимается во внимание.

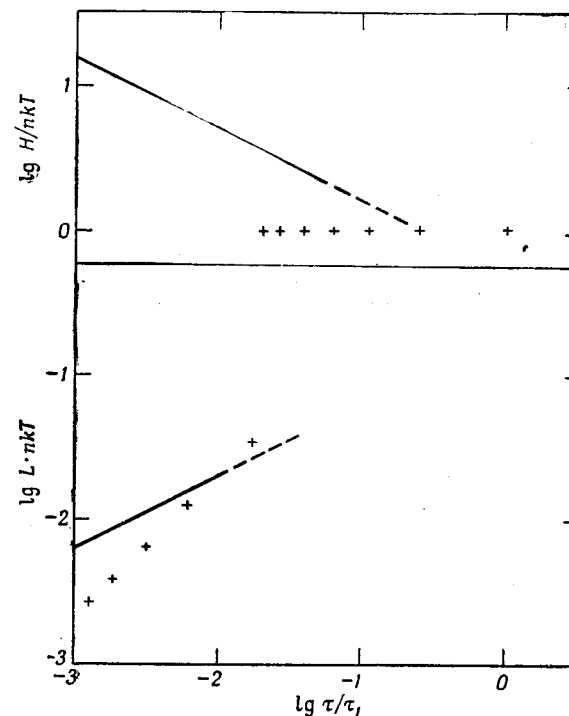
Одновременное движение всех узлов сегментов может быть описано путем преобразования координат как сумма ряда составляющих. Каждая составляющая представляет собой перемещение, начинающееся от данной мгновенной конформации макромолекулы, сегменты которой координированы вдоль ее длины, напоминая отчасти участки колеблющейся струны (фиг. 62). Более того, каждая составляющая вносит определенный дискретный вклад в спектр релаксации. Результат удобно выразить при помощи спектра релаксации H , по значению которого при помощи соотношений, приведенных

в гл. 3, может быть получена любая из экспериментальных вязкоупругих функций

$$H = nkT \sum_{p=1}^N \tau_p \delta(\tau - \tau_p), \quad (10.1)$$

$$\tau_p = \frac{\sigma^2 f_0}{24kT} \sin^2 \frac{p\pi}{2(N+1)}, \quad (10.2)$$

где δ — дельта-функция Дирака, n — число полимерных молекул в 1 см^3 . Таким образом, предсказывается линейный



Фиг. 63. Линейные спектры релаксации и запаздывания (крестики), предсказываемые теорией Рауза, и эквивалентные им непрерывные спектры при малых промежутках времени (сплошные линии) (τ_1 — наибольшее время релаксации).

спектр, в котором каждый вклад в модуль сдвига G_p равен nkT , а времена релаксации постепенно сближаются при уменьшении промежутков времени (фиг. 63). После подстановки выражения (10.1) в уравнения (3.19), (3.23) и (3.25)

получаем следующие соотношения:

$$G(t) = nkT \sum_{p=1}^N e^{-t/\tau_p}, \quad (10.3)$$

$$G'(\omega) = nkT \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad (10.4)$$

$$\eta'(\omega) = \eta_s + nkT \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}. \quad (10.5)$$

Конечный предел суммы при $p = N$ является искусственным следствием субмолекулярной модели: при $p \rightarrow N$ рассмотрение делается неприменимым, так как не учитываются конформационные изменения внутри сегментов. Оно может быть использовано только для сходящегося ряда при $p < N$; в частности, если ограничиться $p < N/5$, то выражение (10.2) может быть сведено к более удобному приближенному виду

$$\tau_p = \frac{\sigma^2 N^2 f_0}{6\pi^2 p^2 kT} = \frac{a^2 Z^2 \zeta_0}{6\pi^2 p^2 kT}. \quad (10.6)$$

Требование сходимости ограничивает применимость этого рассмотрения промежутками времени или величинами, обратными частотам, большими чем $5\tau_N \approx 0,1a^2 q^2 \zeta_0 / kT$. К счастью, однако, значения τ_p зависят только от ζ_0 и a , а не от каких-либо свойств искусственной субмолекулы.

При помощи расчетов, подобных тем, которые были проделаны Гроссом [19], можно показать, что спектр запаздывания, соответствующий уравнениям (10.1) и (10.6), также является дискретным:

$$L = \frac{16}{5\pi^2 nkT} \sum_{\lambda=1}^N \frac{\tau_\lambda}{(2\lambda-1)^2} \delta(\tau - \tau_\lambda), \quad (10.7)$$

$$\tau_\lambda = \frac{2a^2 Z^2 \zeta_0}{75(2\lambda-1)^2 \pi^2 kT}. \quad (10.8)$$

В этом случае вклады в сдвиговую податливость J_λ быстро уменьшаются при уменьшении τ (см. фиг. 63). Согласно уравнению (10.7), значения $J(t)$, J' и J'' могут быть получены суммированием аналогично (10.3) — (10.5).

3. Использование вязкости при установившемся течении

Величина ζ_0 , которой пропорциональны все времена релаксации и запаздывания, зависит от вязкости растворителя. Экспериментально найдено, что для разбавленных растворов ζ_0 примерно пропорциональна вязкости растворителя [20].

Для сравнения теории с результатами эксперимента часто удобно исключить ζ_0 путем учета того вклада, который полимер вносит в вязкость при установившемся течении $\eta - \eta_s$ (где η_s — вязкость растворителя). Путем подстановки выражения (10.1) в уравнение (3.28) или же принимая $\omega = 0$ в уравнении (10.5), находим, что

$$\eta - \eta_s = \frac{na^2 Z^2 \zeta_0}{36}. \quad (10.9)$$

Это соотношение хорошо согласуется с рассмотрением Дебаем [18] вязкости разбавленных растворов при установившемся течении. Уравнение (10.6) теперь может быть записано в виде

$$\tau_p = \frac{6(\eta - \eta_s)}{\pi^2 p^2 nkT}, \quad (10.10)$$

что позволяет точно предсказать временные свойства растворов полимеров, зная легко измеряемые макроскопические величины. (Если известна величина n , то известен и молекулярный вес, причем, конечно, предполагается, что полимер однороден по своему молекулярному весу.) Результаты теории могут быть выражены при помощи безразмерных приведенных функций, которые сведены в таблицу в приложении Д.

4. Предельные формы при умеренно малых промежутках времени или высоких частотах

За исключением двух или трех самых больших времен релаксации (или запаздывания), точки на фиг. 63 располагаются достаточно близко друг к другу, чтобы их можно было приближенно изобразить при помощи непрерывных спектров. Соответствующие уравнения имеют вид [21]

$$H = \frac{aZn}{2\pi} \left(\frac{\zeta_0 kT}{6} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (10.11)$$

$$L = \frac{2}{\pi aZn} \left(\frac{6}{\zeta_0 kT} \right)^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (10.12)$$

или, выраженные через вязкость при установившемся течении,

$$H = \frac{\sqrt{6}}{2\pi} [nkT(\eta - \eta_s)]^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (10.13)$$

$$L = \frac{2}{\pi\sqrt{6}} [nkT(\eta - \eta_s)]^{-1/2} \tau^{1/2}. \quad (10.14)$$

Таким образом, эти функции в логарифмических координатах линейны и имеют угловые коэффициенты, равные $-1/2$ и $1/2$ соответственно.

Предел применимости уравнений (10.11) и (10.12) при больших промежутках времени грубо устанавливается условием $\tau < \tau_3$, что соответствует $H > {}^3/2 nkT$, или $L < {}^2/3 \pi^2 nkT$; при малых промежутках времени предел применимости определяется условием $\tau > 0,1 a^2 q^2 \zeta_0 / kT$, что соответствует

$$H < 0,1 \frac{Z}{q} nkT, \text{ или } L > \frac{1}{(Z/q) nkT}.$$

Если $q = 25$ и $Z = 10^4$ (например, молекулярный вес полимера 10^6 , а молекулярный вес мономера 10^2), то можно ожидать линейной зависимости в логарифмических координатах для H и L в пределах свыше полутора порядков и в пределах трех порядков шкалы времени.

5. Влияние гидродинамического взаимодействия; теория Зимма

Согласно представлениям Зимма [15, 10], гидродинамическое взаимодействие между движущимися субмолекулами учитывается таким же образом, как это было сделано Кирквудом и Райзманом [22] при расчете вязкости разбавленных растворов при установившемся течении. Однако и в этом случае внутренняя вязкость не принимается во внимание. Анализ движения субмолекул и преобразование координат приводят к другому дискретному спектру

$$H = nkT \sum_{k=1}^N \tau_k \delta(\tau - \tau_k), \quad (10.15)$$

$$\tau_k = 0,806 \frac{\eta_s a^3 Z^{3/2}}{\lambda'_k k T}, \quad (10.16)$$

где η_s — вязкость растворителя и λ'_k — численные коэффициенты [23], первые несколько значений которых равны 4,04; 12,79; 24,2 и 37,9 ($k = 1, 2, 3, 4$). Сопротивление трения в этом случае характеризуется не коэффициентом трения, а вязкостью растворителя η_s . Для более непосредственного сравнения результатов Рауза и Зимма этот параметр может быть устранен путем вычисления вклада растворенного вещества в вязкость при установившемся течении, что приводит к соотношению, аналогичному (10.9):

$$\eta - \eta_s = 0,47 n \eta_s a^3 Z^{3/2}. \quad (10.17)$$

Тогда выражение (10.16) может быть приведено к виду, дающему непосредственно зависимость от вклада растворенного вещества в вязкость при установившемся течении аналогично выражению (10.10):

$$\tau_k = 1,71 \frac{(\eta - \eta_s)}{\lambda'_k k T}. \quad (10.18)$$

Определяемые этим выражением значения τ_k несколько меньше значений, даваемых выражением (10.10) при одинаковых значениях η и $\eta - \eta_s$. Таким образом, дисперсия η' , предсказываемая теорией Зимма, лежит при нескольких более высоких частотах, чем это следует из теории Рауза [10], и, кроме того, кривые дисперсии немного различаются по форме.

При умеренно малых промежутках времени, но не настолько малых, чтобы для сходимости ряда k должно было приближаться к N , линейный спектр Зимма с достаточно хорошим приближением может быть выражен непрерывным спектром

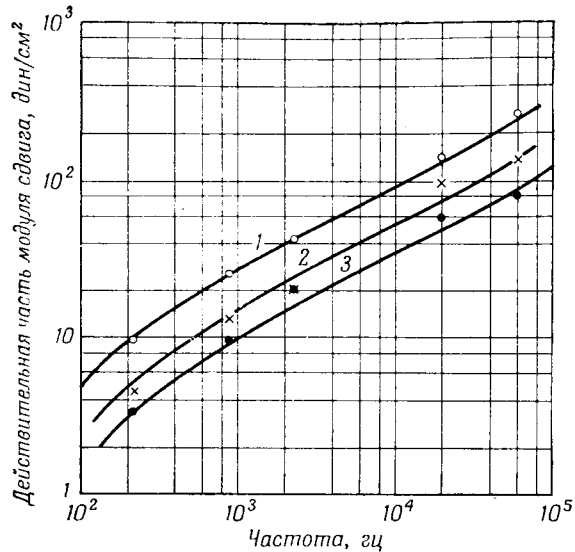
$$H = \frac{(4/6\pi)^{1/3}}{3} a^2 Z n (kT)^{1/3} \eta_s^2 \tau^{-2/3}. \quad (10.19)$$

Таким образом, эта функция в логарифмических координатах имеет угловой коэффициент $-2/3$. Соответствующая область спектра запаздывания L должна иметь угловой коэффициент, равный $2/3$.

6. Сравнение теории с экспериментом для разбавленных растворов

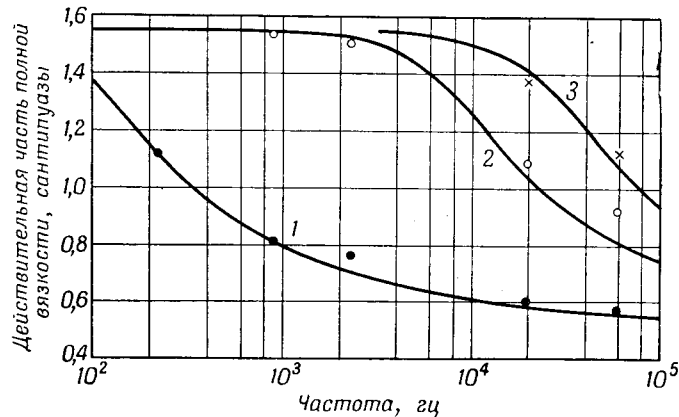
Хотя экспериментальные результаты и их связь с молекулярной структурой полимера подробно описываются в последующих главах, в настоящей главе дается несколько примеров для оценки правильности предсказаний теории.

На фиг. 64 и 65 показаны данные Рауза и Ситтла [20] для растворов полистирола молекулярного веса $6,2 \cdot 10^6$ в толуоле с концентрациями от 0,1 до 0,2 г/дл. Экспериментальные значения G' и η' сравниваются со значениями, определяемыми выражениями (10.4), (10.5) и (10.10) на основе измерений вязкости при установившемся течении без введения каких-либо произвольных параметров. Несмотря на то что при этом расчете не учитывалось гидродинамическое взаимодействие и внутренняя вязкость, согласие теории с экспериментом очень хорошее. Поскольку для расчета обычной характеристической вязкости (при высоких значениях молекулярного веса) рассмотрение, учитывающее



Фиг. 64. Логарифмическая зависимость экспериментальных значений G' (точки) от частоты для растворов полистирола молекулярного веса $6,2 \cdot 10^6$ в толуоле при $30,3^\circ \text{C}$ по сравнению со значениями, рассчитанными по уравнениям (10.4) и (10.10) (кривые).

Концентрации: 1—0,222; 2—0,144; 3—0,101 г на 100 см³.



Фиг. 65. Зависимость экспериментальных значений η' (точки) от логарифма частоты для растворов различных фракций полистирола в толуоле по сравнению со значениями, вычисленными по уравнениям (10.5) и (10.10) (кривые).

Молекулярные веса: 1— $6,20 \cdot 10^6$; 2— $0,52 \cdot 10^6$; 3— $0,25 \cdot 10^6$. Концентрации выбраны таким образом, что разность $\eta - \eta_s$ приблизительно одинакова для каждого раствора.

гидродинамическое взаимодействие [22], дает более удовлетворительные результаты, чем гипотеза, основанная на свободном протекании [18], в настоящее время не совсем ясно, почему данные по вязкоупругим свойствам лучше согласуются с теорией, основанной на последнем упрощении [10]¹⁾; этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Однако эти и другие данные Рауза и Ситтла и результаты динамических испытаний Мэсона [24], выраженные в трудной для прямого сравнения с теорией форме, так же как последние данные Зимма¹⁾, находятся в достаточно хорошем полуколичественном согласии с представлениями Зимма и Рауза. Экспериментальные значения G' увеличиваются на несколько порядков величины при повышении частоты; в то же время в этих же условиях η' постепенно падает, начиная со своего предельного при низких частотах значения η , и при очень высоких частотах достигает значения η_s . Можно не сомневаться, что эти изменения связаны с кооперативными движениями гибких молекул, как это описывается теориями.

В некоторых случаях при рассмотрении вязкоупругих свойств разбавленных растворов для нахождения вязкоупругих функций используются «характеристические» величины, аналогичные характеристической вязкости [10, 24]. Так, характеристическая динамическая вязкость $[\eta']$ является предельным значением величины $(\eta' - \eta_s)/\eta_s c$ при $c \rightarrow 0$, в то время как характеристическая жесткость $[G']$ представляет собой соответствующий предел отношения $G'/\eta_s c$. Здесь c — концентрация полимера в растворе, обычно выраженная в граммах на 1 см³. Характеристическая жесткость может быть также определена как предел G'/c при $c \rightarrow 0$ [2, 25]. Выражения (10.4) и (10.5) могут быть написаны с использованием этих переменных. Однако значения $[\eta']$ и $[G']$ нельзя получить путем экстраполяции экспериментальных данных, как это обычно делается при расчете значений характеристической вязкости $[\eta]$, так как с изменением концентрации c все времена релаксации изменяются пропорционально разности $\eta - \eta_s$ [выражение (10.10)] и соответственно сдвигается шкала частот области дисперсии.

7. Распространение теории разбавленных растворов на неразбавленные полимеры

В неразбавленном полимере выше температуры стеклования каждая молекула проявляет те же типы движения, что

¹⁾ В. Н. Зимм, частное сообщение.

и в разбавленных растворах, за исключением того, что в неразбавленном полимере эти движения намного медленнее вследствие более высокого сопротивления трения [26]. Для неразбавленного полимера картина проще в одном отношении, а именно: в неразбавленном полимере каждый сегмент цепи находится в одинаковом окружении — он окружен другими сегментами макромолекул полимера, в то время как в разбавленном растворе центральные сегменты каждой молекулы имеют большее среднее число полимерных соседей, чем сегменты, расположенные на периферии. Несмотря на то, что движение сегмента через окружающую его среду состоит из очень сложных перегруппировок цепи самого сегмента, а также его соседей, сопротивление этому движению может быть выражено средним мономерным коэффициентом трения ζ_0 , как это сделано в теории Рауза. Можно полагать, что при определенных условиях все типы координированных движений будут описываться одним и тем же коэффициентом трения. (Это условие не соблюдается при наличии зацеплений, но, по-видимому, даже и в этом случае имеется ограниченная группа способов движения с одинаковым средним коэффициентом трения, как это обсуждается ниже.)

Конечно, нет никакой необходимости явно вводить внутримолекулярное трение или внутреннюю вязкость для конденсированного полимера, поскольку сопротивление движению единичной цепи определяется прежде всего ее соседями и лишь в незначительной степени внутримолекулярными стерическими эффектами, которые должны наблюдаться для изолированной цепи. (Как указано в гл. 12, это положение подтверждается сравнением трения, испытываемого звеньями полимерной цепи, с трением, испытываемым малыми чужеродными молекулами.) Даже в разбавленном растворе по мере повышения вязкости растворителя роль внутренней вязкости уменьшается [10], а в неразбавленном полимере эффективная локальная вязкость очень велика.

При распространении теории разбавленных растворов полимеров на неразбавленные полимеры априори неясно, следует ли использовать результаты Рауза или Зимма. Экспериментальное определение спектров H и L в переходной области от стеклообразного к высокоэластическому состоянию дает примерно линейную зависимость в логарифмических координатах (см. фиг. 20 и 21), но угловой коэффициент изменяется от $1/2$ до значения, немного превышающего $2/3$ (со знаком «+» для L и «-» для H). Таким образом, характерные экспоненты в уравнениях (10.11), (10.12) и (10.19) не

могут быть использованы в качестве основы для выбора той или иной теории.

В настоящем изложении мы до некоторой степени произвольно выбрали теорию Рауза отчасти потому, что наблюдаемое значение углового коэффициента для спектра H обычно близко к $-1/2$ в той области шкалы времени, для которой теория должна соблюдаться наилучшим образом, отчасти вследствие того, что математический аппарат этой теории соответствует механическим и электрическим моделям, которые легче использовать для распространения на случай неразбавленных полимеров (см. § 2), и отчасти потому, что параметр ζ_0 , описывающий локальное трение, имеет, по-видимому, более прямой физический смысл для неразбавленных полимеров, чем соответствующий параметр η_s в теории Зимма. Для разбавленных растворов η_s является вязкостью растворителя, а для неразбавленных полимеров эта величина представляет, по-видимому, эффективную локальную вязкость, которая намного меньше, чем макроскопическая вязкость.

В тех случаях, когда одно и то же значение ζ_0 используется для описания всех видов движения, после замены n эквивалентной ему величиной $\rho N_0/M$ (где ρ — плотность полимера, N_0 — число Авогадро и M — молекулярный вес) получаем выражение

$$H = \frac{\rho RT}{M} \sum \tau_p \delta(\tau - \tau_p). \quad (10.20)$$

Значения τ_p , выраженные через коэффициент трения [см. (10.6)], остаются неизменными. При использовании для расчетов τ_p вязкости при установившемся течении после опускания величины η_s вследствие отсутствия растворителя выражение (10.10) принимает вид

$$\tau_p = \frac{6\eta M}{\pi^2 p^2 \rho RT}. \quad (10.21)$$

Предельные значения спектров H и L для умеренно высоких частот, согласно (10.13) и (10.14), определяются следующими выражениями:

$$H = \frac{\sqrt{6}}{2\pi} \left(\frac{\rho RT \eta}{M} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (10.22)$$

$$L = \frac{2}{\pi \sqrt{6}} \left(\frac{\rho RT \eta}{M} \right)^{-1/2} \tau^{-1/2}. \quad (10.23)$$

Для полимеров низкого молекулярного веса при отсутствии зацеплений величина H в переходной зоне должна быть пропорциональна $(\eta/M)^{1/2}$; поскольку вязкость η

увеличивается примерно пропорционально M^2 [27], спектр H должен увеличиваться, а спектр L — уменьшаться при увеличении молекулярного веса M . В то же время конечные зоны спектров с увеличением M быстро распространяются в область больших промежутков времени, так как, согласно выражению (10.21), предельное значение времени релаксации τ_1 пропорционально произведению ηM .

Хорошо известный экспериментальный факт, что величина η/M не является постоянной, указывает на то, что средний коэффициент трения ζ_0 изменяется с изменением молекулярного веса M ; он увеличивается при увеличении M , по-видимому, вследствие того, что размягчающее влияние свободных концов молекул при возрастании молекулярного веса постепенно сводится на нет. В конечном счете с увеличением молекулярного веса влияние свободных концов асимптотически исчезает пропорционально $1/M$.

Качественно можно считать, что если концы молекул располагаются достаточно далеко друг от друга, то их существование никак не сказывается на средних сегментах макромолекулы полимера. В этом случае коэффициент трения ζ_0 должен быть независимым от молекулярного веса, что убедительно подтверждается экспериментами (см. гл. 12). Но при этом начинают проявлять свое действие зацепления, поэтому величина η/M все еще не постоянна, но уже по другой причине: сопротивление трения при движении больших участков макромолекул, которое в основном определяет вязкость η и вязкоупругие свойства полимера при больших промежутках времени, в очень сильной степени зависит от наличия зацеплений. На движение же более коротких участков макромолекулы зацепления не оказывают никакого влияния, и оно определяется величиной ζ_0 , не зависящей от M . Таким образом, для полимеров высокого молекулярного веса спектры H и L могут быть представлены следующими уравнениями, аналогичными (10.11) и (10.12):

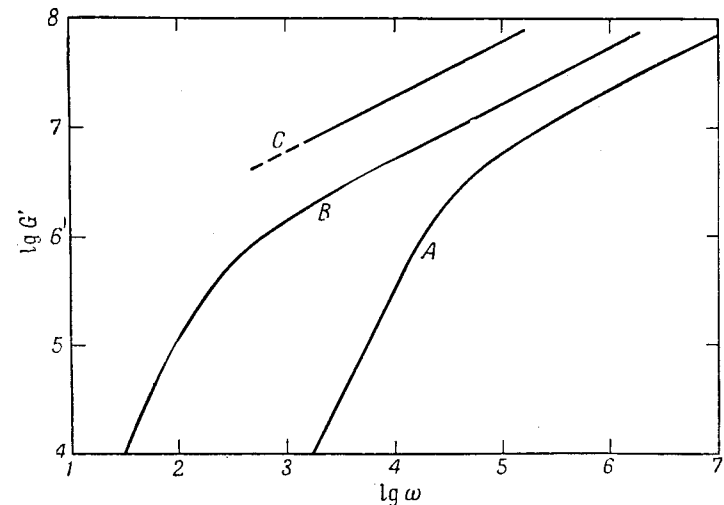
$$H = \frac{a\rho N_0}{2\pi M_0} \left(\frac{\zeta_0 kT}{6} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}, \quad (10.24)$$

$$L = \frac{2M_0}{\pi a\rho N_0} \left(\frac{6}{\zeta_0 kT} \right)^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (10.25)$$

где $M_0 = M/Z$ — молекулярный вес мономера.

Уравнение (10.24) очень часто применялось для расчета коэффициентов трения по экспериментальным данным, и его использование для такого рода расчетов рассмотрено в гл. 12. Предел применимости этого уравнения при больших проме-

жутках времени, как это отмечается ниже, зависит от расстояния между зацеплениями; при малых промежутках времени уравнение (10.24) аналогично уравнению (10.11), соответствующая в используемых здесь обозначениях $H < 0,1\rho RT/qM_0$. При $M_0 = 100$, $q = 25$, $\rho = 1$ и $T = 300$ это дает $H < 10^6 \text{ дин/см}^2$, ограничивая, таким образом, значения спектра областью больших промежутков времени переходной зоны,



Фиг. 66. Схематическая зависимость G' от частоты и молекулярного веса, предсказываемая теорией Рауза для неразбавленных полиизобутиленов при условии, что при низких значениях молекулярного веса [5000 (кривая A) и 25 000 (кривая B)] η прямо пропорциональна M^2 , в то время как при высоких значениях молекулярного веса (кривая C) ζ_0 становится независимой от молекулярного веса и ее значения берутся из табл. 9.

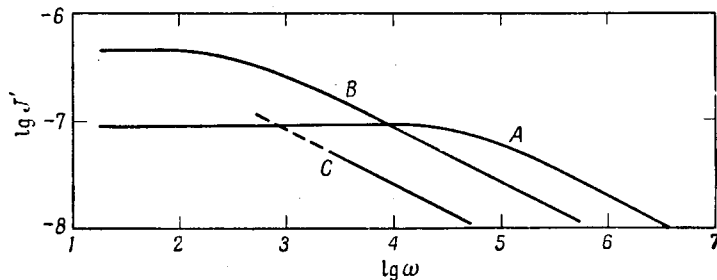
Температура 298°K . В верхней части кривой A угловой коэффициент равен $1/2$, а в нижней 2.

как это видно из фиг. 22 и 23. (В действительности, как указал Хэм [28], такие пределы области применимости, возможно, являются излишне узкими.)

Для соседних с этой зоной областей величины G' и G'' должны быть примерно равны и пропорциональны $\omega^{1/2}$, а величины J' и J'' — примерно равны и пропорциональны $\omega^{-1/2}$. Верхний предел модуля G' при строгом приложении теории должен быть равен примерно 10^7 дин/см^2 ¹⁾.

¹⁾ M. L. Williams, R. F. Landel, неопубликованные расчеты.

Уравнения (10.20)—(10.25) трудно изобразить графически, так как они объединяют в себе линейные и эквивалентные им непрерывные спектры. Поэтому для иллюстрации зависимости вязкоупругих свойств от молекулярного веса мы выбрали функции G' и J' . Полусхематические логарифмические графики для полиизобутилена нескольких молекулярных весов приведены на фиг. 66 и 67. Зависимость упругого модуля от частоты в конечной зоне имеет теоретически ожидаемый угловой коэффициент, равный 2 (см. гл. 2), причем



Фиг. 67. Схематическая зависимость J' от частоты и молекулярного веса, рассчитанная при помощи модифицированной теории Рауза аналогично зависимости, изображенной на фиг. 66.

A — $M=5000$, B — $M=25000$, C — высокий молекулярный вес. В нижней части кривой A угловой коэффициент равен $-1/2$.

границы этой зоны в соответствии с произведением ηM очень широки; в переходной области угловой коэффициент этой зависимости также приобретает теоретическое значение, равное $1/2$. При больших молекулярных весах переходная зона становится независимой от молекулярного веса; рассмотрение конечной зоны мы опускаем вследствие необходимости учета зацеплений. Упругая податливость при низких частотах приближается к величине, прямо пропорциональной молекулярному весу M (см. § 3 настоящей главы); в переходной зоне угловой коэффициент этой зависимости принимает теоретическое значение, равное $-1/2$. Эти графики в особенности для полимеров низкого молекулярного веса (кривая A) приблизительно соответствуют зависимостям, показанным на фиг. 14 и 17.

Предсказанное теорией влияние температуры на вязкоупругие свойства проявляется в основном в температурной зависимости ζ_0 [в уравнениях (10.24) и (10.25)] или η [в уравнениях (10.22) и (10.23)]. Этот вопрос подробно рассматривается в следующей главе.

8. Применение теории к концентрированным растворам полимеров

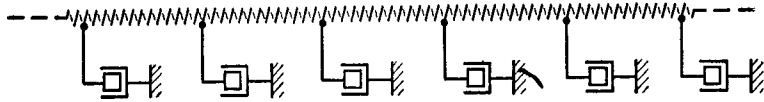
Для концентрированных растворов, в которых молекулы полимера в значительной степени переплетены между собой, положение качественно одинаково с положением, наблюдаемым для неразбавленного полимера, за исключением того, что коэффициент трения ζ_0 в этом случае меньше, так как некоторыми из ближайших соседей данного полимерного сегмента являются более подвижные молекулы растворителя. Область, в которой типы движения зависят только от одного значения ζ_0 , может быть несколько отличной, и она, несомненно, зависит от концентрации. Однако в пределах этой области должны быть справедливы все уравнения предыдущего раздела после замены плотности полимера ρ (в $г/см^3$) на его концентрацию c (в $г/см^3$). Эта замена следует из того, что в данном случае число молекул в $1 см^3$ равно cN_0/M , а не $\rho N_0/M$. Вязкостью растворителя η_s в уравнениях, подобных уравнению (10.10), можно пренебречь по сравнению с η . Значения отдельных членов спектра H [а также G' , G'' и $G(t)$] прямо пропорциональны концентрации c . Влияние c на значения времен релаксации (а следовательно, и на шкалу времени или частоты для экспериментально найденных функций) для растворов полимеров низкого молекулярного веса в основном будет определяться зависимостью вязкости η от концентрации [уравнение (10.21)], а для растворов полимеров высокого молекулярного веса — зависимостью ζ_0 от концентрации. Эти соотношения рассматриваются в гл. 16 на основе экспериментальных данных.

Следует подчеркнуть, что рассмотренная выше теория для изолированных гибких молекул не объясняет ни вязкоупругие свойства полимеров в области стеклообразного состояния или в зоне плато, ни свойства сшитых полимеров. Модификация теории для этих целей, а также дополнительные следствия теории гибких цепей в применении к конечной зоне будут рассмотрены в последующих параграфах этой главы. Сначала, однако, мы опишем некоторые другие формулировки теории на основе других функций и моделей.

§ 2. ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ФОРМУЛИРОВКИ ТЕОРИИ ГИБКИХ ЦЕПЕЙ

Некоторые результаты теории Рауза были предвосхищены в расчетах Близарда [29], в которых молекулы полимера были представлены в виде пружин, перемещающихся в вязкой среде. При постоянной податливости на единицу длины (эквивалентно тому свойству гауссовской цепной молекулы,

что ее «константа пружины» обратно пропорциональна числу мономерных единиц, а именно равна $3kT/qa^2$ и при постоянном вязком взаимодействии с окружающей средой на единицу длины (эквивалентно использованию постоянного коэффициента трения ζ_0 для всех типов движения) механическое поведение системы изображается моделью, показанной на фиг. 68, которая аналогична так называемой цепной линии в теории электрических сетей [30]. Если конечные пружины и вязкие элементы распределены равномерно по длине,



Фиг. 68. Цепная линия Близарда.

то механическая модель становится полностью аналогичной электрической модели индуктивной цепи, для которой хорошо известна частотная зависимость импеданса. Тогда соответствующая зависимость модуля \mathbf{G}^* от частоты для однородного по молекулярному весу M неразбавленного полимера выражается соотношением

$$G' + iG'' = \frac{C_1}{M} [(iC_2 M^2 \omega)^{1/2} \operatorname{cth} (iC_2 M^2 \omega)^{1/2} - 1], \quad (10.26)$$

где C_1 и C_2 — неопределенные константы, не дающие никаких сведений об абсолютной величине модулей или о шкале частот.

При высоких частотах уравнение (10.26) дает следующие выражения для предельных значений:

$$G' = G'' = C_1 \left(\frac{C_2 \omega}{2} \right)^{1/2}, \quad (10.27)$$

$$J' = J'' = 1/C_1 (2C_2 \omega)^{1/2}, \quad (10.28)$$

которые по своей зависимости от частоты и независимости от молекулярного веса идентичны выражениям, полученным в теории Рауза. При низких частотах предельные значения равны

$$G' = \frac{C_1 C_2^2 M^3 \omega^2}{45}, \quad (10.29)$$

$$G'' = \frac{C_1 C_2 M \omega}{3}, \quad (10.30)$$

$$J' = \frac{M}{5C_1}, \quad (10.31)$$

$$J'' = \frac{3}{C_1 C_2 M \omega}. \quad (10.32)$$

Эти выражения по зависимостям от ω и M также согласуются с теорией Рауза.

При тщательном изучении цепных линий, учитывающем как сосредоточенные, так и распределенные параметры, Гросс и Фосс [30, 19] показали, что непрерывная функция динамического модуля в форме (10.26) соответствует разрывному спектру релаксации с дискретными линиями, так что выражения в виде рядов (10.4) и (10.5) для динамических свойств на самом деле эквивалентны выражению (10.26) и могут быть заменены им для удобства расчетов. Неопределенные константы в теории Близарда, оцениваемые из уравнений (10.28) и (10.31), соответствуют следующим молекулярным параметрам теории Рауза в ее приложении к неразбавленному полимеру:

$$C_1 = \frac{\rho RT}{2}, \quad (10.33)$$

$$C_2 = \frac{a^2 \zeta_0}{6M_0^2 kT}. \quad (10.34)$$

Однако для вязкоупругих функций, описывающих неустойчивый режим, необходимо находить сумму бесконечного ряда, как, например, в (10.3).

В последнем исследовании такой цепной модели с использованием аналога в виде емкостей в электрической цепи, который, согласно Близарду, соответствует молекулярной пружине, имеющей один свободный, а другой закрепленный конец, Мэрвин [31] получил несколько иную непрерывную функцию для \mathbf{G}^*

$$G' + iG'' = \frac{C'_1}{M} (iC'_2 M^2 \omega)^{1/2} \operatorname{th} (iC'_2 M^2 \omega)^{1/2}. \quad (10.35)$$

При высоких частотах предельные значения G' и G'' идентичны значениям, рассчитанным по формуле (10.27), но при низких частотах значения G' и G'' больше значений, определяемых по формулам (10.29) и (10.30), в 15 раз и 3 раза соответственно. Предельное значение J' при низких частотах равно $M/3C'_1$. Одним из способов определения C'_1 и C'_2 при помощи молекулярных параметров является использование этого предельного значения J' при низких частотах наряду с учетом поведения при высоких частотах, описываемого уравнениями (10.27) или (10.28). Отсюда следует, что

$$C'_1 = \frac{5\rho RT}{6}, \quad (10.36)$$

$$C'_2 = \frac{3a^2 \zeta_0}{50M_0^2 kT}. \quad (10.37)$$

Хотя при высоких частотах все эти представления идентичны, при самых низких частотах наблюдается незначительное расхождение. Например, предельное при низких частотах выражение для G' , согласно всем теориям, имеет вид

$$G' = \frac{1}{K} \rho RT \left(\frac{a^2 \epsilon_0}{6M_0^2 kT} \right)^2 M^3 \omega^2, \quad (10.38)$$

но константа K имеет значения 3500, 3240 и 1000 соответственно для рядов Рауза и непрерывных функций Близарда и Мэрвина.

Хотя для прямых численных расчетов непрерывные функции вряд ли более удобны, чем ряды Рауза, ввиду трудности разделения полных выражений на действительную и мнимую части [30], они особенно пригодны для аналитического представления в случае различных модификаций первоначальной теории.

Некоторый интерес представляет выражение результатов исследования вязкоупругих свойств, полученных при динамических испытаниях [32, 33], при помощи аналога графика в комплексной плоскости К. Коула и Р. Коула [34] для диэлектрической проницаемости $\epsilon' - i\epsilon''$. Согласно этому расчету, геометрическое место точек ϵ' и ϵ'' часто с довольно хорошим приближением выражается полуокружностью, центр которой лежит ниже действительной оси. Ее форма соответствует частотной зависимости

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (10.39)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — предельные значения ϵ' при низких и высоких частотах, τ_0 — характеристическая временная константа, а значения численного параметра α лежат между 0 и 1. Радиусы, проведенные из центра окружности, пересекают действительную ось под углами $\alpha\pi/2$. В механическом аналоге ϵ' заменяется податливостью J' , а ϵ'' — величиной $J'' = 1/\omega\eta$. В некоторых случаях довольно хорошее изображение экспериментальных данных получается, если $\alpha = 0,6$. Однако дуга охватывает только низкочастотный конец переходной зоны и конечную или псевдоравновесную зону, а все остальные части на линейной шкале попадают в точку в левом конце графика. Связь между этой формулировкой теории и предыдущими рассмотрел Шрама [35], который пришел к выводу, что уравнение (10.39) в общем соответствует модели цепной линии более сложной структуры, чем модель, изображенная на фиг. 68.

§ 3. СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ В КОНЕЧНОЙ ЗОНЕ

Вязкоупругие свойства линейных полимеров умеренно низкого молекулярного веса в конечной зоне в значительной степени определяются первыми несколькими значениями времени релаксации в рядах, входящих в (10.20) и (10.21). Две вязкоупругие константы, характеризующие эту область, — вязкость при установившемся течении и податливость при установившемся состоянии — определяются выражениями (3.28) и (3.31) и, согласно теории гибких цепей Рауза, равны

$$\eta = \frac{\rho RT}{M} \sum \tau_p, \quad (10.40)$$

$$J_e = \frac{M}{\rho RT} \sum \frac{\tau_p^2}{\eta^2} = \frac{2}{5} \frac{M}{\rho RT}. \quad (10.41)$$

В этих суммах, которые справедливы только для полимера постоянного молекулярного веса, первый член определяет 61% полной вязкости и 92% полной податливости. Поскольку первый тип движения соответствует координированному движению молекулы как целого, свойства полимеров в конечной зоне очень чувствительны к особенностям молекулярной топологии дальнего порядка, например к молекулярному весу, распределению по молекулярным весам, разветвленности цепей. [В противоположность этому свойству в переходной зоне, для которой применимы уравнения (10.24) и (10.25), полимеры очень мало зависят от особенностей дальнего порядка.]

1. Влияние распределения по молекулярным весам

С учетом того, что все типы движения определяются одним и тем же коэффициентом трения, выводы теории гибких цепей, касающиеся неоднородной по молекулярному весу смеси, могут быть сформулированы следующим образом¹⁾. В смеси двух полимеров с молекулярными весами M_1 и M_2 вклад компонента 1 в спектр релаксации будет иметь величину $\omega_1 \rho RT / M_1$, где ω_1 — весовая доля полимера 1 (так как $n_1 = \omega_1 \rho N_0 / M_1$). Времена релаксации будут определяться выражением

$$\tau_{p1} = \frac{a^2 Z_1^2 \zeta_{0b}}{6\pi^2 p^2 kT},$$

¹⁾ J. D. Ferry, неопубликованные расчеты.

где ζ_{0b} — средний коэффициент трения смеси. Подобные же выражения можно написать для компонента 2. Так как в однородном полимере низкого молекулярного веса ζ_0 увеличивается с возрастанием M (что приписывается влиянию свободных концов, отмеченному в § 1), ζ_{0b} не может быть принято равным величине ζ_{01} или ζ_{02} для отдельных компонентов смеси, а будет равно какому-то промежуточному между ними значению. Естественно предположить, однако, что ζ_{0b} одинаково для обоих компонентов смеси, так как константа ζ_0 уже с успехом использовалась для характеристики сопротивления трения при различных типах молекулярного движения, включая координацию сегментов различной длины. Тогда спектр релаксации, соответствующий уравнениям (10.20) и (10.6), выражается в виде

$$H = \frac{w_1 \rho RT}{M_1} \sum \tau_{p1} \delta(\tau - \tau_{p1}) + \frac{w_2 \rho RT}{M_2} \sum \tau_{p2} \delta(\tau - \tau_{p2}), \quad (10.42)$$

$$\tau_{p1} = \frac{a^2 Z_1^2 \zeta_{0b}}{6\pi^2 p^2 kT}, \quad (10.43)$$

$$\tau_{p2} = \frac{a^2 Z_2^2 \zeta_{0b}}{6\pi^2 p^2 kT}. \quad (10.44)$$

Если времена релаксации рассчитать с использованием вязкости η_b смеси при установившемся течении, последние выражения принимают вид

$$\tau_{p1} = \frac{6\eta_b M_1^2}{\pi^2 p^2 \rho \bar{M}_w RT}, \quad (10.45)$$

$$\tau_{p2} = \frac{6\eta_b M_2^2}{\pi^2 p^2 \rho \bar{M}_w RT}, \quad (10.46)$$

где \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес; отношение M_i^2/\bar{M}_w заменяет множитель M , появляющийся в соответствующем выражении для однородного полимера [см. (10.21)].

Уравнение (10.42) устанавливает, что вклады компонентов смеси в спектр H аддитивны по молярным долям, так как молярная доля пропорциональна отношению w_i/M_i . Однако если спектр H выражается при помощи спектров индивидуальных однородных компонентов, то последние аддитивны по весовым (или объемным) долям; таким образом, если $H_1(\tau)$ и $H_2(\tau)$ представляют индивидуальные спектры соответствующи-

щих чистых компонентов, то уравнения (10.42) — (10.44) могут быть записаны в виде

$$H_b = w_1 H_1 \frac{\tau \eta_1 \bar{M}_w}{\eta_b M_1} + w_2 H_2 \frac{\tau \eta_2 \bar{M}_w}{\eta_b M_2}. \quad (10.47)$$

Аргумент τ функции в этом случае изменяется так, чтобы учесть тот факт, что все величины τ_{p1} для смеси отличаются от соответствующих величин для чистого компонента 1 на множитель $\zeta_{0b}/\zeta_{01} = \eta_b M_1/\eta_1 \bar{M}_w$; то же справедливо и для компонента 2. Отсюда следует, что зависящие от времени модули $G(t)$, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ могут быть выражены для смеси подобным же образом через функции для индивидуальных чистых компонентов, т. е. аддитивно по весовым долям после сдвига шкалы времени каждого из них на величину, зависящую от вязкости и средневесового молекулярного веса смеси.

Вязкость смеси и ее податливость при установившемся состоянии, выраженные через эти же величины для индивидуальных чистых компонентов, имеют вид

$$\eta_b = \frac{w_1 \eta_1 \zeta_{0b}}{\zeta_{01}} + \frac{w_2 \eta_2 \zeta_{0b}}{\zeta_{02}} \quad (10.48)$$

(это уравнение превращается в тождество, если отношения ζ_0 выразить через вязкости компонентов, как это сделано выше) и

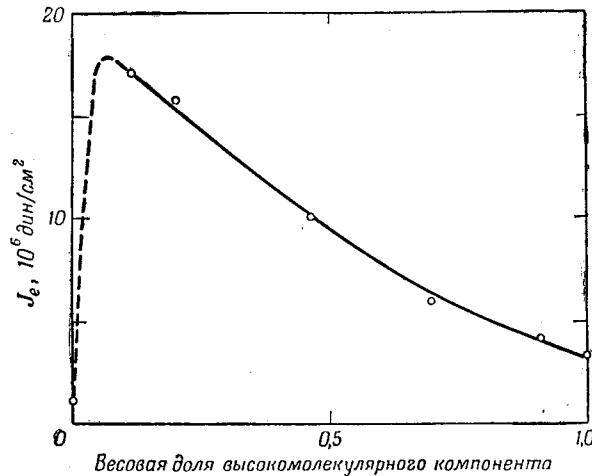
$$J_{eb} = w_1 J_{e1} \left(\frac{M_1}{\bar{M}_w} \right)^2 + w_2 J_{e2} \left(\frac{M_2}{\bar{M}_w} \right)^2. \quad (10.49)$$

Хотя значение величины η_b всегда находится между η_1 и η_2 , J_b может превышать как J_1 , так и J_2 , особенно в случае, когда $M_2 \gg M_1$ и $w_2 < w_1$. Этот несколько озадачивающий факт иллюстрирует фиг. 69. Качественно его можно ожидать из уравнения (10.41) для предельного случая полимера, растворенного в растворителе, представляющем низкомолекулярный гомолог данного полимера. Плотность полимера ρ в таком случае должна быть заменена его концентрацией c , выраженной в граммах на 1 см^3 (так как $n = cN_0/M$); тогда податливость J_e обратно пропорциональна c и ее значения больше для раствора, чем для чистого полимера. После подстановки значений для J_{e1} и J_{e2} уравнение (10.49) может быть также записано в виде

$$J_{eb} = \frac{2}{5} \frac{\bar{M}_{z+1} \bar{M}_z}{\bar{M}_w \rho RT}, \quad (10.50)$$

где \bar{M}_z и \bar{M}_{z+1} — обычные моменты распределения по молекулярным весам возрастающего порядка. Это соотношение подчеркивает важность более высоких средних значений для расчета податливости при установившемся состоянии, а следовательно, и энергии, накапливаемой при установившемся течении.

Приведенные выше соотношения для смеси полимеров приводятся к уравнениям для концентрированных растворов, если компонент 1 заменить на низкомолекулярный растворитель. В этом случае величина \bar{M}_w , усредненная по



Фиг. 69. Зависимость сдвиговой податливости при установившемся состоянии смеси двух фракций полиизобутилена со средневесовыми молекулярными весами $1,60 \cdot 10^4$ и $13,1 \cdot 10^4$ от весовой доли компонента более высокого молекулярного веса (данные Лидермана, Смита и Вильямса [48])

полимеру и растворителю, незначительно отличается от $\omega_2 M_2$ (если только раствор не является очень разбавленным) и $\bar{M}_z \approx \bar{M}_{z+1} \approx M_2$. Тогда выражение (10.46) принимает вид

$$\tau_p = \frac{6\eta M_2}{\pi^2 p^2 c RT},$$

а выражение (10.50) принимает вид

$$J_e = \frac{2}{5} \frac{M_2}{c RT}.$$

Эти выражения аналогичны выражениям (10.21) и (10.41) соответственно при замене ρ на $c (= \omega_2 \rho)$.

Расчеты для смеси полимеров могут быть легко распространены на случай непрерывного распределения по молекулярным весам. Если $\varphi(M)dM$ является долей числа молекул, находящихся в интервале молекулярных весов dM (так что $\int M\varphi dM = \bar{M}_n$, т. е. среднечисленному молекулярному весу), то спектр релаксации определяется выражениями

$$H = \frac{\rho RT}{\bar{M}_n} \int_0^\infty \sum \tau_p \delta(\tau - \tau_p) \varphi(M) dM, \quad (10.51)$$

$$\tau_p = \frac{a^2 Z^2 \zeta_{ob}}{6\pi^2 p^2 kT}, \quad (10.52a)$$

или

$$\tau_p = \frac{6\eta M^2}{\pi^2 p^2 \rho \bar{M}_w RT}. \quad (10.52b)$$

(Следует заметить, что в величину ζ_{ob} входит \bar{M}_w , как это наблюдается для двухкомпонентной смеси.) В этих условиях спектр релаксации H является непрерывной функцией.

При использовании предполагаемой формы $\varphi(M)$, например наиболее вероятного распределения, получающегося при некоторых синтезах [36], вязкоупругие функции могут быть рассчитаны по формулам (10.51) и (10.52) или (в случае G' и G'') по эквивалентным гиперболическим выражениям, подобным (10.26). Были проделаны приближенные анализы [37] путем использования только одного члена в (10.51), соответствующего $p = 1$; следуя этому довольно грубому приближению, форму функции $\varphi(M)$ можно получить по форме спектра H .

Податливость при установившемся состоянии для полимера с непрерывным распределением по молекулярным весам [38], согласно используемому на протяжении всего этого раздела предположению, что величина ζ_{ob} одинакова для всех компонентов, определяется независимо от формы распределения $\varphi(M)$ из уравнения (10.50).

Для концентрированного раствора полимера с непрерывным распределением по молекулярным весам при расчете средних значений молекулярного веса, конечно, не учитывают растворитель; в описанном выше случае расчет производился подобным образом только с целью показать применимость приведенных уравнений как для растворов, так и для смесей полимеров. Если средние значения молекулярного веса рас-

считываются только по полимерным компонентам, то уравнения (10.50)—(10.52) справедливы лишь при условии замены ρ на s . Такая замена допустима до тех пор, пока молекулы полимерного компонента наиболее низкого молекулярного веса велики по сравнению с молекулами растворителя. Но если размеры молекул полимерного компонента непрерывно изменяются вплоть до размеров мономера, то теория должна быть пересмотрена с самого начала.

В ранних работах [37, 38] не учитывался тот факт, что величина ζ_{0b} должна зависеть от среднего молекулярного веса смеси. Это не сказывалось на уравнении (10.50), но приводило к появлению множителя M вместо M^2/\bar{M}_w в (10.52б), а следовательно, к другой форме спектра релаксации. Необходимость учета влияния среднего молекулярного веса на величину ζ_{0b} была ясно показана работой Ниномия [39], хотя в ней исследовались полимеры скорее высокого, чем низкого молекулярного веса. Когда молекулярный вес становится достаточно большим, влияние свободных концов молекул исчезает и величина ζ_0 действительно становится независимой от молекулярного веса, как это и отмечалось выше; однако ζ_0 влияет только на движения, проявляющиеся в переходной зоне, которые не зависят от молекулярного веса и от распределения по молекулярным весам. В конечной зоне для полимеров высокого молекулярного веса эффективное трение зависит от M по другой причине — вследствие наличия зацеплений (см. ниже).

2. Влияние разветвленности

Если молекулы полимера имеют длинные ответвления, сравнимые по длине с основной цепью (не короткие боковые группы из нескольких атомов, которые скорее влияют на свойства ближнего порядка, чем на движения дальнего порядка, преобладающие в конечной зоне), то характеристические типы движения будут другими и наибольшие времена релаксации будут определяться другим набором дискретных величин. Расчеты для различных топологических типов были проделаны Хэмом [28] с использованием метода, несколько отличающегося от метода Рауза, но приводящего для неразветвленных цепей к идентичным результатам.

Для разветвленной молекулы конечное значение времени релаксации τ_1 , вязкость η и податливость при установившемся состоянии J_e всегда меньше, чем для неразветвленной молекулы того же молекулярного веса; чем больше число разветвлений и чем более одинаковы они по длине, тем

больше это расхождение. В табл. 4 приведены соответствующие отношения для различных образцов, у которых все разветвления исходят из одной точки. Наиболее чувствительной из всех трех приведенных в таблице величин является конечное значение времени релаксации.

Таблица 4

СРАВНЕНИЕ ВЕЛИЧИН τ_1 , η и J_e ДЛЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ И НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОДИНАКОВОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА [28]

Длина ветвей	τ_1 , разв	$\eta_{\text{разв}}$	J_e , разв
	τ_1 , неразв	$\eta_{\text{неразв}}$	J_e , неразв
$1/4, 1/4, 1/2$	0,68	0,81	0,76
$1/5, 1/5, 3/5$	0,80	0,86	0,89
$1/5, 2/5, 2/5$	0,64	0,81	0,73
$1/4, 1/4, 1/4, 1/4$	0,25	0,63	0,46
$1/5, 1/5, 1/5, 2/5$	0,48	0,66	0,60
$1/6, 1/6, 1/3, 1/3$	0,60	0,67	0,58
$1/5, 1/5, 1/5, 1/5, 1/5$	0,16	0,52	0,36
$1/6, 1/6, 1/6, 1/6, 1/3$	0,48	0,56	0,49

Для полного предсказания вязкоупругих свойств следует подставить индивидуальные времена релаксации, которые даны Хэмом для ряда топологий, в уравнение (10.20). Однако для многих целей табл. 4 в сочетании с уравнениями (10.21) и (10.41) дает полезные сведения. При очень малых временах, при которых влияние разветвлений исчезает, спектры H и L рассчитывают по уравнениям (10.22) и (10.23) без каких-либо изменений, но с учетом того, что вязкость η разветвленного полимера не равна вязкости неразветвленного полимера того же молекулярного веса.

Спектры релаксации для различных типов разветвлений с учетом гидродинамического взаимодействия для разбавленных растворов полимеров были рассчитаны Зиммом и Килбом [40].

3. Конечная зона для линейных полимеров высокого молекулярного веса

Рассмотрение конечной зоны до сих пор ограничивалось полимерами низкого молекулярного веса, для которых зацепления отсутствуют и все типы молекулярного движения могут быть описаны при помощи единственного среднего

коэффициента трения ζ_0 , хотя величина последнего и зависит от среднего молекулярного веса системы вследствие разрыхляющего влияния свободных концов молекул.

Рассмотрим теперь полимеры высокого молекулярного веса, для которых величина ζ_0 приближается к асимптотическому значению, а координированные движения дальнего порядка, определяющие наибольшие значения времен релаксации, вследствие наличия зацеплений совершаются намного медленнее, чем это определялось бы величиной ζ_0 . Влияние зацеплений более детально рассматривается в § 6 настоящей главы. Здесь достаточно сказать, что они являются причиной того, что эффективный коэффициент трения намного (в Q_e раз) больше, чем ζ_0 [26]. Это увеличение зависит от среднего числа зацеплений, приходящегося на молекулу, но только для тех движущихся единиц, «узлы» которых расположены (см. фиг. 62) более редко, чем точки зацеплений.

Качественно можно ожидать [38, 40], что величина Q_e будет одинаковой для всех характеристических типов движения, для которых значение ρ существенно меньше $M/2M_e$, где M_e — средний молекулярный вес участка цепи между точками зацеплений, значения которого обычно [27] лежат между 5000 и 20 000. Если $M/2M_e$ порядка 10 или более, то Q_e будет сохраняться постоянным для достаточного количества типов движения, чтобы представить в основном все члены η и J_e в соответствии с уравнениями (10.40) и (10.41). Отсюда следует, что несколько первых значений времени релаксации, описывающие свойства полимера в конечной зоне, могут быть рассчитаны по вязкости при установившемся течении, и уравнения (10.20) и (10.21) справедливы в конечной зоне для полимера достаточно высокого молекулярного веса.

Более того, в этом случае должно проявляться также влияние распределения по молекулярным весам и разветвленности макромолекул полимера, предсказываемое уравнениями (10.50), (10.51) и (10.52б) и табл. 4, при условии, что $M > 2M_e$ для всех или по крайней мере для значительного большинства молекулярных компонентов. Шкала времен релаксации в конечной зоне определяется вязкостью [уравнение (10.52б)], а не мономерным коэффициентом трения [уравнение (10.52а) не справедливо]; в противоположность этому шкала времени в переходной зоне определяется коэффициентом трения [уравнение (10.24)], а не вязкостью [уравнение (10.22) не справедливо].

Если $M/2M_e$ порядка единицы, то эффективный множитель Q_e даже при самых низких значениях ρ различен для каждого типа движения; использование этого множителя при

рассмотрении проблемы в этом случае не представляется полезным. Вязкоупругие свойства полимеров в конечной зоне при этом являются очень сложными; они не рассматривались с точки зрения теории гибких цепей. При $M/2M_e < 1$ зацепления не влияют на какое-либо из времен релаксации, и, таким образом, для любого из них $Q_e = 1$, что соответствует случаю полимера низкого молекулярного веса, который рассмотрен выше.

4. Сравнение с экспериментальными данными в конечной зоне

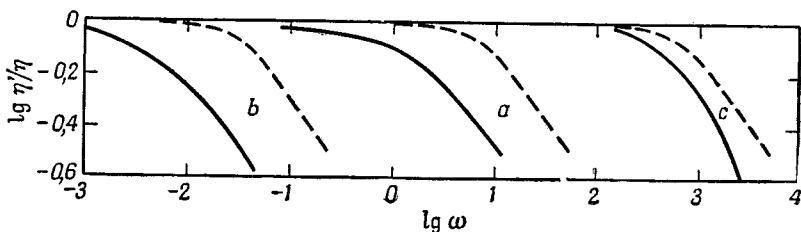
К сожалению, для полимеров, однородных по молекулярному весу, по-видимому, нет экспериментальных данных, за исключением данных по релаксации напряжений [42], полученных для специально синтезированного образца полистирола. Другие исследованные полимеры имеют умеренно широкое распределение по молекулярным весам (грубые фракции) или очень широкое (нефракционированные полимеры); при отсутствии сведений о распределении по молекулярным весам можно только сравнить экспериментально полученные вязкоупругие функции с теоретически рассчитанными для однородного полимера и проверить, связано ли расхождение с неоднородностью по молекулярному весу.

Для таких целей удобна функция η' , форма которой может быть полностью рассчитана по уравнениям (10.5) и (10.21), если известны молекулярный вес и вязкость при установившемся течении. В конечной зоне при низких частотах отношение η'/η равно единице и затем постепенно уменьшается до переходной зоны с угловым коэффициентом $-1/2$ в логарифмических координатах (если $M/2M_e < 1$) или до зоны плато с резко изменяющимся угловым коэффициентом, приближающимся к -1 (если $M/2M_e > 1$) (см. фиг. 16).

На фиг. 70 экспериментальные зависимости η'/η от ω сравниваются с теоретически рассчитанными для следующих систем: a — для низкомолекулярного силиконового полимера [43], b — для 20-процентного раствора высокомолекулярного полиизобутилена в декалине [44], c — для концентрированных растворов высокомолекулярной фракции трибутирата целлюлозы в 1, 2, 3-трихлорпропане [45], данные для которых, полученные при нескольких концентрациях, приведены к 10,0-процентной концентрации по весу при помощи метода приведенных переменных (см. гл. 16). (В каждом примере данные, полученные при нескольких температурах, объединялись по методу приведенных переменных.) При построении расчетных кривых использовались значения средневязкостного

молекулярного веса M ; для концентрированных растворов в уравнении (10.21) плотность полимера ρ заменялась его концентрацией c .

Для любого из приведенных примеров экспериментальные кривые сходны по форме с расчетными, но имеют более плавный наклон и лежат в области более низких частот. Появления этих отклонений следовало ожидать из распределения по молекулярным весам, так как компоненты с более



Фиг. 70. Сравнение экспериментальных зависимостей $\lg \eta'/\eta$ от $\lg \omega$ в конечной зоне (сплошные кривые) с рассчитанными при помощи модифицированной теории Рауза для однородных по молекулярному весу полимеров (пунктирные кривые) для трех полимерных систем, описанных в тексте.

Кривые для системы a сдвинуты в сторону более низких частот на 2,5 деления шкалы.

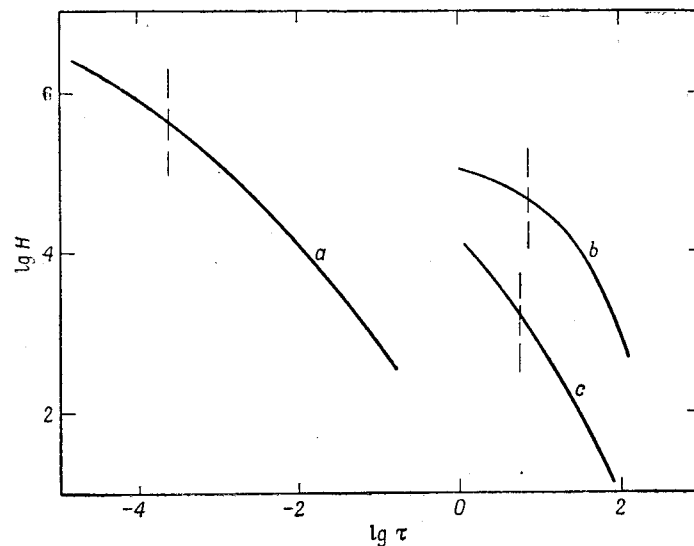
высоким, чем средний, молекулярным весом должны вносить в спектр релаксации вклад со значительно большими значениями времен релаксации в соответствии с множителем M^2/\bar{M}_w в выражении (10.52б). Естественно, эти различия больше для нефракционированных полимеров [системы a и b], имеющих широкое распределение по молекулярным весам, чем для фракционированного полимера [система c].

Другой метод анализа состоит в сравнении экспериментально определенной непрерывной функции $H(\tau)$ с конечным значением времени релаксации, вычисленным при помощи M и η по формуле (10.21) при $\rho = 1$; для однородного полимера спектр H должен исчезать при $\tau > \tau_1$.

На фиг. 71 показано такое сравнение для следующих систем: a — для низкомолекулярного полиизобутилена [43], b — для 35-процентного раствора высокомолекулярной фракции полиметилметакрилата в дибутилфталате [37], c — для концентрированных растворов высокомолекулярной фракции полиизобутилена [46]; для последней системы данные, полученные при нескольких концентрациях, приводились к концентрации 24,8 весов. % при помощи метода приведенных переменных. При теоретическом времени обрезания спектра

экспериментальный спектр H достигает относительно низкого уровня, но распространяется в область больших времен, что может быть отнесено за счет компонентов более высокого, чем средний, молекулярного веса.

Более точная проверка теоретических расчетов может быть проведена для податливости при установившемся состоянии, выраженной через средние значения молекулярного



Фиг. 71. Сравнение экспериментальных логарифмических графиков спектра релаксации в конечной зоне (сплошные кривые) с конечными значениями времени релаксации, рассчитанными по модифицированной для однородных по молекулярному весу полимеров теории Рауза (пунктирные вертикальные линии) для трех полимерных систем, описанных в тексте, при 25°C .

веса, как в уравнении (10.50). В некоторых случаях, когда M_2 и M_{2+1} определялись косвенным путем [38, 48], было получено довольно хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных значений J_e . В других случаях [48] было найдено, что экспериментальные значения J_e более чувствительны к распределению по молекулярным весам, чем теоретически рассчитанные значения. Это расхождение может являться следствием наличия в смеси некоторых компонентов, для которых $M < 2M_e$, а также таких, для которых $M > 2M_e$; вывод уравнения справедлив только в том случае, если для всех компонентов $M < 2M_e$ или $M > 2M_e$.

Результаты экспериментального исследования влияния смещения на J_e , проведенного Лидерманом и др. [48], показаны на фиг. 69. Зависимость J_e от состава смеси качественно подобна зависимости, даваемой уравнениями (10.49) или (10.50). Можно заключить, что основные положения теории гибких цепей в применении к конечной зоне являются правильными и что теория с успехом может быть использована для полуколичественных расчетов различного рода.

5. Практические аспекты поведения полимеров в конечной зоне

Константы вязкоупругости η и J_e имеют большое значение для процессов экструзии и формовки. Первая является мерой энергии, расходуемой при течении; последняя — мерой накапливаемой энергии, отдача которой может вызвать изменение формы выходящего экструдированного предмета или же возникновение замороженных напряжений, если формуемый предмет охлаждается без отжига ниже температуры стеклования. Из предыдущего изложения очевидно, что константы η и J_e могут быть значительно изменены независимо друг от друга путем изменения распределения по молекулярным весам и разветвленности полимера. Кроме того, η зависит от температуры в большей степени, чем J_e . Однако при применении теоретических результатов к практическим случаям следует помнить, что теория справедлива только для малых напряжений. При больших напряжениях кажущаяся вязкость η_a будет меньше, чем η , вследствие неньютоновского течения (см. гл. 5). С другой стороны, высокое всестороннее давление приводит к тому, что вследствие уменьшения свободного объема вязкость возрастает по сравнению с вязкостью при атмосферном давлении (см. гл. 11, § 3). Однако влияние высоких напряжений и давления на J_e должно быть незначительным.

Большое практическое значение имеют также конечные значения времен релаксации и запаздывания, которые, согласно уравнениям (10.6) и (10.8), отличаются друг от друга только небольшим численным коэффициентом. Они служат мерой времени, необходимого для достижения установившегося течения при постоянном напряжении, времени, необходимого для упругого восстановления после снятия напряжения, или времени, необходимого для релаксации внутренних напряжений во время отжига. По порядку величины они представляют также отношение накопленной энергии к рассеянной в 1 сек во время установившегося течения. Для

однородного по молекулярному весу полимера время релаксации τ_1 может быть легко вычислено, если известен молекулярный вес и вязкость, по формуле (10.21) при $p = 1$. Для неоднородного полимера небольшие количества компонентов с очень высоким молекулярным весом при очень больших промежутках времени будут вызывать появление небольших остаточных напряжений, остаточного восстановления и т. д. [уравнения (10.51) и (10.526)]; строго говоря, эта проблема требует установления минимально обнаруживаемого остаточного эффекта и знания распределения по молекулярным весам $\varphi(M)$. Однако оценка порядка величины характеристического времени может быть проведена путем подстановки в выражение (10.526) при $p = 1$ среднего довольно высокого значения молекулярного веса, например путем замены M на M_{z+1} .

§ 4. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ И ВБЛИЗИ НЕЕ

При высоких частотах и малых промежутках времени теория гибких цепей может только предсказать, что G' , G'' и $G(t)$ неограниченно увеличиваются, а J' , J'' и $J(t)$ неограниченно уменьшаются. При наиболее высоких частотах, для которых применимы уравнения (10.24) и (10.25), они дают

$$G'(\omega) = G''(\omega) = 1,26G(t) = \frac{a_p N_0}{4M_0} \left(\frac{\zeta_0 kT}{3} \right)^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (10.53)$$

$$J'(\omega) = J''(\omega) - \frac{1}{\omega\eta} = 0,62 \left[J(t) - \frac{t}{\eta} \right] = \\ = \frac{2M_0}{a_p N_0} \left(\frac{3}{\zeta_0 kT} \right)^{1/2} \omega^{-1/2}, \quad (10.54)$$

где t — время, соответствующее $1/\omega$.

Невозможность предсказать тот факт, что кривые $G'(\omega)$ и $G(t)$ приближаются к горизонтальным прямым вблизи предельного значения G_g , а кривые $J'(\omega)$ и $J(t)$ — вблизи $J_g = 1/G_g$, как это видно из фигур, приведенных в гл. 2, объясняется, конечно, неспособностью теории учесть движения цепей в очень малых областях. Когда участки цепи, расположенные очень близко друг к другу, меняют свое относительное положение, их конформации не имеют гауссовского распределения и изменения энергии не соответствуют растяжению энтропийной пружины. Более того, сопротивление движению в этом случае не может быть описано посредством среднего вязкого трения. Оно зависит от деталей локальной геометрии, и при частотах, настолько высоких, что никакая конформацион-

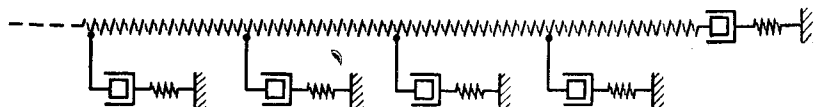
ное перераспределение невозможно, оно принимает скорее упругий, чем вязкий, характер; те слабые движения, которые происходят, включают изгиб и растяжение химических связей.

1. Предельные свойства при высоких частотах

Дополнение теории гибких цепей, учитывающее упругую реакцию при высоких частотах, было предложено Мэрвином [31]. Оно заключается в замене вязкой силы действующими последовательно упругой и вязкой силами; таким образом, вместо ζ_0 появляется выражение

$$\frac{\zeta_0 (1 - i\omega\zeta_0/\zeta_E)}{1 + \omega^2\zeta_0^2/\zeta_E^2}$$

При низких частотах, как и прежде, сила на единицу скорости остается равной ζ_0 ; при высоких частотах она становится



Фиг. 72. Измененная цепная линия, введенная Мэрвином для учета предельного значения модуля при высоких частотах и малых промежутках времени.

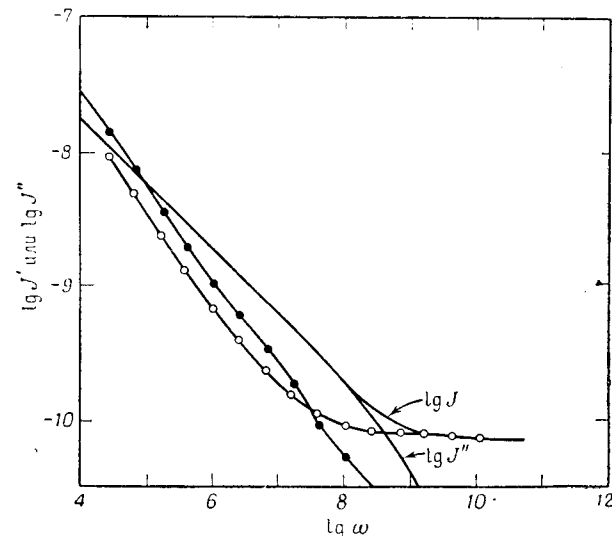
равной $-i\zeta_E/\omega$, где ζ_E — сила на единицу смещения мономерной единицы. Величина ζ_E выбрана так, чтобы при высоких частотах получалось предельное значение G_g :

$$\zeta_E = \frac{24G_g^2v_0^2}{a^2kT},$$

где v_0 — объем мономерной единицы, равный $M_0/N_0\rho$. Никаких дополнительных изменяемых параметров не имеется. (Коэффициент ζ_0 , конечно, определяется эмпирически для каждого случая.)

Расчет производится при помощи модели эквивалентной цепной линии, изображенной на фиг. 72. Результат расчета предсказывает довольно резкий переход от функции, пропорциональной квадратному корню из ω [уравнения (10.53) и (10.54)], к свойствам простого элемента Максвелла [уравнения (3.1)—(3.8)] при $G_i = G_g$ и $\eta_i = G_g\zeta_0/\zeta_E$. В соответствии с этим спектры H и L обрываются при значении времени порядка ζ_0/ζ_E . Функции G' , $G(t)$, J' и $J(t)$ достигают своих асимптотических значений, а G'' в соответствии с экспериментом (см. фиг. 15) проходит через максимум. За этим макси-

мумом как G'' , так и J'' обратно пропорциональны первой степени частоты. Согласно теории, высота максимума равна $0,613 G_g$, а его положение на оси частот соответствует $\omega_M = 0,576 \zeta_E/\zeta_0$. Экспериментально найденные максимумы (см. фиг. 15) соответствуют $G''_M/G_g \approx 0,2-0,3$, за исключением необычно резкого максимума для каучука (кривая V), так что



Фиг. 73. Сравнение зависимостей $\lg J'$ и $\lg J''$ от $\lg \omega$ для полиизобутилена, рассчитанных при помощи модифицированной Мэрвином для высоких частот теории гибких цепей, с экспериментальными результатами приведенными к 25°C .

Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — теоретические кривые.

переход в область стеклообразного состояния происходит более постепенно, чем это предсказывается теорией.

Можно показать, что минимальное время релаксации ζ_0/ζ_E в теории Мэрвина равно времени, при котором значение H , рассчитанное по выражению (10.24) теории Рауза, становится равным G_g/π .

Детальное сравнение теории с экспериментом для полиизобутилена показано на фиг. 73, где в качестве характеристики выбраны компоненты полной податливости. Мы видим, что полуколичественно общий характер перехода в стеклообразное состояние воспроизводится правильно. Однако некоторые особенности остаются необъясненными. Очевидно, для их объяснения потребуется более детальное исследование, как это рассматривается ниже,

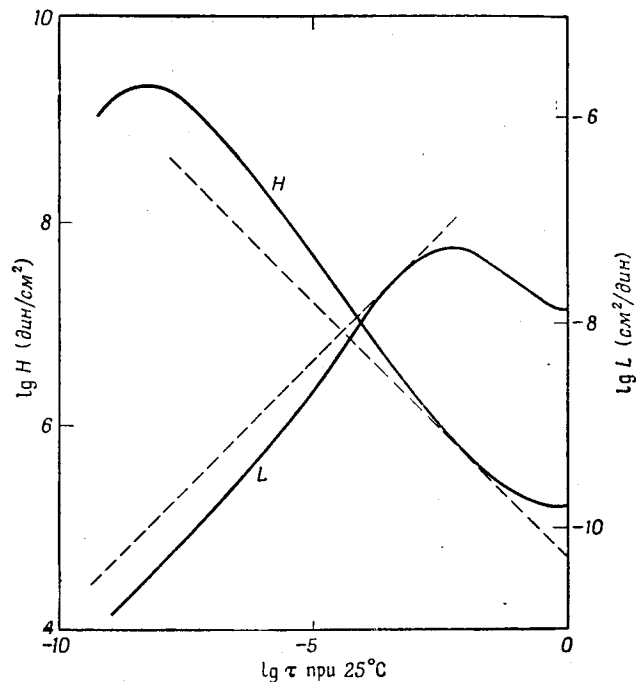
2. Отклонения углового коэффициента от $1/2$ в переходной зоне

Для логарифмических зависимостей всех вязкоупругих функций и спектров вплоть до точки, где они входят в область стеклообразного состояния, теория устанавливает значение углового коэффициента, равное $1/2$ (или $-1/2$). В действительности же эти функции для многих полимерных систем имеют несколько больший наклон в значительной части переходной зоны от высокоэластического к стеклообразному состоянию, т. е. в пределах нескольких порядков шкалы времени или частоты, иногда превышая даже угловой коэффициент $2/3$, установленный теорией Зимма с учетом гидродинамического взаимодействия [уравнение (10.19)]. В качестве примера на фиг. 74 приведены экспериментально найденные спектры H и L для полиизобутилена (см. фиг. 73), которые сравниваются с линиями, проведенными с угловыми коэффициентами $1/2$ и $-1/2$ соответственно.

Как показано в гл. 12 и 16, отклонения значения углового коэффициента от $1/2$ для полимеров различного химического строения происходят в различной степени; для концентрированных растворов полимеров, когда, например, половина объема раствора занята молекулами растворителя, они менее заметны, чем для неразбавленных полимеров. Это отклонение, несомненно, является следствием недостатков представления, основанного на среднем коэффициенте трения, которые проявляются все более отчетливо по мере перехода в область меньших времен. Эта область отражает типы движения с конформационными изменениями более ближнего порядка, соответствующими перераспределению внутри субмолекулы Рауза. Это представление довольно удовлетворительно объясняет поведение полимеров в переходной зоне при больших значениях времени, например на фиг. 74 для значений H , близких к 10^6 $\text{дин}/\text{см}^2$. Именно в этой области обычно рассчитываются коэффициенты трения по формуле (10.24) на основании данных, полученных при исследовании вязкоупругих свойств полимеров.

Ониши и Ямамото [49] показали, что форма спектров, аналогичных экспериментальным кривым, показанным на фиг. 74, может быть воспроизведена полуколичественно путем видоизменения теории гибких цепей с введением упругих взаимодействий между следующими за ближайшими субмолекулами. Эффект введения таких взаимодействий в основном состоит в том, что податливость на единицу длины становится больше

для компактных, чем для менее плотных конформаций. Для полного учета точной формы вязкоупругих функций



Фиг. 74. Сравнение рассчитанных спектров H и L (пунктирные линии) с экспериментальными, приведенными к 25°C (сплошные линии), для полиизобутилена.

при малых временах необходима более подробная картина локального движения сегментов макромолекул.

3. Сохранение спектров времен релаксации и запаздывания в области стеклообразного состояния

В модифицированной Мэрвином теории гибких цепей для той части переходной зоны, которая примыкает к области стеклообразного состояния, минимальное время запаздывания ($= \zeta_0/\zeta_E$) и минимальное время релаксации наблюдаются вблизи значения $1/\omega_M$, и при меньших значениях времени спектры H и L исчезают. В действительности, хотя спектр H проходит через максимум при уменьшении τ , он не исчезает

а продолжает существовать на довольно высоком уровне (см. фиг. 22). Это соответствует тому, что функции G' и $G(t)$ в действительности не достигают своего верхнего асимптотического значения G_g , а продолжают медленно изменяться (см. фиг. 13 и 14). По поведению полимеров ниже их температур стеклования (кривые IV) можно заключить, что составляющие спектров H и L распространяются практически бесконечно в направлении малых значений времени. Ясного объяснения этих механизмов релаксации пока не дано. Однако Мияке [50, 51] предположил, что двумерное распределение характеристических типов движения с вязкостным трением (в противоположность одномерному распределению вдоль контура изолированной цепной молекулы в обычной теории) должно привести к плоским спектрам H и L , не зависящим от времени.

4. Вторичные максимумы спектров в области стеклообразного состояния

Хотя экспериментально определенные спектры для полимеров ниже их температур стеклования (соответствующие, возможно, в принципе недостижимым экспериментально областям очень малых промежутков времени выше температур стеклования) являются почти плоскими, они все же имеют заметные максимумы и минимумы. Эти особенности спектров видны на кривых IV фиг. 22 и 23 и особенно легко могут быть обнаружены при увеличении масштаба. Существование этих максимумов и минимумов обычно приписывается движениям коротких боковых групп, присоединенных к главной полимерной цепи (см. гл. 14), но это предположение подтверждается только качественно.

§ 5. СВОЙСТВА СШИТЫХ СИСТЕМ

Для приложения к слабо сшитым полимерам, например вулканизированному каучуку или гелям, свойства которых иллюстрируются кривыми V и VI на фигурах, приведенных в гл. 2, теория гибких цепей должна быть немного изменена. Присутствие поперечных связей не должно сказываться на кооперативном движении ближнего порядка, точно так же как на него не влияет присутствие свободных концов (при достаточно большом молекулярном весе) или разветвлений (для длинных боковых ветвей); поэтому спектры релаксации и запаздывания при малых промежутках времени как для сшитых, так и для линейных полимеров должны определяться

выражениями (10.24) и (10.25), хотя, возможно, величина ξ_0 может немного зависеть от плотности поперечного сшивания. Однако при больших промежутках времени теория для сшитых и линейных систем должна различаться; для сшитых систем она приводит к почти постоянному конечному модулю и бесконечно большой вязкости вместо нулевого модуля и конечной вязкости.

1. Теория

Использование цепной линии Близарда [29] обеспечивает необходимую модификацию теории путем установления электрических связей, соответствующих узлам, находящимся в цепях на равных расстояниях друг от друга. Конечное выражение для G^* довольно сложно, но при высоких частотах оно сводится к тем же выражениям (10.27) и (10.28), которые справедливы для линейных систем, в то время как при низких частотах имеют место следующие предельные значения величин:

$$G' = \frac{C_1}{M}, \quad (10.55)$$

$$G'' = \frac{2}{3} C_1 C_2 M \omega. \quad (10.56)$$

Выражение (10.56) соответствует предельному при низких частотах значению $\eta' = 2C_1 C_2 M/3$; таким образом, несмотря на то что η бесконечно велика, η' остается конечной [см. обсуждение уравнения (3.28)].

При помощи анализа характеристических типов движения гибких цепей Бики [52] получил подобные выражения для предельных величин, в которых, однако, коэффициенты C_1 и C_2 выражены через молекулярные параметры. Представления Бики отличаются от представлений Рауза тем, что он не учитывал явно броуновское движение, которое вводилось в теорию через константу энтропийной пружины. Однако окончательные уравнения подобны уравнениям Рауза и приводят к дискретному линейному спектру времен запаздывания:

$$L = \frac{8}{\pi^2 n_c k T} \sum_{\lambda=1}^N \frac{\tau_\lambda}{(2\lambda-1)^2} \delta(\tau - \tau_\lambda), \quad (10.57)$$

$$\tau_\lambda = \frac{a^2 Z_c^2 \zeta_0}{3(2\lambda-1)^2 \pi^2 k T}, \quad (10.58)$$

где n_c — число цепей сетки в 1 см^3 (т. е. число цепей, оба конца которых оканчиваются поперечными связями), Z_c —

число мономерных единиц в такой цепи, а остальные символы аналогичны символам в выражениях (10.7) и (10.8). Коэффициент перед суммой в выражении (10.57) может быть иначе записан в виде $8M_c/\pi^2\rho RT$, где M_c — молекулярный вес отрезка цепи, заключенного между соседними узлами сетки.

Сравнение выражений (10.7), (10.8), (10.57) и (10.58) показывает, что спектры запаздывания для сшитых и линейных полимеров идентичны, за исключением малых численных коэффициентов. Это относится также и к спектрам релаксации, за исключением того, что в случае сшитых полимеров имеется член с бесконечным временем релаксации, величина которого равна, согласно кинетической теории высокоэластичности [13], равновесному модулю сдвига $G_e = \rho RT/M_c$. После подстановки выражения (10.57) в уравнение (3.30) равновесная податливость J_e правильно выражается как $(8/\pi^2 n_c kT) \Sigma [1/(2\lambda - 1)^2] = M_c/\rho RT$. При малых значениях времени выражения (10.57) и (10.58) сводятся к непрерывному спектру (выражаемому через молекулярный вес мономера M_0)

$$L = \frac{2M_0}{\pi a \rho N_0} \left(\frac{3}{\zeta_0 kT} \right)^{1/2} \tau^{1/2}. \quad (10.59)$$

Соответствующий спектр релаксации имеет вид

$$H = \frac{a \rho N_0}{2\pi M_0} \left(\frac{\zeta_0 kT}{3} \right)^{1/2} \tau^{-1/2}. \quad (10.60)$$

Эти выражения отличаются от выражений Рауза (10.24) и (10.25) только коэффициентом $\sqrt{2}$. Поскольку это расхождение, по-видимому, вытекает из особенностей теории, а не из действительного влияния поперечного сшивания, для расчета ζ_0 по экспериментальным данным как для сшитых, так и линейных систем мы будем использовать уравнение (10.24) (см. гл. 12).

Бики [52] предложил также спектр запаздывания для линейных полимеров, форма которого, однако, не соответствует ни спектру Рауза, ни цепной линии Близарда; его члены пропорциональны $(2\lambda - 1)^{-4}$ вместо $(2\lambda - 1)^{-2}$ в уравнении (10.7). Этот спектр при малых значениях времени имеет предельную форму, пропорциональную $\tau^{3/2}$ вместо $\tau^{1/2}$ в уравнениях (10.12), (10.23), (10.25) и (10.59), что приводит к расхождению теории с экспериментально наблюдаемым поведением.

Подобный анализ, приводящий при малых значениях времени к выражению для спектра H , идентичному по форме

выражению (10.60), был проделан Накадой [53]. Рассмотрение характеристических типов движения в различных видах решеток из связанных цепей, выполненное Хэмом [28], приводит при малых временах к той же предельной форме. Более ранняя работа Кирквуда [2], в которой вместо использования упрощенных представлений о гауссовских субмолекулах или энтропийных пружинах учитывалось вращение вокруг отдельных связей цепи, привела к другому результату для непрерывного спектра времен запаздывания:

$$L = \frac{(M_c/\rho RT)(\tau/\tau_m)}{(1 + \tau/\tau_m)^2}, \quad (10.61)$$

$$\tau_m = \frac{2jZ_c b^2 \zeta_0}{kT}, \quad (10.62)$$

где j — число связей в мономерной единице и b — длина связи. При малых промежутках времени это выражение приводится к виду

$$L = \frac{M_0}{2\rho N_0 j b^2 \zeta_0} \tau. \quad (10.63)$$

Это выражение, так же как (10.59), не зависит от M_c и определяется только свойствами мономерных единиц. Временная зависимость этого спектра определяется не квадратным корнем, как это наблюдается обычно, а первой степенью τ . Вариант такого расчета Хэммерле и Кирквуда [54], учитывающий гидродинамическое взаимодействие, после перехода от случая диэлектрика к механическому случаю, как это сделано выше при переходе от расчета диэлектрической дисперсии Кирквуда и Фосса [6], дает несколько иное выражение для спектра L :

$$L = \frac{(2M_c/\rho RT)(\tau/\tau_0)^2}{(1 + \tau/\tau_0)^3}, \quad (10.64)$$

$$\tau_0 = \frac{C b^3 \eta_0 \sqrt{Z_c}}{kT}, \quad (10.65)$$

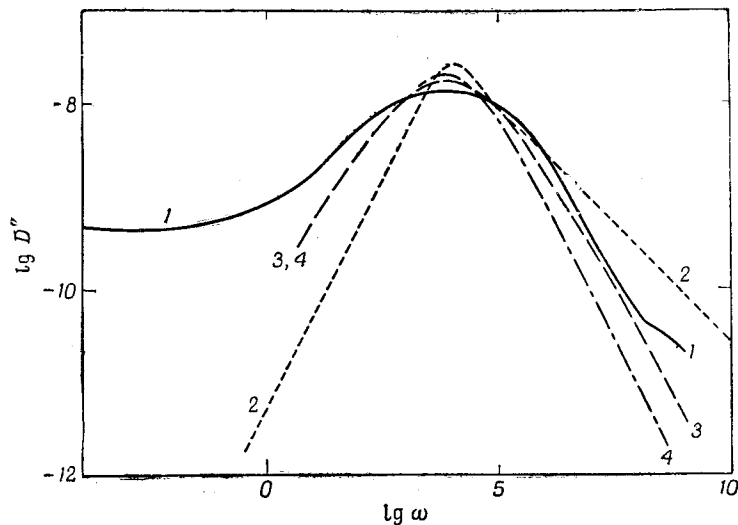
где C — численная константа, равная $(45\pi/64)(\pi/6)^{1/2}$, и η_0 — локальная эффективная вязкость [ср. η_s в расчете Зимма, уравнение (10.16)]. При малых значениях времени это выражение принимает вид

$$L = \frac{2M_0 kT}{\rho N_0 C^2 b^6 \eta_0} \tau^2, \quad (10.66)$$

где L имеет квадратичную зависимость от времени.

2. Сравнение теории с экспериментом

Поскольку спектр запаздывания Бики дискретен, а другие спектры непрерывны, прямое сравнение теории с экспериментом может быть выполнено только при помощи одной из вязкоупругих функций. Для этой цели была выбрана податливость потерь, показанная графически на фиг. 75. Здесь полученная экспериментально для слабо вулканизованного



Фиг. 75. Сравнение экспериментальной зависимости податливости потерь от частоты для слабо вулканизованного каучука (1) (кривая V на фиг. 18) с зависимостями, рассчитанными при помощи теорий Бики (2), Кирквуда (3) и Хэммерле — Кирквуда (4).

каучука, свойства которого характеризует фиг. 18, логарифмическая зависимость податливости потерь D'' от частоты сравнивается с зависимостями, рассчитанными по уравнениям (10.57), (10.61) и (10.64). Зависимости даны для деформации растяжения, а не сдвига, но переход к зависимостям для деформации сдвига в этой области очень прост, так как $D'' = J''/3$. Требуемое значение M_c было получено по экспериментальному значению D_e ; шкала частот была установлена для кривой Бики путем определения ζ_0 из области, где H_1 имеет угловой коэффициент $1/2$, а для кривых Кирквуда — путем совмещения частоты, соответствующей максимальному значению D'' , с его экспериментально определенным положением.

Общая форма максимума полуколичественно предсказывается всеми теориями, хотя экспериментальный пик немного менее резок, чем это следует согласно любой из них (экспериментально определенное значение отношения $D''_{\max}/D_e = 0,21$ по сравнению с значениями 0,42, 0,29 и 0,32 для теорий Бики, Кирквуда и Хэммерле — Кирквуда соответственно). При высоких частотах кривая, рассчитанная по теории Кирквуда, располагается наиболее близко к экспериментальной, хотя это совпадение и связано с необычно резко выраженной переходной зоной для натурального каучука; зависимости для некоторых других шитых систем при высоких частотах лучше совпадают с зависимостью, установленной Бики и имеющей угловой коэффициент $-1/2$ (см. гл. 13). Отклонения, появляющиеся при низких частотах, рассматриваются ниже.

Хотя три теоретические кривые сходны по форме, они дают различную зависимость положения максимума D'' на оси частот от густоты сетки. Частота, соответствующая D''_{\max} согласно трем теориям, должна быть обратно пропорциональна Z_c^2 , Z_c и $Z_c^{1/2}$ соответственно [см. экспоненты для Z_c в уравнениях (10.58), (10.62) и (10.65)]. К сожалению, систематического экспериментального исследования влияния густоты сетки на положение этих максимумов, которое позволило бы объяснить эти расхождения, по-видимому, не проводилось.

3. Влияние распределения по длинам цепей сетки

Тот факт, что все теории предполагают расстояния между узлами шивания одинаковыми, может явиться серьезным недостатком при сравнении теоретических результатов с экспериментальными, полученными при низких частотах или больших промежутках времени, поскольку все реальные шитые полимеры (за возможным исключением некоторых полиуретановых систем [55]), несомненно, имеют широкое распределение по длинам цепей. Эта проблема несколько сходна с проблемой, которая вытекает из рассмотрения Фиг. 70: сравнение теории для однородного полимера и экспериментальных данных, полученных для неоднородного полимера, не может быть полностью удовлетворительным.

Возможно, что спектр релаксации шитого полимера с распределением по длинам цепей по аналогии с выражением (10.51) может быть представлен путем суммирования

(по молярным долям) членов, соответствующих отдельным видам цепей. Если это допустимо, то на результатах теорий Кирквуда и Хэммерле — Кирквуда неоднородности по длинам цепей почти не сказывается. Однако выражение (10.51) было выведено для случая изолированных гибких цепей, сцепленных вместе только посредством вязкого взаимодействия, в то время как в сетке все цепи жестко связаны в точках сшивания. Зависимость спектра от распределения по длинам цепей, возможно, связана с этой особенностью, а также со степенью сшивания (например, соединяются ли в точке сшивания четыре цепи, как в обычном вулканизате каучука, или большее число цепей, как в геле, сшитом за счет образования кристаллитов).

В любом случае зависимость равновесной податливости от распределения по длинам цепей для сшитого полимера и зависимость податливости при установившемся состоянии от распределения по длинам макромолекул для линейного полимера совершенно отличаются друг от друга. Каждый вид цепи с молекулярным весом M_c вносит свой вклад в спектр H с бесконечным временем релаксации; таким образом, подстановка выражения (10.51) в (3.31) дает

$$J_e = \frac{\rho RT / \bar{M}_{nc} \int_0^{\infty} \tau_0^2 \varphi(M) dM}{\left[(\rho RT / \bar{M}_{nc}) \int_0^{\infty} \tau_0 \varphi(M) dM \right]^2},$$

где $\tau_0 \rightarrow \infty$. Поэтому $J_e = \bar{M}_{nc} / \rho RT$, как и следовало ожидать, согласно равновесной теории высокоэластичности [13]. Таким образом, равновесная податливость в этом случае зависит от среднечисленного молекулярного веса между поперечными связями, а не от более высоких моментов распределения по молекулярным весам, входящих в выражение (10.50).

4. Свойства сшитых систем в псевдоравновесной зоне

В гл. 2 отмечалось, что, строго говоря, сшитые полимеры не проявляют никакой равновесной податливости; при очень больших временах или очень низких частотах функции $J(t)$ и $J'(\omega)$ продолжают медленно изменяться. Эти изменения слишком малы, чтобы существенным образом влиять на величину J_e или на справедливость расчетов, подобных расчетам, проведенным в предыдущем разделе.

Тем не менее они вносят вклад в спектры H и L , распространяющийся в область очень больших времен, которые намного превышают конечное значение времени запаздывания, рассчитанное по формуле (10.58) при $\lambda = 1$.

Влияние механизмов запаздывания при больших временах видно из экспериментальной кривой, приведенной на фиг. 75, где при низких частотах функция J'' выравнивается и даже немного возрастает при уменьшении частоты вместо резкого падения, предсказываемого всеми теориями. Выравнивание функции J'' соответствует увеличению (по-видимому, бесконечному) η' при уменьшении частоты вместо конечного предельного значения при низких частотах, вытекающего из уравнения (10.56) теорий Близарда и Бики (а также из теорий Кирквуда и Хэммерле — Кирквуда).

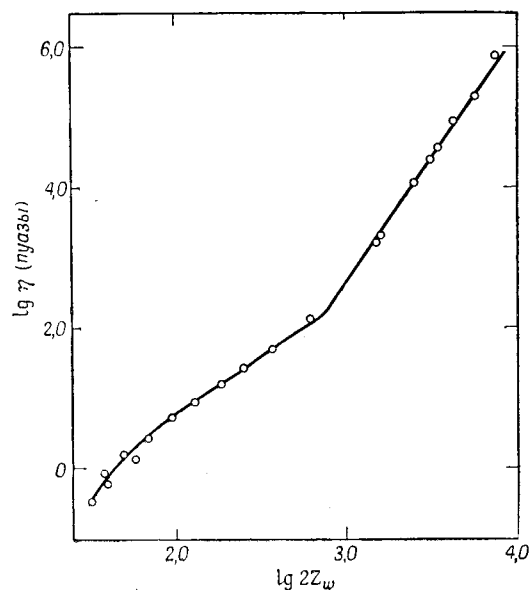
Существование этих очень медленных механизмов не объясняется ни одной из упомянутых выше теорий сеток или решеток [2, 28, 29, 52—54]. Вероятно, они являются результатом характеристических типов движения, в которых группа цепей координирована до различной степени благодаря наличию зацеплений в точках соединения цепей. Такие движения должны ограничиваться только конечными размерами образца, а отношение макромолекулярных размеров к молекулярным (или даже к макромолекулярным) достаточно велико, чтобы продлить шкалу времени далеко за пределы практически возможных времен экспериментальных измерений.

§ 6. СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ В ЗОНЕ ПЛАТО

1. Зацепления цепей

Представление о зацеплениях в цепях линейных полимеров высокого молекулярного веса упоминалось уже несколько раз. Качественная точка зрения, согласно которой непрочные сетки могут быть образованы путем слипания отдельных молекул в значительно отстоящих друг от друга точках в отсутствие химических поперечных связей, была выдвинута в несколько более ранних работах [56—58]. На существование такого явления ясно указывали эксперименты Тобольского по релаксации напряжений [58], кривые которого для полиизобутиленов высокого молекулярного веса имели такие же перегибы, как и кривые II и III на фиг. 13, а также анализ хорошо известной зависимости вязкости при установившемся течении от молекулярного веса, сделанный Бики [26].

Последний иллюстрируется фиг. 76 для фракций полистирола [27]. Для низкомолекулярных фракций в соответствии с выражением (10.9), переписанном для неразбавленного полимера в виде $\eta = \rho N_0 a^2 M \zeta_0 / 36 M_0$, вязкость η увеличивается при возрастании молекулярного веса несколько быстрее, чем это следовало бы из прямой пропорциональности



Фиг. 76. Зависимость вязкости при установившемся течении от числа атомов в цепной молекуле для фракций полистирола при 217° С (Фокс, Грач и Лошаек [27]).

при условии, что ζ_0 возрастает в некоторой степени при увеличении молекулярного веса M . Такая зависимость ζ_0 является вполне разумной вследствие разрыхляющего действия свободных концов молекул на среднюю структуру [27], которое исчезает по мере увеличения M . Если бы эта аномалия была единственной, при больших значениях молекулярного веса вязкость η была бы пропорциональна M . В самом деле, угловой коэффициент нижней части кривой, по-видимому, приближается к единице прежде, чем происходит резкое изменение наклона кривой. Последнее происходит при критическом значении молекулярного веса, которое зависит от природы полимера и ниже которого η увеличивается пропорционально $M^{3,4}$. Предполагается, что такое поведение обусло-

влено возникновением сетки, образуемой зацеплениями, когда $M > 2M_e$, где M_e — средний молекулярный вес между узлами зацеплений. При $M > 2M_e$ на молекулу в среднем приходится две точки зацепления, и по аналогии с теорией желатинирования, происходящего за счет образования поперечных связей [59], это означает, что зацепления охватывают всю систему.

Подвижность молекулы в сетке, образованной зацеплениями, уже больше не определяется только средним коэффициентом трения ζ_0 , а в значительной степени уменьшается за счет ограничений, налагаемых зацеплениями. В этом случае вязкость в Q_e раз больше, чем вязкость для линейных полимеров (см. § 3 настоящей главы):

$$\eta = \frac{\rho N_0 a^2 M Q_e \zeta_0}{36 M_0^2} \quad (10.67)$$

Коэффициент Q_e зависит от среднего числа точек зацепления, приходящихся на молекулу,

$$Q_e = \left(\frac{M}{2M_e} \right)^{2,4} \quad \text{при } M > 2M_e. \quad (10.68)$$

Произведение $Q_e \zeta_0$ можно рассматривать как своего рода эффективный коэффициент трения для тех характеристических типов движения, которые включают кооперацию молекулярных областей, разделенных одним или большим количеством узлов зацепления [26]. Это как раз те типы движения с малыми значениями ρ , которые вносят существенный вклад в вязкость [см. (10.40)].

Узлы зацепления можно рассматривать как эквивалент непрочных поперечных связей, разделенных участком цепи со средним молекулярным весом M_e , и, таким образом, при достаточно быстрых деформациях система ведет себя так, как если бы она имела равновесную податливость $J_e = M_e / \rho RT$. Это и является причиной выравнивания или появления промежуточных областей, обладающих небольшим наклоном, на кривых для функций $G(t)$, $J(t)$, G' и J' , как это можно видеть из фиг. 12—14 и 17. Однако величина J_e является довольно плохим критерием, так как при очень малых значениях времени никакого различия между сшитыми и линейными системами не наблюдается, а при промежуточных значениях времени всегда происходит некоторое движение в узлах зацепления, которое обычно препятствует тому, чтобы $J(t)$ и J' достигли даже таких значений, которые можно было бы назвать псевдоравновесными. Там, где $J(t)$ и J' имеют

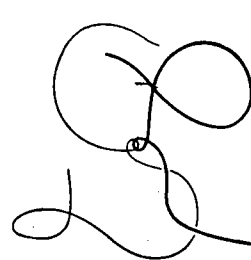
небольшой наклон, спектр релаксации H имеет относительно плоскую форму, оправдывая, таким образом, для этого участка шкалы времени термин «зона плато».

Хотя представление о сетке, образованной зацеплениями, качественно объясняет свойства линейных полимеров высокого молекулярного веса, природа самих зацеплений еще не достаточно ясна. Проще всего было бы представить их как временные поперечные связи, образующиеся путем ассоциации точек соприкосновения цепей за счет сравнительно больших вторичных сил притяжения. В этом случае зависящие от времени вязкоупругие свойства можно анализировать с привлечением кинетики образования и распада таких связей [60—62]. Эта картина предполагает химическую или структурную неоднородность вдоль цепи полимера, поскольку узлы зацеплений расположены настолько редко, что значение M_e соответствует степени полимеризации от 50 до 500 [27].

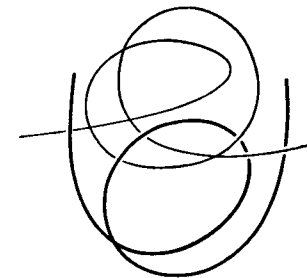
Можно предполагать, что специфические места с сильным взаимодействием могут возникать благодаря наличию примесей в сополимерах (которые могут создавать заметный эффект, когда они вводятся намеренно [63]) или областей тактического упорядочения [64]. Однако влияние зацеплений является универсальным; они наблюдаются и в таких неполярных полимерах, как полиизобутилен и полистирол, в которых межмолекулярные силы слабы и нет никакого намека на структурную неоднородность.

Еще одним возможным объяснением зацеплений могут служить точки, в которых две цепи тесно скручены друг с другом на небольшом участке (фиг. 77). Однако опыт показывает [65, 66], что сетки, образованные зацеплениями, легче образуются в жестких растянутых цепях, чем в очень гибких цепях; более того, присутствие громоздких боковых групп заметным образом не препятствует образованию зацеплений [67]. Поэтому кажется вероятным, что образование зацеплений заключается в возникновении на двух цепях петель значительного размера, охватывающих друг друга [68] (фиг. 78), и что M_e связано с минимальной длиной, для которой математическое ожидание образования петли равно единице. Если это так, то представление об «узлах» или «точках» зацеплений может ввести в заблуждение. Основываясь на стерических соотношениях подобного рода, Бики [26, 69] вывел зависимость вязкости от молекулярного веса, соответствующую уравнениям (10.67) и (10.68), с вязкостью, пропорциональной молекулярному весу в степени 3,5, что очень близко к экспериментально найденной зависимости, в которую молекулярный вес входит в степени 3,4.

Для значений молекулярного веса порядка M_e картина должна быть очень сложной. Когда M немного меньше $2M_e$, по аналогии с теорией желатинирования [59] можно считать, что зацепления должны приводить к образованию разветвленных агрегатов, вязкоупругие свойства которых могут быть истолкованы при помощи модификации теории гибких цепей, предложенной Хэмом [28] (см. табл. 4). Когда же M немного больше $2M_e$, не все цепи будут участвовать в образовании сетки, а некоторые из них будут свободными, что,



Фиг. 77. Образование зацеплений за счет локального переплетения цепей.



Фиг. 78. Образование зацеплений за счет петель большого размера.

согласно теории желатинирования [59], соответствует «золь-фракции». Вследствие этих особенностей, а также влияния распределения по длинам цепей попытки полного анализа влияния зацеплений на свойства полимеров промежуточного молекулярного веса предпринято не было. Однако для полимеров достаточно большого молекулярного веса, в которых все цепи входят в сетку, было высказано несколько точек зрения, которые рассматриваются в последующих разделах.

2. Модификация теории гибких цепей для зоны плато

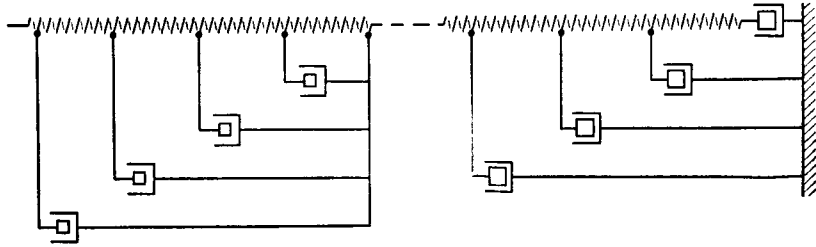
Несколько произвольную модификацию теории Рауза предложили Ферри, Ландел и Вильямс [41] для того, чтобы сохранить уравнение (10.20), но заменить выражение (10.21) двумя наборами времен релаксации

$$\tau_p = \frac{6\eta M}{\pi^2 p^2 \rho RT} \quad p \leq p_e, \quad (10.69)$$

$$\tau_p = \frac{6\eta M}{Q_e \pi^2 p^2 \rho RT} = \frac{a^2 Z^2 \zeta_0}{6\pi^2 p^2 kT} \quad p > p_e, \quad (10.70)$$

где Q_e определяется выражением (10.68) и $p_e = M/2M_e$. Таким образом, на эффективные коэффициенты трения для всех

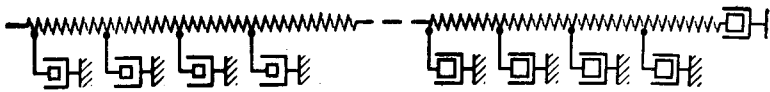
движений с узлами, отстоящими друг от друга на расстоянии больше $2M_e$, зацепления должны влиять таким же образом, как и на вязкость при установившемся течении. Эта картина воспроизводит основные особенности вязкоупругих свойств



Фиг. 79. Цепная линия, соответствующая расчету Бики вязкоупругих свойств сетки, образованной зацеплениями.

полимеров в зоне плато, но для значений времени между $\tau_{pe} = 6\eta M/\pi^2 p_e^2 \rho RT$ и $\tau_{pe} = 6\eta M/Q_e \pi^2 p_e^2 \rho RT$ механизм релаксации отсутствует и спектры H и L в этой области исчезают, что не соответствует действительности.

Бики [70] представил податливость редкой сетки, образованной зацеплениями, как сумму двух компонент, одна из которых соответствует сетчатой структуре, имеющей $M_e = M_e$ и эффективный коэффициент трения ζ_0 , а другая — линейному полимеру с эффективным коэффициентом трения $Q_e \zeta_0$.



Фиг. 80. Цепная линия, соответствующая расчету Мэрвина вязкоупругих свойств сетки, образованной зацеплениями.

Эта картина также изображает полуколичественно вязкоупругие свойства, но в зоне плато H и L исчезают.

При использовании спектра для линейной структуры в форме (10.7) представления Бики соответствовали бы цепной линии, изображенной на фиг. 79. Мэрвин [31] предложил ее модификацию, представленную на фиг. 80, согласно которой короткие сегменты (т. е. единицы с близко расположенными друг к другу узлами) совершают затухающие движения, взаимодействуя со средой в целом, а не с длинными сегментами цепной линии. (В полной модели Мэрвина вязкие

элементы ζ_0 включены последовательно с пружинами ζ_E , как это описано в § 4 настоящей главы, но последние здесь опущены, поскольку они не оказывают никакого влияния в рассматриваемом интервале значений времени.) Полный модуль сдвига по модели Мэрвина, представленный как эквивалентная непрерывная функция [см. уравнение (10.35)], имеет вид

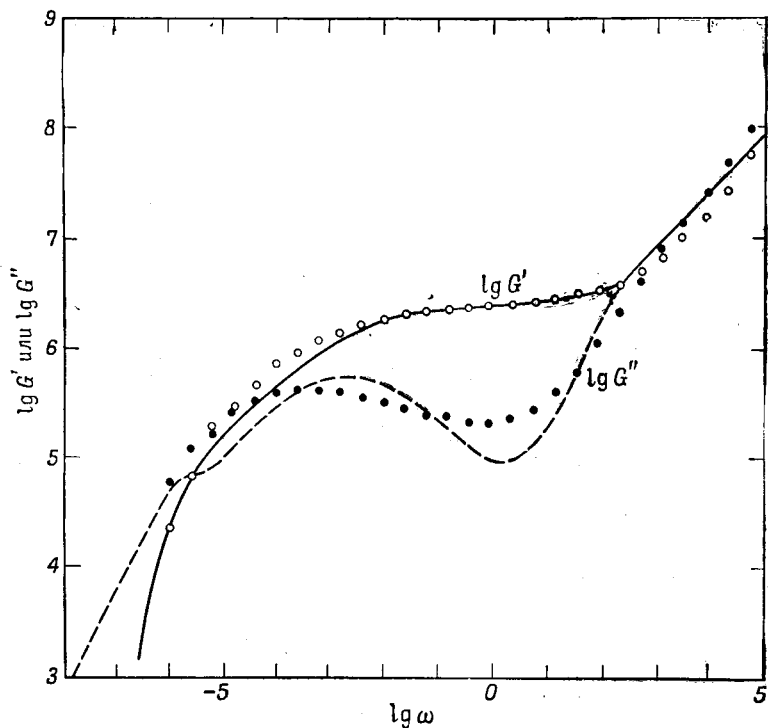
$$G' + iG'' = \frac{C_1'}{M_e} (iC_2' M_e^2 \omega)^{1/2} \times \\ \times \frac{\text{th} (iC_2' M_e^2 \omega)^{1/2} + Q_e^{1/2} \text{th} [(M/2M_e) - 1] (iC_2' M_e^2 Q_e \omega)^{1/2}}{1 + Q_e^{1/2} \text{th} (iC_2' M_e^2 \omega)^{1/2} \text{th} [(M/2M_e) - 1] (iC_2' M_e^2 Q_e \omega)^{1/2}}, \quad (10.71)$$

где C_1' и C_2' имеют тот же смысл, что и в теории Рауза [выражения (10.36) и (10.37)]. (Если включить в рассмотрение параметр ζ_E , то выражение (10.71) значительно усложнится [31].) При умеренно высоких частотах (но не настолько высоких, чтобы следовало вводить ζ_E) выражение (10.71) точно так же, как (10.35), сводится к выражению (10.27), аналогичному известной предельной зависимости от корня квадратного в теории Рауза. При низких частотах выражение (10.71) сводится к почти такой же предельной зависимости, что и выражение (10.35), за исключением того, что ω умножается на Q_e , как это следует из предположения, что эффективный коэффициент трения в этой области равен $Q_e \zeta_0$. Численные значения выражения (10.71) для нескольких значений $M/2M_e$ приведены в приложении Д.

Выражение (10.71) предсказывает наличие максимумов и минимумов в зоне плато как для G' , так и для J'' , что наблюдается экспериментально (см. фиг. 15 и 18). Приближенная оценка [31] максимума G'' показывает, что его величина равна $0,32\rho RT/M_e$ и что он располагается на оси частот при $\omega = (95kT/a^2 \zeta_0 Z^2) (M_e/M)^{1/2}$. Таким образом, его высота пропорциональна числу цепей сетки в единице объема, а частота пропорциональна $M_e^{1/2}$ и $M^{-2,5}$. Максимальная величина J'' примерно равна $0,32M_e/\rho RT$; она располагается на оси частот при $\omega = 48M_0^2 kT/a^2 \zeta_0 M_e^2$. Таким образом, высота максимума обратно пропорциональна густоте сетки, а соответствующая ему частота прямо пропорциональна квадрату этой густоты. Значение $J''_{\text{макс}} \rho RT/M_e$, равное 0,32, можно сравнить со значениями 0,42, 0,29 и 0,32, вычисленными для сшитых систем при помощи теорий, рассмотренных в предыдущем параграфе.

Сравнение значений G' и G'' , рассчитанных, согласно выражению (10.71), и полученных при помощи электронной

вычислительной машины [31] из экспериментальных данных для высокомолекулярного полиизобутилена, показано на фиг. 81. Необходимые для расчетов параметры были получены из данных работы [27] и вязкости при установившемся течении [31]. Согласие теории с экспериментом в этом случае значительно лучше, чем при использовании любой из предыдущих



Фиг. 81. Сравнение значений G' и G'' , рассчитанных по уравнению (10.71) Мэрвином для зоны плато, с экспериментальными значениями, приведенными к 25°C , для высокомолекулярного полиизобутилена.

Точки — экспериментальные значения, кривые — теоретические зависимости.

теорий, что делает этот метод расчета многообещающим. Однако в этом случае также должны быть приняты во внимание распределение по молекулярным весам, а также распределение по длинам цепей между узлами зацеплений.

Распределение по молекулярным весам и его влияние на конечную зону качественно рассмотрены в § 3 настоящей главы. Возникает вопрос, какой средний молекулярный вес нужно использовать в выражении (10.68) для расчета Q_e .

Из выражения (10.526) следует, что Q_e пропорционально η/\bar{M}_w , и, таким образом, если η является функцией только \bar{M}_w [27], то Q_e также является подобной функцией. Однако имеются некоторые новые данные [71], показывающие, что η зависит также от более высоких моментов распределения по молекулярным весам.

Распределение по длинам между узлами зацепления, несомненно, влияет на форму кривой в зоне плато, что особенно заметно для G'' . Распределение по длинам цепей может служить объяснением того факта, что максимум и минимум на экспериментальной кривой фиг. 81 менее заметны, чем на теоретической кривой, а также объяснять существование истинно плоского плато без максимумов или минимумов, которое иногда наблюдается для спектра H (хотя эта форма и встречается менее часто, чем обычно предполагают). Предположение, что спектр релаксации для монодисперсного полимера должен иметь истинно плоское плато, является исходной точкой теоретической оценки Фуджиты и Ниномия [71, 72] зависимости между формой спектра H в конечной зоне и распределения по молекулярным весам (см. гл. 13).

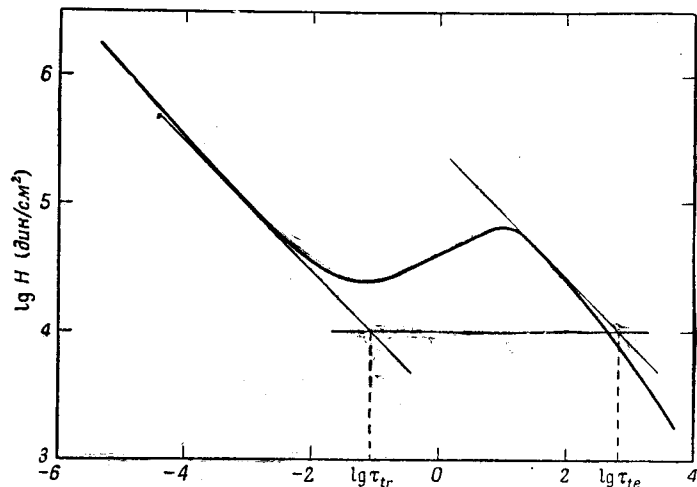
3. Оценка значения M_e по данным, полученным при исследовании вязкоупругих свойств

Параметр M_e , очевидно, является важнейшей характеристикой зоны плато, и изучение его зависимости от температуры и других переменных будет способствовать выяснению природы зацеплений. Этот параметр может быть определен из экспериментальных данных при помощи соотношения между вязкостью и молекулярным весом, представленного на фиг. 76, с учетом того, что измерение η включает анализ кривой ползучести и возможную неопределенность достижения установившегося течения (см. гл. 5).

Другой метод его примерной оценки заключается в определении величины G_e для сетки, образованной зацеплениями, по изменению формы кривой релаксации напряжения одной высокомолекулярной фракции в зоне плато. При благоприятных условиях значения M_e , рассчитанные при помощи функций $G(t)$ и соответствующих изменений формы кривой для функций $J(t)$, J' и G' , могут совпадать в пределах 20%, как это наблюдается для кривых III на фигурах в гл. 2. Тогда, согласно теории высокоэластичности [13],

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_e} = \rho RT J_e.$$

Значение M_e может быть вычислено также по спектру релаксации для образца с высоким средним молекулярным весом и достаточно узкой кривой распределения по молекулярным весам путем измерения расстояния между двумя участками кривой, имеющими угловой коэффициент $-1/2$, в переходной и конечной зонах соответственно (фиг. 82). Если



Фиг. 82. Определение ширины области плато при расчете M_e для поли-*n*-октилметакрилата (кривая III на Фиг. 22).

В этом случае $\Delta = 3,75$, $\bar{M}_w = 3,62 \cdot 10^6$; отсюда $M_e = 50\,000$ [уравнение (10.72)].

точки пересечения этих участков с горизонтальной линией, проведенной для некоторого заданного значения H , дают значения τ_{tr} и τ_{te} соответственно, то из уравнений (10.24) и (10.68) мы получим

$$\lg \tau_{te} - \lg \tau_{tr} = \Delta = \lg Q_e = 2,4 \lg \left(\frac{M}{2M_e} \right). \quad (10.72)$$

Расстояние Δ является мерой ширины зоны плато. Учитывая, что распределение по молекулярным весам неизбежно будет несколько неоднородным, в качестве среднего значения молекулярного веса, по-видимому, нужно взять \bar{M}_w . Если распределение по молекулярным весам слишком широкое, то конечная зона спектра будет постепенно опускаться и никакого участка, имеющего угловой коэффициент $-1/2$, не будет появляться на правой стороне плато (см. гл. 13).

Еще одним методом расчета M_e является использование выражений теории Мэрвина [выражение (10.71)] для макси-

мумов функций J'' и G'' , выраженных через M_e , вместе с экспериментальными значениями высот этих максимумов.

К сожалению, значения M_e , рассчитанные этими методами, обнаруживают некоторые расхождения, как это показано в гл. 13. Поэтому весь теоретический подход, рассмотренный выше, может считаться лишь предварительным.

4. Присутствие anomalно медленных механизмов релаксации

Как указывалось в предыдущем параграфе, в шитых системах имеются небольшие вклады в H и L с временами релаксации, намного превышающими конечное значение времени релаксации для единичной цепи сетки. Предполагается, что эти вклады могут быть приписаны кооперативным движениям цепей, связанных узлами сетки, распространяющимся на большие области трехмерной структуры.

В сетке, образованной зацеплениями, физический смысл теоретического конечного значения времени релаксации менее ясен. Для полимера однородного молекулярного веса $\tau_1 = a^2 Z^2 Q_e \zeta_0 / 6\pi^2 kT$. Мы рассматривали Q_e как фактор, влияющий на средний эффективный коэффициент трения при кооперативном движении больших участков молекул. Другой интерпретацией является замена единичной цепи длиной Z более разветвленной структурой с эффективной длиной $ZQ_e^{1/2}$. При этом Q_e может рассматриваться как мера расстояния, на протяжении которого движения одной молекулы связаны с движениями ее соседей. По аналогии с устойчивой шитой сеткой следует ожидать, что некоторая незначительная степень связи будет устанавливаться даже за пределами этого расстояния, создавая вклады в H и L при anomalно больших значениях времени, превышающих значение τ_1 , приведенное выше. Имеются некоторые экспериментальные данные о существовании подобных очень медленных механизмов релаксации [73], которые описаны в гл. 13. Эти механизмы могут препятствовать строгому достижению податливости при установившемся течении точно так же, как аналогичные механизмы мешают достижению равновесной податливости в шитых системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alf rey T., Jr., Journ. Chem. Phys., 12, 374 (1944).
2. K i r k w o o d J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 51 (1946).
3. K u h n W., K u h n H., Helv. Chim. Acta, 28, 1533 (1945).
4. K u h n W., K u h n H., Helv. Chim. Acta, 29, 71 (1946).

5. Kuhn W., Kuhn H., *Helv. Chim. Acta*, **29**, 609, 830 (1946).
6. Kirkwood J. G., Fuoss R. M., *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 329 (1941).
7. Kirkwood J. G., *Rec. trav. chim.*, **68**, 649 (1949).
8. Kirkwood J. G., *Journ. Polymer Sci.*, **12**, 1 (1954).
9. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953, Ch. X.
10. Cerf R., *Adv. Polymer Sci.*, **1**, 382 (1959).
11. Benoît H., *Journ. Polymer Sci.*, **3**, 376 (1948).
12. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., *Журнал физич. химии*, **26**, 1061 (1952).
13. Treloar L. R. G., в книге Н. А. Stuart, *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. IV, Berlin, 1956, K. V.
14. Rouse P. E., Jr., *Journ. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953).
15. Zimm B. H., *Journ. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956). (См. перевод в сборнике Физика полимеров, ИЛ, 1960, стр. 379.)
16. Fraenkel G. K., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 642 (1952).
17. Cerf R., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 395 (1952).
18. Debye P., *Journ. Chem. Phys.*, **14**, 636 (1946).
19. Gross B., *Journ. Polymer Sci.*, **20**, 123 (1956).
20. Rouse P. E., Jr., Sittel K., *Journ. Appl. Phys.*, **24**, 690 (1953).
21. Ferry J. D., в книге Н. А. Stuart, *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. IV, Berlin, 1956, K. 96.
22. Kirkwood J. G., Riseman J., *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
23. Zimm B. H., Roe G. M., Epstein L. F., *Journ. Chem. Phys.*, **24**, 279 (1956). (См. перевод в сборнике Физика полимеров, ИЛ, 1960, стр. 412.)
24. Baker W. O., Mason W. P., Heiss J. H., *Journ. Polymer Sci.*, **8**, 129 (1952).
25. Kirkwood J. G., Auer P. L., *Journ. Chem. Phys.*, **19**, 281 (1951).
26. Bueche F., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952).
27. Fox T. G., Gratch S., Loshaek S., в книге F. R. Eirich *Rheology*, Vol. I, New York, 1956, p. 446.
28. Ham J. S., *Journ. Chem. Phys.*, **26**, 625 (1957).
29. Blizard R. B., *Journ. Appl. Phys.*, **22**, 730 (1951).
30. Gross B., Fuoss R. M., *Journ. Polymer Sci.*, **19**, 39 (1956).
31. Marvin R. S., в книге J. T. Bergen, *Viscoelasticity — Phenomenological Aspects*, New York, 1960, p. 27.
32. Nolle A. W., *Journ. Polymer Sci.*, **5**, 1 (1950).
33. Takahashi S., *Journ. Colloid Sci.*, **9**, 313 (1954).
34. Cole K. S., Cole R. H., *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
35. Schrama J., Thesis, Leiden, 1957.
36. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953, Ch. VIII.
37. Watkins J. M., Sprangler R. D., McKannan E. C., *Journ. Appl. Phys.*, **27**, 685 (1956).
38. Ferry J. D., Williams M. L., Stern D. M., *Journ. Phys. Chem.*, **58**, 987 (1954).
39. Ninomiya K., *Journ. Colloid Sci.*, **14**, 49 (1959).
40. Zimm B. H., Kilb R. W., *Journ. Polymer Sci.*, **37**, 19 (1959).
41. Ferry J. D., Landel R. F., Williams M. L., *Journ. Appl. Phys.*, **26**, 359 (1955).
42. Tobolsky A. V., Mercurio A., Murakami K., *Journ. Colloid Sci.*, **13**, 196 (1958).
43. Harper R. C., Jr., Markovitz H., De Witt T. W., *Journ. Polymer Sci.*, **8**, 435 (1952).
44. Philippoff W., *Journ. Appl. Phys.*, **25**, 1102 (1954).
45. Landel R. F., Ferry J. D., *Journ. Phys. Chem.*, **59**, 658 (1955).

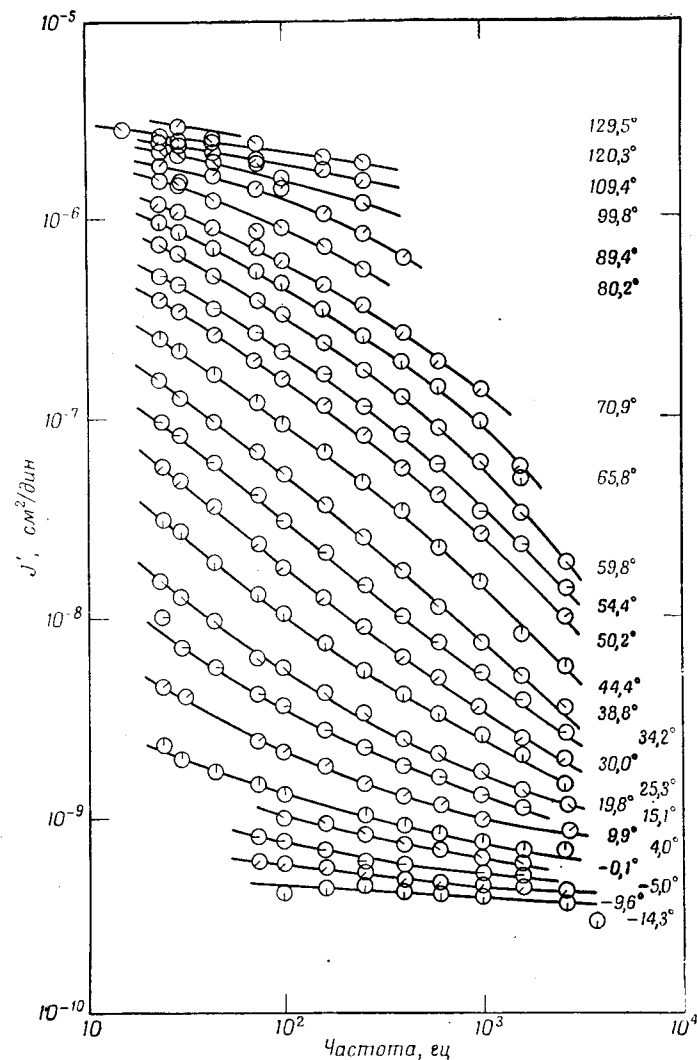
46. Ferry J. D., Jordan I., Evans W. W., Johnson M. F., *Journ. Polymer Sci.*, **14**, 261 (1954).
47. Watkins J. M., *Journ. Appl. Phys.*, **27**, 419 (1956).
48. Leaderman H., Smith R. G., Williams L. C., *Journ. Polymer Sci.*, **36**, 233 (1959).
49. Onishi T., Yamamoto M., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1439 (1958).
50. Miyake A., *Journ. Polymer Sci.*, **22**, 560 (1956).
51. Miyake A., Rep. Liberal Arts Faculty Shizuoka Univ. Nat. Sci., **1**, No. 10, 1 (1956).
52. Bueche F., *Journ. Chem. Phys.*, **22**, 603 (1954).
53. Nakada O., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **10**, 804 (1955).
54. Hammerle W. G., Kirkwood J. G., *Journ. Chem., Phys.*, **23**, 1743 (1955).
55. Moacanin J., *Journ. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 272 (1959).
56. Long J. D., Singer W. E., Davey W. P., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 543 (1934).
57. Nielsen L. E., Buchdahl R., *Journ. Colloid Sci.*, **5**, 282 (1950).
58. Mark H., Tobolsky A. V., *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, New York, 1950, Ch. X, p. 344.
59. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953, Ch. IX.
60. Green M. S., Tobolsky A. V., *Journ. Chem. Phys.*, **14**, 80 (1946).
61. Lodge A. S., *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 120 (1956).
62. Yamamoto M., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **11**, 413 (1956).
63. Longworth R., Morawetz H., *Journ. Polymer Sci.*, **29**, 307 (1958).
64. Fox T. G. and others, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
65. Landel R. F., Berge J. W., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **12**, 400 (1957).
66. Helders F. E., Ferry J. D., Markovitz H., Zapas L. J., *Journ. Phys. Chem.*, **60**, 1575 (1956).
67. Saunders P. R., Stern D. M., Kurath S. F., Sakoookim C., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **14**, 222 (1959).
68. Bueche F., *Journ. Polymer Sci.*, **25**, 243 (1957).
69. Bueche F., *Journ. Chem. Phys.*, **25**, 599 (1956). (См. перевод в сборнике Физика полимеров, ИЛ, 1960, стр. 75.)
70. Bueche F., *Journ. Appl. Phys.*, **26**, 738 (1955).
71. Fujita H., Ninomiya K., *Journ. Polymer Sci.*, **24**, 233 (1957).
72. Ninomiya K., Fujita H., *Journ. Colloid Sci.*, **12**, 204 (1957).
73. Plazek D. J., *Journ. Colloid Sci.*, **15**, 50 (1960).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ

До сих пор мы не рассматривали влияние температуры на вязкоупругие функции, хотя и упоминали, что ниже температуры стеклования конформации основных полимерных цепей неподвижны, и характерные для полимерных систем значительные изменения вязкоупругих свойств со временем или частотой не проявляются (кривые IV на фиг. 12—19).

В области перехода из стеклообразного в каучукоподобное состояние зависимость вязкоупругих функций от температуры выражена столь же сильно, как и зависимость от времени или частоты. В качестве примера на фиг. 83 приведена действительная часть комплексной податливости поли-*n*-октилметакрилата [1]. Ниже -5°C частотный диапазон эксперимента, по-видимому, соответствует стеклообразной области, податливость очень низка (приблизительно $10^{-9,5} \text{ см}^2/\text{дин}$) и почти не изменяется с частотой. Выше 120°C поведение, по-видимому, соответствует области плато; значение податливости соответствует очень мягкому каучукоподобному материалу ($10^{-5,5} \text{ см}^2/\text{дин}$) и слабо изменяется с частотой. При промежуточных температурах имеет место область перехода.

Такое поведение качественно можно объяснить, считая, что времена запаздывания и релаксации, которые образуют вязкоупругие спектры, быстро уменьшаются при повышении температуры. При низких температурах, когда все $\omega\tau_i \gg 1$, во время деформации практически не происходит изменения конформаций; в выражении (3.26) интеграл от L дает очень малый вклад, и величина J' приблизительно равна J_g . Но при высоких температурах, когда все $\omega\tau_i$, соответствующие механизмам, проявляющимся в переходной области, значительно меньше единицы, могут иметь место все конформационные формы движения между точками зацеплений. При этом интеграл от L дает большой вклад, и J' расположена



Фиг. 83. Упругая податливость поли-*n*-октилметакрилата в переходной зоне из стеклообразного в каучукоподобное состояние в зависимости от частоты для 24 значений температуры.

в области, соответствующей податливости сетки с зацеплениями.

Любая попытка проанализировать температурную зависимость, рассматривая аналитическое выражение для $J'(T)$ при данной частоте [или $J(T)$ как функцию T при фиксированном времени, если мы имеем соответствующее семейство кривых для ползучести], приводит к очень сложным результатам. Вместо этого мы можем воспользоваться методом приведенных переменных или вязкоупругих соответственных состояний. Мы уже упоминали, что этот метод позволяет расширить эффективный интервал времен или частот в экспериментальных измерениях. Он значительно облегчает разделение двух основных переменных — времени и температуры, — от которых зависят вязкоупругие свойства, и позволяет выразить эти свойства как функции температуры или как функции времени. При этом вид функций может быть установлен экспериментально независимо от того, можно представить их аналитическим выражением или нет. Теперь мы подробно исследуем этот метод и рассмотрим, каким образом параметры, описывающие температурную зависимость, связаны с молекулярным строением и структурой вещества.

§ 1. ОСНОВЫ МЕТОДА ПРИВЕДЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

1. Вывод из теории гибких цепей

Хотя метод приведенных переменных эмпирически развивался раньше теорий, в которых он находит свое обоснование, мы введем этот метод как логическое следствие некоторых соотношений, приведенных в предыдущей главе. В области перехода из стеклообразного в каучукоподобное состояние, где вязкоупругие свойства обусловлены коллективным движением отдельных цепей и их основной характеристикой является средний коэффициент трения ζ_0 , теория Рауза в применении к неразбавленному полимеру дает [см. (10.1) и (10.6)]

$$H = \frac{\rho RT}{M} \sum \tau_p^\delta (\tau - \tau_p), \quad (11.1)$$

$$\tau_p = \frac{a^2 Z^2 \zeta_0}{6\pi^2 \rho^2 k T}. \quad (11.2)$$

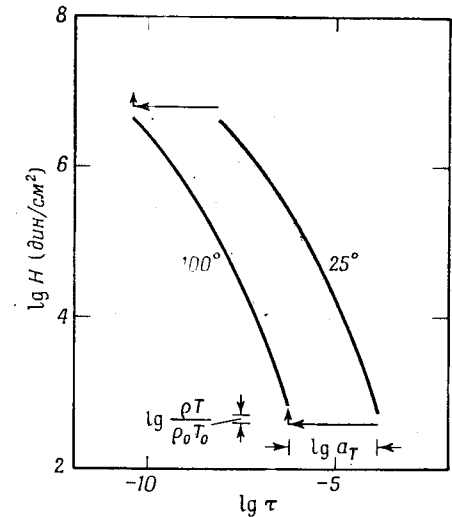
Очевидно, что температурная зависимость проявляется здесь несколькими различными путями. Выражение (11.1)

содержит множитель T , а также плотность ρ , которая немного уменьшается с возрастанием T вследствие теплового расширения. В выражении (11.2) также имеется множитель T ; кроме того, характеристический размер a может несколько изменяться, особенно если в полимерной цепи имеются сильные препятствия свободному вращению; однако в основном температурная зависимость определяется коэффициентом ζ_0 , который быстро уменьшается с уменьшением препятствующего движению сегментов трения, имеющего вязкостную природу. Три последних эффекта могут быть объединены в коэффициенте a_T , который представляет собой отношение τ_p при температуре T к τ_p при произвольной стандартной температуре T_0 :

$$\frac{[\tau_p]_T}{[\tau_p]_{T_0}} = a_T = \frac{[a^2 \zeta_0]_T T_0}{[a^2 \zeta_0]_{T_0} T}. \quad (11.3)$$

Поскольку коэффициент a_T имеет одно и то же значение для всех τ_p , то при возрастании температуры от T_0 до T логарифмические кривые H (см. гл. 3) должны смещаться *вверх* на величину $\lg \rho T / \rho_0 T_0$ и *влево* на величину $\lg a_T$ (отрицательное число, так как изменение a_T определяется уменьшением ζ_0), причем форма кривой остается неизменной (фиг. 84). Смещая подобным образом экспериментальную кривую, мы предполагаем, что любой вклад в спектр пропорционален ρRT и любое время релаксации пропорционально $a^2 \zeta_0 / T$ независимо от того, будут или нет модифицированы другие аспекты теории Рауза для учета распределения по молекулярным весам, гидродинамического взаимодействия или других усложняющих факторов.

Наоборот, кривую, полученную экспериментально при температуре T , можно «привести» к виду, который она имела бы при температуре T_0 , построив зависимость $H_p = H T_0 \rho_0 / T \rho$



Фиг. 84. Влияние изменения температуры от T_0 до T на спектр релаксации H (для спектра полиизобутилена низкого молекулярного веса, кривая I на фиг. 22).

от τ/a_T , если коэффициент теплового расширения $\alpha = -(1/\rho)\partial\rho/\partial T$ и коэффициент a_T известны. Приводя к температуре T_0 систему экспериментальных данных, полученных при нескольких различных температурах (используя соответствующие значения α_T), мы найдем обобщенную кривую, представляющую собой H при температуре T_0 .

Величины H_p и τ/a_T не являются обычными безразмерными приведенными переменными, которые используются при рассмотрении соответственных состояний газов. Их можно пронормировать, разделив соответственно на $\rho RT/M$ и на некоторое характеристическое время, причем мы получим безразмерные переменные; однако более удобно оставить их в том виде, в котором они приведены выше. Часто нормирующие множители неизвестны; кроме того, для практических целей удобно иметь непосредственно функцию H_p при T_0 . Таким образом, температура T_0 служит для обозначения стандартного исходного состояния, до некоторой степени аналогичного стандартным состояниям, используемым в термодинамике. Если H_p известно при T_0 , то легко получить его при любой другой температуре.

Из соотношений между H и другими вязкоупругими функциями следует, что последние могут быть также приведены к T_0 , если использовать следующие зависимости:

$$L_p = \frac{LT_p}{T_0\rho_0} \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_T}, \quad (11.4)$$

$$G_p(t) = \frac{G(t)T_0\rho_0}{T_p} \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_T}, \quad (11.5)$$

$$G'_p = \frac{G'T_0\rho_0}{T_p} \quad \text{от} \quad \omega a_T, \quad (11.6)$$

$$G''_p = \frac{G''T_0\rho_0}{T_p} \quad \text{от} \quad \omega a_T, \quad (11.7)$$

$$\eta'_p = \frac{\eta'T_0\rho_0}{a_T T_p} \quad \text{от} \quad \omega a_T, \quad (11.8)$$

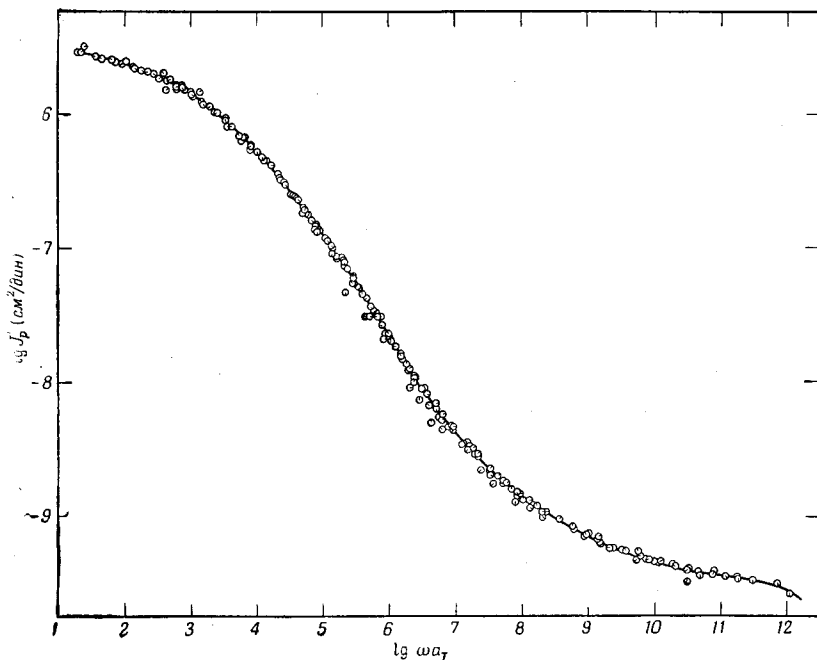
$$J_p(t) = \frac{J(t)T_p}{T_0\rho_0} \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_T}, \quad (11.9)$$

$$J'_p = \frac{J'T_p}{T_0\rho_0} \quad \text{от} \quad \omega a_T, \quad (11.10)$$

$$J''_p = \frac{J''T_p}{T_0\rho_0} \quad \text{от} \quad \omega a_T. \quad (11.11)$$

Таким образом, исходя из сложной зависимости как от температуры, так и от времени (или частоты), показанной на

фиг. 83, мы можем разделить эти две независимые переменные и получить функцию только частоты, а именно вязкоупругую функцию, приведенную к T_0 (фиг. 85), и функцию только температуры — зависимости a_T от T (фиг. 86). Последняя кривая определяется эмпирически по кривой фиг. 85. Температура T_0 выбирается совершенно произвольно из соображений удобства. На фиг. 85 показана J' при T_0 в очень

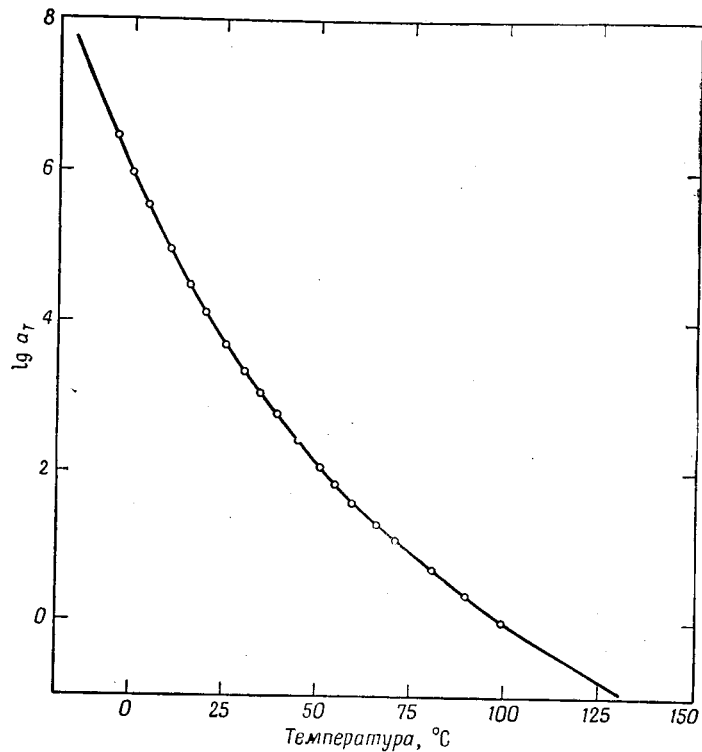


Фиг. 85. Обобщенная кривая, полученная приведением данных фиг. 83 и представляющая свойства полимера в широкой области частот при температуре T_0 .

широком интервале частот (эта приведенная кривая составляет часть кривой III на фиг. 17).

Молекулярные теории гибких цепей (см. гл. 10) предполагают, что можно получить одну обобщенную кривую, подобную фиг. 85, если движения, отражаемые измеряемой величиной, определяются одним средним коэффициентом трения. Экспериментальным критерием выполнения этого предположения является прежде всего то, что кривые, полученные первоначально при различных температурах, каждая в некотором интервале частот, будут настолько сходны друг

с другом, что после приведения совпадут в пределах ошибки эксперимента. Очевидно, что это выполняется на фиг. 85. Однако существуют более строгие дополнительные критерии, рассматриваемые в § 2. Если они не выполняются, то можно



Фиг. 86. Температурная зависимость коэффициента a_T , использованная при построении графика на фиг. 85.

Точки выбраны эмпирически, кривая получена из уравнения (11.19).

заключить, что один коэффициент трения не может описывать все типы движения и что имеются дополнительные температурные эффекты, помимо описанных выше.

2. Эмпирическое развитие метода приведенных переменных

Способ построения обобщенной кривой фиг. 85 путем эмпирического смещения зависимостей, полученных при различных температурах, вдоль осей логарифмов времени или

частоты был применен к данным диэлектрических измерений [2] много лет назад. Применение его к механическим, диэлектрическим и магнитным релаксационным явлениям было рассмотрено Лидерманом [3] в 1943 г. В этих ранних работах пренебрегали множителем T_p/T_{0p0} , который входит в (11.4) — (11.11) из-за энтропийного характера потенциальной энергии в теории гибких цепей; необходимость этого множителя, как будет показано ниже, практически обычно не учитывается при эмпирическом смещении кривых. Эндриус и Тобольский [4] в 1943 г., используя зависимость (11.5), включили множитель T_0/T с учетом каучукоподобного характера упругости. Зависимости (11.6) — (11.8) с полным множителем T_{0p0}/T_p были использованы автором [5] в 1950 г., а зависимость (11.9) была использована Далквистом и Хэтфилдом [6] в 1952 г. Сущность метода эмпирического смещения, использующего молекулярные параметры, и связь коэффициента смещения a_T с температурной зависимостью ζ_0 [уравнение (11.3)] стала очевидной с появлением теории Рауза [7] в 1953 г., хотя она может быть также выведена из теории Кирквуда [8] для пространственных сеток, созданной в 1946 г.

Следует еще раз отметить, что пропорциональность модулей величине T_p/T_{0p0} (а податливостей — величине T_{0p0}/T_p) и возможность использования единственного коэффициента трения ζ_0 являются более общими принципами, чем выводы любой частной теории; эти принципы можно использовать, не предполагая, что форма временной или частотной зависимости соответствует какой-то заранее выбранной функции. Необходимо только, чтобы каждый вклад в H был пропорционален ρRT и чтобы каждое время релаксации было пропорционально ζ_0 . Не делается также никаких допущений относительно вида температурной зависимости a_T . Предлагались некоторые другие способы [9, 6] построения обобщенных кривых, в которых с самого начала предполагалось, что $\lg a_T$ есть линейная функция величины, обратной абсолютной температуре (по аналогии с теорией скоростных процессов [10]), и иногда ошибочно считают, что метод приведенных переменных предполагает особый вид температурной зависимости. Напротив, форма кривой на фиг. 86 определена эмпирически из экспериментальных данных, хотя иногда полезно подобрать и соответствующее аналитическое выражение (см. § 2 настоящей главы).

В областях, где модуль или податливость сильно изменяется, например вблизи 40° на фиг. 83, можно совместить соседние кривые независимо от того, смещаются ли они по

вертикали на множитель T_p/T_{0p_0} или на множитель T/T_0 или совсем не смещаются. В каждом случае, конечно, получаются слегка отличающиеся друг от друга значения a_T . Однако в областях, где вязкоупругая функция не изменяется, влияние вертикального смещения значительно более очевидно, и в ряде случаев [11—13] было показано, что такое смещение необходимо для удовлетворительного совпадения. Невозможно различить эмпирически T_p/T_{0p_0} и T/T_0 , так как их логарифмы относительно малы и обычно отличаются только приблизительно на 20%. Однако теория гибких цепей указывает на необходимость использования первого из этих множителей, как это следует из выражения (11.1) или из любой другой формы этого выражения.

Принцип, на котором основано использование приведенных переменных, называется по-разному: термореологическое упрощение [14], принцип температурно-временной суперпозиции [15] (не смешивать с принципом суперпозиции Больцмана!), температурно-временное приведение [16]; сложные графики с приведенными переменными называются обобщенными кривыми [17].

3. Приведенные переменные, выраженные через вязкость при установившемся течении¹⁾

В случае линейных полимеров с низким молекулярным весом или с высоким молекулярным весом (но только для конечной зоны временной шкалы) соотношение между τ_p и η (10.21) приводит к следующему выражению для a_T :

$$a_T = \frac{\eta T_{0p_0}}{\eta_0 T_p} \quad (11.12)$$

Следовательно, если температурная зависимость вязкости известна, то нет необходимости эмпирически получать a_T .

¹⁾ Применение метода приведенных параметров для стационарного течения вязкоупругих систем в данной книге, по существу, не рассмотрено. Полный и весьма строгий анализ вопроса о возможности построения температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем в условиях стационарного течения, а также примеры построения таких характеристик даны в работах Виноградова и др. См., например, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская и В. А. Каргин, Температурно-инвариантная характеристика аномально вязких систем, ДАН СССР (1963). — *Прим. ред.*

Зависимости (11.5)—(11.8) принимают вид

$$G_p(t) = \frac{G(t) T_{0p_0}}{T_p} \quad \text{от} \quad \frac{t \eta_0 T_p}{\eta T_{0p_0}}, \quad (11.13)$$

$$G'_p = \frac{G' T_{0p_0}}{T_p} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_{0p_0}}{\eta_0 T_p}, \quad (11.14)$$

$$G''_p = \frac{G'' T_{0p_0}}{T_p} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_{0p_0}}{\eta_0 T_p}, \quad (11.15)$$

$$\eta'_p = \frac{\eta' T_{0p_0}}{a_T T_p} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_{0p_0}}{\eta_0 T_p}, \quad (11.16)$$

$$\eta''_p = \frac{\eta''}{\eta} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_{0p_0}}{\eta_0 T_p}. \quad (11.17)$$

В (11.17) для оси ординат выбрана безразмерная приведенная переменная. Подобные координаты можно использовать для $J(t)$, J' и J'' .

4. Применение метода приведенных переменных к полимерам высокого молекулярного веса

Если молекулярный вес линейного полимера достаточно высок для появления зацепления цепей, то эффективный коэффициент трения для наибольших времен релаксации и вязкости установившегося течения равен $Q_e \zeta_0$, в то время как для малых времен релаксации он равен просто ζ_0 (см. гл. 10, § 6). Вопрос о том, можно ли вычислять a_T в переходной зоне из выражения (11.12), т. е. применимы ли приведенные координаты (11.13)—(11.17) в переходной зоне, зависит от того, изменяется или нет Q_e с температурой. Для полиизобутилена [18], так же как для концентрированных растворов полистирола [19] и поливинилацетата [20], Q_e , по-видимому, не зависит от температуры, поскольку выражение (11.12) справедливо с довольно высокой точностью. С другой стороны, для некоторых полимеров метакрилата [21] Q_e , очевидно, уменьшается с повышением температуры, так что a_T , применимое в конечной зоне, сильнее зависит от температуры, чем a_T , применимое в переходной зоне. Это не препятствует успешному использованию метода приведенных переменных в пределах одной зоны временной шкалы, но в области плато имеет место сложный переход (см. § 4 настоящей главы).

5. Применение метода приведенных переменных вблизи области стеклообразного состояния

При очень малых промежутках времени или больших частотах, когда конформационные перегруппировки полимерных цепей не реализуются в пределах времени эксперимента,

нельзя использовать в качестве основных принципов метода приведенных переменных предсказания теорий гибких цепей. Коэффициент T/T_0 неприменим, так как запас энергии не соответствует энтропийной упругости. Более того, те локальные движения, которые происходят, не могут быть описаны с помощью коэффициента трения ζ_0 .

Вблизи области стеклообразного состояния можно учесть существование почти асимптотической предельной податливости J_g , если преобразовать зависимости (11.9) и (11.10) следующим образом [22]:

$$J_p(t) = J_g + \frac{(J(t) - J_g) T_p}{T_0 \rho_0} \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_T}, \quad (11.18)$$

$$J'_p = J_g + \frac{(J' - J_g) T_p}{T_0 \rho_0} \quad \text{от} \quad \omega a_T. \quad (11.19)$$

Приведение J'' остается неизменным, однако для модулей оно не выражается в простой форме. Здесь подразумевается, что J_g не зависит от температуры; в противоположность этому предполагалось, что J_g должно быть обратно пропорционально ρ , однако это предположение слишком слабо обосновано, чтобы сделать выбор. Зависимости (11.18) и (11.19) могут быть использованы в том случае, когда J'/J_g или $J(t)/J_g$ лежит между 1 и 10; для больших значений податливостей они не отличаются от (11.9) и (11.10).

Если другие вязкоупругие механизмы, например, связанные с движением боковых групп, дают вклады, сравнимые по величине с вкладами основных конформационных движений, то имеются два типа температурной зависимости, которые накладываются друг на друга, как это описано в § 4 настоящей главы.

§ 2. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ И КРИТЕРИИ ЕГО ПРИМЕНИМОСТИ

Точное согласование формы смежных кривых уже было отмечено выше как один из критериев применимости метода приведенных переменных. Во всех случаях, когда это возможно, должны применяться еще следующих два критерия: а) для всех вязкоупругих функций должны быть одни и те же значения a_T , б) температурная зависимость a_T должна иметь разумную форму, согласующуюся с опытом.

Две компоненты комплексного динамического модуля (или комплексной податливости) зависят совершенно по-разному от вкладов в H (или в L), соответствующих большим и ма-

лым промежуткам времени. Например, как видно из уравнений (3.26) и (3.27), J' при некоторой частоте ω определяется главным образом теми спектральными вкладами, для которых $\omega t < 1$, в то время как J'' определяется вкладами, для которых $\omega t \approx 1$. Если по какой-либо причине a_T имеет не одно и то же значение для больших и малых времен запаздывания, то не только кривые для J' и J'' не согласуются по форме, но любая попытка их согласовать дает один набор значений a_T для J' и другой — для J'' . Если это имеет место, метод приведенных переменных в его простой форме, данной выше, не может быть использован; обобщенные кривые нельзя построить, не проанализировав данные более подробно.

Пример такого рода проверки для данных, приведенных на фиг. 83, и соответствующих значений J'' , которые были определены в той же серии измерений, показан в табл. 5. Процесс проверки состоит в следующем [1]. Сначала произвольно выбирают некоторую температуру T_0 внутри экспериментального интервала (в данном случае $373,2^\circ \text{K}$). Затем строят логарифмические графики зависимости от ω величин $J' T_p / T_0 \rho_0$ (очень сходные с фиг. 84, но с небольшим вертикальным смещением, обусловленным коэффициентом $T_p / T_0 \rho_0$) и $J'' T_p / T_0 \rho_0$. Измеряют расстояние по горизонтали между каждой парой соседних кривых и записывают его как $\Delta \lg a_T$. (Если кривые не параллельны или если их наклоны таковы, что нельзя сделать надежных измерений, то значение $\Delta \lg a_T$ не записывается.) Если значения $\Delta \lg a_T$, полученные из J' и J'' , одинаковы в пределах некоторой ошибки, то берут среднее значение. (При низких температурах часто предпочитают значение $\Delta \lg a_T$, полученное из J'' , так как характер экспериментального метода делает его несколько более достоверным. В зависимости от типа экспериментов либо J' , либо J'' измеряются более точно в определенных областях частот.) Затем выбранные значения $\Delta \lg a_T$ последовательно прибавляются к известной величине при T_0 , чтобы получить $\lg a_T$ при каждой температуре.

Следующий критерий, а именно форма зависимости $\lg a_T$ от температуры, впервые применяется, когда мы замечаем, что эта зависимость изображается плавной кривой без больших отклонений и неправильностей, и затем, когда мы подставляем экспериментальные значения в имеющее широкую область применимости выражение (см. § 3)

$$\lg a_T = - \frac{c_1^0 (T - T_0)}{c_2^0 + T - T_0}. \quad (11.20)$$

Таблица 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ a_T ДЛЯ ПОЛИ-*n*-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА ИЗ ДАННЫХ ФИГ. 83 И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ДАННЫХ ДЛЯ J''

T, °K	lg T _g /T _{g0} ¹⁾	Δ lg a _T			lg a _T (пробное) ¹⁾	$\frac{T-T_0}{\lg a_T}$	lg a _T (вычислен- ное) ²⁾
		из J'	из J''	выбранное			
268,2	-0,11				6,45	16,29	6,52
273,1	-0,11	0,58 ³⁾	0,47	0,47	5,98	16,74	5,98
277,2	-0,10	0,43	0,42	0,42	5,56	17,27	5,57
283,1	-0,10	0,62	0,60	0,61	4,95	18,22	4,99
288,3	-0,09	0,45	0,47	0,46	4,49	18,90	4,53
293,0	-0,08	0,35	0,37	0,36	4,13	19,42	4,14
298,5	-0,08	0,41	0,44	0,43	3,70	20,20	3,72
303,2	-0,07	0,31	0,34	0,33	3,37	20,80	3,38
307,4	-0,07	0,29	0,30	0,30	3,07	21,45	3,10
312,0	-0,06	0,29	0,30	0,30	2,77	22,10	2,80
317,6	-0,05	0,35	0,35	0,35	2,42	22,98	2,46
323,4	-0,05	0,32	0,32	0,32	2,10	23,74	2,13
327,6	-0,04	0,22	0,24	0,23	1,87	24,40	1,91
333,3	-0,04	0,27	0,26	0,26	1,61	25,00	1,64
339,0	-0,03	0,27	0,27	0,27	1,34	25,55	1,35
344,1	-0,03	0,22	0,22	0,22	1,12	26,05	1,12
353,4	-0,02	0,37	0,40	0,38	0,74	5)	0,73
362,6	-0,01	0,34	4)	0,34	0,40	5)	0,37
373,0	0	0,39	4)	0,39	0,01	5)	0,01
382,6	0,01	0,31	4)	0,31			-0,30
393,5	0,02	4)	4)				-0,62
402,7	0,02	4)	4)				-0,87

1) T₀ = 373,2° K.

2) Для c₁⁰ = 7,60, c₂⁰ = 227,3.

3) Не подходит.

4) Кривые слишком пологие, чтобы определить Δ lg a_T.

5) Числитель и знаменатель слишком малы для точной оценки.

Для этой цели строится зависимость значений $(T - T_0)/\lg a_T$, приведенных в табл. 5, от $T - T_0$; по угловому коэффициенту s этой кривой и отрезку i , отсекаемому на оси, вычисляются две эмпирические константы:

$$c_1^0 = -\frac{1}{s}, \quad (11.21)$$

$$c_2^0 = \frac{i}{s}. \quad (11.22)$$

Вид уравнения (11.20) не зависит от выбора T_0 . Чтобы проверить правильность значений c_1^0 и c_2^0 , часто полезно выбрать некоторую вторую температуру T_1 и повторить графическое решение, которое дает коэффициенты c_1' и c_2' , соответствующие T_1 . Затем они преобразовываются к значениям, соответствующим T_0 , с помощью соотношений

$$c_1^0 = \frac{c_1' c_2^1}{c_2^1 + T_0 - T_1}, \quad (11.23)$$

$$c_2^0 = c_2^1 + T_0 - T_1. \quad (11.24)$$

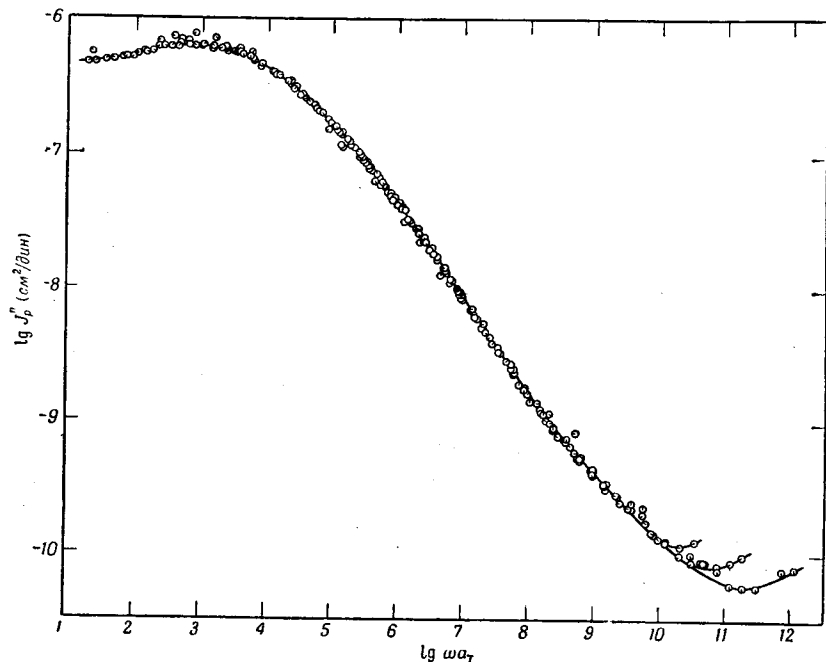
Наконец, из уравнения (11.20) с выбранными значениями $c_1^0 = 7,60$ и $c_2^0 = 227,3$ вычисляются значения $\lg a_T$. Эти значения приведены в последнем столбце табл. 5; они представляют собой несколько исправленные пробные значения, приведенные в другом столбце, и отличаются от них ненамного. Вычисленные значения использовались при построении графика на фиг. 85, а также соответствующего приведенного графика мнимой части податливости на фиг. 87. Критерий, согласно которому обе компоненты приводятся с помощью одного и того же значения a_T , хорошо удовлетворяется, за исключением небольших расхождений при самых высоких приведенных частотах.

Еще одним критерием применимости приведения является соответствие коэффициентов c_1^0 и c_2^0 экспериментальным значениям, если их преобразовать к величинам при температуре стеклования T_g . Этот вопрос рассмотрен в § 3.

Имеется много примеров, когда экспериментальные данные по исследованию вязкоупругих свойств в динамическом и в статистическом режимах после приведения к одной температуре описанным выше способом совпадают с замечательной точностью. В других случаях приведение дает хорошие результаты только в ограниченной области и имеются отклонения в других областях вязкоупругих свойств и темпе-

ратуры. Некоторые примеры последних и их интерпретация даны в § 4.

Поскольку в одном исследовании динамические измерения обычно не простираются более чем на три декады логарифмической шкалы частот, а статические измерения — более чем на шесть декад, численная проверка точности процесса приведения обычно ограничена этими пределами, хотя



Фиг. 87. Обобщенная кривая мнимой компоненты податливости поли-*n*-октилметакрилата, полученная из тех же измерений фиг. 83 и приведенная с помощью тех же значений a_T .

приведенные вязкоупругие функции могут простираются на двенадцать (см. фиг. 85) или даже больше декад. В нескольких случаях [23, 24] было получено удовлетворительное согласие в более широком интервале значений времени путем сравнения результатов высокочастотных измерений при высокой температуре с данными измерений неустановившихся процессов при больших временах и низких температурах.

Интерпретация крайних участков приведенной кривой, такой, как на фиг. 85, может быть затруднительной. Так, фиг. 85 можно использовать для предсказания податливости

поли-*n*-октилметакрилата при 120° С и частоте 10¹³ гц. Поскольку эта частота порядка частоты колебаний молекул, едва ли можно ожидать, что такой расчет даст правильные результаты.

В другом предельном случае приведенные кривые для поливинилацетата (кривые *II* в гл. 2) могут быть использованы для предсказания свойств этого вещества при температуре T_g и частоте $5 \cdot 10^{-9}$ рад/сек, или времени $2 \cdot 10^8$ сек. Это приблизительно равно шести годам. Можно привести и другие примеры, когда промежуток времени становится очень большим. Однако такие парадоксы не умаляют ценности приведенной кривой и соответствующей функции $a_T(T)$ как экономного выражения данных, из которых в разумных пределах можно предсказать свойства в широком температурном и временном интервалах.

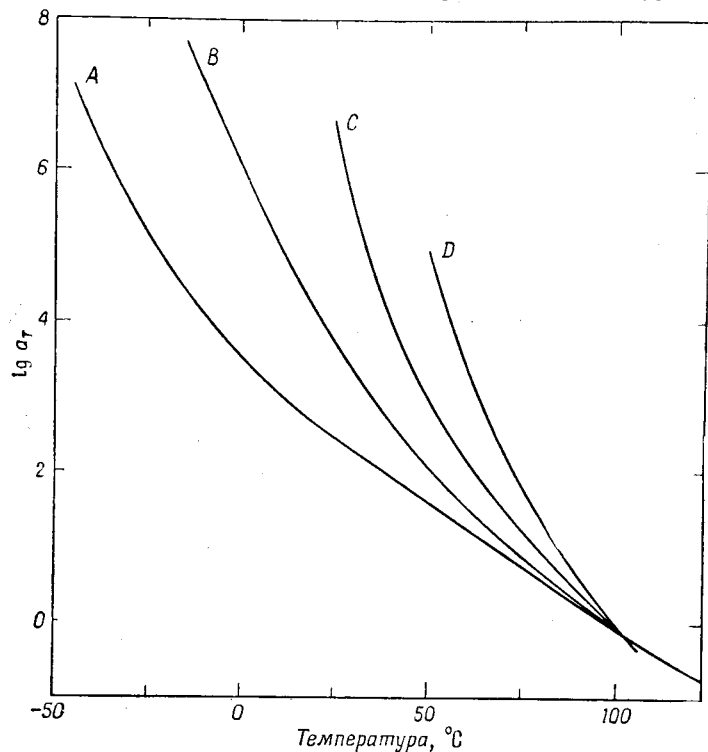
§ 3. УРАВНЕНИЕ ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ И СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ЗАПАЗДЫВАНИЯ СО СВОБОДНЫМ ОБЪЕМОМ

Поскольку температурная зависимость вязкоупругих свойств может быть представлена для многих целей единственной функцией $a_T(T)$, очень важно тщательно исследовать вид этой функции и ее смысл. Уравнение (11.20), которое иногда называют уравнением Вильямса — Ландела — Ферри, было введено [25, 26] как эмпирическое выражение для обобщенной кривой $a_T(T)$, в котором данные для различных полимеров приведены к стандартным состояниям методом, описанным ниже. Рассматривая свойства этого уравнения, мы будем следовать представлениям, в какой-то степени отличным от тех, которые возникали исторически.

1. Приведение к температуре стеклования

Если сравнивать экспериментальные значения a_T для различных полимеров при одной и той же температуре приведения T_0 , как показано на фиг. 88, где $T_0 = 373,2^\circ \text{K}$, то кривые, конечно, пересекаются при T_0 , но значительно отличаются друг от друга по крутизне. Напротив, поскольку единственной характеристической температурой аморфного полимера является его температура стеклования, для сравнения различных полимеров в соответственных состояниях можно выбрать в качестве температуры приведения температуру стеклования T_g . Сделать это непосредственно, исходя из экспериментальных данных, трудно, так как вязкоупругие измерения в переходной области между стеклообразным

и каучукоподобным состояниями (из которых получены значения a_T) нельзя провести при такой низкой температуре, как T_g , не имея удлиненной шкалы времен. Однако уравнение



Фиг. 88. Температурная зависимость a_T для различных полимеров, отнесенная к $T_0 = 373,2^\circ \text{K}$.

A — полиизобутилен; B — поли-*n*-октилметакрилат (фиг. 86); C — полиметилакрилат; D — поливинилацетат.

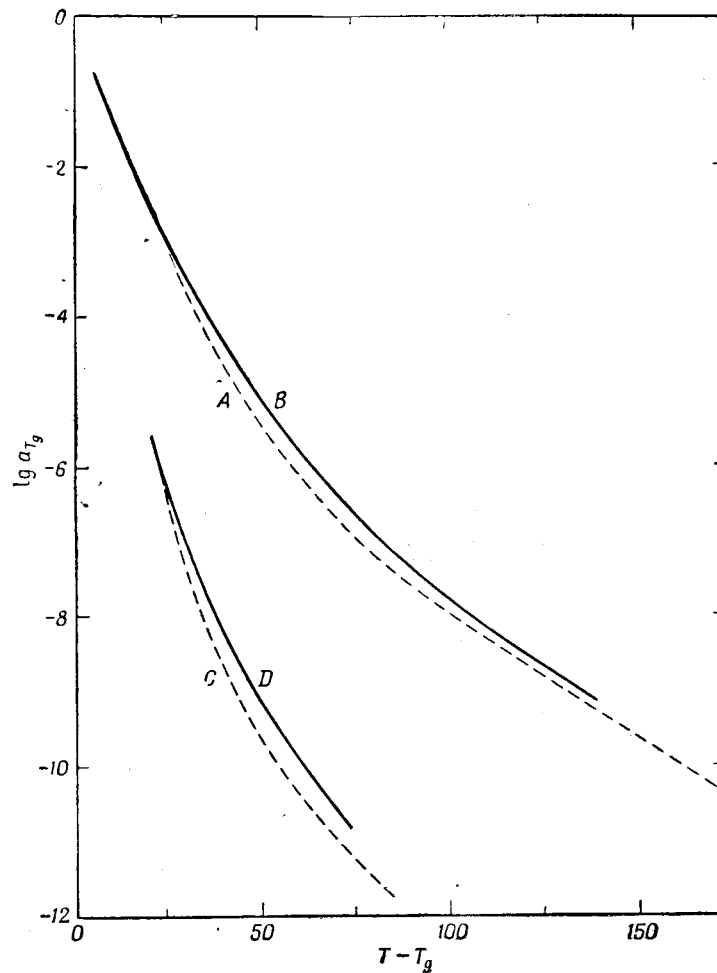
Вильямса — Ландела — Ферри можно использовать для экстраполяции данных, полученных при самых низких температурах измерений, на 10 или 20° до температуры T_g . Чтобы получить из c_1^0 и c_2^0 коэффициенты Вильямса — Ландела — Ферри, соответствующие температуре T_g , необходимо лишь переписать уравнения (11.23) и (11.24) в виде

$$c_1^g = \frac{c_1^0 c_2^0}{c_2^0 + T_g - T_0}, \quad (11.25)$$

$$c_2^g = c_2^0 + T_g - T_0 \quad (11.26)$$

и вычислить a_T для T_g по формуле

$$\lg a_{T_g} = -\frac{c_1^g (T - T_g)}{c_2^g + T - T_g}. \quad (11.27)$$



Фиг. 89. Температурная зависимость a_T для тех же полимеров, что и на фиг. 88, отнесенная к температурам стеклования каждого полимера.

Данные фиг. 88, пересчитанные таким методом, представлены на фиг. 89. Кривые для двух полярных полимеров и для двух относительно неполярных полимеров теперь лежат очень

Таблица 6

ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ a_T ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Полимер	$T_g, ^\circ\text{K}$	c_1^0	$c_2^0, \text{град}$	$c_1^0 c_2^0$	f_g	$a_f (\text{град}^{-1}) \cdot 10^4$	$\Delta a (\text{град}^{-1}) \cdot 10^4$	Литература
Полиизобутилен	202	16,56	104,4	1731	0,026	2,5	5	[18, 27]
Поливинилацетат	305	15,6	46,8	732	0,028	5,9	5	[28, 29]
Поливинилхлорид-ацетат ¹⁾	296	17,45	40,4	705	0,025	6,2		[30, 29]
Полиметилакрилат	276	18,1	45,0	815	0,024	5,3	4	[31, 29]
Полигексен-1	218	22,2	20,2	449	0,020	9,7		[32]
Поли-3-трифторметокси-1,1-дигидроперфторилпропилацетат				1524		2,9		[33] ⁷⁾
Полуретан ²⁾	238	15,6	32,6	510	0,028	8,5		[34]
Натуральный каучук	300	16,7	53,6	898	0,026	4,8	4	[35]
<i>Метакрилатные полимеры</i>								
Этиловый	335	17,6	65,5	1152	0,025	3,7	3	[36]
n-бутиловый	300	17,0	96,6	1642	0,026	2,6	3	[37]
n-гексиловый	268	17,8	129,4	2305	0,025	1,9	2—3	[38]
n-октиловый	253	16,1	107,3	1730	0,027	2,5	2—3	[1]
n-додециловый		⁴⁾		1184		3,7		[39]
<i>Разбавление системы</i>								
Поли-n-бутилметакрилат в диэтилфталате								
30%		⁵⁾		1565		2,8		[40]
40%		⁶⁾		1660		2,6		[40]
50%	206	17,8	86,1	1531	0,024	2,8	3	[40]
60%	227	18,1	111,3	2014	0,024	2,2	1	[40]

Продолжение табл. 6

Полимер	$T_g, ^\circ\text{K}$	c_1^0	$c_2^0, \text{град}$	$c_1^0 c_2^0$	f_g	$a_f (\text{град}^{-1}) \cdot 10^4$	$\Delta a (\text{град}^{-1}) \cdot 10^4$	Литература
Поливинилхлорид в диметилтантроне 10%				1285		3,4		[22, 41]
Трибутират целлюлозы в диметилфталате 21%	188	21,1	42,6	900	0,021	4,8	5	[42, 43]
43%	193	23,3	38,6	900	0,019	4,8	4	[42, 43]
Нитратная целлюлоза в диэтилфталате 23%	166	26,2	53,5	1403	0,016	3,1	4	[44, 43]

¹⁾ Из данных по диэлектрическим свойствам.²⁾ Соплимер адипиновой кислоты, этиленгликоля и пропиленгликоля, сшитые нафталин-1,4-диизоцианатом и 1,4-бутандиолом.³⁾ При $T_0 = 262^\circ \text{K}$, $c_1^0 = 8,86$, $c_2^0 = 101,6$.⁴⁾ При $T_0 = 298^\circ \text{K}$, $c_1^0 = 8,52$, $c_2^0 = 139,2$.⁵⁾ При $T_0 = 273,2^\circ \text{K}$, $c_1^0 = 9,58$, $c_2^0 = 163,3$.⁶⁾ При $T_0 = 273,2^\circ \text{K}$, $c_1^0 = 9,95$, $c_2^0 = 166,6$.⁷⁾ К. Е. Оуэнс. С. F. Даликвист, частное сообщение.

близко друг к другу; в самом деле, при произвольном подборе значений T_g в пределах 10° эти кривые почти совпадают. Первоначально в грубом приближении c_1^0 и c_2^0 рассматривали как универсальные константы, равные 17,44 и 51,6 соответственно [26]. Однако из расхождений на фиг. 89 видно, что эти коэффициенты несколько различаются для разных полимеров. Тем не менее было найдено, что вид уравнения (11.27) соответствует данным, полученным для многих различных систем в интервале температур обычно от T_g до $T_g + 100^\circ$.

Сводка данных для этих двух коэффициентов из различных литературных источников [27—44] приведена в табл. 6. Видно, что c_1^0 изменяется мало, а c_2^0 — несколько больше. Для некоторых систем T_g неизвестно; в этом случае можно тем

не менее получить произведение $c_1^0 c_2^0$, так как оно не зависит от температуры. Эта величина изменяется от 449 до 2305, что можно сравнить с приближенным «универсальным» значением, равным 900. (В тех случаях, когда T_g неизвестно, в таблице даны значения c_1^0 и c_2^0 для произвольной температуры приведения, которые могут быть использованы для практических целей.)

Полимеры, выбранные для иллюстрации, имеют достаточно высокий молекулярный вес, так что зависимость T_g от молекулярного веса слабая, и это, очевидно, справедливо также для эмпирических констант c_1 и c_2 . Связь этих констант с молекулярной структурой целесообразнее рассмотреть с помощью определенных величин, которые даны в таблице и выводятся ниже. Однако прежде мы должны рассмотреть природу процесса стеклования.

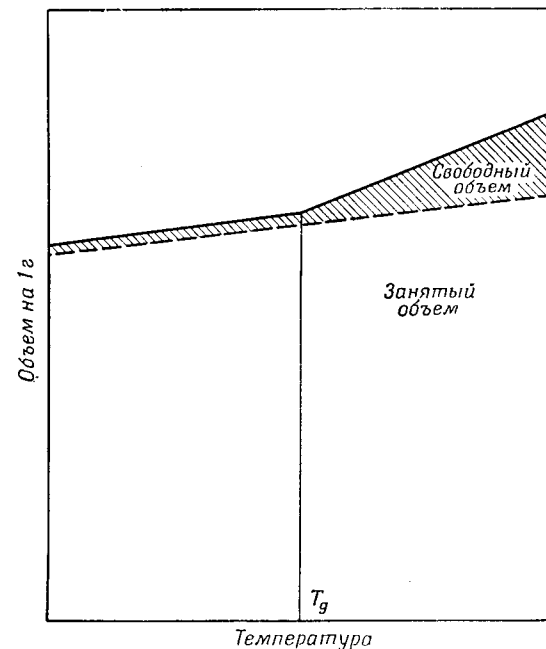
2. Стеклование и свободный объем

В гл. 1 и 2 область перехода к стеклообразному состоянию описывается как точка или узкая область на температурной шкале, где коэффициент теплового расширения α испытывает скачок, а ниже которой конформационные перегруппировки основных полимерных цепей, если они вообще существуют, предельно замедлены. Наиболее строгое определение ее производится по разрыву в α (который также связан с разрывом в теплоемкости и сжимаемости [45, 46]). Это соответствует изменению угла наклона графика температурной зависимости удельного объема, как схематически показано на фиг. 90.

Многие свойства жидкостей, полимерных или неполимерных, показывают наличие в них значительной доли свободного объема, который может представлять собой дырки порядка молекулярных (мономерных) размеров или пустоты меньшей величины, связанные с нерегулярной упаковкой [47—49]. Хотя свободный объем на 1 г v_f трудно определить [50], — это полезное полуколичественное понятие. В частности, коэффициент теплового расширения жидкостей (полимерных или неполимерных) представляет собой главным образом увеличение свободного объема с повышением температуры, тогда как много меньшие значения, характерные для кристаллических твердых тел, связаны с ангармоничностью зависимости потенциальной энергии от межатомных или межмолекулярных расстояний [51].

При достаточно высоких температурах, когда локальное броуновское движение в полимерных жидкостях или мягких

телах возрастает, понижение температуры сопровождается уменьшением свободного объема, так как молекулярные перегруппировки свободно происходят в пределах обычных промежутков времени эксперимента; в этом случае α имеет значение, характерное для жидкостей, порядка 10^{-3} град⁻¹.

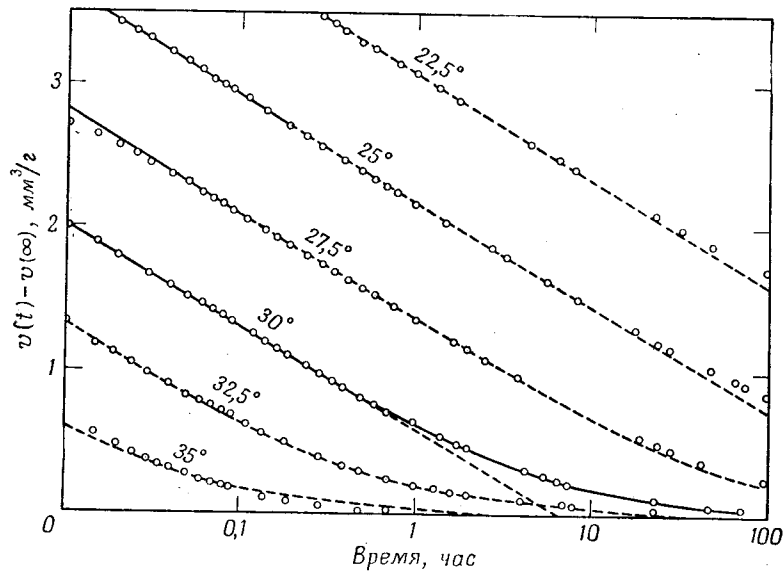


Фиг. 90. Изменение полного удельного объема, занятого объема и свободного объема с температурой для некристаллизующейся жидкости (или для мягкого полимера).

При более низких температурах перегруппировки замедляются, и, если не происходит кристаллизации, можно достичь температуры, при которой уменьшения свободного объема в течение времени эксперимента не происходит. Тогда единственное остающееся уменьшение объема происходит по закону, характерному для твердого тела, и остаточный свободный объем сохраняется постоянным, как показывает заштрихованная площадь на фиг. 90. Следует подчеркнуть, что пространственные изменения соответствуют всестороннему сжатию без сдвига, как упоминалось в гл. 8, и никаких изменений контуров больших участков полимерных молекул не происходит. Следовательно, характер этого явления не зависит от молекулярного веса. Действительно, тот же самый

разрыв в α давно был известен в обычных некристаллизующихся жидкостях низкого молекулярного веса [52, 54] и соотношения между объемом, температурой и временем, например для глюкозы и полистирола или поливинилацетата очень близки друг к другу¹⁾.

Из вышеприведенных рассуждений вытекает, что T_g должно зависеть от временной шкалы объемных измерений. Было показано [55, 56], что при медленных измерениях получают



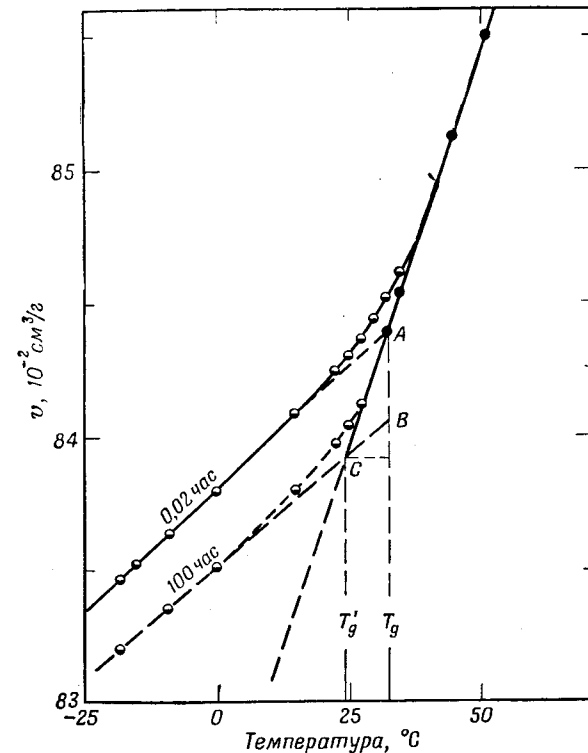
Фиг. 91. Сжатие поливинилацетата в зависимости от логарифма времени после охлаждения от температуры значительно выше T_g до температур, указанных на графиках (Ковач [57]).

более низкое значение T_g . Обширные измерения были проведены Ковачом [57]. Образец, находящийся в равновесии при температуре значительно более высокой, чем T_g , быстро охлаждался до температуры T_1 , близкой к T_g , и исследовался удельный объем v как функция времени.

Результаты для поливинилацетата показаны на фиг. 91. Сжатие происходит постепенно в течение многих часов, и если T_1 лежит не намного ниже T_g , то можно достичь, в конце концов, постоянного равновесного объема $v(\infty)$. На фиг. 91 показан график разности $v(t) - v(\infty)$. Эти данные

¹⁾ А. Ковач, частное сообщение.

качественно соответствуют экспериментам по объемной ползучести; хотя они, конечно, не представляют собой сжатия при постоянном внешнем давлении, молекулярные перегруппировки, благодаря которым происходит уменьшение свободного объема, очень сходны по природе. Чем ниже температура, тем медленнее происходит уменьшение объема. Точки



Фиг. 92. Зависимость удельного объема от температуры для поливинилацетата, измеренная после быстрого охлаждения от температуры значительно выше T_g .

Черные кружки — равновесные значения, наполовину зачерненные кружки — значения, измеренные через 0,02 час и 100 час после охлаждения (Ковач [57]).

пересечения этих кривых с прямой $t = 0,02$ час, когда вместо $v(t) - v(\infty)$ взято $v(t)$, дают верхнюю линию слева на фиг. 92; точки пересечения с прямой $t = 100$ час дают нижнюю линию слева. Точки пересечения этих двух линий с кривой зависимости объема от температуры дают значения $T_g = \approx 32,5$ и $24,5^\circ$ при 0,02 и 100 час соответственно. (Другой

более точный анализ дает разность между двумя значениями T_g , приблизительно равную 9° [54].) Литературные данные лежат в интервале от 25 до 33° ; в табл. 6 выбрано значение 32° [58].

Большинство значений T_g в литературе основано на нескольких иных измерениях объема, в которых температуру повышают (или понижают) или непрерывно с малой скоростью или с перерывами порядка 1 час, точно не контролируя временную последовательность. Поскольку T_g изменяется только приблизительно на 3° при изменении временной шкалы в 10 раз (как показано на фиг. 90 и ниже при использовании уравнения Вильямса — Ландела — Ферри), эти значения определены с точностью $1-2^\circ$, и с этой оговоркой они будут использованы для различных вычислений в следующих параграфах. Было бы, однако, предпочтительнее выразить T_g , используя такие же экспериментальные данные, как на фиг. 92, с удобным временным интервалом; Ковач¹⁾ рекомендовал интервал 3 мин. Кроме того, термическая предыстория, возможные остатки разбавителя с низким молекулярным весом и в некоторых случаях влажность могут влиять на экспериментальное определение T_g . В результате значения T_g , полученные в различных лабораториях, часто не согласуются, и правильное значение, которое можно использовать для корреляции с температурной зависимостью вязкоупругих свойств, иногда неопределенно.

Рассмотрим теперь более подробно объемное сжатие (см. фиг. 91). Изотермы для различных температур могут накладываться при горизонтальных смещениях так же, как и при деформации сдвига на фиг. 83. Более того, если какая-то температура в области перехода произвольно определяется как T_g , то смещения логарифма времени, выражаемые через $\lg a_T$, близко следуют уравнению (11.27). Этот результат, полученный Ковачом для нескольких полимеров, показывает, что температурные зависимости молекулярных процессов при всестороннем сжатии и при сдвиге идентичны. Более того, он позволяет вычислить влияние шкалы времени на кажущуюся температуру стеклования, дифференцируя уравнение (11.27):

$$\frac{d \Delta T_g}{d \lg a_T} \approx - \frac{c_g^g}{c_f^g} \approx - 3^\circ. \quad (11.28)$$

Вид кривых на фиг. 91 может дать сведения о спектре времен запаздывания при объемной деформации, как пока-

¹⁾ А. Ковач, частное сообщение.

зано в гл. 18. Из этого анализа следует, что их вид может не быть одинаковым при температурах ниже $T_g - 8$, но кривая другой, более сложной функции объема в зависимости от $\lg t$ точно накладывается при горизонтальных смещениях; это наблюдалось в действительности¹⁾.

Таким образом, температура стеклования определена с помощью кинетического процесса, включающего объемное сжатие за произвольный, но удобный (и не высокочритический) промежуток времени. Делались попытки охарактеризовать стеклование кинетическим процессом, включающим деформацию сдвига, а именно температурой, при которой переход из высокоэластического в стеклообразное состояние (см. фиг. 83) достигает определенной стадии при произвольном временном интервале; это так называемые температуры размягчения, температуры хрупкости и т. д. Они не обладают однозначностью вследствие того, что это явление происходит медленнее (по сравнению с тем, которое изображено на фиг. 90) и сравнение значений модулей или податливостей в различных системах связано с трудностями. Их нельзя рекомендовать как имеющие какой-либо определенный смысл, сравнимый с T_g . Нельзя ожидать, что какая-либо температура перехода, основанная на механических измерениях сдвига в зависимости от времени, может заменить T_g в уравнении (11.27). Только объемный переход отражает температуру, ниже которой свободный объем больше не уменьшается, и именно свободный объем определяет скорости релаксационных процессов, как это будет очевидно ниже.

Аргументы против того, чтобы назвать переход в стеклообразное состояние в стеклюющихся жидкостях переходом второго рода, были убедительно представлены Флори [59]. Однако наличие перехода второго рода было теоретически предсказано Гиббсом [60]; возможно, переход второго рода представляет собой предельное явление, к которому приближается экспериментально наблюдаемый переход при очень больших временах эксперимента.

3. Связь подвижности молекул со свободным объемом

Появление области стеклования обусловлено уменьшением подвижности молекул при понижении температуры, когда уменьшение свободного объема замедляется. Теперь мы введем представление, согласно которому подвижность

¹⁾ А. Ковач, частное сообщение.

при любой температуре зависит главным образом от остающегося свободного объема, так что скорости объемной и сдвиговой деформаций могут быть выражены скорее через v_f , чем через T , в качестве независимой переменной. Этот принцип был применен к сдвиговой вязкости простых жидкостей Бачинским [61] и позднее Дулиттлом [62] с простым эмпирическим уравнением, дающим большую точность.

Более обычная точка зрения, согласно которой температурная зависимость вязкости (или любого другого свойства, отражающего молекулярные перегруппировки) определяется энергетическим барьером для образования дырок [47—50], который в свою очередь связан с межмолекулярными силами, вероятно, не полностью противоречива [63, 64], так как трудность образования дырок должна быть связана со средним свободным объемом. Однако теория энергетического барьера в своей простейшей форме приводит к вязкости, пропорциональной $\exp(\Delta H_\eta/RT)$, где ΔH_η — энергия активации, которая не зависит от температуры (формула Аррениуса). Это не согласуется с точными данными для простых жидкостей [62] и полностью непригодно для переохлажденных жидкостей и полимеров при приближении к T_g . В последнем случае ΔH_η можно приближенно заменить кажущейся энергией активации вязкоупругих времен релаксации

$$\Delta H_a = \frac{Rd \ln a_T}{d(1/T)}, \quad (11.29)$$

так как дифференцирование уравнения (11.12) дает

$$\Delta H_\eta = \Delta H_a - RT + \alpha RT^2, \quad (11.30)$$

где два последних члена малы. Если справедливо уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, то дифференцирование уравнения (11.27) дает выражение

$$\Delta H_a = \frac{2,303 R c_1^g c_2^g T^2}{(c_2^g + T - T_g)^2}, \quad (11.31)$$

которое быстро возрастает с уменьшением температуры. В частности, при T_g $\Delta H_a = 2,303 R c_1^g T_g^2 / c_2^g$, что соответствует огромным значениям: 62 ккал при $T_g = 200^\circ \text{K}$ и 250 ккал при $T_g = 400^\circ \text{K}$.

Резкое возрастание ΔH_a или ΔH_η с уменьшением температуры, особенно вблизи T_g , качественно можно объяснить резким уменьшением относительного свободного объема, как впервые было четко показано Фоксом и Флори [65], которые также предположили, что свободный объем при T_g должен

быть постоянным. Простейшим способом [26] можно получить количественное выражение через параметры свободного объема, которые связаны с коэффициентами уравнения Вильямса — Ландела — Ферри, видоизменяя уравнение Дулиттла [49,62] для вязкости

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B(v - v_f)}{v_f}, \quad (11.32)$$

где A и B — эмпирические константы, последняя из которых порядка единицы. Если пренебречь температурными изменениями T и ρ в уравнении (11.12), то для температуры приведения T_g мы получаем

$$\ln a_T = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right), \quad (11.33)$$

где f — объемная доля свободного объема, т. е. v_f/v . Если f линейно возрастает с температурой, согласно выражению $f = f_g + \alpha_f(T - T_g)$, то получим уравнение

$$\lg a_T = - \frac{(B/2,303 f_g)(T - T_g)}{f_g/\alpha_f + T - T_g}, \quad (11.34)$$

идентичное по форме уравнению Вильямса — Ландела — Ферри. Такое же уравнение было выведено Бики [63] при рассмотрении флуктуаций в локальном свободном объеме и минимального локального свободного объема f_c , необходимого для движения группы из n полимерных сегментов; в этом случае эмпирическая константа B заменяется величиной $n f_c$.

Чтобы отождествить коэффициенты в уравнениях (11.27) и (11.34), несколько произвольно полагаем $B = 1$. Это согласуется со значениями величин в уравнении Дулиттла для простых жидкостей и с оценками Бики, который получил $n = 5$ и $f_c = 0,2$. На этой основе мы получаем

$$f_g = \frac{1}{2,303 c_1^g c_2^g}, \quad (11.35)$$

$$\alpha_f = \frac{1}{2,303 c_1^g c_2^g}. \quad (11.36)$$

(Если даже T_g не известно, то α_f можно вычислить, так как $c_1^g c_2^g = c_1^0 c_2^0$ для любой T_0 .) Значения f_g и α_f , рассчитанные с помощью этих соотношений для ряда полимерных систем, также приведены в табл. 6.

Доля свободного объема при температуре стеклования f_g равна $0,025 \pm 0,003$ для большинства полимерных систем. «Универсальное» значение c_1^g из обобщенной кривой типа

фиг. 89 дает $f_g = 0,025$. Для растворов производных целлюлозы эта величина немного меньше, но так как нет соответствующих значений для чистых полимеров, то не известно, обусловлено ли это влиянием присутствия растворителя. Это значение разумно, но ему нельзя придать точного смысла, так как само понятие v_f остается неопределенным. Свободный объем, используемый здесь, вероятно, сходен с флуктуационным свободным объемом, определенным Бонди [66]. Другие попытки оценить f_g из совершенно различных источников приводят к сходным значениям [60, 67, 68]¹⁾. Следует заметить, что f_g , вычисленное из уравнения (11.34), зависит от временной шкалы эксперимента, в котором определяется T_g ; значения в табл. 6 относятся к обычной шкале, которая не указана, но, вероятно, порядка одного часа. Если достаточно изменить временную шкалу, чтобы понизить T_g на 8° (см. фиг. 92), то f_g уменьшится от 0,025 до 0,022.

Коэффициент теплового расширения свободного объема $\alpha_f = df/dT = (1/v)dv_f/dT$ претерпевает значительно большие изменения. Однако наиболее убедительным успехом интерпретации с помощью свободного объема, по-видимому, является то, что α_f дает правильное значение коэффициента теплового расширения. Если макроскопический коэффициент теплового расширения α_l выше T_g отражает появление свободного объема, а также тепловое расширение структуры твердого тела (α_g), которое наблюдается ниже T_g , то α_f должно быть равно $\alpha_l - \alpha_g = \Delta\alpha$. Значения $\Delta\alpha$, полученные из наклонов графиков, подобных фиг. 90 и 92, по данным различных литературных источников и приведенные в табл. 6, в большинстве случаев хорошо согласуются с α_f . «Универсальное» значение α_f равно $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$; в отдельных полимерах эта величина изменяется в интервале от $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $9,7 \cdot 10^{-4}$; эти отклонения, возможно, связаны с неверными значениями V . Малые значения α_f в некоторых случаях появляются в тех полимерах, вязкоупругие свойства которых при сдвиге обнаруживают легко различимые вклады от движений основных цепей и от движений боковых групп (см. § 4). Возможно, что свойства при востороннем сжатии также определяются различными механизмами и α_f отражает только вклад движений основных цепей. Действительно, $\Delta\alpha$ также аномально мало для некоторых из этих полимеров. (Дополнительные переходы с малыми значениями $\Delta\alpha$ действительно наблюдались методом измерения объема в производных целлюлозы [69].)

¹⁾ А. Коуасс, частное сообщение.

Следует заметить, что α_f и f_g очень чувствительны к графическому изображению экспериментальных данных для a_T , как это описано в предыдущем параграфе, и некоторая погрешность может быть обусловлена этим источником. Для практических целей эта особенность имеет свои преимущества: чтобы предсказать вид функции a_T для нового полимера, который не подвергался детальным экспериментальным измерениям, можно предположить разумные значения величин f_g и α_f , и предсказание будет относительно нечувствительно к их выбору. Для этого необходимо знать лишь значение T_g .

Данные для одного вещества в табл. 6 получены из диэлектрических, а не из механических измерений. В определенных случаях дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в неразбавленных полимерах (и концентрированных растворах) может анализироваться методом приведенных переменных, и функция $b_T(T)$, аналогичная a_T в механических измерениях, также следует уравнению Вильямса — Ландела — Ферри с коэффициентами, идентичными тем, которые были установлены из механических данных [25, 30]. В этих случаях предполагается, что дипольное движение включает конформационные изменения основных цепей, определяемые тем же коэффициентом трения ζ_0 , который входит в теории, рассматриваемые в гл. 10. Однако в других примерах дипольное движение включает другие молекулярные механизмы и температурная зависимость диэлектрических времен релаксации не следует уравнению Вильямса — Ландела — Ферри [70, 71].

4. Дальнейшие следствия истолкования с помощью свободного объема

При температурах вблизи T_g уравнение Вильямса — Ландела — Ферри предусматривает одинаковую температурную зависимость вязкости и времен релаксации (за исключением небольших изменений f_g и α_f) для всех систем независимо от молекулярной структуры и межмолекулярных сил. Справедливость этого заключения очевидна не только из данных табл. 6, но также из возможности применения этого уравнения к органическим жидкостям низкого молекулярного веса [26] и неорганическим стеклам [72]. (Для последних значения f_g близки к значениям, полученным для полимерных и других органических стекол; значения α_f часто очень малы, порядка $1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, но хорошо согласуются с макроскопически измеряемой величиной $\Delta\alpha$.)

Ниже T_g (более строго, ниже минимальной величины T_g , которая может быть достигнута продолжением временной шкалы) применение уравнения Вильямса — Ландела — Ферри, вероятно, не имеет смысла, так как уменьшения свободного объема не происходит. Поэтому предсказание уравнения (11.27) о том, что a_T становится бесконечным при $T = T_g - c_g^2$, не дает основания для беспокойства. Если имеются дополнительные переходы, то уравнение Вильямса — Ландела — Ферри может быть применено к каждому механизму.

При высоких температурах уравнение Вильямса — Ландела — Ферри сводится к формуле Аррениуса с $\Delta H_a = 2,303 R c_g^2 c_f^2$ [см. уравнение (11.31)]. Соответствующее значение 4,1 ккал, не зависящее от молекулярного строения, конечно, ошибочно; для жидкостей выше их точки замерзания (стеклования), где доля свободного объема значительно выше (0,3 вместо 0,03), кажущая энергия активации изменяется в широких пределах и может быть связана с химическим строением [50]. Очевидно, уравнение Вильямса — Ландела — Ферри становится неприменимым при высоких температурах и температурная зависимость релаксационных процессов определяется другими особенностями. Верхний предел первоначально оценивался [26] как $T_g + 100^\circ$, хотя в действительности границы применимости могут быть шире. Бики [64] рассмотрел температурную зависимость в широком интервале на основе флуктуаций при тепловых колебаниях концентрических оболочек, окружающих центральный сегмент молекулы, и получил результаты, согласующиеся с уравнением Вильямса — Ландела — Ферри при низких температурах и с формулой Аррениуса при высоких температурах.

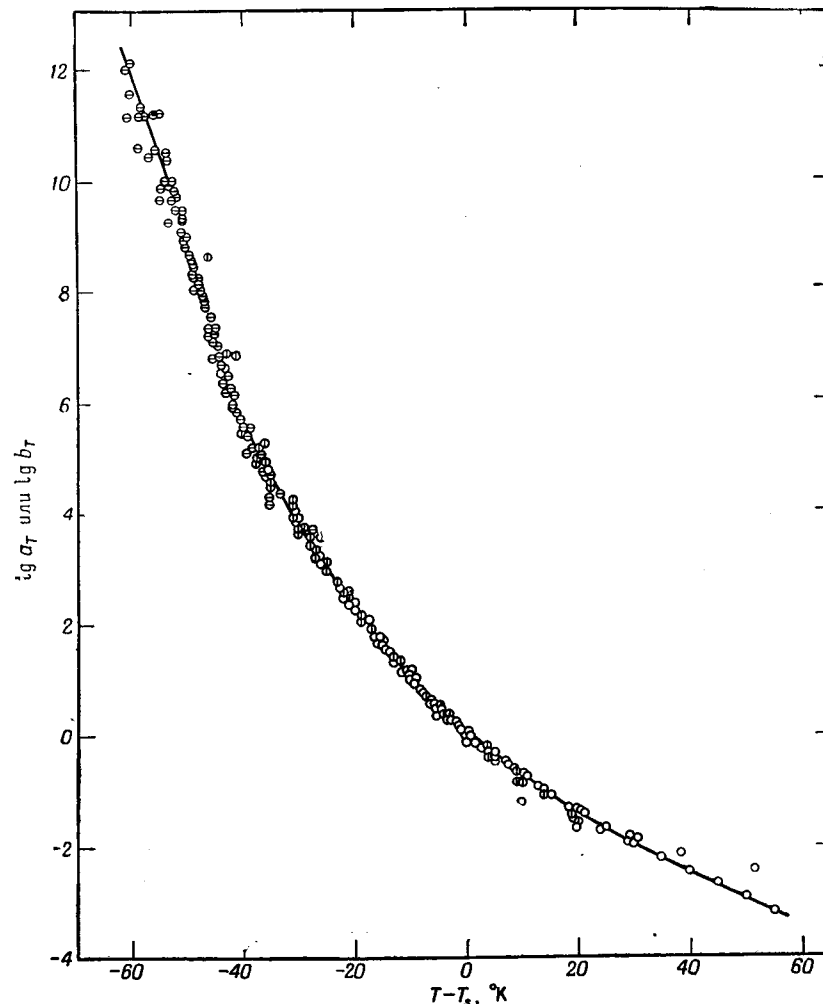
Другая форма выражения для кажущейся энергии активации, указывающая на температурную зависимость диэлектрических времен релаксации, была предложена Кейлоном и Гробертом [73]: $\Delta H_a = AT^2/(T - T_0)^2$. Она тождественна выражению (11.31) при $A = 2,303 R c_f^2 c_g^2$ и $T_0 = T_g - c_g^2$.

Ковач [57]¹⁾, используя в уравнении (11.34) данные типа приведенных на фиг. 91 и 92, показал, что $f_g = (\alpha_f [\beta]_g / 2,303 \Delta \alpha v_g)^{1/2}$, где $[\beta]_g$ — угол наклона линейного графика на фиг. 91 при $T_1 = T_g$, а v_g — удельный объем при T_g . Если $\Delta \alpha$ приравнять α_f , то значения f_g , вычисленные из измерений $[\beta]_g$ для различных полимеров, близки к значению 0,020.

¹⁾ А. Ковач, частное сообщение.

5. Различные способы представления индивидуальных различий полимерных систем

В табл. 6 отдельные системы характеризуются значениями α_f и f_g . Другой (более ранний) метод согласования



Фиг. 93. Зависимость $\lg a_T$ (или $\lg b_T$ из диэлектрических данных) от $T - T_g$, для семнадцати полимерных систем [25].

экспериментальных данных для a_T с уравнением Вильямса — Ландела — Ферри при помощи одного произвольного

Таблица 7

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ T_s ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ И ДРУГИХ СТЕКЛЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Полимер	T_s , °К	$T_s - T_g$	Литература
Полиизобутилен	243	41	[25]
Полистирол	408—418	35—45	[25, 35] ³⁾
Поливинилацетат	349—351	44—46	[25, 35]
Поливинилхлорид ¹⁾	346	50	[25]
Поливинилацеталь ¹⁾	380		[25]
Полиметилакрилат	324	48	[25]
Полиметилметакрилат	341—435	53—57	[25, 35]
Поливинилхлорид	393—396	46—49	[35]
Полигексен-1	268		[32]
Поли-1, 1-дигидроперфторбутил-акрилат	285		[33]
Поли-3-трифторметокси-1, 1-дигидроперфторилпропилацетат	262		[33]
<i>Сополимеры</i>			
Полнуретан ²⁾	283	45	[34]
Бутадиен — стирол	75/25 60/40 50/50 30/70	268 283 296 328	57 [25] [25] [25]
<i>Натуральный каучук</i>			
Невулканизованный	247—251	47—51	[35]
Слабо вулканизованный	251		[35]
1,5% связанной серы	251		[35]
1,7% ¹⁾	251		[35]
3,0% ¹⁾	254		[35]
4,3% ¹⁾	259		[35]
4% серы (по весу) ¹⁾	256—261		[35]
8% ¹⁾	275		[35]
10% ¹⁾	283		[35]
12% ¹⁾	294		[35]
16% ¹⁾	310		[35]

¹⁾ Только из диэлектрических данных.²⁾ Сополимер адипиновой кислоты, этиленгликоля и пропиленгликоля, сшитый нафталин-1, 4-диизоцианатом и 1, 4-бутандиолом.³⁾ К. Nipolsha, частное сообщение.

Продолжение табл. 7

Полимер	T_s , °К	$T_s - T_g$	Литература
<i>Разбавленные системы</i>			
Поливинилхлорид в диметилнитрате	10% 40%	293 313	[25] [25]
Трибутират целлюлозы в диметилфталате	21% 43%	247 256	59 63
Полистирол в декалине	62%	291	[25]
Поливинилацетат в трикрезилфосфате	50%	293	[25]
<i>Низкомолекулярные жидкости</i>			
Глюкоза	351	46	[26]
Абиетиновая кислота	358		[26]
Диметилнитрат	288		[26]
n-пропанол	143	45	[26]
Пропиленгликоль	217	57	[26]
Глицерин	238	51	[26]

параметра состоит в том, что c_1^0 и c_2^0 сохраняются постоянными, а T_0 изменяется. Для этой цели используется выражение

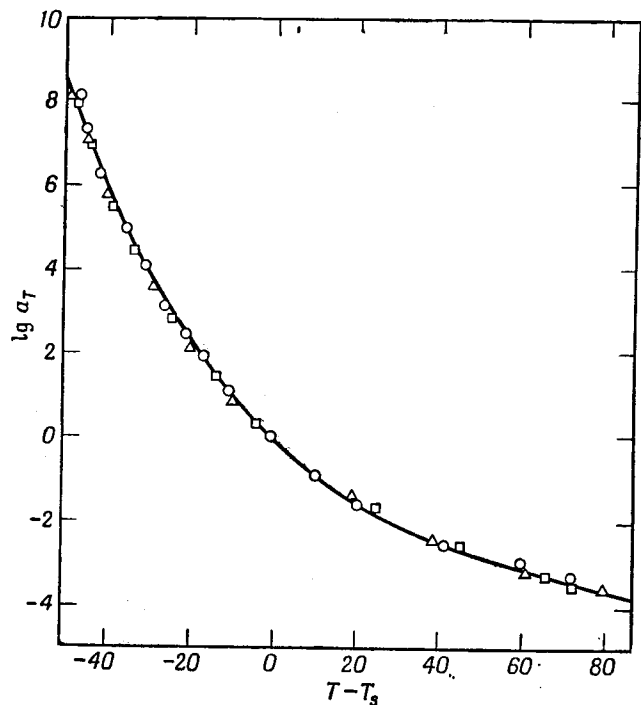
$$\lg a_T = - \frac{8,86(T - T_s)}{101,6 + T - T_s}, \quad (11.37)$$

в котором температура T_s первоначально выбирается произвольно для одного полимера (243° К для полиизобутилена) и затем эмпирически определяется для других полимеров так, чтобы получить наилучшее совпадение. При этом график зависимости $\lg a_T$ от T (для любого T_0) с помощью прозрачной бумаги совмещается со стандартным графиком уравнения (11.37), используя горизонтальное и вертикальное смещения [25, 26].

Поскольку используется только один эмпирический параметр T_s , такое представление менее точно по сравнению с тем, которое получается из уравнений (11.20) — (11.24). Однако оно удобно и применялось различными авторами. Примеры графиков показаны на фиг. 93 и 94. Значения T_s , полученные для многих полимерных систем, а также для нескольких стеклющихся жидкостей низкого молекулярного

веса, даны в табл. 7. Для некоторых систем механические данные дополнены диэлектрическими, в то время как для других имелись только диэлектрические данные.

Для каждой системы, для которой известно T_g , в таблице приведено также $T_s - T_g$. Обычно эта величина лежит вблизи 50° . Подстановка $T_s = T_g + 50^\circ$ в уравнение (11.37) эквивалентна использованию уравнения (11.26) с «универсальными» значениями c_1^* и c_2^* . Однако для практических целей



Фиг. 94. Зависимость $\lg a_T$ от T_s для трех натуральных каучуков.

Кружки — наполненные сажей вулканизаты, квадратики — незаполненные вулканизаты, треугольники — невулканизованные каучуки (по Пейну [35]).

уравнение (11.37) более удобно, так как трудно получить значения a_T из вязкоупругих данных вблизи T_g . Положение T_s выбирается как оптимальная точка для этой цели.

Еще один метод подбора параметров предложен Вильямсом [74]. Предполагая, что $\alpha_f = \alpha_l$, или, другими словами, считая, что занятый объем $v_0 = v - v_f$ есть величина постоянная и тепловое расширение выше T_g обусловлено увеличе-

нием свободного объема, можно переписать уравнение (11.34) следующим образом:

$$\lg a_T = - \frac{B/2,303 (v_g - v_0) (T - T_g)}{(v_g - v_0)/\alpha_l + T - T_g}. \quad (11.38)$$

Поскольку v_g и α_l — непосредственно измеряемые макроскопические величины, параметры B и v_0 можно вычислить. Изучая данные для фракций полистирола [65, 75] с различными молекулярными весами, Вильямс нашел, что $B = 0,91$ (а не единице, как ранее предполагалось), а v_0 слабо возрастает с ростом молекулярного веса в области от 1675 до 134 000. Соответствующие значения f_g лежат в интервале от 0,022 до 0,028. Однако предположение, что $\alpha_f = \alpha_l$, вызывает сомнения, так как α не исчезает при T_g ; парадоксально также, что экстраполяция объемных измерений ниже комнатной температуры указывает на то, что v может достигать значений, меньших чем v_0 .

6. Влияние молекулярного веса

Только при сравнительно низком молекулярном весе (ниже примерно 30 000) можно ожидать существования какой-либо зависимости от молекулярного веса T_g , ΔH_a или любых других параметров, характеризующих температурную зависимость вязкоупругого состояния. Для полимеров очень малого молекулярного веса существуют различные аномалии, которые, как показали Фокс и Флори [65], возникают вследствие увеличенного свободного объема, связанного с концами молекул. При любой данной температуре v линейно возрастает с ростом $1/M$; T_g есть линейная убывающая функция $1/M$, а ΔH_a при данной температуре — экспоненциальная функция $1/M$. Свободный объем при T_g , по-видимому, существенно не зависит от молекулярного веса, что находится в согласии с постоянством f_g для полимеров различной химической структуры, как это видно в табл. 6. Примерив уравнение Вильямса — Ландела — Ферри в форме (11.37), можно показать, что T_s уменьшается с уменьшением молекулярного веса, так что $T_s - T_g$ остается постоянным [26].

7. Влияние высокого давления

Наличие свободного объема в обычных жидкостях делает их значительно более сжимаемыми, чем обычные твердые тела; так, например, коэффициенты сжимаемости β для жидкого и твердого бензола приблизительно равны $9 \cdot 10^{-11}$

и $3 \cdot 10^{-11}$ см²/дин соответственно. Сравнительные данные [76, 77] для полимеров выше и ниже их температуры стеклования отрывочны и не допускают обобщений. Можно было бы ожидать, что в жидкостях увеличение давления должно значительно уменьшать свободный объем до тех пор, пока не будет достигнуто минимальное значение, соответствующее приблизительно f_g , и что дифференциальная сжимаемость при дальнейшем увеличении давления будет приближенно соответствовать стеклообразному (твердому) состоянию. Дифференциальная сжимаемость действительно уменьшается с увеличением давления, но постепенно, а не внезапно. Тот же эффект наблюдается и в полимерах; для мягкого серного вулканизата каучука [78] при комнатной температуре сжимаемость β уменьшается от $2,0 \cdot 10^{-11}$ до $0,8 \cdot 10^{-11}$ см²/дин, а для полиизобутилена [79] от $2,4 \cdot 10^{-11}$ до $0,8 \cdot 10^{-11}$ см²/дин при увеличении давления на тысячи атмосфер.

Из интерпретации температурной зависимости вязкоупругих свойств с помощью свободного объема следует, что уменьшение свободного объема под действием внешнего давления должно приводить к увеличению вязкости и всех времен релаксации. Это явление хорошо известно в обычных жидкостях. В полимерах (и других стеклующихся жидкостях) в интервале, где справедливо уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, его величина может быть легко предсказана по аналогии с уравнением (11.33). Для изменения давления, полагая, как и раньше, $B = 1$, имеем

$$\lg a_P = \frac{1}{2,303} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right), \quad (11.39)$$

где a_P — отношение вязкостей (или времен релаксации) при давлении P и при нулевом или атмосферном давлении, а f_0 — доля свободного объема при атмосферном давлении. Если часть полной сжимаемости, которая определяется уменьшением свободного объема, обозначить через β_f (по аналогии с α_f), то

$$f = f_0 - \int_0^P \beta_f dP,$$

где β_f — обычно убывающая функция P . В области умеренных давлений, где β_f приблизительно постоянно, мы получаем [80]

$$\lg a_P = \frac{\beta_f P}{2,303 f_0 (f_0 - \beta_f P)}, \quad (11.40)$$

где параметры f_0 и β_f получаются из экспериментальных данных с помощью уравнений, аналогичных (11.21), (11.22), (11.35) и (11.36). При малых давлениях (11.40) приводится к виду

$$\left(\frac{d \lg a_P}{dP} \right)_{P \rightarrow 0} = \frac{\beta_f}{2,303 f_0^2}. \quad (11.41)$$

Ясно, что влияние внешнего давления будет быстро уменьшаться с повышением температуры выше T_g вследствие наличия коэффициента f_0^2 в знаменателе (11.41). По аналогии с пределами применимости уравнения Вильямса — Ландела — Ферри не следует ожидать, что уравнение (11.39) или любое из последующих уравнений будет справедливо при температуре выше $T_g + 100^\circ$ или при любых других условиях, когда $f_0 > 0,08$.

Сравнение с экспериментальными данными усложняется последним ограничением и зависимостью β_f от давления. Увеличение вязкости полистирола и расплавленного полиэтилена под давлением, наблюдавшееся Максвеллом и Джангом [81], качественно совпадает с величиной, предсказываемой уравнением (11.41).

Другой метод оценки влияния давления на времена релаксации состоит в определении повышения температуры, которое компенсирует увеличение давления, возвращая измеряемую характеристику вязкоупругости в ее прежнее положение на шкале времени. Это можно получить путем динамических измерений при некоторой частоте [79]. Если принять, что постоянство f соответствует постоянству времен релаксации, то условие для одновременного увеличения температуры и давления имеет вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_f = \frac{\beta_f}{\alpha_f}. \quad (11.42)$$

Подобные выражения были выведены Сингом и Нолле [79] исходя из несколько отличных допущений; было показано, что они находятся в полуколичественном согласии с результатами измерений методом продольной бегущей волны в объеме для полиизобутилена при частоте 4 Мгц и температурах от 0 до 70°. Значение производной в этом случае равно приблизительно 0,025 град/атм. Почти такое же значение (0,024 град/атм) было получено для слабо вулканизованного натурального каучука Маккинни, Белчером и Мэрвином [82].

Выводы из уравнений (11.40) — (11.42) должны рассматриваться как предварительные, так как имеются некоторые

данные [83]¹⁾ о том, что при высоком давлении времена релаксации (в случае диэлектрической дисперсии) не являются однозначными функциями объема. Однако можно предположить, что эти уравнения в основном справедливы при температурах не намного выше T_g . Они имеют большое практическое значение, так как в инжекторной аппаратуре и в пресс-формах возникают высокие гидростатические давления и напряжения затухают за счет релаксационных процессов [80]²⁾.

Кроме того, при деформации растяжения твердых тел, когда она сопровождается заметным объемным расширением, обусловленным тем, что отношение Пуассона меньше $1/2$, увеличение свободного объема может сильно изменить времена релаксации (особенно при медленных процессах, протекающих вблизи T_g).

Если влияние давления на вязкость при установившемся течении известно из эксперимента, то метод приведенных переменных можно использовать для предсказания влияния давления на динамические вязкоупругие свойства, применяя соотношение $a_p = \eta_{p0}/\eta_{0p}$, аналогичное (11.12), где индекс 0 относится к атмосферному давлению. Этот метод был успешно применен Барлоу и Лэмбом [84] к данным высокочастотных динамических измерений, проведенных со смазочными маслами.

§ 4. ПРИМЕРЫ БОЛЕЕ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ПРИВЕДЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Метод приведенных переменных, описанный в § 2, включая подстановку функции $a_T(T)$ в уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, может применяться к данным, полученным для переходной зоны, плато и конечной зоны временной шкалы, при условии, что все вклады в измеряемые вязкоупругие свойства содержат один и тот же коэффициент трения ζ_0 и внутренняя структура системы не изменяется с изменением температуры. Последние ограничения упоминаются в § 1 настоящей главы.

Однако с некоторыми видоизменениями метод приведенных переменных может также применяться к данным для стеклообразных и высококристаллических полимеров, а с некоторыми предосторожностями — даже к системам, которые не подчиняются указанным выше ограничениям.

¹⁾ W. H. Stockmayer, неопубликованная работа.

²⁾ H. Högbelg, частное сообщение.

1. Стеклообразные и высококристаллические полимеры

Хотя ниже T_g конформационные изменения играют незначительную роль, существуют вязкоупругие свойства, которые обычно связываются с движениями боковых цепей, охватывающие широкий спектр времен релаксации, как это иллюстрируется кривыми IV на фигурах в гл. 2. Такие движения, конечно, нельзя описать с помощью одного мономерного коэффициента трения, но если предположить, что все времена релаксации имеют одну и ту же температурную зависимость, то метод приведенных переменных можно применить к стеклообразной области, проведя отдельный расчет. Упомянутые выше кривые получены этим методом из данных для полиметилметакрилата Иваянаги [85], который объединил данные различных измерений вязкоупругих свойств. Ниже T_g нельзя рассчитывать на возможность использования уравнения Вильямса — Ландела — Ферри и на применимость исследования с помощью свободного объема. Температурная зависимость a_T следует простому уравнению Аррениуса

$$\lg a_T = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (11.43)$$

при сравнительно малом значении ΔH_a (для полиметилметакрилата 29 ккал). Таким образом, температурная зависимость характеристик ниже T_g никак не связана с зависимостью, которую можно получить, экстраполируя поведение выше T_g (где ΔH_a имеет очень высокое значение и быстро возрастает с понижением температуры).

Подобным образом в высококристаллических полимерах аморфные сегменты между кристаллитами слишком коротки, чтобы допустить какие-либо движения, описываемые с помощью мономерного коэффициента трения. Однако при температурах настолько ниже точки размягчения, что степень кристалличности достигает максимального значения, согласующегося со стерическими ограничениями, так что дальнейшее понижение температуры не сопровождается ростом кристаллов и изменением внутренней структуры, можно предположить, что времена релаксации, соответствующие тем движениям, которые остаются, имеют одну и ту же температурную зависимость. Применение приведенных переменных на этой основе оказалось успешным для ряда высококристаллических полимеров, включающих полиэтилен высокой плотности [87], который приведен в качестве примера в гл. 2 (кривые VII). Температурная зависимость a_T вновь следует

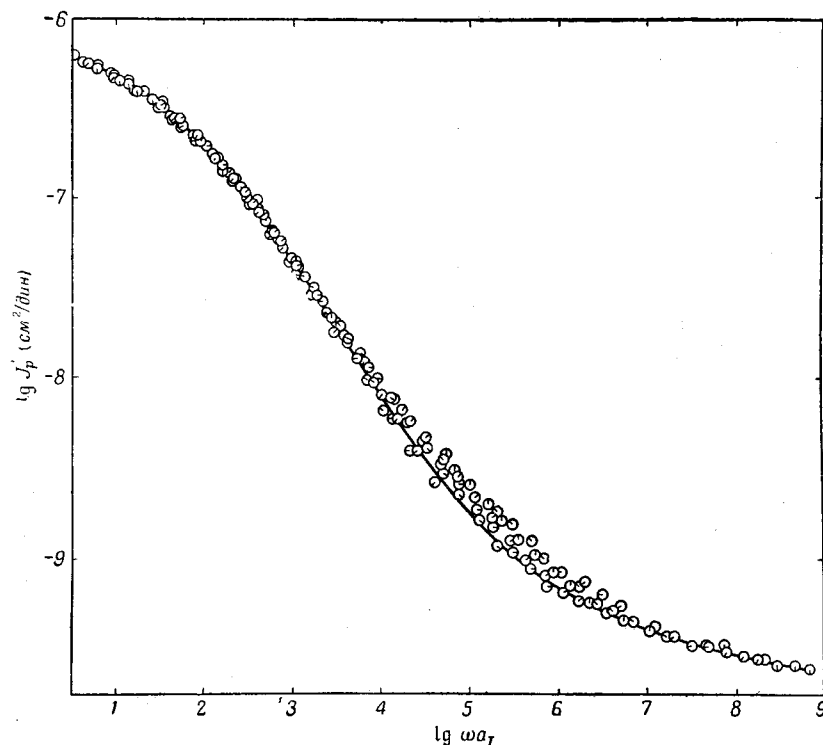
уравнению (11.43) с $\Delta H_a = 30$ ккал для полиэтилена [87], 125 ккал для полихлортрифторэтилена [88] и 88 ккал для нейлона [89].

2. Сложные вязкоупругие механизмы с различными температурными зависимостями

Если такие молекулярные движения, которые ответственны за вязкоупругость в стекле, имеются и выше T_g , то мы имеем дело с двумя классами времен релаксации с совершенно различными температурными зависимостями. Вязкоупругие вклады, относящиеся к движениям боковых цепей, подчиняются уравнению Аррениуса, в то время как вклады, относящиеся к конформационным изменениям основных полимерных цепей, описываются уравнением Вильямса — Ландела — Ферри. Аномалии, полученные при применении метода приведенных переменных к нескольким метакрилатным полимерам [36—38], были истолкованы таким образом.

Например, для поли-*n*-бутилметакрилата [37] было получено, что критерии применимости метода приведенных переменных, описанные в § 2, выполняются в температурном интервале от 45 до 135°С, за исключением некоторых отклонений между 55 и 80°С. Этот интервал вполне достаточен для определения коэффициентов c_1^0 и c_2^0 в уравнении (11.20), из которого затем были вычислены a_T для всех температур. Полученный приведенный график J' показан на фиг. 95. На нем заметна аномалия для точек, соответствующих температурам от 55 до 80°С. Тогда предположили, что наблюдаемая податливость представляет собой сумму вклада J'_α , обусловленного движениями основных цепей, времена релаксации которых следуют уравнению Вильямса — Ландела — Ферри, и вклада J'_β , обусловленного движениями боковых цепей (максимальное значение которого много меньше J'_α , так что он становится несущественным при низких приведенных частотах, когда J'_α велико), причем J'_α приближенно определяется огибающей, проведенной через наиболее низкие из полученных точек. Путем вычитания (конечно, не логарифмов, нанесенных на графике, а самих значений для соответствующих точек) можно получить J'_β при разных температурах и частотах и подвергнуть отдельному приведению. Приведенный график J'_β показан на фиг. 96; температурная зависимость $\lg a_{T\beta}$ следует уравнению Аррениуса с $\Delta H_a = 24$ ккал.

Такая дифференциальная обработка дает максимальную точность, и результаты подтверждаются выводом Хоффа [90], сделанным на основании других механических и диэлектрических измерений, что имеются сложные классы времен релаксации в метакрилатах и что в *n*-бутиловом полимере

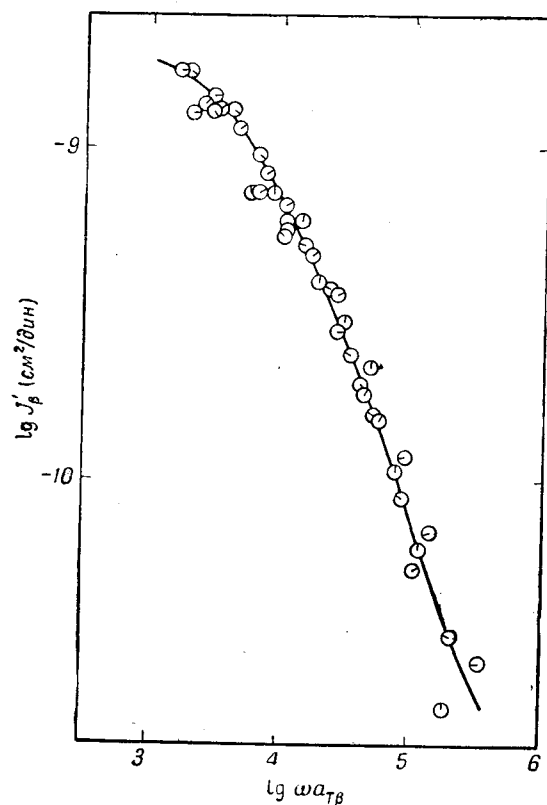


Фиг. 95. Обобщенная кривая для упругой податливости поли-*n*-бутилметакрилата.

механизмы, обозначенные как α и β (следуя его терминологии), в какой-то степени сливаются выше T_g . Кроме того, диэлектрические измерения Стреллы [71], которые отражают дипольную ориентацию, обусловленную движением боковых групп, указывают на такую же температурную зависимость времен релаксации с $\Delta H_a = 24$ ккал.

Вклады от α -механизма смешаются более быстро вдоль частотной шкалы с изменением температуры, чем вклады от

β -механизма. Для α -механизма ΔH_a является, конечно, функцией температуры в соответствии с уравнением (11.31), но при 80°C $\Delta H_a = 42$ ккал, а при 55°C $\Delta H_a = 52$ ккал, в то время как для β -механизма значение ΔH_a много меньше.



Фиг. 96. Обобщенная кривая упругой податливости поли-*n*-бутилметакрилата для β -механизма, соответствующего движениям боковых цепей.

Следовательно, при высоких температурах α -механизм преобладает над β -механизмом. Только там, где два механизма дают вклады в J' сравнимой величины, будет наблюдаться аномалия. Точная природа движений боковых цепей, которые обуславливают вязкоупругие свойства, называемых β -механизмом, пока не выяснена.

3. Изменения внутренней структуры, обусловленные кристалличностью

В таком полимере, как полиэтилен, имеющем высокую степень кристалличности, внутренняя структура значительно изменяется с уменьшением температуры от точки размягчения до температуры, при которой кристалличность достигает максимальной величины. В этом интервале, как показал Тобольский [91], метод приведенных переменных совершенно неприменим. Может оказаться, что с помощью горизонтальных смещений вместе с большими вертикальными смещениями на логарифмических графиках можно образовать эмпирически одну обобщенную кривую из семейства кривых для данной вязкоупругой функции, но теоретические основания для такого преобразования находятся только в стадии развития (см. гл. 15).

Подобное положение может иметь место для полимера с боковыми группами, достаточно длинными для кристаллизации, например для поли-*n*-додецилметакрилата [39], где метод приведенных переменных в обычной форме применим до -28°C , но при более низких температурах появляются большие отклонения. Они обусловлены кристаллизацией боковых групп.

В гелях, где структура сетки сшита кристаллитами, степень кристалличности мала, и если она изменяется с температурой, то основной структурный эффект с точки зрения вязкоупругих свойств — это изменение степени сшивания. Для геля поливинилхлорида, свойства которого представлены кривыми VI в гл. 2, степень сшивания, по-видимому, инвариантна, поскольку приведенные переменные применимы в широком интервале температур. Это, вероятно, связано с низким тактическим порядком полимера, который сохраняет малую степень кристалличности даже при очень низких температурах [92]. Однако в некоторых других гелях [42, 93] степень сшивания постепенно изменяется с температурой, и метод приведенных переменных не может быть использован без существенного видоизменения.

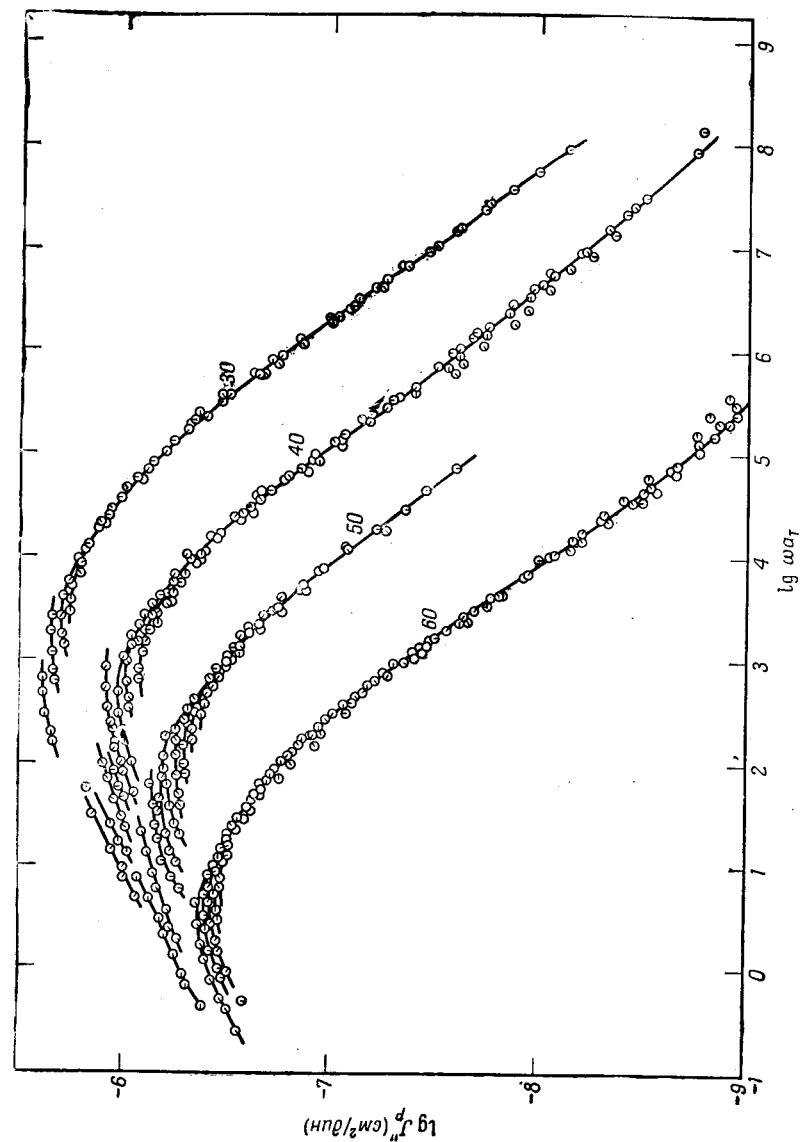
4. Изменения степени зацепления

Один вид структурных изменений, влияние которого успешно учтено в методе приведенных переменных, — это изменение степени зацепления цепей с температурой, которое, по-видимому, происходит в некоторых метакрилатных полимерах [21]. Это явление проявляется в том, что в зоне

плато данные, приведенные с помощью значений a_T , полученных для переходной области, не ложатся на одну кривую. Это показано для мнимой компоненты податливости четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата [40] на фиг. 97. С повышением температуры максимум J'' смещается вверх и влево.

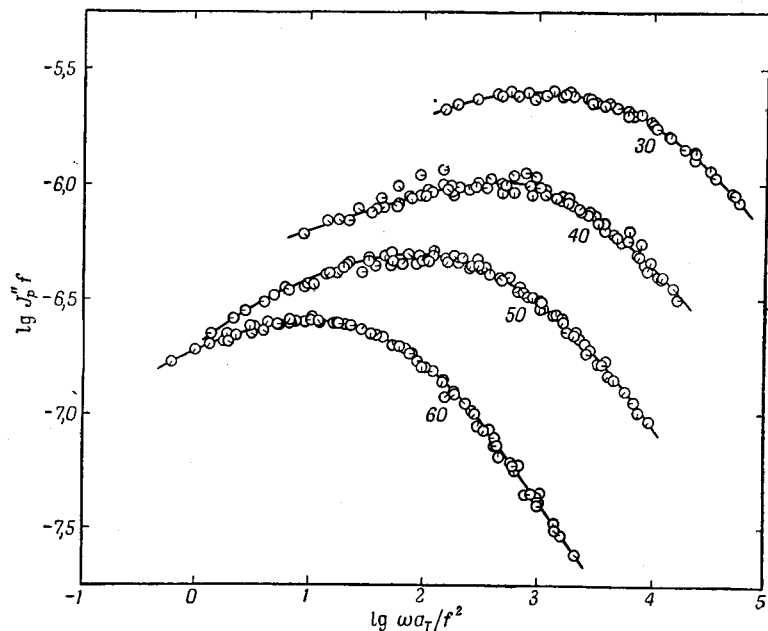
Этот максимум связан с наличием сетки (см. гл. 10, § 5 и 6), в данном случае обусловленной зацеплениями, а не постоянными сшивками. Но так как в этой области скольжение зацеплений цепей должно быть незначительным, то для выяснения влияния степени зацепления на $J''_{\text{макс}}$ можно воспользоваться результатами для постоянно сшитых сеток. Теории Близарда и Бики (см. фиг. 75 и ее обсуждение в тексте) предсказывают, что $J''_{\text{макс}}$ должно быть пропорционально Z_c , а положение максимума на шкале частот — обратно пропорционально Z_c^2 , где Z_c — степень полимеризации между узловыми точками. Теория Мэrvина (см. гл. 10, § 6) приходит к тому же заключению для сетки с зацеплениями при замене Z_c на степень полимеризации между точками зацеплений Z_e . Величины и временные константы, связанные с отдельными вкладами в спектр времен запаздывания [см. уравнения (10.57) и (10.58)], изменяются таким же образом при условии, что распределение длин отрезков цепи между узловыми точками сохраняется неизменным по форме. Следовательно, если при изменении температуры от T_0 до T число отрезков между узлами сетки на $1 \text{ см}^3 n_c$ изменяется в f раз (Z_c соответственно изменяется в $1/f$ раз), то величина комплексной податливости J^* изменяется в $1/f$ раз и ее положение на шкале частот в f^2 раз.

Отсюда следует, что можно выполнить дополнительное приведение данных, чтобы принять во внимание влияние температуры, на расстояния, между узлами сетки, а также локальный коэффициент трения, строя график $\lg J''_p f$ в зависимости от $\lg \omega a_T / f^2$. На фиг. 98 показаны данные фиг. 97, приведенные этим методом с использованием значений f , которые соответствуют уравнению Аррениуса или Вант-Гоффа с $\Delta H = 2,1 \text{ ккал/моль}$. Величина ΔH не является энергией активации. Формально ее можно истолковать как энергию диссоциации точек зацепления, но молекулярный смысл ее неясен. Приведение осуществляется вполне успешно и дает обобщенные кривые; подобные результаты с такими же малыми значениями ΔH были получены для нескольких неразбавленных метакрилатных полимеров [21].



Фиг. 97. Мнимая компонента податливости для четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата в области плато, приведенная к температуре $273,2^\circ$ с помощью коэффициентов a_T , определенных из экспериментальных данных для переходной области и соответствующих уравнению Вильямса — Ландела — Ферри. Числа на кривых обозначают концентрацию полимера в весовых процентах.

Сдвиг, обусловленный коэффициентом f , происходит в направлении участка кривой с углом наклона $-1/2$ на логарифмическом графике зависимости J' или J'' от частоты, и, следовательно, он исчезает в переходной области, где угол наклона самих функций достигает значения $-1/2$, предсказываемого теориями Рауза и Бики. Действительно, при высоких частотах вязкоупругое состояние определяется конформационными движениями небольших участков цепи, на которые не влияют зацепления. На кривую упругого модуля J'



Фиг. 98. Данные фиг. 97, приведенные с учетом влияния температуры на зацепление цепей, измеряемого коэффициентом f , в дополнение к влиянию на локальный коэффициент трения, измеряемому a_T .

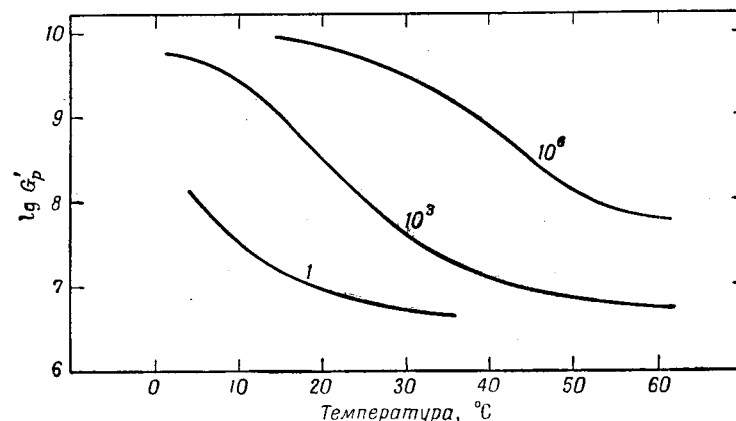
аномалия, связанная с наличием зацеплений, никогда сильно не влияет, так как она нигде не имеет положительного угла наклона. Аномалия ярче всего проявляется с левой стороны от максимума J'' , где f -сдвиг имеет наклон противоположного знака по сравнению с мнимой компонентой податливости.

Перечисленные примеры показывают, что недостатки метода приведенных переменных в его простой форме дают возможность получить дополнительные сведения об исследуемых системах.

Они представляют собой характерные признаки, и ими можно руководствоваться при истолковании других аномалий, которые, возможно, будут еще найдены.

§ 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ДЛЯ ПОСТОЯННОЙ ЧАСТОТЫ ИЛИ ВРЕМЕНИ И ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для критического применения метода приведенных переменных требуется ряд изотерм, как показано на фиг. 83, каждая из которых охватывает достаточно широкий интервал частот или времен, чтобы определять вид экспериментальной вязкоупругой функции. В некоторых экспериментальных методах легче изменять температуру, чем частоту, так что



Фиг. 99. Зависимость упругого модуля сдвига 40-процентного геля поливинилхлорида в диметилантрене от температуры для трех частот $1, 10^3$ и 10^6 рад/сек (вычислено из данных Фитцджералда и Ферри [98]).

более доступны данные в виде изохрон, построенных в зависимости от температуры для нескольких частот, как показано для геля поливинилхлорида на фиг. 99. Такие кривые не могут быть совмещены с помощью горизонтальных смещений вдоль температурной оси; их формы совершенно различны вследствие нелинейной температурной зависимости a_T . Например, угловые коэффициенты при $\lg G' = 8$ на фиг. 99, очевидно, различны для трех изохрон. Такие угловые коэффициенты зависят и от крутизны $G'(\omega)$ при определенной частоте и от крутизны $a_T(T)$ в соответствии с уравнением

$$\left(\frac{\partial \lg G'}{\partial T}\right)_\omega = \left(\frac{\partial \lg G'}{\partial \lg \omega a_T}\right)_T \left(\frac{\partial \lg \omega a_T}{\partial T}\right)_\omega. \quad (11.44)$$

Отсутствие учета этой особенности приводит к некоторым ошибочным заключениям о применимости метода приведенных переменных.

Из одной изохроны нельзя определить температурную зависимость a_T или любой основной вязкоупругой функции. Однако если $a_T(T)$ известно из другого источника (например, из измерений диэлектрических свойств) или если можно сделать разумное предположение о ее форме, то эта изохрона может быть преобразована к эффективной изотерме [95] просто путем построения зависимости от ωa_T , и вязкоупругие функции могут быть определены методами, рассмотренными в гл. 4. В частности, в переходной области $a_T(T)$ можно получить из уравнения Вильямса — Ландела — Ферри в одной из его форм при условии, что известно T_g .

В некоторых других экспериментальных методах, особенно в методах резонансных колебаний (см. гл. 7), одновременно изменяются и температура, и частота, и поэтому еще труднее получить основные сведения. Однако такие результаты полезны при исследованиях, особенно при отождествлении сложных вязкоупругих механизмов [96].

Интересный метод был предложен Гопкинсом [97]. В этом методе температура изменяется в соответствии с некоторой заданной функцией времени *во время* эксперимента по исследованию вязкоупругости в неустановившихся условиях (при ползучести или релаксации напряжения). Сравнивая результаты для $J(t)$ или $G(t)$ с результатами, полученными во втором эксперименте при обычных изотермических условиях, можно вычислить коэффициент a_T в исследуемом интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dannhauser W., Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **13**, 103 (1958).
2. Wagner K. W., Elektrotechn. Zs., **36**, 135, 163 (1915).
3. Leaderman, Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers, Washington, 1943.
4. Tobolsky A. V., Andrews R. D., Journ. Chem. Phys., **11**, 125 (1943).
5. Ferry J. D., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 3746 (1950).
6. Dahlquist C. A., Hatfield M. R., Journ. Colloid Sci., **7**, 253 (1952).
7. Rouse P. E., Jr., Journ. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953).
8. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **14**, 51 (1946).
9. Harper R. C., Markovitz H., De Witt T. W., Journ. Polymer Sci., **8**, 435 (1952).
10. Glasstone S., Laidler K., Eyring H., Theory of Rate Processes, New York, 1941.

11. Hopkins I. L., Journ. Appl. Phys., **24**, 1300 (1953).
12. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., **25**, 1102 (1954).
13. Plazek D. J., Dannhauser W., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci. (в печати).
14. Schwarzl F., Staverman A. J., Journ. Appl. Phys., **23**, 838 (1952).
15. Tobolsky A. V., Journ. Appl. Phys., **27**, 673 (1956).
16. Nakada O., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1218 (1957).
17. Bischoff J., Catsiff E., Tobolsky A. V., Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 3378 (1952).
18. Ferry J. D., Grandine L. D., Jr., Fitzgerald E. R., Journ. Appl. Phys., **24**, 911 (1953).
19. Grandine L. D., Jr., Ferry J. D., Journ. Appl. Phys., **24**, 679 (1953).
20. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **10**, 1 (1955).
21. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 135 (1959).
22. Ferry J. D., Fitzgerald E. R., Journ. Colloid Sci., **8**, 224 (1953).
23. Marvin R. S., Proc. 2nd Intern. Cong. Rheology, London, 1953, p. 156.
24. Tobolsky A. V., Catsiff E., Journ. Polymer Sci., **19**, 111 (1956).
25. Williams M. L., Journ. Phys. Chem., **59**, 95 (1955). [См. перевод в сборнике Проблемы современной физики, вып. 12, 17 (1956).]
26. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955). [См. перевод в сборнике Проблемы современной физики, вып. 12, 20 (1956).]
27. Plazek D. J., Vrancken M. N., Berge J. W., Trans. Soc. Rheology, **2**, 39 (1959).
28. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **9**, 479 (1954).
29. Ferry J. D., Landel R. F., Kolloid. Zs., **148**, 1 (1956).
30. Ferry J. D., Williams M. L., Fitzgerald E. R., Journ. Phys. Chem., **59**, 403 (1955).
31. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **10**, 474 (1955).
32. Kurath S. F., Passaglia E., Pariser R., Journ. Appl. Phys., **28**, 499 (1957).
33. Owens K. E., Dahlquist C. F., Trans. Soc. Rheology, **2**, 23 (1958).
34. Landel R. F., Journ. Colloid Sci., **12**, 308 (1957).
35. Payne A. R., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958.
36. Ferry J. D., Child W. C., Jr., Zand R., Stern D. M., Williams M. L., Landel R. F., Journ. Colloid Sci., **12**, 53 (1957).
37. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **12**, 327 (1957).
38. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **12**, 389 (1957).
39. Kurath S. F., Yin T. P., Berge J. W., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 147 (1959).
40. Saunders P. R., Stern D. M., Kurath S. F., Sakoookim C., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 222 (1959).
41. Ferry J. D., Plazek D. J., Heckler G. E., Journ. Chim. Phys., **55**, 152 (1958).
42. Landel R. F., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **60**, 294 (1956).
43. Vrancken M. N., Ferry J. D., Journ. Polymer Sci., **24**, 27 (1957).
44. Plazek D. J., Journ. Colloid Sci., **15**, 50 (1960).
45. Kauzmann W., Chem. Rev., **43**, 219 (1948).
46. Davies R. O., Jones G. O., Adv. Phys., **2**, 370 (1953).
47. Eyring H., Hirschfelder J. O., Journ. Phys. Chem., **41**, 249 (1937).

48. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
49. Doolittle A. K., Journ. Appl. Phys., **22**, 1471 (1951).
50. Bondi A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **53**, 870 (1951).
51. Kittel C., Introduction to Solid-State Physics, New York, 1956. (См. перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М.—Л., 1957.)
52. Tamman G., Aggregatzustände, Leipzig, 1922.
53. Tamman G., Der Glaszustand, Leipzig, 1953. (См. перевод: Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.)
54. Parks G. S., Huffman H. M., Science, **64**, 363 (1926).
55. Alfrey T., Goldfinger G., Mark H., Journ. Appl. Phys., **14**, 700 (1943).
56. Kovacs A., Sc. D. Thesis, University of Paris, 1955.
57. Kovacs A., Journ. Polymer Sci., **30**, 131 (1958).
58. Yano Y., Mitsui S., Busseiron Kenkyu, **75**, 55 (1954).
59. Flory P. J., Ricerca Sci., Suppl., 1955, p. 3.
60. Gibbs J. H., Di Marzio E. A., Journ. Chem. Phys., **28**, 373 (1958).
61. Batchinski A. J., Zs. Phys. Chem., **84**, 644 (1913).
62. Doolittle A. K., Doolittle D. B., Journ. Appl. Phys., **28**, 901 (1957).
63. Bueche F., Journ. Chem. Phys., **24**, 418 (1956). (См. перевод в сборнике Физика полимеров, ИЛ, 1960, стр. 70.)
64. Bueche F., Journ. Chem. Phys., **30**, 748 (1959).
65. Fox T. G., Flory P. J., Journ. Appl. Phys., **21**, 581 (1950).
66. Bondi A., Journ. Phys. Chem., **58**, 929 (1954).
67. Hirai N., Journ. Chem. Soc. Japan, **75**, 683 (1954).
68. Fujita H., Kishimoto H., Journ. Colloid Sci., **13**, 418 (1958).
69. Mandelkern L., Flory P. J., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3206 (1951).
70. de Brouckère L., Offergeld G., Bull. Soc. Chim. Belg., **67**, 96 (1958).
71. Ferry J. D., Strella S., Journ. Colloid Sci., **13**, 459 (1958).
72. Bestul A. B., Glastechnische Berichte, **K32**, 59 (1959).
73. Caillon P., Groubert E., Compt. Rend., **248**, 2093 (1959).
74. Williams M. L., Journ. Appl. Phys., **29**, 1395 (1958).
75. Fox T. G., Flory P. J., Journ. Phys. Chem., **55**, 221 (1951).
76. Hughes D. S., Blankenship E. B., Mims R. L., Journ. Appl. Phys., **21**, 294 (1950).
77. Matsuoka S., Maxwell B., Journ. Polymer Sci., **32**, 131 (1958).
78. Weir C. E., Journ. Res. Nat. Bur. Standards, **50**, 311 (1953).
79. Singh H., Nolle A. W., Journ. Appl. Phys., **30**, 337 (1959).
80. Ferry J. D., Stratton R. A., Bull. Amer. Phys. Soc., **11**, 5, 203 (1960); Kolloid. Zs., **171**, 107 (1960).
81. Maxwell B., Jung A., Modern Plastics, **35**, 174 (1957).
82. McKinney J. E., Belcher H. V., Marvin R. S., Trans. Soc. Rheology, **4**, 347 (1960).
83. Gilchrist A., Earley J. E., Cole R. H., Journ. Chem. Phys., **26**, 196 (1957).
84. Barlow A. J., Lamb J., Proc. Roy. Soc., **A253**, 52 (1959).
85. Sato K., Nakane H., Hideshima T., Iwayanagi S., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 413 (1954).
86. Iwayanagi S., Journ. Sci. Res. Inst. Tokyo, **43**, 4 (1955).
87. Faucher J. A., Trans. Soc. Rheology, **3**, 81 (1959).
88. Nagamatsu K., Yoshitomi T., Journ. Colloid Sci., **14**, 377 (1959).

89. Yoshitomi T., Nagamatsu K., Kosiyama K., Journ. Polymer Sci., **27**, 335 (1958).
90. Hoff E. A. W., Robinson D. W., Willbourn A. H., Journ. Polymer Sci., **18**, 161 (1955).
91. Tobolsky A. V., McLoughlin J. R., Journ. Phys. Chem., **59**, 989 (1955).
92. Coleman B. D., Journ. Polymer Sci., **31**, 155 (1958).
93. Saunders P. R., Ward A. G., в книге F. R. Eirich, Rheology, Vol. II, New York, 1958, Ch. 8.
94. Ferry J. D., Fitzgerald E. R., Proc. 2nd Intern. Cong. Rheology, London, 1953, p. 140.
95. Onogi S., Uik, Journ. Colloid Sci., **11**, 214 (1956).
96. Woodward A. E., Sauer J. A., Fortschr. Hochpolym. Forschung, **1**, 114 (1958).
97. Hopkins I. L., Journ. Polymer Sci., **28**, 631 (1958).
98. Müller F. H., Kolloid. Zs., **114**, 2 (1949).
99. Mooney M., Trans. Soc. Rheology, **1**, 63 (1957).
100. Norman R. H., Payne A. R. (в печати).
101. Hideshima T., Prog. Theor. Phys. (Japan), Suppl., **10**, 174 (1959).
102. Beevers R. B., White E. F. T., Trans. Farad. Soc., **56**, 744 (1960).
103. Cohen M. H., Turnbull D., Journ. Chem. Phys., **31**, 1164 (1959).

Г Л А В А

12

ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Рассмотрев природу температурной зависимости времен релаксации и времен запаздывания, обратимся теперь к деталям временной и частотной зависимостей основных вязкоупругих функций и к их связи с химической структурой. Каждая зона значений времени представляет собой отдельную проблему. Наиболее характерна для полимеров переходная зона из высокоэластического в стеклообразное состояние, которая рассматривается в настоящей главе.

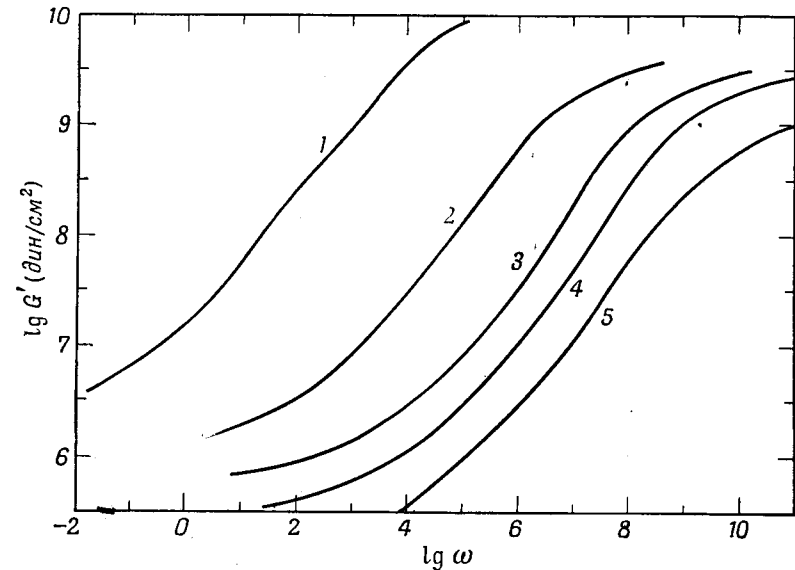
Вязкоупругие функции в переходной зоне имеют аналогичный вид для всех полимеров, как можно видеть из кривых, приведенных в гл. 2. Это находится в качественном согласии с предсказаниями теорий гибких цепей, изложенной в гл. 10. Поэтому наиболее отличительной особенностью, меняющейся от полимера к полимеру, является положение переходной зоны на оси времени или частоты, когда разные системы исследуются при одной температуре или при подходящих соответствующих температурах. Сначала мы проведем сравнение для непосредственно измеряемых величин и для мономерного коэффициента трения ζ_0 , величина которого, согласно теории, определяет значения времени. Затем мы рассмотрим детальные различия в форме спектров.

Практически во всех случаях здесь используются функции, полученные путем приведения результатов опытов, выполненных при различных температурах, как это было описано в гл. 11. Так как сшивание лишь в небольшой степени влияет на переходную зону, мы рассматриваем данные, относящиеся как к сшитым, так и к линейным системам.

§ 1. ПОЛОЖЕНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ НА ОСИ ВРЕМЕНИ

В качестве примера влияния химического строения на положение переходной зоны на оси времени на фиг. 100 показаны в логарифмическом масштабе кривые зависимости

от частоты упругого модуля, приведенного к 100°C , для пяти полимеров *n*-алкилметакрилатов [1—5], эфирные группы которых содержат соответственно 2, 4, 6, 8 и 12 атомов углерода. С увеличением длины боковых групп положение переходной зоны сдвигается в сторону высоких частот сначала быстро, а затем несколько медленнее, перемещаясь более чем на шесть порядков на логарифмической шкале частот. Это смещение обусловлено уменьшением всех времен

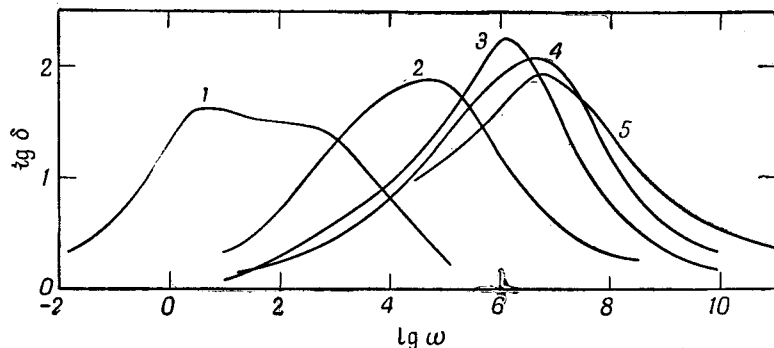


Фиг. 100. Зависимости упругого модуля от частоты, приведенные к 100°C , для пяти полимеров *n*-алкилметакрилатов [1—5].

1 — этил; 2 — бутил; 3 — гексил; 4 — октил; 5 — додецилметакрилат.

релаксации, которое в свою очередь связано с уменьшением мономерного коэффициента трения. В то же время значение G' , которое достигается при низких частотах (оно приблизительно соответствует псевдоравновесному модулю сетки, образовавшейся путем зацеплений, и поэтому обратно пропорционально среднему молекулярному весу между точками зацеплений), падает с увеличением длины боковых групп, так же как и значение G' при высоких частотах, примерно соответствующее модулю в стеклообразном состоянии. Следует заметить, что для трех первых членов этого ряда влияние β -механизма было уже исключено, как это описано в гл. 11, § 4.

Зависимость тангенса угла потерь $G''/G' = J''/J'$ от частоты для того же ряда полимеров показана на фиг. 101. Эти кривые, максимумы которых соответствуют примерно середине переходной зоны, подобным же образом сдвигаются в сторону высоких частот. Наблюдаются также небольшие изменения формы максимумов: сначала их острота немного возрастает, а затем падает с увеличением длины боковых групп.



Фиг. 101. Зависимости тангенса угла потерь от частоты, приведенные к 100° С, для тех же полимеров, что и на фиг. 100.

Напомним, что тангенсу угла потерь нельзя дать непосредственную молекулярную интерпретацию, но эта величина очень важна для определения различных физических свойств, представляющих практический интерес. (Максимумы G'' и J'' наблюдаются при различных значениях частоты.)

Для более широкого сравнения полимеров в качестве показателей, определяющих положение переходной зоны, несколько произвольно были выбраны две величины: частота, при которой величина G' равна 10^8 дин/см^2 , т. е. имеет значение, промежуточное между значениями, характерными для высокоэластического и стеклообразного состояний [эта частота приблизительно соответствует величине, обратной времени, при котором $G(t) = 0,8 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$, так как в этой области $\text{tg } \delta \approx 1$; см. (10.53)], и частота, при которой $\text{tg } \delta$ имеет максимальное значение. Эти показатели для полимеров, которым соответствуют кривые на фиг. 100 и 101, а также для ряда других полимеров, данные для которых заимствованы из литературы [6—21], представлены в табл. 8 при нескольких значениях температуры. Для большего удобства частота выражена в герцах, а не в радианах в секунду, как на фиг. 100 и 101. В ряде случаев значения взяты из нескольких источников, в которых использовались совершенно различные

Таблица 8

ЧАСТОТЫ (В ГЕРЦАХ), ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПЕРЕХОДНУЮ ЗОНУ
ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\lg \nu$						Литература
		при $G' = 10^8 \text{ дин/см}^2$			при максимальном $\text{tg } \delta$			
		298° К	373° К	398° К	298° К	373° К	398° К	
<i>Полимеры метакрилата</i>								
Метил	378	—	—	0,5	—	—	—	[6]
Этил	335	—	0,5	2,6	—	1,0	3,1	[1]
n-бутил	300	—	4,0	5,2	—	3,7	4,9	[2]
n-гексил	268	1,4	5,9	6,8	0,8	5,3	6,2	[3]
n-октил	253	3,2	6,8	7,5	2,2	5,8	6,5	[4]
n-додецил	—	5,6	7,5	—	4,1	6,0	—	[5]
<i>Разные полимеры</i>								
Полиизобутилен	202	4,4	6,7	7,2	3,9	6,2	6,7	[7]
Полистирол	373	—	—	2,6	—	—	2,1	[9]
Поливинилацетат	305	—	5,3	6,4	—	5,2	6,3	[11]
		—	5,3	6,4	—	5,0	6,1	[12]
Полиметилакрилат	276	0,0	6,3	7,2	—0,3	6,0	6,9	[13]
Поливинилхлорид	347	—	2,2	—	—	2,6	—	[14]
Полигексен-1	218	5,4	—	—	4,4	—	—	[15]
Поли-1, 1-дигидроперфторбутилакрилат	—	4,4	—	—	4,5	—	—	[16]
Поли-3-трифторметаокси-1,1-дигидроперфторилпропилакрилат	—	5,0	—	—	4,1	—	—	[16]
Натуральный каучук невулканизованный	200	7,0	—	—	7,1	—	—	[17]
		7,2	—	—	7,2	—	—	[18]
Натуральный каучук вулканизованный ¹⁾	—	6,35	—	—	6,2	—	—	[17]
		6,9	—	—	6,1	—	—	[19]

¹⁾ Мягкий ненаполненный вулканизат.

Продолжение табл. 8

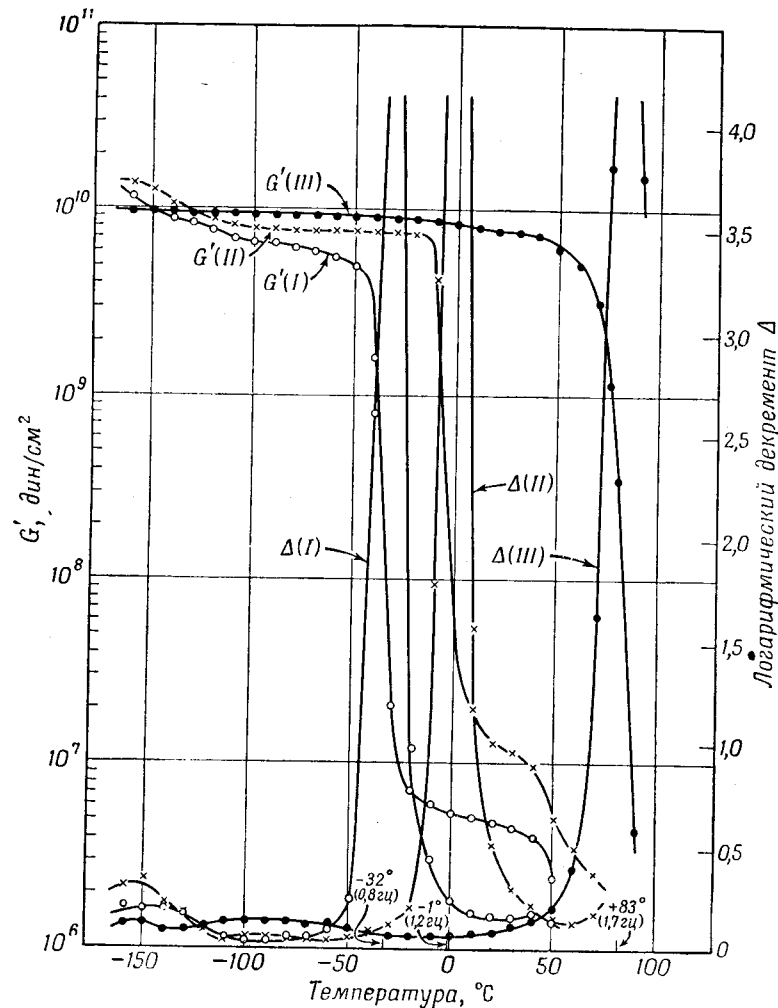
Полимер	$T_g, ^\circ\text{K}$	$\lg \nu$						Литература
		при $G' = 10^5 \text{ дин/см}^2$			при максимальном $\text{tg } \delta$			
		298°K	373°K	398°K	298°K	373°K	398°K	
<i>Сополимеры</i>								
Бутадиен — стирол 80/20 (невулканизованный)	7,3	—	—	7,7	—	—	[18]	
60/40 (вулканизованный)	4,3	—	—	—	—	—	[20]	
50/50 (вулканизованный)	3,4	—	—	—	—	—	[20]	
30/70 (вулканизованный)	-0,8	—	—	—	—	—	[20]	
Полиуретан ¹⁾	238	4,9	—	5,7	—	—	[21]	

¹⁾ Сополимер адипиновой кислоты, этилен- и пропиленгликоля, сшитый нафталин-1,4-диизоцианатом и 1,4-бутандиолом.

методы измерения, причем согласие оказалось удовлетворительным.

Значения для метакрилатов обнаруживают уже отмечавшееся влияние длины боковых групп. Для сополимеров бутадиена и стирола при увеличении содержания стирола наблюдается постепенный сдвиг в сторону низких частот. Остальные полимеры нельзя распределить по группам, в которых можно было бы проводить сравнение. Относящиеся к ним данные показывают, что низкие значения T_g обычно связаны с высокими частотами переходной зоны. Но как видно из сравнения данных для полиизобутилена и невулканизованного натурального каучука при 298°K , температура стеклования T_g не является единственным определяющим параметром. Хотя указанные полимеры имеют почти одинаковую температуру стеклования, переходная зона для натурального каучука соответствует частотам, лежащим почти на три порядка выше, чем для полиизобутилена. Такие различия более подробно рассматриваются в § 2 настоящей главы на основе понятия о мономерном коэффициенте трения.

Другой способ сравнения расположения переходных зон для различных полимеров заключается в определении тем-



Фиг. 102. Температурные зависимости упругого модуля G' и логарифмического декремента затухания Δ (приблизительно пропорционального тангенсу угла потерь) при частотах около 1 гц для трех поливинилбутиловых эфиров [22].

I — н-бутиловый; II — изобутиловый; III — трет-бутиловый.

пературы, при которой достигаются характерные черты перехода при заданном времени или частоте. Например, при фиксированной частоте величина G' быстро падает с повышением температуры, причем чем ниже частота, тем быстрее

происходит уменьшение G' (см. фиг. 99). При частоте приблизительно 1 гц переход от стеклообразного к высокоэластическому состоянию происходит в основном в интервале 5—10°, и точку перегиба, характеризующую среднюю температуру перехода, можно определить с относительно небольшим произволом; соответствующие значения G' лежат обычно в пределах от 10^8 до 10^9 .

Вблизи этой точки зависимость $\lg \delta$ от температуры имеет очень острый максимум, как это видно из приведенных на фиг. 102 данных Шмидера и Вольфа [22] для трех изомеров полибутиловых эфиров. [Логарифмический декремент Δ приблизительно равен $(\lg \delta)/\pi$.] Подобные данные, приводимые многими авторами [22—26]¹⁾, получены большей частью с помощью резонансных методов и в особенности с помощью торсионного маятника (см. гл. 6). Обычно невозможно получить данные при строго постоянной частоте, но в опытах Шмидера и Вольфа для сравнения разных полимеров в одинаковых условиях частота вблизи средней точки перехода поддерживалась постоянной в достаточно узком интервале.

В табл. 9 для различных полимеров приведены температуры T_M , соответствующие средней точке, определенной указанным образом при частоте 1 гц. Указаны также температуры стеклования в тех случаях, когда последние известны. В гомологических рядах акрилатов и виниловых эфиров при увеличении длины гибких боковых групп T_M сдвигается в сторону более низких температур, что соответствует сдвигу в сторону высоких частот для ряда метакрилатов, данные для которых представлены на фиг. 100, 101 и в табл. 8. Однако разветвленные боковые группы оказывают меньшее влияние и могут даже увеличивать T_M (см. также другие данные для полиметакрилатов [26, 27]). В каучуках, вулканизованных серой, изменение T_M следует приписать в первую очередь изменению химического строения, а не поперечному сшиванию, как это показывают недавно проведенные опыты на каучуках, вулканизованных облучением²⁾, для которых T_M не зависит от степени вулканизации до тех пор, пока последняя не становится очень высокой. Обычно T_M превышает T_g на величину от 1 до 25°, но так как разность между ними меняется, то невозможно предсказать одну температуру по другой.

Если для сравнения таких данных выбрана более высокая частота, то неопределенность значения T_M возрастает,

1) K. Schmie der, неопубликованные данные.

2) То же.

Таблица 9

ТЕМПЕРАТУРЫ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ СРЕДНЕЙ ТОЧКЕ ПЕРЕХОДА
ДЛЯ G' ПРИ ЧАСТОТЕ ОКОЛО 1 гц (ШМИДЕР И ВОЛЬФ)

Полимер	T_M , °К	Частота, гц	T_g , °К
<i>Полиакрилаты</i>			
Метил	298	1,2	276
Этил	268	1,6	
n-бутил	241	0,8	
<i>Поливиниловые эфиры</i>			
Метил	263	2,7	
Этил	256	1,1	
Пропил	246	1,1	
n-бутил	241	0,8	
Изобутил	272	1,2	
трет-бутил	356	1,7	
<i>Разные полимеры</i>			
Полиизобутилен	225	1	202
Полистирол	389	0,9	373
Поливинилацетат	306	1,9	305
Поливинилхлорид	363	0,7	347
Полиметилметакрилат	393	0,12	
Поливинилпропионат	285	1,5	
<i>Резины</i>			
Натуральный каучук невулканизованный	223	1,2	200
Каучук вулканизованный 0,5% S	1,5	223	1,9
	2,0	224	5,4
	2,5	226	3,1
	3,0	228	2,1
	5,0	233	1,5
	10	253	2,8
	15	274	2,0
	20	296	1,7
30	336	1,8	

так как переход в этом случае происходит при более высоких температурах, при которых зависимость $\lg a_T$ от температуры выражена слабее; в результате переход занимает более широкую область на шкале температур (см. фиг. 99).

Пока молекулярный вес M достаточно велик, так что концы молекул не оказывают влияния на коэффициент трения, т. е. M порядка 20 000 или более, положение переходной зоны на шкале времени совершенно не зависит от молекулярного веса. Это положение иллюстрируется схематическими кривыми на фиг. 66 и 67, на которых изображены зависимости G' и J' от молекулярного веса; оно было подтверждено экспериментально не только определениями T_M при постоянной частоте для полиизобутилена [22], но также фактическим совпадением вязкоупругих функций во всей переходной зоне для полиизобутилена [28], полиметилметакрилата [6], полиэтилметакрилата [1], поли-*n*-бутилметакрилата [2] и поливинилацетата [12], молекулярные веса которых лежат в широком интервале, достигая нескольких миллионов.

§ 2. МОНОМЕРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ

Положение переходной зоны на оси времени определяется абсолютными значениями времен релаксации и времен запаздывания и, следовательно, значениями мономерного коэффициента трения, от которого они зависят согласно теории вязкоупругих свойств гибких цепей. Поэтому представляет интерес исследовать коэффициент трения ζ_0 как основу для более количественного рассмотрения.

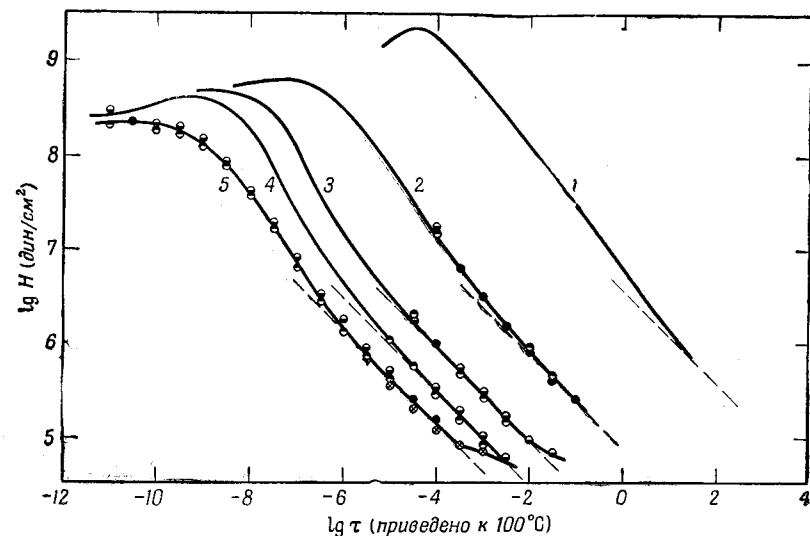
Коэффициент трения обычно вычисляется из спектра времен релаксации H [см. (10.24)] следующим образом:

$$\lg \zeta_0 = 2 \lg H + \lg \tau + \lg \frac{6}{kT} + 2 \lg \frac{2\pi M_0}{a\rho N_0}. \quad (12.1)$$

В конце переходной зоны, соответствующем большему промежутку времени, часть кривой, представляющей спектр H , имеет в логарифмических координатах теоретически предсказываемый наклон, равный $-1/2$. Эта часть кривой расположена между областью более крутого наклона, имеющей место при малых промежутках времени, и областью плато, в которой H проходит через минимум или сохраняет постоянное значение. Это иллюстрирует фиг. 103 для пяти полимеров метакрилата, данные для которых были приведены на фиг. 100 и 101. По положению касательной в этой области был вычислен коэффициент трения ζ_0 . Для этих расчетов необходимо также знать плотность ρ , молекулярный вес мономера M_0 и a — отношение среднеквадратичного расстояния между концами молекулы к корню квадратному из числа звеньев. В качестве последнего обычно принимается

величина, определяемая для разбавленных растворов в Θ -растворителе [29] в предположении, что в неразбавленном полимере имеют место те же конформации молекул.

Поскольку спектр запаздывания L в принципе дает ту же информацию, что и спектр релаксации H , можно было бы ожидать, что коэффициент ζ_0 можно вычислить и из L с помощью уравнения (10.25). Однако у полимеров с высоким молекулярным весом не наблюдается существенная часть



Фиг. 103. Спектры релаксации в переходной зоне, иллюстрирующие вычисление ζ_0 для тех же пяти полимеров метакрилата, что и на фиг. 100.

спектра L с наклоном, равным $1/2$ в логарифмическом масштабе; в соответствующей области на шкале времени наклон быстро изменяется и спектр L проходит через максимум, характерный для сетки, образованной зацеплениями (см. фиг. 23).

Причина этого кажущегося парадокса состоит в том, что составляющие, соответствующие различным областям шкалы времени, оказывают разное влияние на H и L . Для L составляющие быстро возрастают с увеличением времен запаздывания. Для спектра, вытекающего из теории Рауза, это непосредственно видно из фиг. 63 и сравнения уравнений (10.1) и (10.7). Независимо от точной формы спектра составляю-

щие, относящиеся к большим временам, дают значительно больший вклад в L по сравнению с вкладом в H , как это следует из общих соотношений феноменологической теории [30].

В конце переходной зоны, соответствующем большим промежуткам времени, у полимеров с высоким молекулярным весом отклонения от простой теории гибких цепей (связанные с образованием зацеплений) влияют на спектр L раньше и сильнее, чем на спектр H . В результате в этой области, где H хорошо согласуется с простой теорией, что позволяет вычислить ζ_0 , L проходит через максимум, который дает информацию относительно сетки зацеплений, как это показано в следующей главе.

1. Сравнение данных при постоянной температуре

Значения $\lg \zeta_0$ для большинства полимеров, приведенных в табл. 8, а также постоянные M_0 и a , использованные при вычислениях, даны в табл. 10. Не представляется возможным сравнить все системы при какой-либо одной температуре, но при температуре 398° К, при которой большинство систем сопоставимо, значение ζ_0 колеблется в пределах от 1 до 10^{-7} *дин·сек/см*. Коэффициент трения является мерой отнесенной к мономерному звену средней силы, необходимой для того, чтобы протянуть сегмент цепи с единичной скоростью через его локальное окружение. Он должен зависеть от свободного объема, межмолекулярного взаимодействия и стерических препятствий вращению вокруг простых связей. Сравнение значений для ряда метакрилатов показывает, что длинные боковые группы уменьшают трение. Сопоставление значения $\lg \zeta_0$ для полиметилметакрилата (0,66) с соответствующей величиной для полиметилакрилата (—6,83) при 398° К указывает на заметное стерическое торможение, вызванное дополнительными метильными группами в первом полимере. В ряде метакрилатов со стерическим торможением вблизи главной цепи и одинаковой степенью полярности необходимо иметь эфирные боковые группы с 12 атомами углерода ($\lg \zeta_0 = -4,69$ при 298° К), чтобы достигнуть той же подвижности, как и в полигексене-1, имеющем углеводородные группы из четырех атомов и не содержащем дополнительных метильных групп ($\lg \zeta_0 = -4,72$ при 298° К). Для натурального каучука, представляющего собой отдельный класс в отношении подвижности, коэффициент трения при

Таблица 10
МОНОМЕРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимер	$T_g, ^\circ\text{K}$	M_0	$a \cdot 10^8, \text{см}$	$\lg \zeta_0$ (дин·сек/см)			
				298° К	373° К	398° К	T_g
<i>Производные метакрилата</i>							
Метил	378	100	6,9			0,66	(5,47) ⁵⁾
Этил	335	114	5,9		—0,21	—2,35	6,22
<i>n</i> -бутил	300	142	6,4		—3,44	—4,66	3,81
<i>n</i> -гексил	268	170	7,5	—0,75	—5,25	—6,16	2,59
<i>n</i> -октил	253	198	7,0	—2,29	—5,93	—6,65	2,39
<i>n</i> -додецил		254	8,75	—4,69	—6,57		
<i>n</i> -докозил		394			³⁾		
<i>Разные полимеры</i>							
Полиизобутилен	202	56	5,9	—4,35	—6,66	—7,17	3,97
Полистирол	373	104	7,4			—2,54	(3,10) ⁵⁾
Поливинилацетат	305	86	6,9		—4,87	—5,98	4,29
Полиметилакрилат	276	86	6,8	0,32	—5,99	—6,83	6,24
Поливинилхлорид	347	62,5	6			—4,57	(4,05) ⁵⁾
Полигексен-1	218	84	7	—4,72			
Поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат		308	8	—4,7			
Натуральный каучук невулканизованный	200	68	6,8	—6,74 ⁶⁾			3,94
				—6,87 ⁷⁾			3,81
Натуральный каучук вулканизованный ¹⁾	203 ²⁾	68	6,8	—5,90 ⁶⁾			4,66
	212 ²⁾			—5,64 ⁸⁾			4,53
Полиуретан ²⁾	238	⁴⁾	⁴⁾	—4,33			3,51

¹⁾ Мягкий ненаполненный вулканизат.

²⁾ См. второе примечание к табл. 8.

³⁾ По оценке —7,2 при 335° К.

⁴⁾ M_0/a по оценке равно $12 \cdot 10^8$.

⁵⁾ Действительное значение трудно определить, так как c_1^g и c_2^g неопределены: оценено на основании «универсальных» значений c_1^g и c_2^g .

⁶⁾ По данным Пейна [17].

⁷⁾ По данным Цаласа, Шафлера и Де Витта [18].

⁸⁾ По данным Канингема и Иви [19].

⁹⁾ Оценено по влиянию вулканизации серой на T_g (см. табл. 7).

298° К на два порядка меньше наименьшего из коэффициентов трения для полимеров с насыщенными связями в главной цепи (поли-*n*-додецилметакрилат, полигексен, полиуретан и фторированный полибутилакрилат).

2. Соотношение между коэффициентом трения и свободным объемом в ряде метакрилатов

Так как зависимость коэффициента трения от температуры, а возможно, и от давления можно описать, используя представление о свободном объеме, то интересно исследовать, можно ли подобным образом объяснить его зависимость от химического состава в гомологических рядах, подобных ряду метакрилатов. С увеличением длины боковых групп роль локальной упаковки, несомненно, становится все меньше и значительное увеличение удельного объема (от $v = 0,917 \text{ см}^3/\text{г}$ для полиэтилового эфира до $v = 1,127 \text{ см}^3/\text{г}$ для полидодецилового эфира при 100°C) можно отнести за счет увеличения свободного объема [31].

Влияние возрастания свободного объема на коэффициент трения, обусловленное увеличением длины боковых групп, можно по аналогии с уравнениями (11.32) и (11.38) описать соотношением

$$\Delta_i \lg a^2 \zeta_0 \equiv \lg (a^2 \zeta_0)_i - \lg (a^2 \zeta_0)_R = \frac{1}{2,303} \left(\frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_R} \right), \quad (12.2)$$

где $\Delta_i \lg a^2 \zeta_0$ является аналогом a_T или a_P , так как все времена релаксации пропорциональны $a^2 \zeta_0 / T$ [см. (11.3)] и сравнение производится при постоянной температуре; f_i — удельный свободный объем i -го члена ряда, а f_R — удельный свободный объем для того члена ряда, к которому производится приведение. Данные для ряда метакрилатов были проанализированы таким образом Дэннхаузером, Чайлдом и Ферри [4] и Фуджитой и Кишимото [32]. Эти два рассмотрения несколько различаются между собой; здесь излагается последнее, являющееся более общим. Если все данные приводятся к полимеру, имеющему наиболее высокую температуру стеклования T_g , и эта температура выбрана для сравнения полимеров, то с помощью уравнения (12.2) можно показать (если f_g имеет одну и ту же величину для всех членов ряда), что

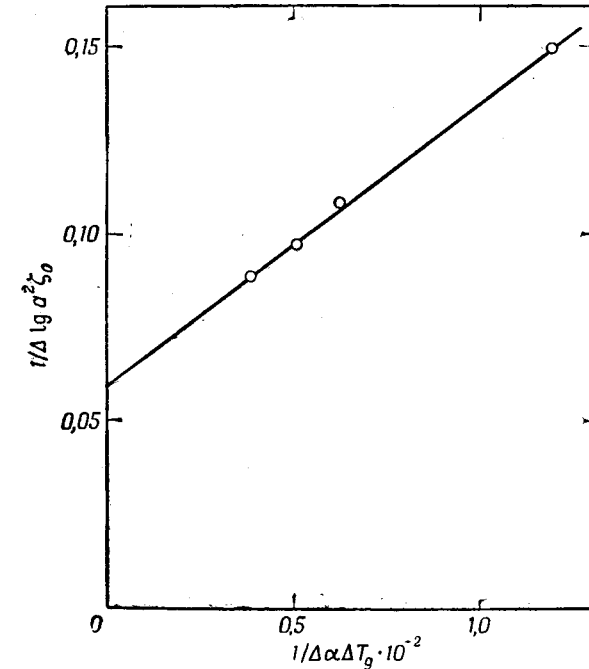
$$-\frac{1}{\Delta_i \lg a^2 \zeta_0} = 2,303 f_g + 2,303 \frac{f_g^2}{\Delta \alpha_i \Delta T_{gi}}; \quad (12.3)$$

здесь $\Delta \alpha_i$ — изменение коэффициента теплового расширения при температуре T_g для i -го полимера и $\Delta T_{gi} = T_{gR} - T_{gi}$. Отсюда следует, что график зависимости левой части уравнения (12.3) от $1/\Delta \alpha_i \Delta T_{gi}$ должен представлять собой прямую линию и f_g можно вычислить, определяя точку пересечения этой прямой с осью ординат и ее наклон.

Таблица 11
ДАННЫЕ ДЛЯ ЗАВИСИМОСТИ (12.3) В СЛУЧАЕ
ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

	Этил	Бутил	Гексил	Октил	Додецил
$\lg a^2 \zeta_0$ при T_g для этила	-8,19	-15,03	-17,60	-18,71	-19,45
ΔT_{gi}	0	35	67	82	108
$f_i - f_R$ при T_g для этила	0	0,008	0,016	0,020	0,026
$v_i - v_R$ при T_g для этила	0	0,073	0,117	0,122	0,141
$(f_i - f_R)/(v_i - v_R)$		0,11	0,14	0,16	0,18

Необходимые для этого данные (отличные от тех, которые были использованы Фуджитой и Кишимото) приведены



Фиг. 104. График Фуджиты — Кишимото для ряда полимеров метакрилата.

В качестве основного выбран этиловый полимер.

в табл. 11 [5]. Заметим, что величину $a^2 \zeta_0$ можно определить непосредственно по точкам пересечения с осями касатель-

ных на фиг. 103, причем она не зависит от некоторой неопределенности параметра a и, следовательно, определяется экспериментально лучше, чем сам коэффициент ζ_0 . Величина Δa_i для всех полимеров была принята равной $2,4 \cdot 10^{-4}$. Результаты, представленные на фиг. 104, удовлетворительно укладываются на прямую. Значение f_g , определенное по точке пересечения прямой с осью ординат, равно 0,026, а значение, найденное по ее наклону, составляет 0,018. Разумное согласие между этими величинами, а также со значениями 0,025 и 0,027, полученными из анализа температурной зависимости (см. табл. 6), показывает, что увеличение подвижности с возрастанием длины боковых групп действительно в первую очередь обусловлено увеличением свободного объема.

В табл. 11 приведены также данные, характеризующие увеличение f и v с возрастанием длины боковых групп. Рассмотрение их позволяет сделать вывод, что около 15% увеличения v следует отнести за счет f . Эта оценка была выполнена Роджерсом и Манделькерном [31] и послужила основой анализа, проведенного Дэннхаузером, Чайлдом и Ферри [4, 5]. Указанные авторы вычислили свободный объем при 100°C (значительно выше T_g для всех полимеров) как из уравнения (12.2), так и из дилатометрических измерений, причем результаты оказались согласующимися в разумных пределах.

3. Мономерный коэффициент трения при температуре T_g

Если ζ_0 является функцией только свободного объема, то все полимеры должны иметь одинаковые значения ζ_0 при их температуре стеклования T_g , поскольку величина f_g является почти универсальной константой (см. табл. 6).

Это утверждение не вполне правильно, так как ζ_0 представляет собой коэффициент, относящийся к мономерному звену, а при прочих равных условиях в системах с большими мономерными звеньями силы трения должны быть больше, чем в системах с малыми звеньями. Однако по аналогии с законом Стокса следует ожидать, что влияние размеров будет пропорционально корню кубическому из молекулярного объема, т. е. величине, которая для систем, приведенных в табл. 10, меняется мало и в направлении, противоположном наиболее существенным отклонениям, наблюдающимся в действительности.

Чтобы вычислить коэффициент ζ_0 при температуре T_g , необходимо осуществить приведение шкалы времени путем

экстраполяции, так как измерения в переходной зоне не могут быть проведены непосредственно при температуре T_g . В большинстве случаев экстраполяцию можно выполнить с помощью уравнения Вильямса — Ландела — Ферри с коэффициентами, приведенными в табл. 6. Соответствующие результаты (см. последний столбец табл. 10) показывают, что даже в том случае, когда сравнение производится при температурах стеклования T_g , мономерный коэффициент трения различается по величине на несколько порядков. В частности, ζ_{0g} уменьшается с увеличением длины боковых групп в ряде полиметакрилатов, причем наблюдается тенденция к достижению предельного значения.

Интерпретации различий ζ_0 при T_g еще очень произвольны; можно указать две возможности. Одна состоит в том, что коэффициент ζ_0 связан с величиной межмолекулярного взаимодействия или с плотностью когезионной энергии. Другое объяснение [33] основано на концепции локального свободного объема, обусловленного деталями геометрической упаковки, которые остаются неопределенными. Хотя при T_g средний удельный свободный объем всегда близок к 0,025, в некоторых полимерах (например, в натуральном и полиуретановом каучуках) этот свободный объем может быть распределен таким образом, что он существенно облегчает конформационные изменения, в то время как в других полимерах (поливинилацетат, полиметилакрилат) геометрия упаковки молекул такова, что свободный объем оказывается менее эффективным. Одна из этих интерпретаций является в основном энергетической, а другая — стерической. В настоящее время нельзя отдать предпочтение какой-либо из них.

Представляет интерес выполнить весьма приближенный расчет эффективной локальной вязкости η_e при температуре стеклования, исходя из закона Стокса для изолированной сферы радиусом r , согласно которому $\zeta_0 = 6\pi\eta_e r$. При молярном объеме, равном 100 см^3 , и $\lg \zeta_0 = 6$ эффективная вязкость составляет $1,6 \cdot 10^{12} \text{ пуаз}$, что довольно близко к значению 10^{13} , часто принимаемому в качестве макроскопической вязкостной характеристики для перехода в стеклообразное состояние [34]. Это показывает, что величина $10^6 \text{ дин} \cdot \text{сек/см}$, по-видимому, близка к верхнему пределу ζ_0 при температуре T_g . Наоборот, при температурах выше T_g оценка по закону Стокса дает значения локальной вязкости, которые существенно меньше макроскопической вязкости, как это видно из сравнения с рассматриваемыми ниже данными по диффузии.

4. Корреляция между ζ_0 и данными по диффузии молекул низкомолекулярного компонента

Вследствие важности величины ζ_0 , определяющей шкалу времени для всех вязкоупругих свойств в переходной зоне, желательно получить относящуюся к ней информацию не только из механических, но и из других типов физических измерений. В настоящее время, по-видимому, определение ζ_0 для самих полимерных молекул возможно только с помощью механических методов. Однако путем измерений диффузии можно получить трансляционный коэффициент трения для растворенных в полимере малых посторонних молекул, размеры которых близки к размерам мономерного звена.

Если такие посторонние молекулы диффундируют в направлении градиента концентрации, причем их максимальная концентрация очень мала (порядка 1% или меньше), то можно считать, что они перемещаются сквозь полимер независимо друг от друга. При концентрации низкомолекулярного компонента, стремящейся к нулю, коэффициент диффузии D_0 можно вычислить, не учитывая такие усложняющие обстоятельства, как термодинамическая неидеальность системы [33, 35] или произвольность выбора системы координат [36]¹⁾; тогда трансляционный коэффициент трения для посторонних молекул равен просто

$$\zeta_1 = \frac{kT}{D_0}. \quad (12.4)$$

Если коэффициент D_0 измерен (путем выпотевания, адсорбции — десорбции или с помощью меченых молекул [37, 38]), то величину ζ_1 легко вычислить и сопоставить с коэффициентом трения для одного мономерного звена полимерной цепи.

Естественно, что ζ_1 зависит от формы и размеров посторонней молекулы; для очень больших молекул эта зависимость может быть весьма заметной [39, 40]. Однако для цепей нормальных парафинов величина ζ_1 приблизительно прямо пропорциональна длине молекулы [38]. Это согласуется с положенным в основу определения ζ_0 принципом, в соответствии с которым трение, обусловленное полимерным сегментом, пропорционально его длине; для очень коротких цепей эта зависимость выражена несколько слабее [41]. Таким образом, выбирая посторонние молекулы подобными по структуре и длине мономерному звену полимера, можно произвести сравнение изолированного звена и звена основной полимерной цепи.

¹⁾ Сложный вид кривых $D = f(c)$ делает экстраполяцию значений D на бесконечное разведение не вполне надежной, если концентрация полимера не ниже десятых долей процента, см., например, [58]. — Прим. ред.

Таблица 12

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТРЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФфуЗИИ В ПОЛИМЕРАХ, С МОНОМЕРНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ТРЕНИЯ

Полимер	$T, ^\circ\text{K}$	$T - T_g$	Диффундирующая единица	Молекулярный вес	$\lg \zeta_1$	$\lg \zeta_0$	Литература
Полиизобутилен	298	96	<i>n</i> -бутан	58	-4,46		[42]
			изобутан	58	-4,11		[42]
			<i>n</i> -пентан	72	-4,42		[42]
			звено цепи	56		-4,35	¹⁾
Натуральный каучук	303	103	<i>n</i> -бутан	58	-6,74		[41]
			изобутан	58	-6,56		[41]
			<i>n</i> -пентан	72	-6,74		[41]
			звено цепи	68		-6,90	¹⁾
Полиметилакрилат	323	47	этиловый спирт	58	-3,69		[43]
Поливинилацетат	313	8	звено цепи	86		-3,15	¹⁾
			<i>n</i> -пропиловый спирт	60	-1,41		[44]
Поливинилацетат	343	38	<i>n</i> -пропилхлорид	79	-1,48		[44]
			звено цепи	86		1,75	¹⁾
			этилхлорид	65	-4,63		[43]
			этилбромид	109	-4,37		[43]
звено цепи	86		-2,63	¹⁾			

¹⁾ По данным табл. 10, приведенным в случае необходимости к различным температурам с помощью данных табл. 6.

Некоторые заимствованные из литературы [33] данные такого рода представлены в табл. 12. Вследствие малочисленности имеющихся данных посторонние молекулы не всегда химически близки к полимерам. Однако мы видим, что при температурах *значительно выше* T_g , как это имеет место для полиизобутилена и натурального каучука, коэффициенты трения ζ_0 и ζ_1 для звена цепи и для посторонней молекулы соответствующих размеров очень близки по величине. Это показывает, что мономерный коэффициент трения почти полностью обусловлен силами, необходимыми для расталкивания в стороны окружающих цепей и лишь в незначительной степени связан с преодолением препятствий изменениям конфигурации цепи, в которой локализовано мономерное звено.

Однако если температура немного превышает T_g , то коэффициент трения для посторонних молекул имеет гораздо меньшую величину, чем для звена цепи, причем, как пока-

зывают данные для поливинилацетата, расхождение увеличивается по мере приближения к T_g . Этот эффект был ориентировочно приписан [33] дополнительному локальному свободному объему непосредственно вблизи посторонней молекулы, возникающему вследствие несовершенства упаковки [45]. При очень малых концентрациях низкомолекулярного компонента этот дополнительный объем слишком мал и не может оказать заметное влияние на общий свободный объем, но он образуется как раз в окрестности малых молекул, что облегчает их движение. Вблизи T_g , где средний свободный объем мал, это оказывает очень большое влияние. Наоборот, при температурах значительно выше T_g , где f в несколько раз больше соответствующей величины при T_g , малые молекулы не имеют существенного преимущества перед звеньями полимерных молекул; в этом случае коэффициент трения определяется только величиной f .

Влияние дополнительного локального свободного объема проявляется также [33] при сравнении температурных зависимостей соответствующих коэффициентов трения ζ_0 и ζ_1 . Для полиизобутилена вблизи 25°C (приблизительно на 100° выше T_g) величина ΔH_a , найденная из температурной зависимости a_T [см. (11.29) и (11.30)], очень близка к кажущейся энергии активации для диффузии. Однако для поливинилацетата при температуре всего на 8° выше T_g значение ΔH_a , определенное из данных по вязкоупругим свойствам, значительно больше величины, найденной из температурной зависимости коэффициента диффузии.

Особенно интересно сравнить полиизобутилен и натуральный каучук, которые имеют почти одинаковую температуру стеклования. При температуре 25°C мономерный коэффициент трения для натурального каучука меньше более чем на два порядка. Точно такое же различие наблюдается в коэффициентах трения для малых посторонних молекул. Таким образом, большая гибкость молекул каучука проявляется как понижение эффективной локальной вязкости в непосредственной близости данного сегмента цепи, а не как уменьшение «внутренней» вязкости самого сегмента цепи. Если приближенно оценить эффективную вязкость на основании закона Стокса, как указывалось выше, то получают значения 80 и 0,2 пуаз соответственно для полиизобутилена и натурального каучука. Эти оценки не относятся, конечно, к макроскопической вязкости, которая для полиизобутилена в зависимости от молекулярного веса может достигать значений до 10^{10} , а для каучука быть бесконечно большой (если каучук вулканизован).

Если применить закон Стокса к случаю трансляционного трения при движении сквозь полимер сферических частиц, размеры которых изменяются от молекулярных до макроскопических, то эффективная вязкость η_e должна увеличиться на несколько порядков и приближаться к макроскопической вязкости. Это явление наблюдалось как при измерениях диффузии [39, 46], так и при центрифугировании [40, 47]. Кун [48] указал, что повышение η_e с увеличением размеров движущейся единицы аналогично повышению макроскопической динамической вязкости η' с уменьшением частоты, так как оно отражает конформационные перестройки, координированные на все увеличивающихся расстояниях.

§ 3. ФОРМА СПЕКТРОВ И ВЯЗКОУПРУГИХ ФУНКЦИЙ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ

Обратимся теперь к более подробному рассмотрению формы вязкоупругих функций. Для этого удобно привести различные полимеры к соответственным состояниям, в которых части их спектров релаксации, описываемые теорией гибких цепей, совпадают.

1. Спектры релаксации, приведенные к соответственным состояниям

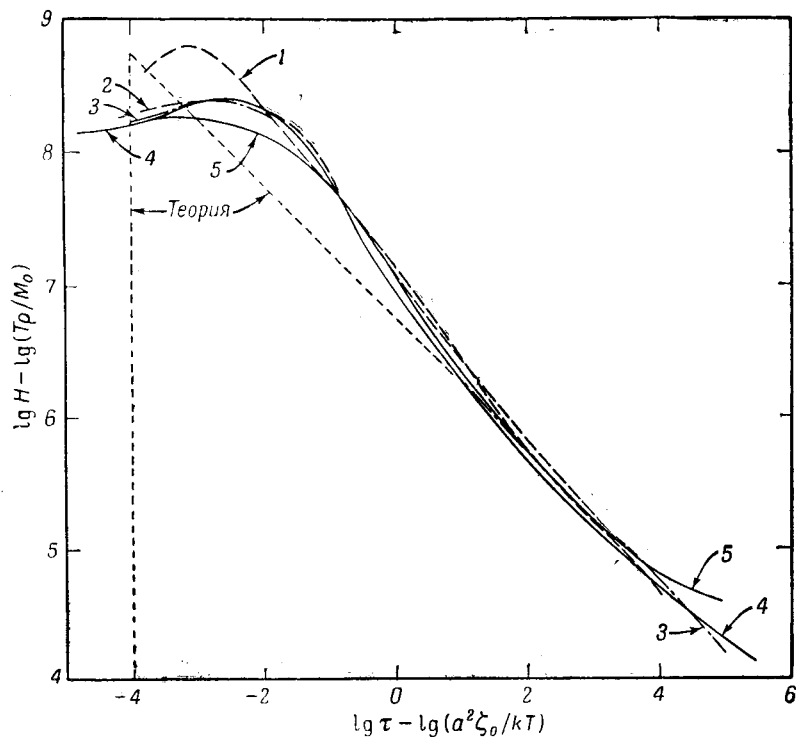
В уравнении (10.24) шкала времени определяется произведением $a^2\zeta_0/T$ [см. также обсуждение уравнения (11.2)]; действительно, $a^2\zeta_0/kT$ имеет размерность времени. Другой величиной в уравнении (10.24), которая может меняться от полимера к полимеру, является отношение T_p/M_0 , т. е. отношение температуры к числу мономерных звеньев в 1 см^3 , которое можно рассматривать как величину, определяющую вклады в H . Уменьшение ρ/M_0 вследствие уменьшения плотности или увеличения молекулярного веса мономерных звеньев эквивалентно понижению концентрации звеньев полимерных цепей и пропорциональному уменьшению величины всех составляющих H ; понижение T также вызывает пропорциональное уменьшение H , поскольку упругие составляющие имеют энтропийную природу.

Таким образом, это уравнение можно преобразовать к виду

$$\left(\lg H - \lg \frac{T_p}{M_0}\right) = \lg \frac{R}{2\pi} \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left(\lg \tau - \lg \frac{a^2\zeta_0}{kT}\right), \quad (12.5)$$

представляющему собой универсальную функцию переменных, заключенных в скобки. Это теоретическое уравнение

справедливо только для линейной части релаксационного спектра, где наклон в логарифмических координатах в соответствии с теорией Рауза равен $-1/2$ и зависимости для всех полимеров, построенные в указанных выше приведенных координатах, совпадают. Интересно проследить, имеет ли



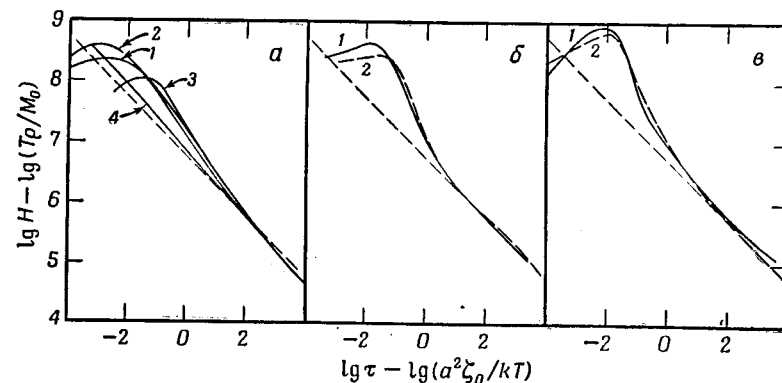
Фиг. 105. Спектры релаксации, показанные на фиг. 103, после их приведения к соответственным состояниям, в которых части спектров, согласующиеся с теорией Рауза, совмещены в конце переходной зоны, соответствующем большим промежуткам времени.

Пунктирная прямая проведена согласно простой теории гибких цепей; она ограничивается значением, соответствующим минимальному времени релаксации в модели Мэрвина [49].

место это совпадение в более широком интервале, где наблюдаются отклонения от теории Рауза.

Спектры релаксации пяти полимеров метакрилата, приведенные на фиг. 103, представлены в указанных выше координатах [4, 5] на фиг. 105. Они имеют очень близкую форму во всей переходной зоне, хотя максимумы для полиэтилметакрилата (экспериментальные данные не надежны) и для

додецилметакрилата расположены соответственно несколько выше и ниже, чем для других полимеров. Для сравнения приведена прямая, предсказываемая теорией Рауза. Она доведена до минимального времени релаксации, определенного с помощью видоизмененной модели Мэрвина [49] (см. гл. 10, § 4). Для этого $\lg G_g M_0/\rho$ был приближенно принят равным 11,80 на основании рассмотрения данных, приведенных на фиг. 100. Мы видим, что отклонения от простой теоретической зависимости для всех метакрилатов имеют в основном



Фиг. 106. Спектры релаксации различных полимеров, приведенные к соответственным состояниям.

а) 1 — обобщенная кривая для полимеров метакрилата, 2 — полиизобутилен, 3 — полигексен-1, 4 — полиуретановый каучук;

б) 1 — поливинилацетат, 2 — полиметилакрилат;
в) натуральный каучук: 1 — невулканизованный, 2 — вулканизованный.

Пунктирные линии проведены согласно теории гибких цепей, так же как и на фиг. 105.

одинаковый характер. Вследствие этого можно прийти к заключению, что отклонения определяются в первую очередь главными цепями полимера, а не боковыми группами или плотностью когезионной энергии, так как обе последние величины меняются в очень широких пределах при переходе от этилового к додециловому эфиру.

Сравнение данных такого рода для более разнообразных веществ (фиг. 106) показывает, что отклонения от простого линейного спектра распадаются на три класса. Наименьшая кривизна спектров наблюдается в группе, состоящей из полиуретанового каучука [21], полиизобутилена [7], полигексена-1 [15] и ряда метакрилатов (см. фиг. 105). Несколько большие отклонения обнаруживаются для поливинилацетата [11] и полиметилакрилата [13]. Что же касается натурального каучука [17], вулканизованного и невулканизованного, то для

него наблюдаются весьма большие отклонения, и величина наклона сильно отличается от теоретического значения, равного $1/2$. Первая группа (за исключением полигексена-1, который обнаруживает аномальное поведение, так как для него максимум расположен слишком низко) характеризуется дважды замещенными атомами углерода в главной цепи (полиизобутилен, полиметакрилаты) или отсутствием замещенных атомов (полиэфир, входящие в состав полиуретана). Вторая группа характеризуется однократно замещенными атомами главной цепи (для которых заторможенность внутреннего вращения, по-видимому, меньше, чем для дважды замещенных), тогда как особенностью третьей группы является очень малая степень заторможенности вращения, характерная для цепей полибутадиена, как это уже указывалось раньше. Это еще раз показывает, что форма спектра определяется в первую очередь природой главных цепей. Пока еще невозможно делать какие-либо далеко идущие обобщения; теоретическое объяснение величины отклонений также отсутствует.

Следует заметить, что форма спектра релаксации в переходной зоне изменяется также в присутствии растворителя (см. гл. 16) и при сшивании, если степень последнего достаточно велика.

2. Аналитические выражения для спектра релаксации и других вязкоупругих функций

Тобольский [50], развивая теорию Рауза, предложил аппроксимировать спектр H в переходной зоне прямой линией с наклоном, равным $-1/2$ в логарифмических координатах, эквивалентной пунктирным прямым на фиг. 105 и 106. Кроме того, с помощью этой функции он вывел уравнения для экспериментально определяемых вязкоупругих свойств, используя соотношения, приведенные в гл. 3. Впоследствии было найдено более точное аналитическое выражение для релаксационного модуля при растяжении $E(t)$. Это выражение содержит параметры E_g , E_e (равновесный модуль для пространственной структуры или модуль, соответствующий сетке зацеплений для линейных полимеров с очень высоким молекулярным весом) и численный коэффициент h , связанный с крутизной перехода. Для деформации растяжения это выражение имеет вид

$$\lg E(t) = \frac{\lg E_g + \lg E_e}{2} - \frac{\lg E_g - \lg E_e}{2} \operatorname{erf} h \cdot \lg \frac{t}{K}, \quad (12.6)$$

где erf — функция ошибок, а K — значение t , для которого $E(t) = (E_g E_e)^{1/2}$. Данные по релаксации напряжения для различных полимеров очень хорошо согласуются с этим выражением, как это видно на фиг. 107. Значения h даны в табл. 13

Таблица 13
ПАРАМЕТРЫ h И n , ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ФОРМУ КРИВЫХ РЕЛАКСАЦИОННОГО МОДУЛЯ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ [51]

Полимер	h	n
Полиметилметакрилат	0,31	0,525
Паракрил	0,415	0,63
Бутадиенстирольный каучук GR-S	0,45	0,71
Бутадиен — стирол 60/40	0,40	0,505
50/50	0,364	0,545
30/70	0,36	0,55
Полиизобутилен	0,367	0,745
Натуральный каучук невулканизованный	0,495	1,07
Натуральный каучук вулканизованный	0,555	1,10

вместе со значениями n , представляющими собой взятый с обратным знаком наклон в точке перегиба кривых, подобных приведенной на фиг. 107 [51]. Качественно увеличение h соответствует возрастанию кривизны (выпуклости) спектра релаксации при переходе от фиг. 106, а к фиг. 106, в. Была также исследована возможность применения уравнения (12.6) для определения других вязкоупругих функций [8, 52]. Однако не было предложено никакого теоретического обоснования вида этого соотношения.

Другие уравнения, использованные Смитом¹⁾ для описания формы кривой релаксационного модуля в переходной зоне, имеют вид

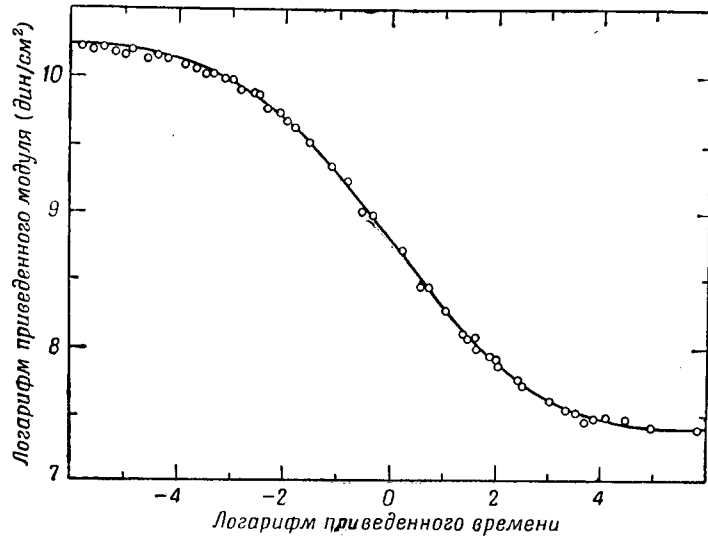
$$E(t) - E_e = \frac{E_g - E_e}{1 + (t/t_0)^b} \quad (12.7)$$

или

$$E(t) - E_e = \frac{E_g - E_e}{(1 + t/t_0)^b}, \quad (12.8)$$

¹⁾ T. L. Smith, неопубликованные данные.

где t_0 , b и β — эмпирические постоянные. Аналогичные выражения были предложены для податливости при ползучести $D(t)$ и для динамических характеристик $E'(\omega)$ и $D'(\omega)$



Фиг. 107. Сравнение экспериментальных значений релаксационного модуля (при растяжении) для полиметилметакрилата в переходной зоне с результатами расчета по уравнению Тобольского ($h = 0,31$).

Экспериментальные данные обозначены кружками. Кривая построена по уравнению (12.6).

при растяжении. Спектр релаксации, соответствующий уравнению (12.8), имеет вид

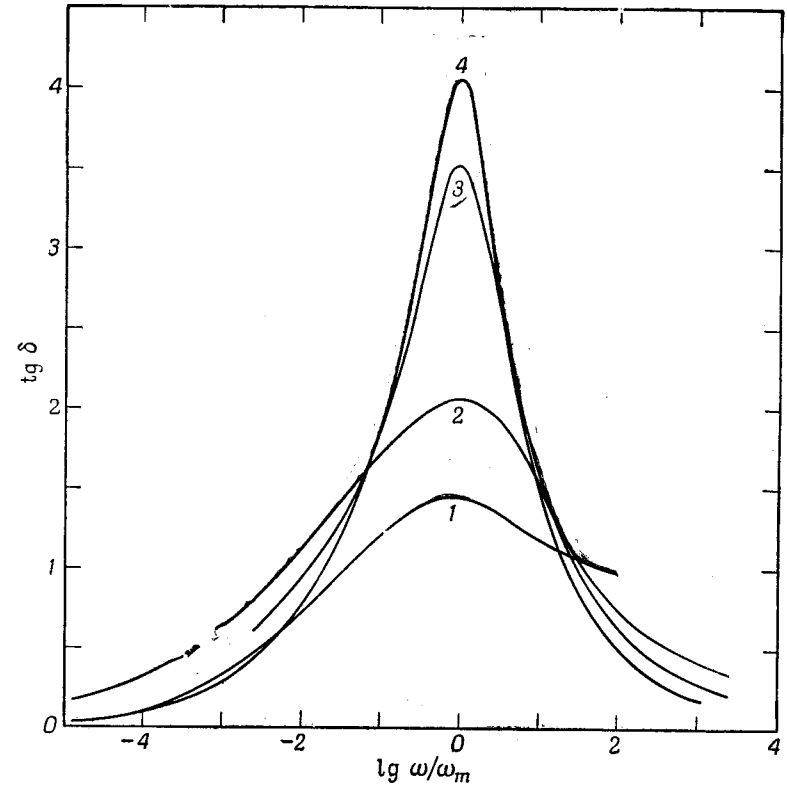
$$H_t = (E_g - E_e) \left(\frac{\tau}{t_0} \right)^{-\beta} \frac{e^{-t_0/\tau}}{\Gamma(\beta)}. \quad (12.9)$$

Уравнения (12.7) и (12.8) очень хорошо воспроизводят экспериментальные данные в середине переходной зоны и в области максимума H .

3. Связь между формой H и формой других вязкоупругих функций

Даже без аналитических выражений, которые могут быть выведены из уравнений (12.6) — (12.8), ясно, что увеличение крутизны H в переходной зоне, как это показано на фиг. 106, сопровождается сужением области перехода из каучукоподобного в стеклообразное состояние на логарифмической

шкале времени. Соответственно увеличивается наклон кривых неравновесных модулей и податливостей, подобных приведенным в гл. 2. Возможно, наиболее чувствительным показателем остроты перехода является тангенс угла потерь, который представлен на фиг. 108 для нескольких полимеров,



Фиг. 108. Зависимость тангенса угла потерь от частоты в переходной зоне.

1 — полиуретановый каучук; 2 — поли-*n*-октилметакрилат; 3 — поливинилацетат; 4 — невулканизированный натуральный каучук.

являющихся типичными для указанных выше групп: полиуретанового каучука, поли-*n*-октилметакрилата, поливинилацетата и невулканизированного натурального каучука. Шкала частот выбрана произвольно так, чтобы совместить максимумы.

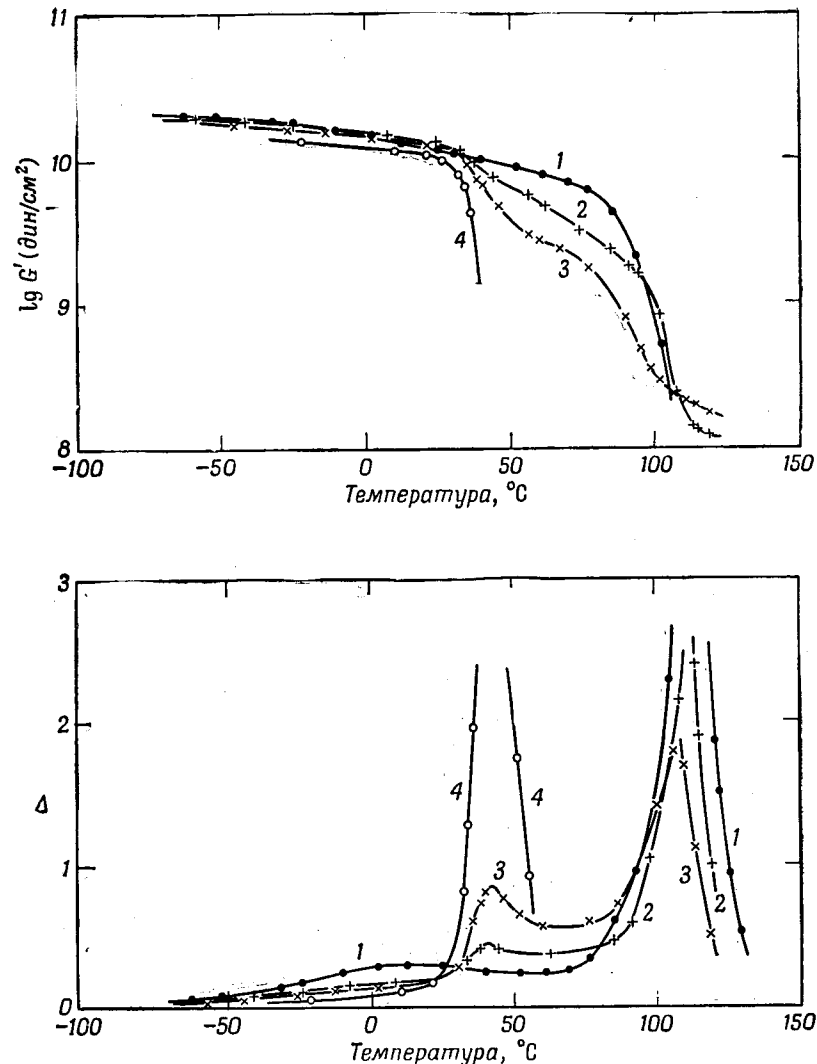
Острота перехода, происходящего при изменении температуры при постоянном времени или частоте, зависит как от

крутизны зависимостей от времени, показанных на фиг. 106 и 108, так и от скорости изменения a_T в рассматриваемом температурном интервале.

4. Свойства сополимеров и смесей полимеров

Данные для ряда сополимеров уже приводились в табл. 8, 10 и 13. Поскольку химическая гетерогенность в этом случае имеет место в частях молекул размером меньше размеров субмолекул Рауза, то химический состав последних в среднем одинаков и изменение соотношения мономеров оказывает влияние прежде всего на локальный коэффициент трения. Это можно проиллюстрировать на примере исследованных Тобольским и др. [20, 51] бутадиенстирольных сополимеров, для которых параметры n и h , характеризующие форму их вязкоупругих функций, имеют приблизительно одинаковую величину (см. табл. 13), хотя положение их переходных зон на шкале времени весьма различно. Аналогичный эффект можно обнаружить при рассмотрении изохронных или псевдоизохронных данных, подобных приведенным на фиг. 102. Так, Дженкел и Хервиг [53], изучая сополимеры стирола и метилакрилата, нашли, что максимум $\lg \delta$ (измеренный для кручения при частоте $0,14 \text{ сек}^{-1}$) при увеличении содержания стирола сдвигается по оси температур на величину от 20 до 110° , острота же максимумов не претерпевает существенных изменений. С другой стороны, Каваи¹⁾ в недавно проведенном исследовании сополимеров метилакрилата и метилметакрилата обнаружил различия как в форме, так и в расположении кривых релаксационного модуля.

В сополимерах, полученных полимеризацией при полной конверсии, наряду с локальными неоднородностями химического строения имеется другой тип гетерогенности. Средний состав полимерных молекул, образовавшихся в начале и в конце конверсии, может быть весьма различным в зависимости от относительной скорости, с которой мономерные звенья присоединяются к растущей цепи [54]. При проведении псевдоизохронных измерений на сополимерах поливинилхлорида и метилакрилата Нильсен [55] нашел, что увеличение гетерогенности такого рода приводит к расширению переходной зоны на оси температур; кривая G' вблизи точки



Фиг. 109. Температурные зависимости упругого модуля и логарифмического декремента (приблизительно пропорционального тангенсу угла потерь) для физических смесей полиметилметакрилата и поливинилацетата (Дженкел и Хервиг [53]).

1—полиметилметакрилат; 2—смесь полиметилметакрилата с поливинилацетатом в отношении 7:3; 3—смесь полиметилметакрилата с поливинилацетатом в отношении 5:5; 4—поливинилацетат.

¹⁾ К. Fujino, K. Senshu, H. Kawai, неопубликованная работа.

перегиба имеет меньший наклон, и максимальное значение $tg\delta$ уменьшается.

Крайним случаем молекулярной гетерогенности, обусловленной различным соотношением мономеров, является просто смесь двух чистых полимеров. Такие смеси, за редкими исключениями, несовместимы и представляют собой, скорее, физическую смесь, чем раствор. Для таких исключительных случаев (например, для смеси поливинилхлорида и бутадиен-акрилонитрильного каучука [55], для которой, по-видимому, выполняются жесткие термодинамические требования [56], необходимые для совместимости) наблюдается одна широкая переходная зона. Однако в более общем случае несовместимости физическая смесь состоит из отдельных гомогенных областей достаточно больших размеров (их присутствие часто вызывает помутнение образца), причем каждая такая область характеризуется своей переходной зоной. Это иллюстрируется представленными на фиг. 109 изохронными температурными зависимостями G' и $tg\delta$ для смесей полиметилметакрилата и поливинилацетата (данные Дженкела и Хервига [53]). Подобное поведение было обнаружено у смесей полистирола с сополимером бутадиенстиролом [55] и для других смесей [56, 57]. Однако для таких систем не имеется данных по изотермическим вязкоупругим свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferry J. D., Child W. C., Jr., Zand R., Stern D. M., Williams M. L., Landel R. F., Journ. Colloid Sci., 12, 53 (1957).
2. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 12, 327 (1957).
3. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 12, 389 (1957).
4. Dannhauser W., Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 13, 103 (1958).
5. Kurath S. F., Yin T. P., Berge J. W., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 14, 147 (1959).
6. McLoughlin J. R., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., 7, 555 (1952).
7. Ferry J. D., Grandine L. D., Jr., Fitzgerald E. R., Journ. Appl. Phys., 24, 911 (1953).
8. Tobolsky A. V., Catsiff E., Journ. Polymer Sci., 19, 111 (1956).
9. Grandine L. D., Ferry J. D., Journ. Appl. Phys., 24, 679 (1953).
10. Fujita H., Ninomiya K., Journ. Polymer Sci., 24, 233 (1957).
11. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 9, 479 (1954).
12. Ninomiya K., Fujita H., Journ. Colloid Sci., 12, 204 (1957).
13. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 10, 474 (1955).
14. Becker G. W., Kolloid. Zs., 140, 1 (1955).
15. Kurath S. F., Passaglia E., Pariser R., Journ. Appl. Phys., 28, 499 (1957).
16. Owens K. E., Dahlquist C. F., Trans. Soc. Rheology, 2, 23 (1958).
17. Payne A. R., в книге Rheology of Elastomers. ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958, p. 86.

18. Zapas L. J., Shufler S. L., De Witt T. W., Journ. Polymer Sci., 18, 245 (1955).
19. Cunningham J. R., Ivey D. G., Journ. Appl. Phys., 27, 967 (1956).
20. Catsiff E., Tobolsky A. V., Journ. Appl. Phys., 25, 1092 (1954).
21. Landel R. F., Journ. Colloid Sci., 12, 308 (1957).
22. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., 134, 149 (1953).
23. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs. 127, 65 (1952).
24. Nielsen L. E., Buchdahl R., Claver G. C., Ind. Eng. Chem., 43, 341 (1951).
25. Jenckel E., Kolloid. Zs., 136, 142 (1954).
26. Thompson A. B., Woods D. W., Trans. Farad. Soc., 52, 1383 (1956).
27. Yin T. P., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci. (в печати).
28. Tobolsky A. V., McLoughlin J. R., Journ. Polymer Sci., 8, 543 (1952).
29. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, Ch. XIV.
30. Gross B., Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Paris, 1953.
31. Rogers S. S., Mandelkern L., Journ. Phys. Chem., 61, 985 (1957).
32. Fujita H., Kishimoto A., Journ. Colloid Sci., 13, 418 (1958).
33. Ferry J. D., Landel R. F., Kolloid. Zs., 148, 1 (1956).
34. Jenckel E., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III. Berlin, 1955, S. 615.
35. Hutcheon A. T., Kokes R. J., Hoard J. L., Long F. A., Journ. Chem. Phys., 20, 1232 (1952).
36. Adamson A. W., Irani R., Journ. Chim. Phys., 55, 102 (1958).
37. Park G. S., Proc. 2nd Radioisotope Conf., London, 1954, p. 11.
38. Auerbach I., Gehman S. D., Miller W. R., Kuryla W. C., Journ. Polymer Sci., 28, 129 (1958).
39. Grün F., Experientia, 3, 490 (1947).
40. Morton S. D., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., 63, 1335 (1959).
41. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Farad. Soc., 51, 116 (1955).
42. Prager S., Bagley E., Long F. A., Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1255 (1953).
43. Журков С. Н., Рискин Г. И., ЖТФ, 24, 797 (1954).
44. Kokes R. J., Long F. A., Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 6142 (1953).
45. Wilkens J. B., Long F. A., Trans. Farad. Soc., 53, 1146 (1957).
46. Nishijima Y., Oster G., Journ. Polymer Sci., 19, 337 (1956).
47. Schachman H. K., Harrington W. F., Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3965 (1952).
48. Kuhn W., Makromol. Chem., 6, 224 (1951).
49. Marvin R. S., в книге J. T. Bergen, Viscoelasticity — Phenomenological Aspects, New York, 1960, p. 27.
50. Tobolsky A. V., Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3786 (1952).
51. Tobolsky A. V., Journ. Appl. Phys., 27, 673 (1956).
52. Bischoff J., Catsiff E., Tobolsky A. V., Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3378 (1952).
53. Jenckel E., Herwig H. U., Kolloid Zs., 148, 57 (1956).
54. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, Ch. V.
55. Nielsen L. E., Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1435 (1953).
56. Buchdahl R., Nielsen L. E., Journ. Polymer Sci., 15, 1 (1955).
57. Atkinson E. B., Eagling R. F., в книге The Physical Properties of Polymers, Soc. Chem. Ind. Monograph., No. 5, 1959, p. 197.
58. Цветков В. Н., Терентьева Л. С., ДАН СССР, 96, 323 (1954).

Г Л А В А

13

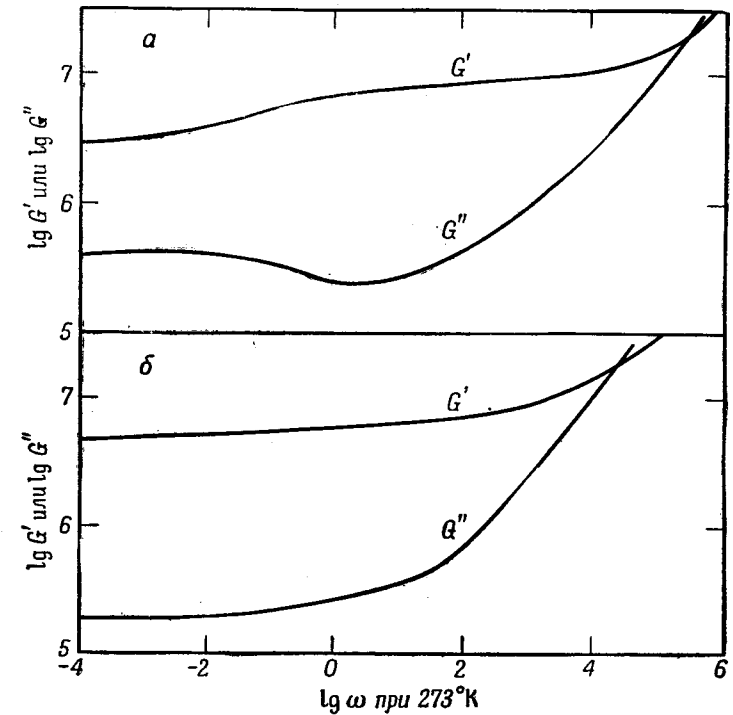
ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

В переходной зоне, рассмотренной в предыдущей главе, вязкоупругие свойства определяются главным образом конформационными перераспределениями индивидуальных молекул, как это в общих чертах описывается теорией гибких цепей Рауза и других авторов. В области высокоэластического состояния, или зоне плато, которая рассматривается в данной главе, свойства полимеров определяются совершенно другими особенностями: наличием сетки, образующейся либо за счет действительного сшивания, либо за счет зацеплений, для чего необходима координация конформационных движений соседних молекул или молекулярных цепей. Для более медленных релаксационных процессов влияние среды уже нельзя характеризовать только средним значением коэффициента трения.

Форма вязкоупругих функций для всех полимеров в зоне плато, так же как и в переходной зоне, в основном одинакова. Для сшитых полимеров при низких частотах (соответствующих большим промежуткам времени) функция G' незначительно изменяется с частотой. Функция G'' также почти не зависит от частоты, причем величина G'' намного меньше величины G' . Указанную особенность, примерами которой могут служить кривые на фиг. 14 и 15 для слабо вулканизованного натурального каучука, подчеркивали Кун [1] и Филлиппов [2].

Было показано [1], что эта особенность отражается на форме кривой спектра релаксации H . Эта кривая, конечно, также имеет плоское плато, что и обусловило название указанной области шкалы времени. Чем меньше отношение G''/G' (или H/G' , так как в данном случае с достаточным приближением $H = 2G''/\pi$), тем более «каучукоподобным», или «эластомерным», становится поведение полимера. Для линейных полимеров с высоким молекулярным весом функции G' и G'' также проходят через область, где их наклон относительно мал, хотя внешний вид этих функций более сло-

жен, чем для сшитых полимеров. Наглядное сравнение данных для сшитых и линейных полимеров дано на фиг. 110 на примере результатов Пейна [3] для невулканизованного и вулканизованного натурального каучуков (данные приведены в таблице в приложении Д). Для сшитого полимера



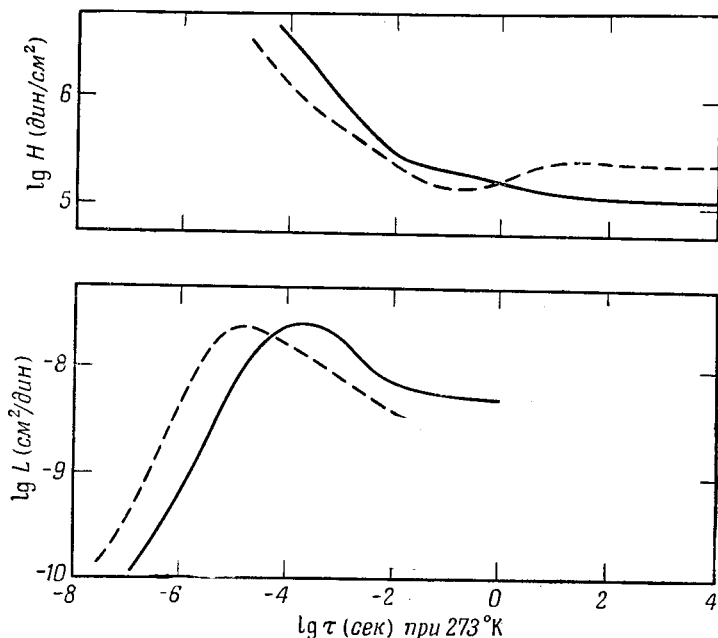
Фиг. 110. Динамические модули сдвига в области высокоэластического состояния (зоне плато) для натурального каучука до вулканизации (а) и после вулканизации (б) [3].

Молекулярный вес невулканизованного полимера не установлен, но он, по-видимому, был очень высоким.

отношение G''/G' равно 0,025 (по данным фиг. 14 и 15, взятым из других источников, это отношение для вулканизованного каучука равно примерно 0,01). Для линейного полимера отношение G''/G' составляет приблизительно 0,04, но оно изменяется, когда G'' проходит через небольшой максимум и небольшой минимум.

Соответствующие спектры времен релаксации приведены на фиг. 111. При больших промежутках времени оба

спектра являются плоскими, причем кривая для сшитого полимера расположена ниже кривой для линейного полимера (отношение ординат равно 0,46). При меньших временах кривые пересекаются и входят в переходную зону примерно параллельно друг другу. При этом на логарифмической оси времени кривые смещены друг относительно друга на 0,8



Фиг. 111. Спектры релаксации и запаздывания в зоне плато, рассчитанные по данным фиг. 110.

Сплошные кривые — вулканизированный каучук, пунктирные кривые — невулканизированный каучук.

единицы, что обусловлено различием коэффициентов трения (см. табл. 10).

Может быть, наиболее ярким проявлением роли сетчатой структуры для вязкоупругих свойств можно считать наличие максимума функции J'' и соответствующего максимума спектра L на границе между переходной зоной и зоной плато. Максимум податливости потерь рассматривается в гл. 10 в связи со сравнением теоретически предсказанных зависимостей с экспериментальными (см. фиг. 75). Максимум спектра L , который появляется почти в том же месте (τ соответствует $1/\omega$), что и максимум J'' , также изображен на фиг. 111

для вулканизированного и невулканизированного каучуков. Исследуем вначале особенности этих характеристических максимумов.

§ 1. МАКСИМУМЫ ПОДАТЛИВОСТИ ПОТЕРЬ И СПЕКТРА ВРЕМЕН ЗАПАЗДЫВАНИЯ

Максимум податливости потерь возникает в высокочастотной части зоны плато или, точнее, несколько дальше ее, в точке, где наклон кривой H начинает отклоняться от вытекающего из теории Рауза значения, равного $-1/2$; затем величина податливости потерь выравнивается в зоне плато [см. обсуждение уравнения (12.1)]. Этот максимум является характеристикой сетчатой структуры; его высота и положение на оси времени зависят от числа и распределения цепей сетки. Согласно существующим в настоящее время теориям, в которых не учитывается распределение по длинам цепей, положение максимума определяется следующими выражениями (см. гл. 10):

сшитые системы (Бики)

$$J_m'' = \frac{0,42Z_c M_0}{\rho RT} = 0,42J_e, \quad (13.1)$$

$$\omega_m = \frac{29,6kT}{a^2 Z_c^2 \zeta_0}; \quad (13.2)$$

линейные системы (Мэрвин)

$$J_m'' = \frac{0,32Z_e M_0}{\rho RT}, \quad (13.3)$$

$$\omega_m = \frac{48kT}{a^2 Z_e^2 \zeta_0}. \quad (13.4)$$

Здесь все величины имеют тот же смысл, что и в гл. 10; в частности, $Z_c (= M_c/M_0)$ и $Z_e (= M_e/M_0)$ — средние степени полимеризации цепей сетки соответственно для обычных сеток и сеток, образованных зацеплениями. Сходство этих выражений означает, что положение и величина максимума J'' лишь незначительно зависят от того, соединены ли цепи зацеплениями или настоящими поперечными связями. Следует заметить, что при $M \gg M_e$ максимум J'' для линейных полимеров не зависит от молекулярного веса; благодаря этому положение и величина максимума дают ценные сведения о величине M_e . Существование несколько меньшего максимума, чем следует из выражений (13.1) и (13.3), можно по крайней мере частично отнести за счет неоднородности длины

цепей в сетках (но, конечно, не за счет неоднородности молекулярного веса M , поскольку $M \gg M_e$).

Интересно исключить Z_c и Z_e из (13.1)–(13.4); при этом получаются следующие уравнения для ζ_0 :

$$\zeta_0 = \frac{5,22M_0^2}{a^2\rho^2N_0RT\omega_m J_m''^2} \quad (\text{для сшитых полимеров}), \quad (13.5)$$

$$\zeta_0 = \frac{4,91M_0^2}{a^2\rho^2N_0RT\omega_m J_m''^2} \quad (\text{для линейных полимеров}). \quad (13.6)$$

Этими уравнениями также можно пользоваться для вычисления ζ_0 по экспериментальным данным; однако они менее надежны, чем уравнение (12.1), так как получены в предположении, что все цепи сетки имеют одинаковую длину.

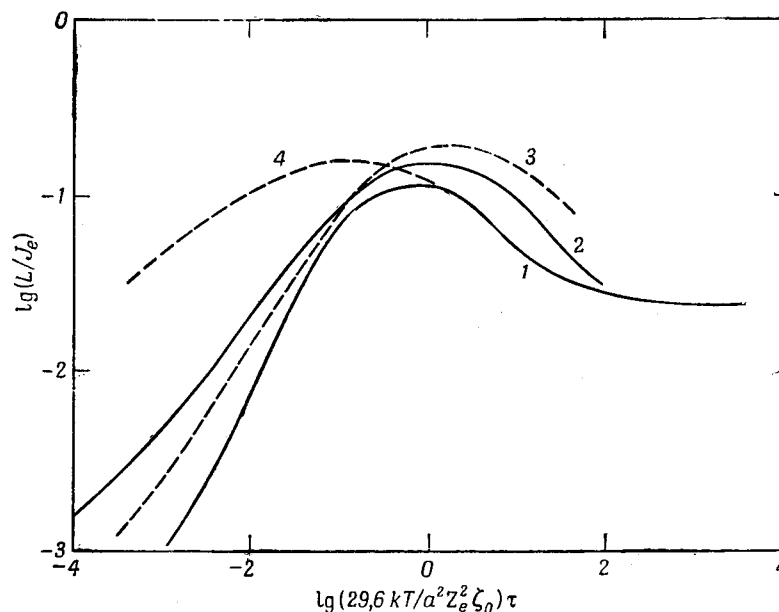
Значение функции L , описывающей спектр запаздывания в точке, где J'' имеет максимум (т. е. производная J'' равна нулю), согласно уравнениям (4.25)–(4.27), равно просто значению J'' , умноженному на коэффициент $2/\pi$ или $e^2/4\pi$. Отсюда следует, что максимум L также не должен зависеть от M , а зависимость его положения от Z_c или Z_e должна описываться выражениями, аналогичными (13.1)–(13.4). Хотя (13.1) и (13.2) основаны на разрывном спектре запаздывания, это не препятствует применению сделанного выше заключения к экспериментально полученным спектрам, которые вследствие наличия распределения по длинам цепей сетки всегда являются непрерывными. Практически при исследовании максимума мы преимущественно будем использовать функцию L , а не функцию J'' .

1. Сравнение сшитых полимеров

На фиг. 112 для нескольких сшитых систем изображены спектры времен запаздывания вблизи максимумов. Значения L приведены к соответственным состояниям, так что, согласно (13.1) и (13.2), положения максимумов должны совпадать. [На фиг. 112 в логарифмическом масштабе представлена зависимость L/J_e от $(29,6kT/a^2Z_e^2\zeta_0)\tau$.] Значения величин, необходимых для приведения, даны в табл. 14. Значения ζ_0 , указанные в этой таблице, были получены из данных табл. 10, а значения M_c вычислялись по значению J_e . Вследствие недостаточности экспериментальных данных в табл. 14 включены данные для двух пластифицированных систем.

Таблица 14
ДАННЫЕ ДЛЯ ПРИВЕДЕНИЯ L К СООТВЕТСТВЕННЫМ СОСТОЯНИЯМ
(СШИТЫЕ СИСТЕМЫ)

Полимерная система	$\lg J_e$	M_c	$\lg (M_0^2/a^2\zeta_0)$	Литература
Натуральный каучук при 0°С	−6,68	4280	24,75	[3]
Полиуретановый каучук при 0°С	−7,17	1960	20,48	[4]
40-процентный раствор поливинилхлорида в диметилтиантрене при 25°С	−6,70	2780	19,40	[5]
43-процентный раствор трибутирата целлюлозы в диметилфталате при −25°С	−7,38	440	18,84	[6]



Фиг. 112. Спектры времен запаздывания для сшитых систем вблизи их максимумов, приведенные к соответственным состояниям при помощи уравнений (13.1) и (13.2).

1 — натуральный каучук; 2 — полиуретановый каучук; 3 — 40-процентный раствор поливинилхлорида в диметилтиантрене; 4 — 43-процентный раствор трибутирата целлюлозы в диметилфталате.

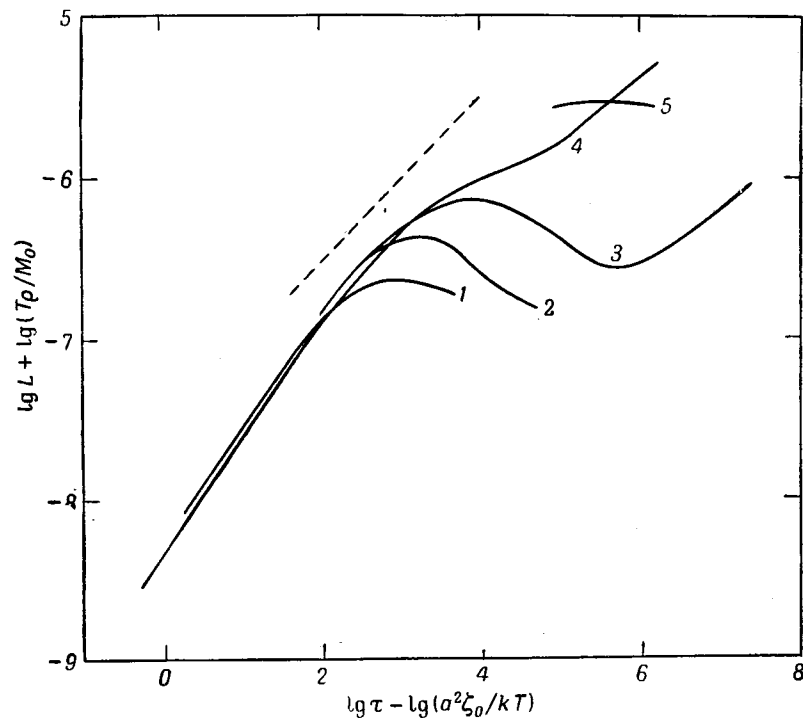
Учитывая приблизительную эквивалентность максимумов J'' и L , согласно (13.2), следует ожидать, что положение максимума соответствует нулевой точке на приведенной логарифмической шкале времени. Это правило выполняется для всех систем, за исключением трибутирата целлюлозы, в котором цепи сшиты настолько плотно (согласно табл. 14, $M_e = 440$), что их конформации, вероятно, не следуют гауссовской статистике, предполагаемой во всех теориях. Форма всех максимумов также примерно одинакова. Максимальное значение J'' изменяется от 0,115 до 0,19, тогда как, согласно (13.1), с учетом коэффициента $2/\pi$ оно равно примерно 0,26. Форма этих кривых в принципе позволяет получить сведения о распределении по длинам цепей (см. гл. 10, § 5).

2. Сравнение линейных полимеров

Поскольку для линейного полимера значения M_e и Z_e не являются однозначными, для сравнения формы максимумов L нельзя воспользоваться приведенными переменными подобно тому, как это сделано на фиг. 112. Однако если построить кривые для соответственных состояний, аналогичные изображенным на фиг. 105, то можно исключить ζ_0 , M_0 и ρ ; тогда в уравнениях (13.3) и (13.4) остается переменным только параметр Z_e , роль которого в этом случае будет очень наглядной. Для этого мы построим кривую зависимости $(\lg L + \lg T\rho/M_0)$ от $(\lg \tau - \lg a^2 \zeta_0/kT)$.

Соответствующие кривые для пяти полимеров метакрилатного ряда [7, 8] изображены на фиг. 113. Приведенные данные, как и соответствующие спектры релаксации, изображенные на фиг. 105, совпадают в переходной зоне. Однако с увеличением длины боковых групп максимумы сдвигаются вверх и в сторону больших времен в соответствии с возрастанием Z_e . Из уравнений (13.3) и (13.4) следует, что величины L_m и τ_m должны быть соответственно пропорциональны Z_e и Z_e^2 . Таким образом, при увеличении Z_e максимум на логарифмическом графике должен сдвигаться вдоль прямой, наклон которой равен $1/2$; примерно такое смещение и наблюдается экспериментально. (Ср. также влияние изменения Z_e с температурой, обсуждавшееся в гл. 11, § 4.) Для поли-*n*-додецилметакрилата отношение M/M_e , очевидно, недостаточно велико для появления максимума L , хотя кривая имеет перегиб в соответствующей точке; отрывочные данные для полидокозилметакрилата характеризуют только область непосредственно вблизи максимума.

На фиг. 114 подобное сравнение проводится для большего набора линейных полимеров; здесь используются данные, уже цитированные в предыдущей главе [3, 9—11]. Приведенные к соответственным состояниям максимумы L для поли-*n*-бутилметакрилата, полиметилакрилата и полиизобутилена, а также кривая для поливинилацетата, которая не

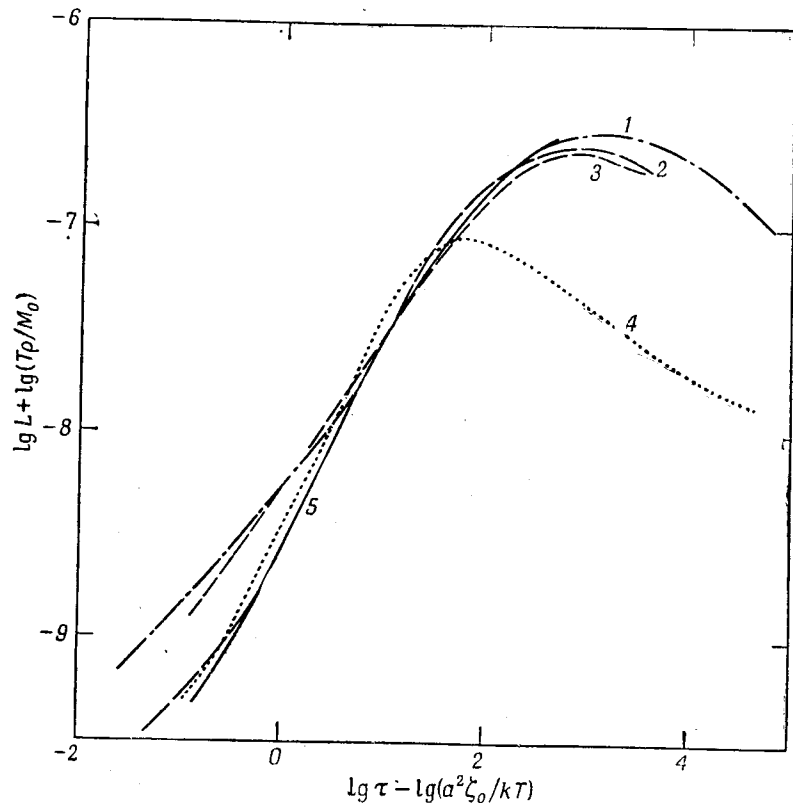


Фиг. 113. Спектры запаздывания для линейных полимеров ряда метакрилата [7, 8], приведенные к соответственным состояниям, как это описано в тексте.

Пунктирная прямая имеет угловой коэффициент $1/2$.
1—бутил; 2—гексил; 3—октил; 4—додецил; 5—докозилполиметакрилат.

достигает максимума, расположены очень близко друг к другу и так, что величина Z_e (случайно) примерно одинакова для всех этих полимеров. Вблизи максимума кривые имеют почти одинаковую форму; это показывает, что все рассматриваемые вещества характеризуются примерно одинаковым распределением по длинам цепей в сетке, образованной зацеплениями. Однако для натурального каучука максимум

располагается ниже и немного левее, что соответствует значительно меньшей величине Z_e . Вид спектра для натурального



Фиг. 114. Спектры времен запаздывания различных линейных полимеров, приведенные к соответственным состояниям так же, как на фиг. 113. 1 — полиизобутилен [11]; 2 — полиметилакрилат [9]; 3 — поли-*n*-бутилметакрилат (фиг. 113); 4 — натуральный каучук [3]; 5 — поливинилацетат [10].

каучука также немного отличается от вида спектров для других полимеров.

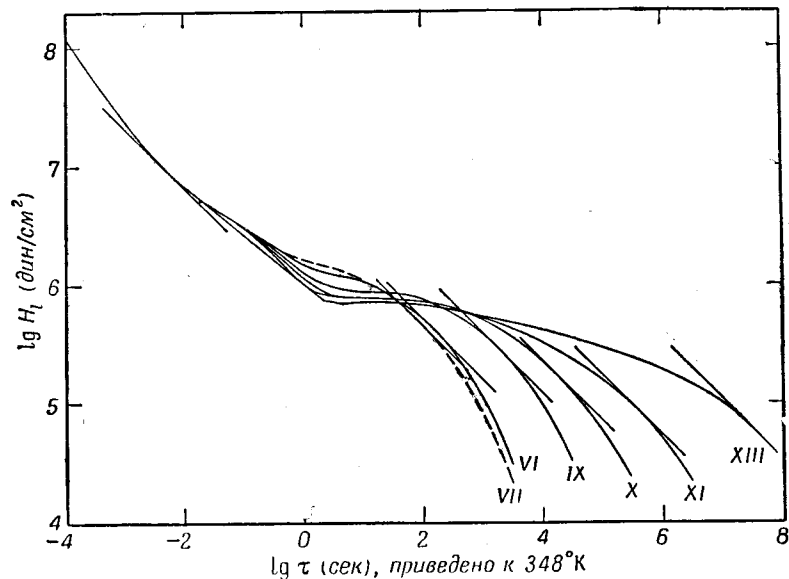
§ 2. ДРУГИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЗАЦЕПЛЕНИЙ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Вблизи максимума L поведение обычных сеток и сеток, образованных зацеплениями, примерно одинаково, как это видно из общего сходства кривых, изображенных на фиг. 112—114. Однако при больших временах поведение этих

двух типов сеток, естественно, становится различным, поскольку в сетках, образованных зацеплениями, происходит скольжение узлов зацепления, тогда как в обычных сетках этого явления не наблюдается. Более того, характер скольжения зависит от молекулярного веса M , среднего веса цепи M_e , распределения по молекулярным весам, а также, возможно, от химического строения полимеров; во всяком случае, кривые для линейных полимеров не так близки по форме, как кривые на фиг. 114, если они сравниваются в зоне плато. Для исследования свойств полимеров при больших временах удобнее пользоваться спектром H , чем L .

1. Спектр релаксации в зоне плато

Для иллюстрации влияния молекулярного веса при больших временах рассмотрим полученные Ниномия [12] спектры



Фиг. 115. Спектры релаксации при растяжении H_1 для различных фракций поливинилацетата, приведенные к 75°C (данные Ниномия [12]). Средневесовые молекулярные веса фракций: VII— $7,9 \cdot 10^4$; VI— $8,5 \cdot 10^4$; IX— $1,9 \cdot 10^5$; X— $3,0 \cdot 10^5$; XI— $4,1 \cdot 10^5$; XIII— $7,6 \cdot 10^5$. Касательные проведены с теоретическим угловым коэффициентом, равным $1/2$.

релаксации при растяжении ($H_1 = 3H$) для шести фракций поливинилацетата (фиг. 115). Когда достигается зона плато, наклон кривой для фракции наименьшего молекулярного

веса сильнее всего отличается от наклона, предсказываемого теорией Рауза, а значение H_1 возрастает с уменьшением молекулярного веса. Качественно это отклонение можно отнести за счет усиления процессов релаксации вследствие увеличения скопления узлов зацепления, однако точная теория этого явления отсутствует. При больших значениях времени все кривые пересекаются, так что при вхождении в конечную зону значение H_1 возрастает с увеличением молекулярного веса. Кроме того, при увеличении молекулярного веса спектр должен распространяться в область намного больших времен в соответствии с предположением, что для однородных по молекулярному весу фракций конечное значение времени релаксации должно быть пропорционально $M\eta$, т. е. примерно пропорционально $M^{4,4}$ [см. (10.21)]. В действительности ни одна из фракций не является строго однородной и конечные значения времен релаксации не попадают в экспериментальный интервал времени.

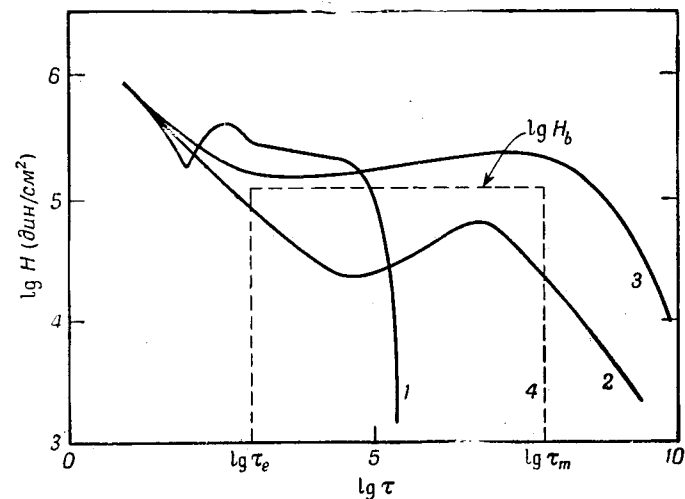
То обстоятельство, что кривые должны пересекаться в какой-то точке в зоне плато, может быть предсказано феноменологической теорией, рассмотренной в гл. 3. В некоторой точке, расположенной далеко в переходной зоне, где все кривые совпадают, например при $\lg \tau = -3$ (на фиг. 115), вязкоупругие свойства не зависят от молекулярного веса (соответствующие экспериментальные данные приведены в гл. 12, § 1). Например, модуль релаксации при $t = 10^{-3}$, определяемый выражением

$$G(10^{-3}) = \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-10^{-3}/\tau} d \ln \tau,$$

одинаков для всех фракций. Экспоненциальный множитель во всей зоне плато практически равен единице. При высоком молекулярном весе значение H возрастает в области больших времен, следовательно, чтобы интеграл был постоянным, значения H при малых временах должны быть меньше. Действительно, если спектр релаксации в зоне плато приближенно представить прямоугольником [1, 13], схематически изображенным на фиг. 116, то его высота H_b (абсолютная, а не логарифмическая) должна быть обратно пропорциональна [14] ширине прямоугольника $\lg(\tau_m/\tau_e)$ на логарифмической оси времени.

Экспериментально полученные спектры в зоне плато, примеры которых изображены на фиг. 116 (см. также фиг. 111), имеют самую различную форму: от растянутой кривой, напоминающей идеализированный прямоугольник,

но с минимумом в области малых времен (образец полистирола с очень узкой кривой распределения молекулярных весов [15]) до волнообразной кривой с широким минимумом и максимумом, предсказываемой моделью Мэрвина [16] (см. фиг. 74). В настоящее время не ясно, чем обусловлена различная форма кривых. Для приближенного случая прямоугольного спектра все вязкоупругие функции можно довольно просто выразить через параметры H_b , τ_m и τ_e , показанные



Фиг. 116. Примеры форм спектров релаксации в зоне плато.

1 — полистирол с очень узким распределением по молекулярным весам; 2 — поли-*n*-октил-метакрилат, умеренно узкая фракция (кривая III на фиг. 22); 3 — полиизобутилен, широкая фракция; 4 — идеальный прямоугольник.

на фиг. 116. Например, модуль релаксации выражается следующим образом:

$$G(t) = H_b \left[\text{Ei} \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) - \text{Ei} \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \right], \quad (13.7)$$

где Ei — экспоненциальная интегральная функция. В некоторых случаях достигается довольно хорошее согласие теории с экспериментальными данными [1, 13, 17, 18].

Если принять, что приближение прямоугольного спектра релаксации применимо для однородного по молекулярному весу полимера, то монотонное уменьшение спектра релаксации в зоне плато (которое, например, имеет место для всех кривых фиг. 115, за исключением кривой XIII) можно объяснить, исходя из распределения молекулярных весов. Действи-

тельно, как обсуждалось в гл. 10, § 3, распределение $\varphi(M)$ можно определить по форме спектра [14]. Однако на основе этих представлений не удается объяснить часто наблюдающиеся минимумы для спектра релаксации.

2. Оценка среднего молекулярного веса отрезка цепи в сетке, образованной зацеплениями

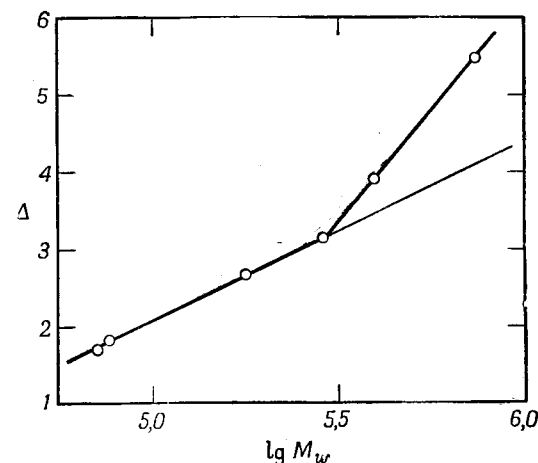
Согласно современной теории зацеплений, наиболее важным параметром является средний молекулярный вес M_e отрезка цепи, заключенного между соседними узлами зацеплений в сетке, или $Z_e (= M_e/M_0)$. Методы расчета M_e по экспериментальным данным кратко изложены в гл. 10, § 6. В одном из этих методов для данной цели используется ширина спектра H в зоне плато, измеряемая как расстояние Δ по логарифмической оси времени между двумя касательными, проведенными в конечной и переходной зонах с теоретическим наклоном, равным $-1/2$. Таким образом, уравнение (10.72) можно переписать следующим образом:

$$\lg M_e = \lg \frac{M}{2} - \frac{\Delta}{2,4}. \quad (13.8)$$

Хотя этот расчет, строго говоря, справедлив только для однородного по молекулярному весу образца, его применение можно проиллюстрировать данными фиг. 115, на которой проведены соответствующие касательные. Для этой цели использовались средневесовые значения молекулярного веса, которые немного больше среднечисленных значений. Зависимость Δ от $\lg M_w$, наклон которой, согласно уравнению (13.8), должен быть равен 2,4, изображена на фиг. 117. Теоретическое значение наклона наблюдается у всех полимеров, за исключением двух веществ, имеющих самый высокий молекулярный вес. (Для этих образцов, по-видимому, нарушается пропорциональность между вязкостью при установившемся течении и молекулярным весом в степени 3,4, на основе чего было рассчитано значение показателя степени, равное 2,4.) По точке пересечения прямой, наклон которой равен 2,4, с осью ординат можно найти значение $M_e = 7400$, что соответствует $Z_e = 86$.

Согласно модели Мэрвина, величину Z_e можно определить также по максимуму функции J'' : либо по величине этого максимума с помощью уравнения (13.3), либо по его положению на оси частот с помощью уравнения (13.4). Этот способ определения Z_e имеет то преимущество, что для него не нужно знать средний молекулярный вес, если последний

достаточно высок, а распределение по молекулярным весам может и не быть узким. То же самое относится и к определению Z_e по величине функции $G(t)$ в точке перегиба в области высокоэластического состояния. Наоборот, при определении Z_e по зависимости вязкости η от молекулярного веса M необходимо, конечно, знать молекулярный вес для нескольких образцов, причем последние должны представлять узкие фракции.



Фиг. 117. Зависимость Δ от $\lg M_w$, используемая для определения M_e по уравнению (13.8) для данных фиг. 115.

Нижняя прямая имеет угловой коэффициент 2,4.

В табл. 15 приведены значения Z_e для ряда полимеров, рассчитанные при помощи описанных методов; все необходимые данные взяты из цитированных работ [3, 7—12, 15, 19, 20, 23]. Для каждого полимера данные, взятые из различных источников, имеют примерно одинаковый порядок величин. Значения Z_e подтверждают ранее высказанное положение, что зацепления возникают в точках, расположенных далеко друг от друга. Согласно литературе, имеются систематические расхождения, части которых можно дать качественное объяснение.

Во-первых, значения Z_e , рассчитанные по частоте, соответствующей максимуму J'' , в общем примерно на 50% больше значений Z_e , рассчитанных по высоте максимума J'' . Такое положение интуитивно кажется довольно разумным, так как во втором случае величина Z_e примерно соответствует среднечисленному значению (по аналогии со свойствами

Таблица 15

ЗНАЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕЖДУ УЗЛАМИ ЗАЦЕПЛЕНИЙ,
ВЗЯТЫЕ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Полимер	Z_e					литература
	по максимуму J''		по плато спектра H	по зависимости η и M	из различных источников по изменению формы $G(t)$ или G'	
	J''_m	ω_m				
Натуральный каучук	34	50			159 125 ¹⁾ 100	[59] [61] [3]
Полиизобутилен	125	210		152	220	[11, 20]
Полистирол	>100		96	180	330	[15, 20]
Поливинилацетат	170	290	86	132 ²⁾	200	[10, 12, 23]
Полиметилакрилат	100	190				[9]
Полиметилметакрилат					86 ¹⁾ 102	[19] [21]
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	92	160				[22]
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	180	270				[22]
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	330	580	250			[22]
Поли- <i>n</i> -додecilметакрилат			650			[7]
Поли- <i>n</i> -докозилметакрилат	1250	4800				[8]

¹⁾ По изменению формы $J(t)$.

²⁾ При 100° С.

сшитых сеток; см. гл. 10, § 5), тогда как в первом случае расчет дает среднее более высокого порядка. Далее, значения Z_e , определенные по ширине спектра H в зоне плато [уравнение (13.8)], меньше значений, рассчитанных другими методами. Это можно объяснить довольно произвольным проведением касательных в конечной зоне, как это показано на фиг. 115. Наконец, значения Z_e , рассчитанные по точке перегиба кривой, описывающей модуль, примерно совпадают со значениями, вычисленными по максимуму функции J'' (если исключить значения для натурального каучука).

Для сравнения различных полимеров можно использовать значения Z_e , рассчитанные по J''_m , так как они имеются почти для всех полимеров и наиболее легко и однозначно определяются из экспериментальных данных. Для полимеров метакрилатного ряда наблюдается постепенное возрастание Z_e

с увеличением длины боковых цепей; это явление в основном можно объяснить разбавлением основных полимерных цепей в единице объема, что будет обсуждаться в гл. 16. Для натурального каучука величина Z_e оказалась исключительно малой; это, конечно, объясняется тем, что мономерное звено (изопрен) содержит четыре связи вместо обычных двух. Для всех остальных полимеров, как это видно уже из фиг. 114, Z_e имеет примерно одинаковые значения. Сравнение этих полимеров с поли-*n*-бутилметакрилатом показывает, что в этом полиметакрилате цепи несколько короче, чем в полимерах с монозамещенными углеродными цепями. Имеющихся сведений, однако, еще не достаточно, чтобы делать дальнейшие обобщения или выводы.

3. Влияние смешения полимеров различного молекулярного веса

При исследовании релаксации напряжения в образцах поливинилацетата, приготовленных смешением пар довольно узких фракций, Ниномия [12] показал, что релаксационный модуль смеси полимера можно выразить через модули первоначальных компонентов при помощи следующего уравнения:

$$E_b(t) = \omega_1 E_1 \frac{t}{\lambda_1} + \omega_2 E_2 \frac{t}{\lambda_2}; \quad (13.9)$$

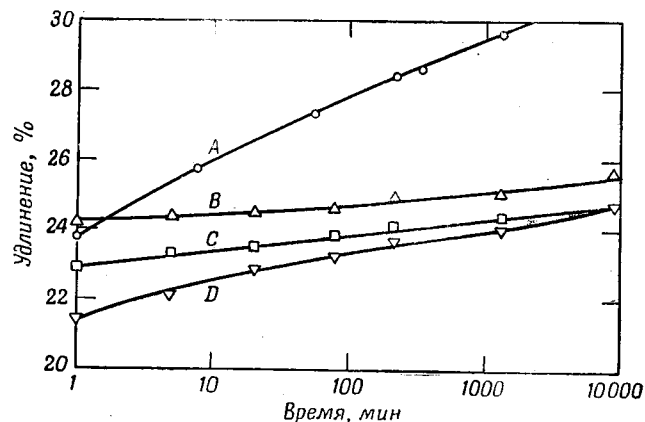
здесь индексы 1 и 2 относятся соответственно к компонентам низкого и высокого молекулярного веса, ω — вес фракции, λ — числовые коэффициенты, $\lambda_1 > 1$ и $\lambda_2 < 1$. (Результаты выражены здесь в виде модулей Юнга, поскольку они были получены в опытах на растяжение.) Уравнение (13.9) эквивалентно уравнению, предсказываемому теорией гибких цепей, например уравнению (10.47) для спектра H , если считать, что $\lambda_i = \eta_b M_i / \eta_i \bar{M}_w$, где \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес смеси. Если вязкость η пропорциональна $\bar{M}_w^{3,4}$, то $\lambda_i = (\bar{M}_w / M_i)^{2,4}$. В качестве другого способа определения λ_i Ниномия [12, 24] предложил более сложное выражение, в которое входит значение \bar{M}_n смеси. Однако независимо от точной связи между λ_i и молекулярным весом соответствие уравнения (13.9) результатам, полученным для смесей полимеров, показывает, что медленные релаксационные процессы, протекающие в сетке, образованной зацеплениями, могут быть описаны при помощи среднего значения эффективного коэффициента трения $Q_e \zeta_0$, где Q_e определенным образом зависит от распределения по молекулярным весам

смеси. Следует заметить [24], что, согласно соображениям симметрии [взаимозаменяемость индексов 1 и 2 в уравнении (13.9)], отношение λ_1/λ_2 для любой пары компонентов не должно зависеть от состава смеси (w_i). Этот вывод можно сделать непосредственно, если $\lambda_i = \eta_b M_i / \eta_i \bar{M}_w$, причем он согласуется с качественной интерпретацией отношения λ_1/λ_2 как отношения средних значений мономерного коэффициента трения в чистых компонентах 2 и 1 соответственно (см. гл. 10, § 3).

§ 3. СВОЙСТВА СЕТОК ПРИ ОЧЕНЬ БОЛЬШИХ ПРОМЕЖУТКАХ ВРЕМЕНИ

1. Сетки, образованные поперечными химическими связями

В гл. 2 и 10 уже отмечалось, что такие сетки не могут достичь истинного упругого равновесия при постоянном напряжении или деформации. Это свойство можно проиллюстрировать полученными Мартином, Ротом и Штилером [25]

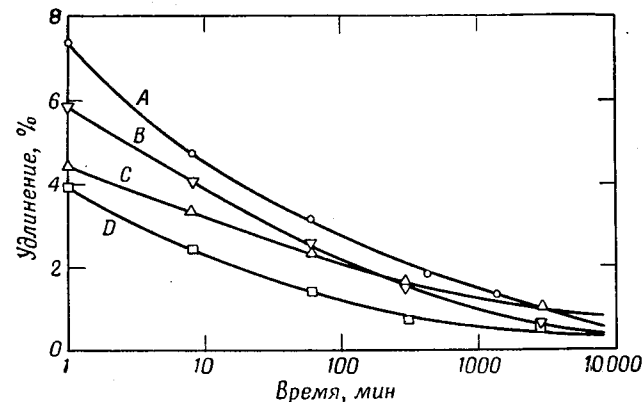


Фиг. 118. Ползучесть вулканизированных каучуков в течение продолжительного времени.

A — неопрен; B — натуральный каучук; C — каучук GR-I; D — бутадиенстирольный каучук GR-S (Мартин, Рот и Штилер [25]).

кривыми ползучести для различных вулканизированных каучуков (фиг. 118), а также некоторыми кривыми упругого последствия, изображенными на фиг. 119. Медленно протекающая деформация обуславливает по крайней мере несколько процентов псевдоравновесной деформации, и она в основном полностью способна к восстановлению.

Для натурального каучука медленная деформация является примерно линейной функцией $\lg t$, что соответствует постоянному значению спектра L на всем протяжении псевдоравновесной зоны; так, кривые L и H , изображенные на фиг. 22 и 23, для этой области были получены по данным фиг. 118.



Фиг. 119. Упругое последствие вулканизированных каучуков после ползучести в течение 1400 мин.

A — неопрен; B — бутадиенстирольный каучук GR-S; C — натуральный каучук; D — каучук GR-I (Мартин, Рот и Штилер [25]).

С другой стороны, было предложено [26] для ползучести в этой области следующее уравнение:

$$J(t) = J_A + \beta t^{1/2}. \quad (13.10)$$

Это уравнение в несколько иной форме первоначально было введено Андраде [27] для описания ползучести металлов. В уравнении (13.10) величину J_A («отрезок Андраде») можно рассматривать как экстраполированную псевдоравновесную податливость, хотя она не обязательно должна иметь этот смысл. Кривая, описываемая этим уравнением (например, на фиг. 118), должна быть вогнутой, что, очевидно, несовместимо с кривыми A и D. В других случаях ползучесть настолько незначительна, что было бы затруднительно определить преимущество логарифмической или степенной функции. При таких измерениях весьма существенное значение имеет термическая и механическая предыстория образца [25, 28]; в этом случае также следует избегать химического разрушения, приводящего к необратимым деформациям [29].

Было найдено, что уравнение (13.10) описывает ползучесть нитрата целлюлозы [30], а также его 23-процентного геля [31] в широком интервале времен. В последнем случае температурная зависимость процессов, описываемая членом $\beta t^{1/3}$, аналогична зависимости конформационного перераспределения, характеризующего переходную зону. Было обнаружено также, что отнесенное к стандартной температуре T_0 отношение $\beta_0 T_0 \rho_0 / \beta T \rho$ идентично величине $a_T^{1/3}$, которая была определена в переходной зоне из опытов с динамическим режимом нагружения. Таким образом, независимо от того, какие молекулярные процессы ответственны за медленную ползучесть, скорость ее, по-видимому, определяется мономерным коэффициентом трения, который обуславливает обычное перераспределение конформаций. Деформация, выраженная членом $\beta t^{1/3}$, полностью обратима, в чем можно убедиться, применяя принцип суперпозиции Больцмана [уравнение (1.19)].

2. Сетки, образованные зацеплениями

В линейных системах феноменологическое представление ползучести при помощи спектра времен запаздывания [см. (3.20)]

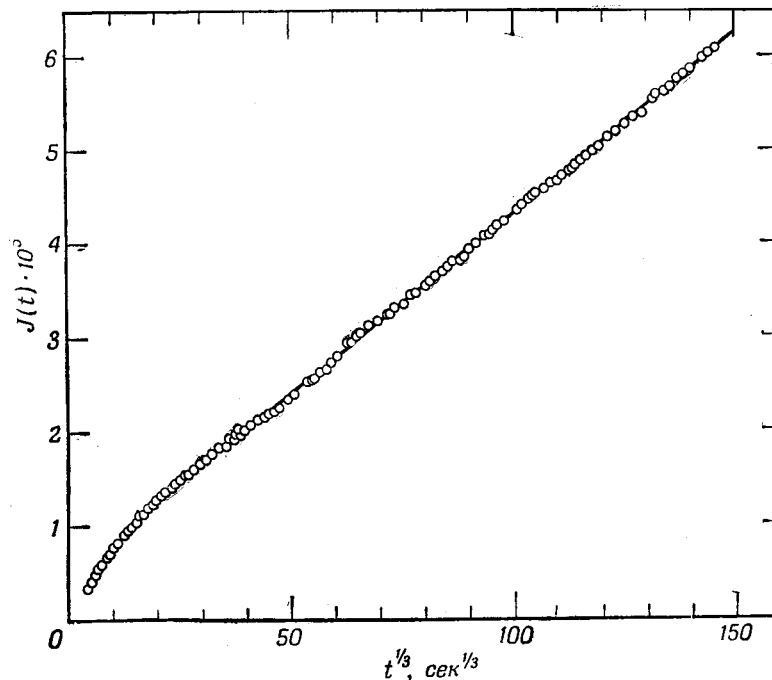
$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + \frac{t}{\eta} \quad (13.11)$$

обычно основано на предположении, что интеграл приближается к своему максимальному предельному значению J_e и, следовательно, $J(t)$ является линейной функцией времени t (см. фиг. 11). Конечно, в случае полимеров высокого молекулярного веса для достижения установившегося состояния необходимо очень длительное время выдерживать образец под напряжением. Однако Плазек [31] показал, что данные для раствора нитрата целлюлозы, а также для высокомолекулярного полиизобутилена [11, 32] в области, где начинает преобладать вязкое течение, с достаточной точностью могут быть описаны уравнением

$$J(t) = J_A + \beta t^{1/3} + \frac{t}{\eta}. \quad (13.12)$$

Для раствора нитрата целлюлозы коэффициент β является плавной функцией температуры вплоть до предполагаемой точки желатинирования, в которой вязкость η становится бесконечно большой и уравнение (13.12) переходит в уравнение (13.10). Это означает, что интеграл в уравнении (13.11)

расходится и что, строго говоря, не существует податливости при установившемся состоянии. Это положение очень трудно проверить экспериментально; при больших временах ползучесть определяется членом t/η , однако вопрос о том, когда достигается линейная зависимость деформации от времени, остается открытым. Во всяком случае, деформация,



Фиг. 120. График Андраде для ползучести полидиметилсилоксана средневесового молекулярного веса $2,7 \cdot 10^6$ при 25°C в течение 36 дней [33].

описываемая членом $\beta t^{1/3}$, по-видимому, опять будет полностью обратимой.

Независимо от того, входит ли член $\beta t^{1/3}$ в уравнение (13.12) при больших временах, обуславливая в принципе безграничное увеличение упругой податливости, использование этого уравнения в области, где два последних члена имеют примерно одну и ту же величину, позволяет существенно упростить расчет η по экспериментальным данным относительно ползучести [31]. При этом не обязательно ожидать момента, когда $J(t)$ станет строго линейной функцией времени. Строится график зависимости $J(t)$ от $t^{1/3}$ и затем

по его линейной части при средних значениях времени определяют J_A и β ; далее, поскольку величина $J(t) - J_A - \beta t^{1/2}$ должна быть строго пропорциональна времени t , можно определить $1/\eta$.

В некоторых случаях полимеры, линейный характер которых очевиден из их растворимости в подходящих растворителях, в отношении механических свойств ведут себя подобно сшитым системам, возможно, благодаря наличию редких узлов, в которых действуют довольно большие силы притяжения. Такие сетки можно рассматривать как промежуточные по своему характеру между устойчивыми сетками и сетками, образованными зацеплениями. Примерами веществ с такого рода сетками являются полиуретановые эластомеры, содержащие группы карбамида¹⁾, которые, по-видимому, ассоциируют с образованием водородных связей, и полидиметилсилоксаны высокого молекулярного веса [33], природо ассоциатов в которых неизвестна. В области больших времен, как это показано на фиг. 120, кривая ползучести для последних полимеров имеет форму, предсказанную Андраде.

3. Молекулярное объяснение свойств при очень больших промежутках времени

В гл. 10 очень медленные процессы, протекающие в сетках, были предположительно приписаны коллективным движениям групп цепей, сцепленных между собой в узлах поперечного сшивания. Бики²⁾ при помощи непрерывных динамических функций Гросса и Фосса [34] (см. гл. 10, § 2) рассчитал вклад, вносимый в податливость цепи, которая своим концом связана с тремя другими цепями, соединенными в свою очередь с тремя другими и т. д. до бесконечности. В результате этого расчета было найдено, что величина $dJ(t)/d \ln t$ пропорциональна $t^{-1/2}$ и, следовательно, соответствующая кривая на фиг. 118 должна быть выпуклой (но более заметно, чем кривые A и D). Дефекты сетки будут увеличивать эту ползучесть, не изменяя формы ее временной зависимости.

Несмотря на расхождение между теоретическими представлениями и экспериментальными данными, с помощью подробного подхода, по-видимому, удастся объяснить механизм очень медленных процессов, рассмотренных в настоящем параграфе.

¹⁾ R. F. Landel, частное сообщение.

²⁾ F. Виеше, частное сообщение.

§ 4. НЕЛИНЕЙНОЕ ПОВЕДЕНИЕ

В настоящее время теория зависящих от времени механических явлений, которые не обнаруживают линейного вязкоупругого поведения и к которым неприменимы принцип суперпозиции Больцмана и феноменологическая теория, рассмотренная в гл. 3, находится на самой ранней стадии развития. Однако о нелинейном поведении полимеров в области высокоэластического состояния можно сделать несколько замечаний.

1. Нелинейная упругость при равновесии

Имеется большое число работ [35], посвященных исследованию отклонения поведения сшитых каучуков от линейного при равновесных или псевдоравновесных деформациях (с обычными оговорками, что незначительными остаточными эффектами при больших временах можно пренебречь, как это рассмотрено выше). Первоначальная статистическая теория высокоэластичности предсказывает существование нелинейного поведения при растяжении, что описывается уравнением (6.4), которое можно записать в следующей форме:

$$\sigma = \frac{\lambda E}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right); \quad (13.13)$$

здесь σ — напряжение, рассчитанное по действительному поперечному сечению образца, и $\lambda = L/L_0$. (Незначительные отклонения коэффициента Пуассона для мягких высокоэластичных тел от $1/2$ можно не принимать во внимание; следовательно, отношение первоначальной площади сечения A_0 к площади сечения напряженного образца равно λ .) Однако при растяжениях, превышающих 20—30%, экспериментальные данные описываются более сложным уравнением, простейшая форма которого выводится из феноменологической теории Муни [36]:

$$\sigma = 2\lambda \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (13.14)$$

где C_1 можно отождествить с величиной $E/6$ в уравнении (13.13). Несмотря на то что для описания данных, полученных при сильно отличающихся условиях [37], необходимо еще более сложное соотношение, уравнение (13.14) остается справедливым вплоть до растяжений порядка 140% ($\lambda = 2,4$). Следует отметить, что в отличие от уравнения (13.13) это уравнение предсказывает нелинейную зависимость между напряжением и деформацией как при растяжении, так

и при сдвиге. Отклонения от уравнения (13.14) при больших растяжениях можно объяснить полным растяжением более коротких цепей сетки, которые в таком случае накапливают энергию за счет изгиба химических связей, а не за счет того, что они ведут себя как энтропийные пружины [38].

Так как величина C_1 соответствует $E/6$, то, согласно статистической теории высокoэластичности, следует ожидать, что $C_1 = \rho RT/2M_c$; это подтверждается экспериментами Маллинза [38]. Физический смысл константы C_2 детально еще не выяснен, но Чиферри и Флори [39] связывают ее с временными эффектами, обусловленными невозможностью достижения истинного механического равновесия. Это объяснение подтверждается динамическими экспериментами, описываемыми ниже.

2. Небольшие динамические деформации, накладывающиеся на большие статические деформации

Мэзон [40] применил уравнение (13.14) для описания дифференциальных зависящих от времени деформаций при конечном статическом растяжении. Если определить дифференциальный модуль Юнга как $\mathcal{E} = d\sigma/d\varepsilon = \lambda d\sigma/d\lambda$, то уравнение (13.14) принимает вид

$$F_1 \mathcal{E} = C_1 + F_2 C_2, \quad (13.15)$$

где

$$F_1 = \frac{\lambda}{2(2\lambda^3 + 1)} \quad (13.16)$$

и

$$F_2 = \frac{\lambda^3 + 2}{\lambda(2\lambda^3 + 1)}. \quad (13.17)$$

В случае дифференциальных динамических деформаций, возникающих, например, при распространении продольной волны с малой амплитудой по полоске каучука, подвергнутой сильному постоянному растяжению, имеют место уравнения, аналогичные (13.15):

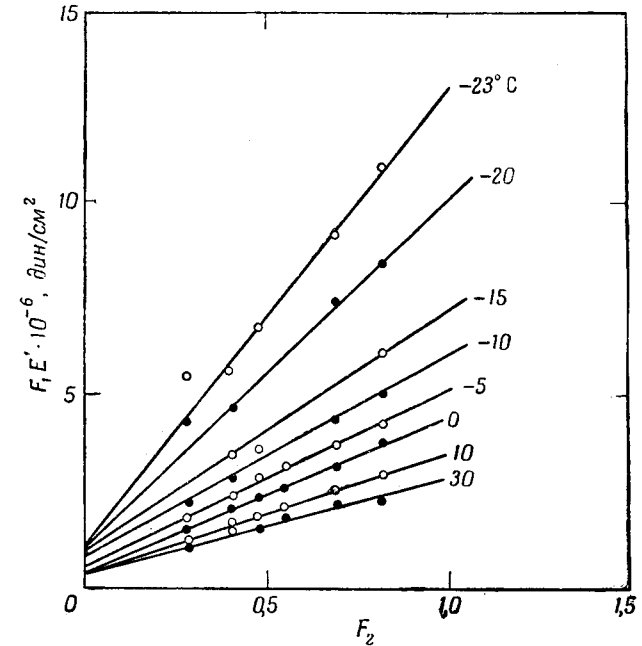
$$F_1 E' = C_1' + F_2 C_2', \quad (13.18)$$

$$F_1 E'' = C_1'' + F_2 C_2'', \quad (13.19)$$

в которых все отмеченные штрихами коэффициенты являются функциями частоты. Если обратиться к модельным представлениям, то эти коэффициенты представляют суммы того же типа, что и в уравнении (3.17) по группам элементов Макс-

велла с негуковскими пружинами, каждая из которых в соответствии с уравнением (13.15) характеризуется своими собственными константами C_{1i} и C_{2i} .

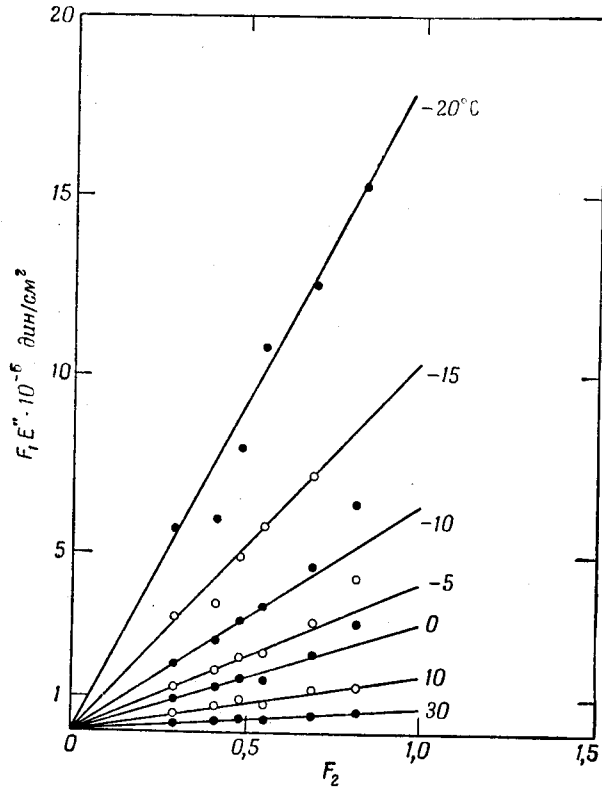
На основании опытов по распространению волн, проведенных при различных температурах и степенях растяжения, но в основном при постоянной частоте, Мэзон показал, что



Фиг. 121. Зависимость $F_1 E'$ от F_2 для вулканизованного натурального каучука, полученная в опытах по измерению распространения продольных волн при частоте 1 кгц и различных температурах [40].

уравнения (13.18) и (13.19) хорошо выполняются вплоть до растяжения, равного примерно 140%, как это показано на фиг. 121 и 122. По зависимости $F_1 E'$ от F_2 или $F_1 E''$ от F_2 можно вычислить динамические коэффициенты. Было найдено, что в интервале температур, охватывающих как область высокoэластического состояния, так и большую часть переходной зоны от высокoэластического состояния к стеклообразному, константа C_1' имеет величину порядка 10^6 дин/см², а константа C_1'' — около 10^5 дин/см², т. е. равна нулю в пределах точности измерений. Однако как C_2' , так и C_2'' быстро

увеличиваются при понижении температуры, что с качественной стороны подобно непосредственно измеренным изменениям E' и E'' . Следовательно, можно сделать вывод, что зависимость механических свойств от времени связана не с константой C_1 и не с упругим поведением, рассматриваемым



Фиг. 122. Зависимость F_1E'' от F_2 , полученная из измерений, результаты которых показаны на фиг. 120.

статической теорией, а, скорее, с коэффициентом C_2 , который в статических экспериментах появляется при больших деформациях. Таким образом, в уравнении для деформации растяжения

$$E' = E_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_1 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau, \quad (13.20)$$

аналогичном уравнению (3.23), величина E_e , как и в случае статических деформаций, связана с C_1 , а H_1 — с C_2 . Дальнейшая разработка этих соотношений между статическими и зависящими от времени явлениями должна привести к выяснению физического смысла C_2 .

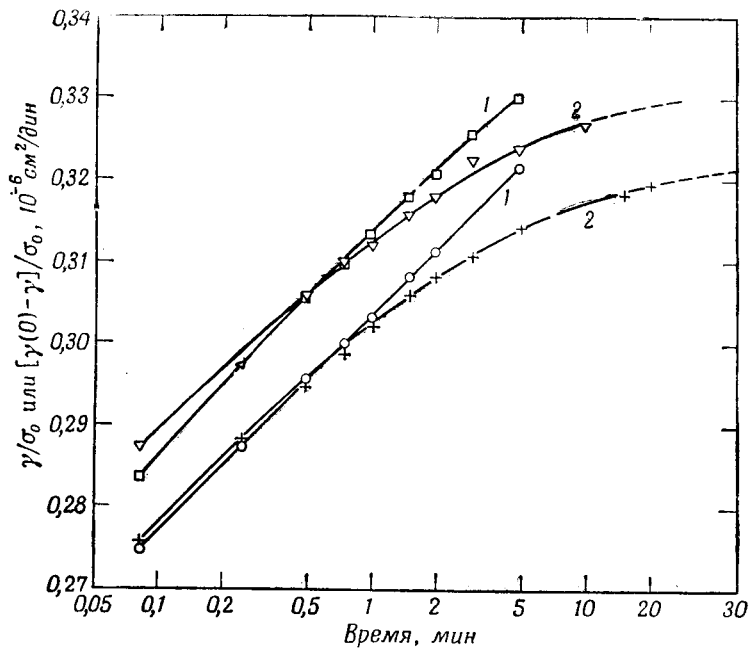
Следует заметить, что растянутая полоска, которая используется, например, в описанном выше эксперименте, представляет собой анизотропное тело и имеет различные вязкоупругие свойства в разных направлениях. Таким образом, модули E' и E'' , измеренные в направлении растяжения при дифференциальном растяжении, не равны модулям, которые были бы получены при боковой деформации полоски. Точно так же при кручении полоски модули сдвига, соответствующие скольжению в направлении, перпендикулярном направлению растяжения, отличаются от модулей сдвига при скольжении в направлении растяжения. Опыты по динамическому кручению растянутой полоски каучука, проведенные Куном и Кюнцле [41], показали, что G'' и η' уменьшаются с увеличением степени статического растяжения; см. также результаты последних экспериментов Мэзона [42].

3. Большие деформации, развивающиеся во времени

Эксперименты, в которых деформации, развивающиеся во времени, велики, обычно относятся к типу экспериментов в неустановившемся режиме, поскольку для создания динамических деформаций с высокими амплитудами требуются большие затраты энергии и при таких деформациях выделяется тепло. Более того, при строгой интерпретации динамических экспериментов возникают трудности, так как при нелинейных условиях синусоидально изменяющееся напряжение обуславливает несинусоидальную деформацию и наоборот.

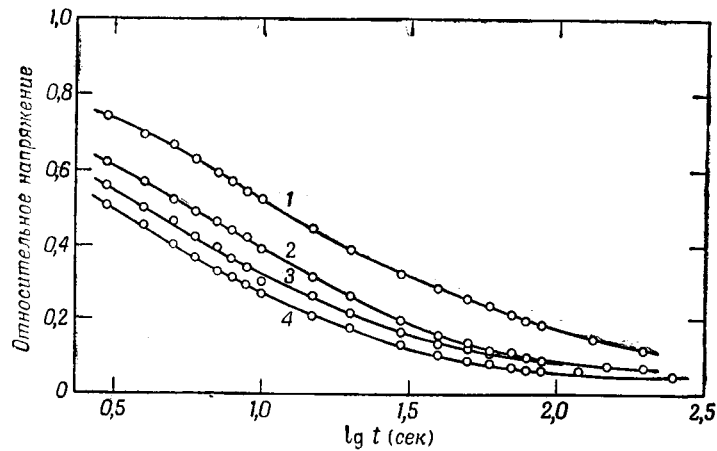
При медленной ползучести сшитых сеток в псевдоравновесной зоне (см. § 3) скорость ползучести при логарифмическом масштабе на оси времени (см. фиг. 118) при больших напряжениях возрастает с увеличением напряжения [43]¹⁾. Пожалуй, наиболее ярким проявлением нелинейности напряжения при ползучести является несоответствие зеркального изображения кривой упругого последования с функцией ползучести [см. (1.23)], что наглядно иллюстрируется данными Лидермана [43], приведенными на фиг. 123.

¹⁾ А. N. Gent, частное сообщение.



Фиг. 123. Ползучесть 1 и упругое последствие 2 вулканизированного натурального каучука при температуре -40°C и при двух больших значениях напряжения [43].

Для верхних кривых $\sigma_0 = 1,47 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$; для нижних — $\sigma_0 = 0,735 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$.



Фиг. 124. Релаксация напряжения после прекращения установившегося течения для 16,5-процентного раствора полиизобутилена в декалине при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ перед релаксацией [44].

1 — $\dot{\gamma} = 0,021 \text{ сек}^{-1}$; 2 — $\dot{\gamma} = 0,058 \text{ сек}^{-1}$; 3 — $\dot{\gamma} = 0,121 \text{ сек}^{-1}$; 4 — $\dot{\gamma} = 0,217 \text{ сек}^{-1}$.

В действительности скорость упругого последствия (при логарифмической шкале времени) тем меньше, чем больше напряжение, прилагаемое во время опыта. Таким образом, выводы, вытекающие из принципа суперпозиции Больцмана, в данном случае совершенно неприменимы.

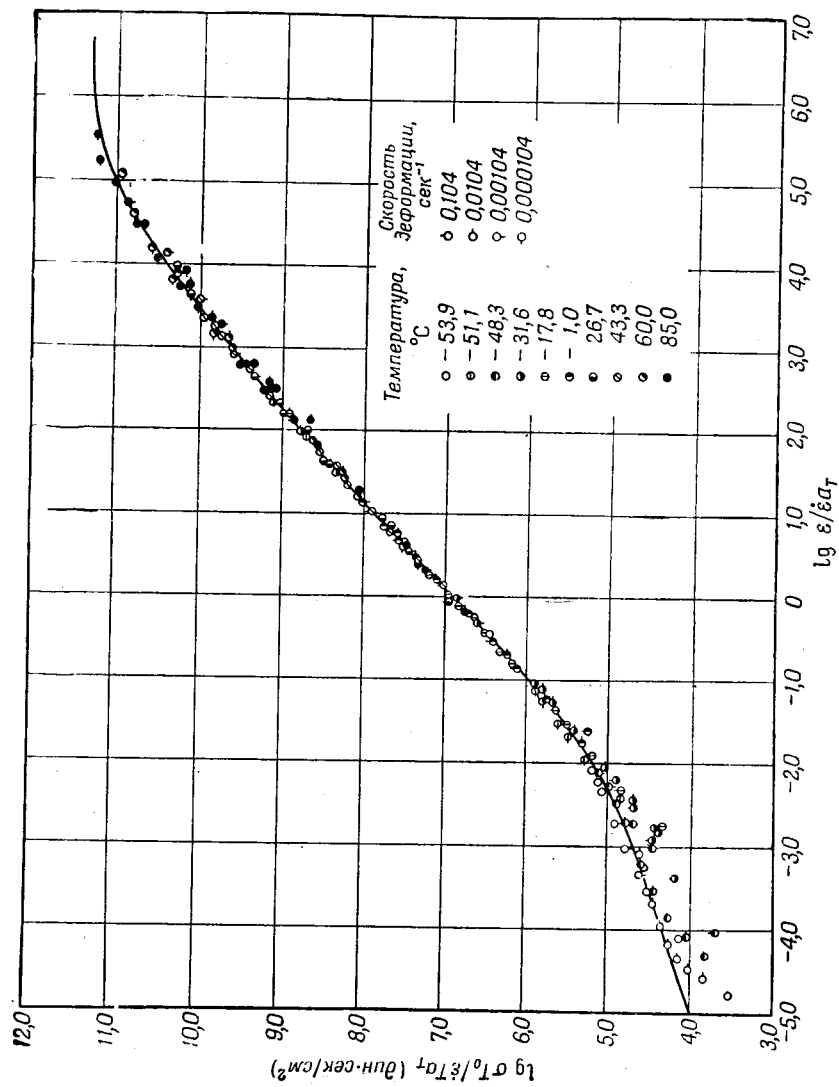
Лидерман [43] показал, что качественно такое поведение можно интерпретировать при помощи модели с негуковскими пружинами и ньютоновскими вязкими элементами. С другой стороны, релаксация напряжения в концентрированных растворах полимеров после прекращения установившегося течения, которая также представляет собой нелинейный процесс (релаксация происходит тем быстрее, чем выше скорость сдвига во время течения — см. фиг. 124), была описана при помощи модели с гуковскими пружинами и неньютоновскими вязкими элементами [44, 45].

4. Нелинейность кривых напряжение — деформация ¹⁾

Для твердого тела, механические свойства которого не зависят от времени, отсутствие пропорциональности между напряжением и деформацией означает, что для этого тела не выполняется закон Гука. Однако для вязкоупругих материалов любая кривая зависимости напряжения от деформации, полученная экспериментально в течение конечного интервала времени, в общем случае будет нелинейной вследствие эффектов релаксации и запаздывания, даже если вязкоупругое поведение будет линейным в том смысле, что оно может быть изображено при помощи гуковских пружин и ньютоновских вязких элементов. В частности, форма кривой напряжение — деформация, найденной путем деформирования при постоянной скорости, определяется спектром релаксации H , как это следует из уравнения (3.57).

Форма этого уравнения, как показал Смит [46], такова, что допускает использование приведенных переменных при различных скоростях деформирования и построение обобщенных кривых. Для растяжения, при котором линейность, как это видно из уравнения (6.6), имеет место вплоть до умеренных деформаций (несмотря на обсуждавшиеся выше

¹⁾ К сожалению, здесь совершенно не рассмотрен вопрос о применении нелинейных функционалов для описания наиболее общих нелинейных релаксационных связей между деформациями и напряжениями (см., например, V. Volterra, Archiv der Mathematik und Physik, III Reihe, Band XXII, Heft 2/3. Drei Vorlesungen über neuere Fortschritte der mathematischen Physik, 1914). — Прим. ред.



Фиг. 125. Зависимость деформации от напряжения для полиизобутилена при постоянной скорости удлинения для четырех различных скоростей и десяти различных температур, изображенная при помощи приведенных переменных [46].

усложняющие обстоятельства), зависимость между напряжением и деформацией имеет следующий вид:

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = \int_{-\infty}^{\infty} \tau H_i (1 - e^{-\epsilon/\epsilon^*}) d \ln \tau; \quad (13.21)$$

здесь σ — напряжение (рассчитанное на площадь поперечного сечения в момент опыта); ϵ — скорость деформации; H_i — спектр релаксации при растяжении; $\epsilon/\epsilon^* = t$ — время, прошедшее после начала деформирования. Отсюда следует, что результаты измерений при различных температурах и скоростях деформирования должны налагаться при построении зависимости приведенного напряжения $\sigma T_0/\epsilon T a_T$ от приведенной деформации $\epsilon/\epsilon a_T$. Это подтверждается фиг. 125, на которой изображены данные для полиизобутилена [46] при десяти различных температурах и четырех различных скоростях деформации. По подобного рода кривой путем дифференцирования в соответствии с уравнением (3.59) можно рассчитать модуль релаксации, а путем повторного дифференцирования — спектр релаксации. Таким образом, нелинейность кривой напряжение — деформация не обязательно указывает на нелинейность вязкоупругого поведения. Наличие последнего легче всего обнаружить путем более простых опытов при неустановившихся или периодических режимах нагружения.

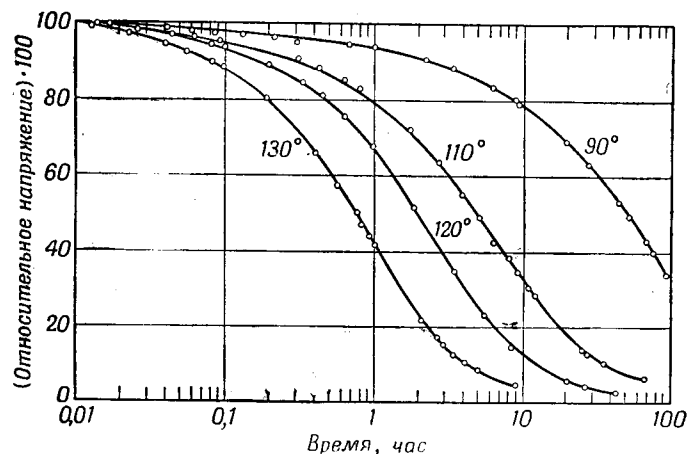
§ 5. ВРЕМЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ВСЛЕДСТВИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ¹⁾

Если химическая структура полимера изменяется во время опыта, в частности если сшитая сетка подвергается действию реакции, которая приводит к увеличению или уменьшению числа цепей сетки во время исследования ее вязкоупругих свойств в области высокоэластического состояния, то эти изменения оказывают громадное влияние на наблюдаемые механические свойства. Например, разрыв цепей сетки будет вызывать релаксацию напряжения при постоянной деформации [29, 47] (фиг. 126) или ползучесть при постоянном

¹⁾ Следует заметить, что, помимо явлений химической деструкции напряженной сетки, открытых Тобольским с сотрудниками, существует иной механизм деструкции, протекающей при непосредственном действии механических сил [В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН СССР, 108, 4, 662 (1956); ЖФХ, 31, № 6, 1328 (1957); Проблемы физической химии, вып. 1, 18, 1958] и ведущей к текучести полимеров с развитой пространственной структурой. — Прим. ред.

напряжении. С формальной точки зрения, если эти изменения вызваны протеканием простой химической реакции первого порядка, то вместо широких спектров, характерных для обычных механических процессов, релаксацию можно описать единственным значением времени релаксации, равным обратной величине константы скорости химической реакции.

Явления релаксации напряжений в результате изменения химической структуры зависят от того, происходит ли



Фиг. 126. Релаксация напряжения для полиэфирного каучука (Вулколлан А) при четырех значениях температуры, возникающая вследствие химического разрушения цепей сетки [47].

разрушение сетки по обычным поперечным связям или беспорядочно по всем точкам вдоль цепей сетки [48, 49]. Они также зависят от того, соединяются ли разрушенные связи снова, так что число цепей сетки не меняется и не нарушается распределение конформаций, или же они остаются разорванными [50, 51]. В некоторых случаях происходящая реакция может представлять собой взаимный обмен связей [52, 53].

Эти проблемы выходят за пределы нашего рассмотрения; они были затронуты здесь только для того, чтобы указать читателю соответствующие работы [54—57].

§ 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Для практических целей обычно желательно, чтобы для сшитых высокоэластических полимеров величина G''/G' была возможно меньшей при частотах, соответствующих обычно

применяемым в экспериментах скоростям деформации, и чтобы скорость ползучести при очень больших временах была чрезвычайно малой. К сожалению, характер молекулярных процессов, определяющих эти величины, все еще недостаточно раскрыт.

Для вулканизованного натурального каучука отношение G''/G' в зоне плато может изменяться от 0,01 до 0,025 в зависимости от типа вулканизационных структур и, вероятно, от особенностей процесса вулканизации [58]. Для многих синтетических каучуков эта величина намного больше; она составляет, например, около 0,1 для каучука GR-S, содержащего 25% стирола. Более высокие потери в этом случае были отнесены за счет зацеплений между химическими поперечными связями (что, как предполагают, не происходит в натуральном каучуке, поскольку зацепления в невулканизованном полимере расположены далеко друг от друга) [59, 60]. С другой стороны, они могут обуславливаться дефектами сетки, создаваемыми наличием свободных концов, поскольку молекулярный вес до вулканизации относительно мал [61]. Возможно, что на поведение полимеров влияет и степень неоднородности цепей сетки по длине.

Неясно также, какие условия необходимы для достижения очень низкой скорости ползучести при больших временах, если не считать очевидной необходимости избегать химического разрушения. Важными факторами, вероятно, являются неоднородность сетки и степень ее сшивания. Для выяснения этих вопросов необходимо экспериментальное изучение сеток известной топологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn W., Künzle O., Preissmann A., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 307, 464 (1947).
2. Philippoff W., *Journ. Appl. Phys.*, **24**, 685 (1953).
3. Payne A. R., в книге *Rheology of Elastomers*, ed. by P. Mason and N. Wooley, London, 1958, p. 86.
4. Landel R. F., *Journ. Colloid Sci.*, **12**, 308 (1957).
5. Ferry J. D., Fitzgerald E. R., *Journ. Colloid Sci.*, **8**, 224 (1953).
6. Landel R. F., Ferry J. D., *Journ. Phys. Chem.*, **60**, 294 (1956).
7. Kurath S. F., Yin T. P., Berge J. W., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **14**, 147 (1959).
8. Saunders P. R., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **14**, 239 (1959).
9. Williams M. L., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **10**, 474 (1955).
10. Williams M. L., Ferry J. D., *Journ. Colloid Sci.*, **9**, 479 (1954).
11. Ferry J. D., Grandine L. D., Fitzgerald E. R., *Journ. Appl. Phys.*, **24**, 911 (1953).
12. Ninomiya K., *Journ. Colloid Sci.*, **14**, 49 (1959).

13. Andrews R. D., Hofman-Bang R., Tobolsky A. V., Journ. Polymer Sci., 3, 669 (1948).
14. Fujita H., Ninomiya K., Journ. Polymer Sci., 24, 233 (1957).
15. Tobolsky A. V., Mercurio A., Murakami K., Journ. Colloid Sci., 13, 196 (1958).
16. Marvin R. S., в книге J. T. Bergen, Viscoelasticity — Phenomenological Aspects, New York, 1960, p. 27.
17. Andrews R. D., Tobolsky A. V., Journ. Polymer Sci., 6, 221 (1951).
18. Tobolsky A. V., Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3786 (1952).
19. Bueche F., Journ. Appl. Phys., 26, 738 (1955).
20. Fox T. G., Loshaek S., Journ. Appl. Phys., 26, 1080 (1955).
21. Tobolsky A. V., McLoughlin J. R., Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3378 (1952).
22. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 14, 135 (1959).
23. Nakayasu H., Fox T. G., presented at the 137th meeting of the American Chemical Society, Cleveland, April 13, 1960.
24. Ninomiya K., Sakamoto M., Journ. Phys. Chem., 64, 181 (1960).
25. Martin G. M., Roth F. L., Stiehler R. D., Trans. Inst. Rubber Ind., 32, 189 (1956).
26. Kennedy A. J., Journ. Mech. Phys. Solids, 1, 172 (1953).
27. Andrade E. N. da C., Proc. Roy. Soc., A84, 1 (1910).
28. Thirion P., Chasset R., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958, p. 17.
29. Tobolsky A. V., Prettymann I. B., Dillon J. H., Journ. Appl. Phys., 15, 380 (1944).
30. Van Holde K. E., Journ. Polymer Sci., 24, 417 (1957).
31. Plazek D. J., Journ. Colloid Sci., 15, 50 (1960).
32. Tobolsky A. V., Catsiff E., Journ. Polymer Sci., 19, 111 (1956).
33. Plazek D. J., Dannhauser W., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci. (в печати).
34. Gross B., Fuoss R. M., Journ. Polymer Sci., 19, 39 (1956).
35. Treloar L. R. G., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958, p. 1.
36. Mooney M., Journ. Appl. Phys., 11, 582 (1940).
37. Rivlin R. S., Saunders D. W., Phil. Trans. Roy. Soc., A243, 251 (1951).
38. Mullins L., Ph. D. Thesis, University of London, 1958.
39. Giferri A., Flory P. J., Journ. Appl. Phys., 30, 1498 (1959).
40. Mason P., Journ. Appl. Polymer Sci., 1, 63 (1959).
41. Kuhn W., Künzle O., Helv. Chim. Acta, 30, 839 (1947).
42. Mason P., Trans. Farad. Soc., 55, 1461 (1959); Physical Properties of Polymers. New York, p. 262.
43. Leaderman H., Journ. Polymer Sci., 16, 261 (1955).
44. Schremp F. W., Ferry J. D., Evans W. W., Journ. Appl. Phys., 22, 711 (1951).
45. Ferry J. D., Williams M. L., Stern D. M., Journ. Phys. Chem., 58, 987 (1954).
46. Smith T. L., Journ. Polymer Sci., 20, 89 (1956).
47. Offenbach J. A., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., 11, 39 (1956).
48. Bueche A. M., Journ. Chem. Phys., 21, 614 (1953).
49. Berry J. P., Watson W. F., Journ. Polymer Sci., 18, 201 (1955).
50. Stein R. S., Tobolsky A. V., Textile Res. Jr., 18, 302 (1948).

51. Andrews R. D., Tobolsky A. V., Hanson E. E., Journ. Appl. Phys., 17, 352 (1946).
52. Stern M. D., Tobolsky A. V., Journ. Chem. Phys., 14, 93 (1946).
53. Mochulsky M., Tobolsky A. V., Ind. Eng. Chem., 40, 2155 (1948).
54. Tobolsky A. V., Journ. Appl. Phys., 27, 673 (1956).
55. Scanlan J., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958, p. 58.
56. Berry J. P., Treloar L. R. G., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, S. 361.
57. Tobolsky A. V., Properties and Structure of Polymers, London, 1960.
58. Fletcher W. P., Gent A. N., Brit. Journ. Appl. Phys., 8, 194 (1957).
59. Zapas L. J., Shuller S. L., de Witt T. W., Journ. Polymer Sci., 18, 245 (1955).
60. Catsiff E., Tobolsky A. V., Office of Naval Research Technical Report, RLT-21, Contract Nonr-1958 (07), 1956.
61. Bueche F., Journ. Polymer Sci., 25, 305 (1957).

СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

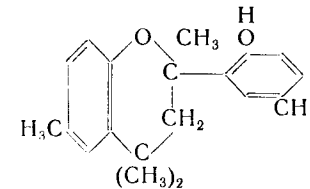
В нескольких предыдущих главах отмечалось, что ниже температуры стеклования клубки полимерных цепей в основном неподвижны. Таким образом, вязкоупругие свойства полимеров в стеклообразном состоянии в основном должны отражать ограниченные местные молекулярные движения. Такие движения часто приписываются перераспределению боковых групп, примыкающих к основной цепи. К сожалению, это утверждение не может быть легко проверено путем изучения полимеров, не содержащих боковые группы, так как при попытке превратить их в стеклообразное состояние они почти неизменно кристаллизуются.

Что же касается неподвижности основной цепи, то результаты исследования вязкоупругих свойств при температуре намного выше T_g и очень высоких частотах должны быть примерно эквивалентны результатам, получаемым при температуре ниже T_g и низких частотах или в случае неустановившегося режима. В самом деле, действительные компоненты модуля сдвига имеют одинаковый порядок величины [1—3] — примерно 10^{10} *дин/см²*. Однако природа локальных движений боковых групп может быть различной, а изучение одних и тех же систем в обоих указанных режимах с целью их детального сравнения не предпринималось.

Ниже температуры T_g наличие вязкоупругого поведения может быть легко продемонстрировано не только для аморфных полимеров, но и для низкомолекулярных жидкостей, переходящих в стеклообразное состояние. Как следует из характера описанного в гл. II процесса уменьшения объема с понижением температуры вблизи T_g , объемные вязкоупругие свойства полимеров, по-видимому, почти одинаковы для больших и малых молекул (см. гл. 18). Но при сдвиге обнаруживаются заметные различия. Поэтому полезно исследовать сначала поведение малых молекул.

§ 1. АМОРФНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА НИЗКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Динамические механические свойства 2'-гидрокси-2:4:4:6:5'-пентаметилфлавана



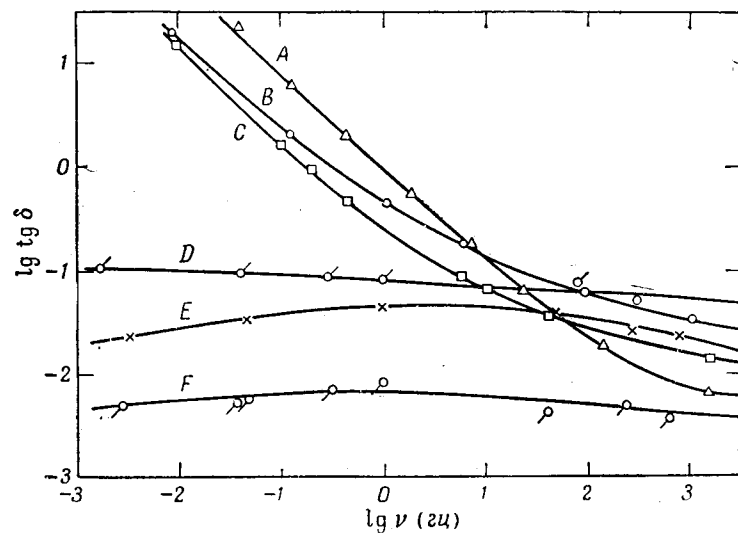
в стеклообразном состоянии подробно исследованы Бенбоу [4]. При изменении частоты на три порядка величины от 10^{-3} до 1 *гц* упругие модули и модули потерь при сдвиге следуют частотной зависимости, характерной для простого элемента Максвелла [уравнения (3.3) и (3.4)].

Следует заметить, что величины, которые Бенбоу называет «динамической упругостью» и «динамической вязкостью», в наших обозначениях являются величинами, обратными соответственно действительной составляющей податливости ($1/J'$) и мнимой составляющей податливости, умноженной на частоту ($1/\omega J''$); для элемента Максвелла эти величины не зависят от частоты [см. уравнения (3.6) и (3.7)].

Такое поведение соответствует спектру времен запаздывания, состоящему из одной линии; при 16°C время запаздывания $\tau_1 = 0,15$ *сек* и в интервале от 10 до 20°C оно изменяется согласно уравнению Аррениуса с кажущейся энергией активации 75 *ккал*. (На таком коротком интервале невозможно установить различие между температурными зависимостями Аррениуса и Вильямса — Ландела — Ферри.) При частотах много ниже $1/\tau_1$ G'' прямо пропорционально частоте, а η' в основном постоянно (приблизительно равно вязкости при установившемся течении [5], указывая на то, что при низких частотах никакие другие вязкоупругие процессы не происходят); в интервале температур от 10 до 18°C значение η' равно 10^8 — 10^{10} *пуаз*. Если произвести приближенный расчет эффективной локальной вязкости η_e , определяющей вращательную релаксацию сферического тела того же молекулярного объема, по закону Стокса, используя формулу $\eta_e = \rho R T \tau / 3M$, то мы получим при 16°C значение $\eta_e = 4 \cdot 10^6$ *пуаз*, что можно сравнить с предельным при низких частотах значением η' , равным $2,7 \cdot 10^8$ *пуаз*. Подобные различия наблюдаются и для времен диэлектрической релаксации приближенно сферических дипольных молекул в жид-

костях [6], и поэтому кажется естественным постулировать, что единственный вклад в спектр времен запаздывания соответствует вращательному движению всей молекулы в целом.

Бенбоу и Вуд [5] нашли, что другие органические стекла, состоящие из объемистых молекул низкого молекулярного веса, ведут себя подобным образом, как это показано на фиг. 127, где изображена зависимость $\lg \delta$ от частоты.



Фиг. 127. Зависимость тангенса угла потерь от частоты для трех низкомолекулярных и двух полимерных стекол (по Бенбоу и Вуду [5]).

A — гидроксипентаметилфлаван; B — глицеринсекстолфталат; C — 2-фенил-3-п-толилинданон; E — полиметилметакрилат (кривая рассчитана по данным Летерзиха [16]); F — полистирол.

[В статье Бенбоу и Вуда по ординате откладывается «внутреннее трение», которое в наших обозначениях является логарифмическим декрементом Δ , входящим в уравнение (6.15)]. Для элемента Максвелла $\lg \delta$ обратно пропорционален частоте [уравнение (3.8)]; как это следует из значения углового коэффициента, равного -1 , при низких частотах эта зависимость наблюдается для гидроксипентаметилфлавана, а также для 2-фенил-3-п-толилинданона и глицеринсекстолфталата.

Однако при высоких частотах наблюдается переход (для гидроксипентаметилфлавана очень резко происходящий при $\omega\tau_1 = 10$, а для остальных веществ более постепенный) к области, где $\lg \delta$ становится почти независимым от частоты.

Здесь величина G'' приближенно постоянна (а не прямо пропорциональна частоте ω), а η' приближенно обратно пропорциональна ω (а не является постоянной величиной); спектр запаздывания не состоит из одной линии, а описывается плоской кривой. Предельное при высоких частотах значение $\lg \delta$ для этих и ряда других низкомолекулярных стекол [5] при температурах, соответствующих их одинаковой вязкости при установившемся течении ($4 \cdot 10^9$ пуаз), изменяется в пределах от 0,03 до 0,11. Это значение, по-видимому, увеличивается при увеличении внутренней гибкости молекулы [5], указывая на то, что в этой области малых промежутков времени широкий спектр времен запаздывания связан с внутренними движениями молекул.

§ 2. ПОЛИМЕРЫ В ЗОНЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Характерный спектр времен запаздывания полимерного стекла, представленный кривой IV на фиг. 23, имеет вид относительно плоского плато. Соответственно этому тангенс угла потерь почти не зависит от частоты (см. фиг. 19). На фиг. 127 даны зависимости тангенса угла потерь от частоты для двух полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии; значения их тангенсов угла потерь при высоких частотах подобны значениям тангенса угла потерь для простых стекол и, по-видимому, отражают внутримолекулярные движения того же типа. Конечно, макромолекулярная структура препятствует любым движениям того типа, который характеризует простые стекла при низких частотах.

Кривые зависимости тангенса угла потерь от частоты для полимеров имеют небольшие максимумы, часто приписываемые вторичным вязкоупругим механизмам в отличие от так называемого первичного, или α -механизма, дающего намного больший максимум $\lg \delta$, который наблюдается выше T_g при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию (см. фиг. 102 и 108). Существование таких максимумов, которые, конечно, изменяют свое положение на оси частот с изменением температуры, затрудняет сравнение различных полимеров по их общим значениям потерь. Однако для стеклообразных полимеров $\lg \delta$ редко опускается ниже уровня, указанного на фиг. 127 для полистирола, т. е. ниже значений порядка $3 \cdot 10^{-3}$. Много внимания уделялось прежде всего определению числа вторичных максимумов и их положения в зависимости от температуры и частоты.

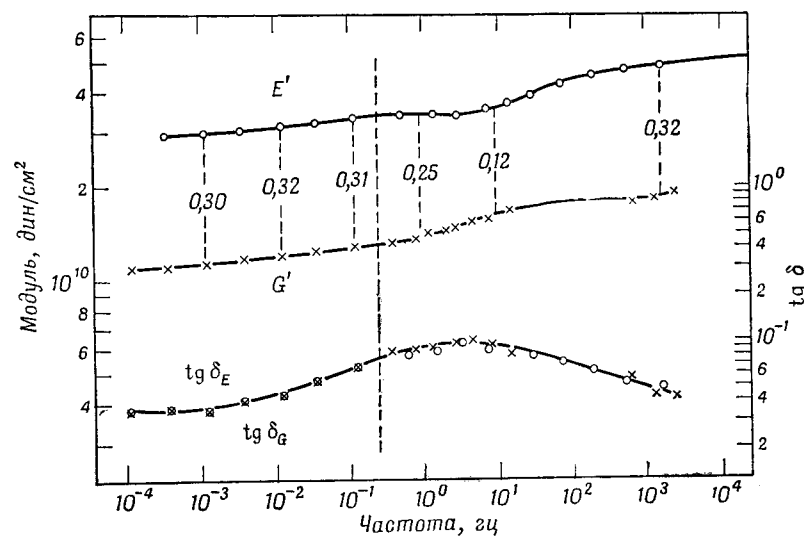
1. Вязкоупругие функции при постоянной температуре

Только в нескольких случаях исследование вязкоупругих свойств полимеров проводилось при достаточном наборе частот или в достаточно широком интервале значений времени, чтобы было возможно определение изотермических вязкоупругих функций. Можно заметить, что подобные опыты требуют тщательного контроля за некоторыми переменными, которые не являются определяющими для переходной зоны и области высокоэластического состояния, рассмотренных в предыдущих главах. Адсорбция следов растворителя, а в некоторых случаях влаги [7] может сдвигать шкалу времени к меньшим значениям. Такой же эффект может быть достигнут [7, 8] путем быстрого охлаждения от температуры выше температуры стеклования, что оставляет несколько большую долю свободного объема [9]. Эти экспериментальные трудности могут быть ответственны за некоторые несовпадения результатов исследований, проведенных в различных лабораториях.

Очень тщательное исследование вязкоупругих функций для полиметилметакрилата при помощи вторичного механизма было проделано Коппельманом [10]. Результаты этих опытов показаны на фиг. 128 в виде зависимости величин G' , E' , G''/G' и E''/E' , полученных в динамическом режиме, от частоты при изменении частоты на семь порядков величины. Эти результаты прежде всего показывают, что для стеклообразных полимеров сдвиг и растяжение не дают эквивалентных сведений, как это подчеркнуто в гл. 7. В отличие от поведения более мягких систем, описанного в двух предыдущих главах, в этом случае при растяжении происходит заметное изменение объема. При повышении частоты как G' , так и E' постепенно увеличиваются примерно на 50%, но для G' возрастание происходит при более низкой частоте (примерно на один порядок).

Однако тангенсы угла потерь, полученные в опытах с различными типами деформации, в пределах ошибки эксперимента, по-видимому, остаются одинаковыми, хотя в принципе следует ожидать некоторого расхождения вследствие неэквивалентности величин G' и E' . Максимум $\text{tg } \delta$ порядка 0,1, т. е. несколько выше, чем его значение для того же полимера по данным фиг. 127; это расхождение, вероятно, отражает разницу между двумя исследованными образцами. Однако положение максимума на оси частот (около 1 гц при температуре, близкой к комнатной) в первом приближении со-

гласуются между собой, что подтверждается также рядом других исследователей [11—14]. Сдвиг положения максимума на оси частот с температурой [11—14] соответствует кажущейся энергии активации, лежащей, по оценке различных исследователей, между 20 и 30 ккал. Следуя терминологии Хоффа [11], этот первый вторичный максимум $\text{tg } \delta$ (при понижении температуры ниже T_g или при увеличении частоты



Фиг. 128. Логарифмическая зависимость упругого модуля при сдвиге и растяжении и тангенса угла потерь от частоты для полиметилметакрилата при температуре, близкой к 25°C (по Коппельману [10]).

Числа между кривыми для E' и G' дают значения коэффициента Пуассона.

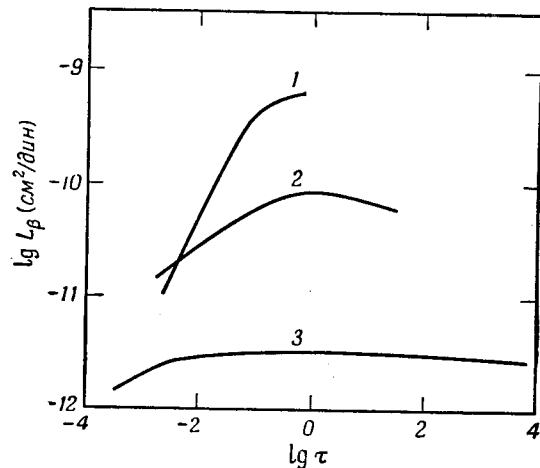
для данной температуры, близкой T_g) часто приписывают β -механизму.

В принципе частотная зависимость полного модуля всестороннего сжатия может быть получена по данным для E' , E'' , G' и G'' . На фиг. 128 с целью вычисления коэффициента Пуассона μ как функции частоты изображены данные для деформаций сдвига и растяжения. Указанные на графике значения коэффициента Пуассона показывают, что в своем изменении μ проходит через минимум в области перегиба зависимостей G' и E' .

Хотя данные фиг. 128 не использовались для расчета спектров релаксации и запаздывания, из очень ровной частотной зависимости модулей и $\text{tg } \delta$ следует, что эти спектры

имеют относительно плоскую форму в широком интервале частот, как это иллюстрируется кривыми IV на фиг. 22 и 23 для того же полимера в стеклообразном состоянии. Последние зависимости, полученные из данных опытов Иваянаги [15] по изучению ползучести при сдвиге, подтверждаются их сравнением с подобными данными, полученными Летерзигом [16].

Форму спектра времен запаздывания для полиметилметакрилата [15, 16] можно теперь сравнить с формой спектров



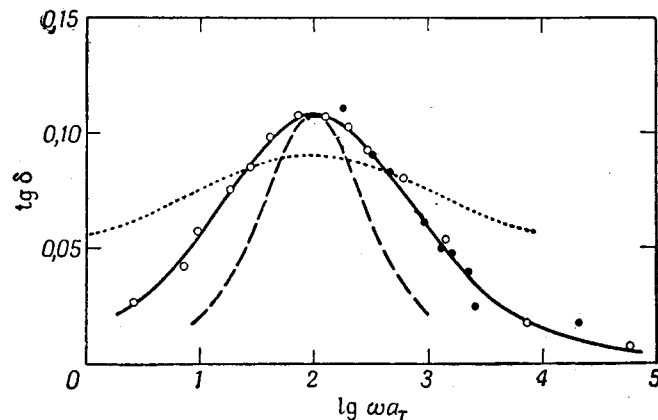
Фиг. 129. Спектр времен запаздывания β -механизма для трех метакрилатных полимеров.

1 — поли-*n*-бутилметакрилат; 2 — полиэтилметакрилат; 3 — полиметилметакрилат.

для двух других гомологов метакрилового ряда — полиэтилметакрилата и поли-*n*-бутилметакрилата, спектры которых были получены путем анализа данных динамических испытаний при температурах, несколько превышающих T_g , при котором α - и β -механизмы могли быть разделены по их различным температурным зависимостям [17, 18] (см. гл. 11, § 4). Спектры для этих трех полимеров при произвольном логарифмическом масштабе на оси времени изображены на фиг. 129, где видно значительное повышение крутизны кривых с увеличением длины боковых групп молекул полимера. Однако, как указал Хидешима [19], кривая для полиметилметакрилата не может непосредственно сравниваться с кривым для других полимеров, поскольку она получена при температуре ниже T_g . Значения кажущихся энергий активации, определяющих температурную зависимость времен запаздывания

для полиэтилметакрилата и поли-*n*-бутилметакрилата, составляют соответственно 31 и 24 ккал.

Еще более резко выраженный вторичный механизм проявляется при динамических исследованиях полициклогексилметакрилата, проведенных Хоффом [11] и Хейджбуром [14]. На фиг. 130 изображена полученная Хейджбуром зависимость тангенса угла потерь от логарифма приведенной частоты. Для построения этой зависимости значения $\text{tg } \delta$,



Фиг. 130. Тангенс угла потерь для вторичного механизма релаксации в полициклогексилметакрилате, приведенной к -60°C , по данным Хейджбура [14], полученным в интервале температур от -90 до -42°C .

Светлые кружки — из данных для кручения (G''/G'), черные кружки — из данных для изгиба (E''/E'). Штриховая кривая — зависимость, теоретически предсказанная на основе спектра запаздывания, состоящего из одной линии, с константами, специально подобранными таким образом, что максимумы совпадают. Точечный пункт — тангенс угла потерь для полиметилметакрилата, из данных фиг. 128; положение максимумов на оси частот совмещено.

измеренные при различных частотах и температурах, приводились к температуре -60°C при помощи значений a_T , полученных из уравнений типа Аррениуса [уравнение (11.42)] при $\Delta H_a = 11,2$ ккал. На этом графике показаны результаты, полученные в опытах по сдвигу (кручению) и растяжению (изгибу); там, где приведенные значения, полученные при сдвиге и растяжении, накладываются друг на друга, они совпадают, как это наблюдается на фиг. 128 для $\text{tg } \delta$. Значения модулей в этих опытах не были указаны.

Хотя спектр запаздывания не может быть рассчитан по результатам измерений только одного тангенса угла потерь, экспериментальная кривая может быть сравнена с зависимостью, теоретически предсказанной для тангенса угла потерь на основе единственного времени запаздывания (один

элемент Фогта, соединенный последовательно с пружиной, при таком выборе констант, чтобы получить то же самое максимальное значение $\text{tg } \delta$ и его положение на оси частот). В противоположность очень широкому максимуму для полиметилметакрилата, также изображенному для сравнения на фиг. 130, спектр с одним значением времени запаздывания имеет пик, который лишь несколько более резко выражен, чем наблюдаемый экспериментально.

Для объяснения вторичного вязкоупругого механизма, наблюдающегося для циклогексилметакрилата, было постулировано очень специфическое внутреннее молекулярное движение [14] — изменение положения циклогексанового кольца между двумя изомерными формами, отличающимися своей ориентацией по отношению к полимерной цепи и разделенными промежуточной конфигурацией, являющейся энергетическим барьером. Это объяснение, по-видимому, согласуется со значением кажущейся энергии активации, а также с тем, что положение максимума на оси частот одинаково для других полимеров и сополимеров, содержащих циклогексильную группу, и даже для пластифицированного полимера, в котором циклогексил находится в пластификаторе.

Для других полиметакрилатов молекулярное движение, ответственное за β -механизм, менее определено. Вообще предполагается, что оно заключается во вращении групп

$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$ между положениями относительно устойчивости через энергетический барьер, отражающий стерические препятствия, налагаемые метильными группами на тех же атомах цепи. Изучение сополимеров переменного состава [14] показывает, что устранение стерических препятствий путем замены метакрилата на акрилат вызывает исчезновение механизма потерь; к такому же эффекту приводит замещение метилэфирной группы на какую-либо жесткую эфирную группу большого объема, что объясняется препятствиями, создаваемыми вращением этих групп (например, циклогексильной эфирной группы, собственный механизм которой, приписываемый изменению положения кольца, проявляется при значительно более низких температурах или при более высоких частотах). С другой стороны, замещение на большую гибкую эфирную группу сдвигает проявление этого механизма в область более высоких частот с увеличением крутизны кривых, как это видно на фиг. 129.

Вращение карбоксильных групп должно сопровождаться некоторым локальным взаимодействием с находящимися в ближайшем соседстве основными цепями, причем небольшие

изменения возможны даже в том случае, когда перераспределение витков цепей невозможно. Вероятно, это взаимодействие как раз и служит причиной того, что спектры и максимум на кривой зависимости $\text{tg } \delta$ от частоты для полиметилметакрилата имеют такую плоскую форму. Более длинные гибкие эфирные группы, например *n*-бутиловые, будут защищать карбоксильные группы от перепутывания с соседними цепями и облегчать их вращение, делая максимум более острым, сдвигая его в область более высоких частот, как это и наблюдается на самом деле. Очевидно, однако, что до тех пор, пока не будут установлены детали упаковки, это объяснение остается довольно неточным.

Хотя стерические препятствия, связанные с существованием двузамещенных атомов цепи, по-видимому, ответственны за β -механизм, характерный для полиметакрилатов, вторичные механизмы потерь наблюдаются также для полимеров, цепи которых содержат монозамещенные атомы, но обычно они проявляются при более высоких частотах или при более низких температурах и имеют несколько меньший максимум $\text{tg } \delta$, не превышающий 0,03. Эти механизмы, по-видимому, отражают какое-то локальное движение, включающее смещение боковых групп, но природа этого движения еще менее ясна.

Помимо β -механизма, при еще более низких температурах или более высоких частотах многие полимеры обнаруживают дополнительные механизмы потерь, характеризующиеся небольшими максимумами $\text{tg } \delta$ и обозначаемые иногда последующими буквами греческого алфавита [11, 13, 20]. Однако ни один из этих механизмов не был исследован в достаточной степени, чтобы сделать возможным определение изотермических вязкоупругих функций. Между ними всегда имеется некоторый остаточный фон ($\text{tg } \delta$, H и L нигде не исчезают).

Идентификация вторичных вязкоупругих механизмов и их интерпретация на основе молекулярного движения в некоторых случаях могут быть облегчены путем анализа диэлектрической дисперсии. Это относится к случаю, когда движение диполей, ответственное за последнюю, включает вращение боковых групп [21—24] (а не главным образом перераспределение основной цепи, как это наблюдается для случаев, когда температурная зависимость времен диэлектрической релаксации может быть описана уравнением Вильямса — Ландела — Ферри, рассмотренным в гл. 11). Например, для нескольких членов ряда метакрилатов значения кажущейся энергии активации для времен диэлектрической релаксации и времен механической релаксации при β -меха-

низме приблизительно одинаковы [25]. Форма соответствующих спектров с увеличением длины боковых групп также изменяется до некоторой степени аналогично, хотя спектр диэлектрической релаксации всегда располагается в области меньших времен, чем механический спектр запаздывания. Однако параллели между временными механическими и диэлектрическими свойствами можно проводить лишь весьма осторожно [25, 26]. То же самое относится и к сравнению с результатами, полученными методом ядерного магнитного резонанса; последние отражают такой вид молекулярной подвижности [27], который не обязательно должен совпадать с подвижностью, отражаемой механическими свойствами.

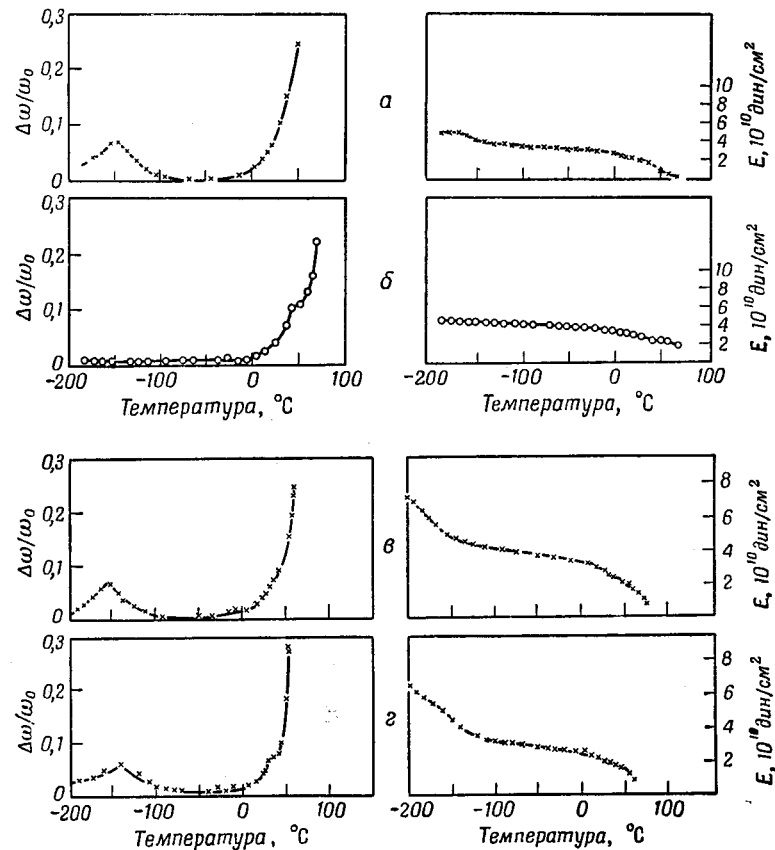
2. Изохронные или квазиизохронные измерения вязкоупругих свойств

Ввиду большей легкости проведения экспериментальных измерений динамические вязкоупругие свойства стеклообразных полимеров чаще всего изучались в условиях переменной температуры и приблизительно постоянной частоты, как это рассматривается для полимеров, находящихся в переходной зоне, в гл. 12, § 1. Например, на фиг. 102 показаны данные Шмидера и Вольфа [13] для некоторых поливиниловых эфиров, содержащие результаты измерений G' и $\text{tg } \delta$ при сдвиге в области ниже температуры стеклования; вторичные механизмы проявляются в виде небольших максимумов $\text{tg } \delta$ при температуре, близкой к -150°C , а также в виде отрицательных угловых коэффициентов зависимости G' для этой области. Некоторые другие примеры представлены на фиг. 131 по данным Хоффа [11], полученным в опытах по растяжению (изгибу) многих метакрилатов и α -хлоракрилатов. Потери в этом случае выражаются относительной шириной $\Delta\omega/\omega_0$, приблизительно пропорциональной $\text{tg } \delta$ [уравнение (6.13)].

Изменения формы зависимости для модуля и максимумы $\text{tg } \delta$ значительно менее резки, чем те, которые наблюдаются в переходной зоне (см. фиг. 102), так как зависимость модуля от приведенной частоты и зависимость приведенной частоты от температуры [см. уравнение (11.43)] в этом случае проявляются в меньшей степени. Однако приближенно может быть определена температура, соответствующая положению вторичного механизма при данной частоте. Сводка таких температур, данная Вудвордом и Зауэром [20], может быть использована для получения некоторых обобщений.

Для метакрилатов и α -хлоракрилатов [11] (см. фиг. 128 и 129) с увеличением длины боковых групп β -механизм сдви-

гается в область более низких температур, однако он перекрывается в результате еще более быстрого сдвига α -механизма или первичной переходной зоны. Поэтому действие β -механизма замаскировано и может быть выявлено лишь



Фиг. 131. Результаты квазиизохронных измерений (при частотах между 100 и 500 гц) упругих модулей и относительной ширины кривых при растяжении различных полимеров (по Хоффу, Робинсону и Уиллберну [11]). а — поли-*n*-пропилметакрилат; б — полиизобутилметакрилат; в — поли-*n*-пропил- α -хлоракрилат; г — поли-*n*-бутил- α -хлоракрилат.

путем анализа, подобного описанному в гл. 11, § 4. Например, о его наличии нельзя судить по данным, приведенным на фиг. 131, а. Температуры, соответствующие появлению вторичного механизма, несколько выше для α -хлоракрилатов, чем для соответствующих метакрилатов. Некоторые члены

этого ряда проявляют дополнительный механизм (обозначенный Хоффом [11] как γ -механизм) примерно при -150°C для частот порядка $10^2 - 5 \cdot 10^2$ *гц*, причем его положение не зависит от структуры полимера. По-видимому, этот механизм наблюдается только в том случае, когда эфирная группа представляет собой гибкую цепь, состоящую по крайней мере из трех атомов углерода, т. е. в каждом из примеров фиг. 131, за исключением примера 131, б, где изопропиловая группа не удовлетворяет этому условию. Это исключение обусловлено каким-то внутренним перераспределением углеводородной цепи.

Для акрилатов вторичные механизмы появляются при 213, 223 и 193°K соответственно для метиловых, этиловых и *n*-бутиловых полимеров при частоте около 1 *гц* [13]. Для поливиниловых полимеров максимумы обнаруживаются при 113 и 123°K для пропилового и *n*-бутилового полимеров при частоте около 5 *гц*; можно предположить также появление дополнительных максимумов для этих полимеров и этилового полимера при 200°K [13]. Очевидной корреляции вторичного механизма с длиной боковой группы, по-видимому, не наблюдается. Вторичные механизмы наблюдаются также для поливинилацетата [22]. Точные измерения обнаруживают их в полистироле [28, 29] и его *n*-бром- и *n*-хлор-производных [29]. Исследование условий появления γ -механизма привело Иллерса и Дженкела [29] к выводу, что он заключается в перераспределении двух или более соседних групп CH_2 основной или боковой цепи. Наличие весьма слабо выраженного γ -механизма для полистирола и его производных приписывается случайному параллельному расположению групп CH_2 в результате противоположной ориентации мономерных единиц в процессе полимеризации.

§ 3. НЕЛИНЕЙНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В предыдущих параграфах мы, конечно, имели дело с деформациями, вызванными действием малых напряжений, когда вязкоупругое поведение является линейным. Для стеклообразных полимеров, которые благодаря высоким модулям могут выдерживать значительные напряжения, нелинейное поведение может наблюдаться даже и в том случае, когда деформации относительно малы. Поэтому в данном случае требуется совершенно иное рассмотрение нелинейного поведения, чем то, которое дано для полимеров в области высокоэластического состояния (см. гл. 13, § 4), где отклонения от

закона Гука связаны с большими деформациями, а не с высокими напряжениями. К сожалению, имеется мало данных экспериментального исследования полимеров в этой области.

1. Зависимость вязкоупругих свойств от напряжения

При ползучести стеклообразного полистирола под действием высоких растягивающих напряжений порядка 10^8 *дин/см²* скорость деформации в данный момент времени после нагружения увеличивается примерно пропорционально четвертой степени приложенного напряжения вместо того, чтобы быть прямо пропорциональной ему [30]. Подобная нелинейная зависимость от напряжения ползучести при сдвиге для полиметилметакрилата ниже T_g была найдена Летерзигом [31], причем функции ползучести и упругого последствия были различными по форме, хотя вся деформация (порядка 5%) была полностью обратимой.

При динамических продольных деформациях в том же диапазоне прилагаемых напряжений при низких звуковых частотах Зауэр и др. [30] нашли, что для полистирола рассеяние энергии за период быстро увеличивается с возрастанием амплитуды колебаний.

Подобные нелинейные явления рассматривались Шварцлем [32] на основе кинетики переходного состояния. Значительная асимметрия потенциального барьера, препятствующего молекулярному движению, вызываемая высоким внешним напряжением, приводит к сдвигу шкалы времени в область малых промежутков времени, а также к расширению спектра запаздывания. Эйринг и др. [33] подобным же образом объяснили нелинейное поведение волокон в экспериментах с неустановившимся режимом. Следует заметить, что высокие растягивающие напряжения в отличие от высоких сдвиговых напряжений могут создавать дополнительный эффект: объемное расширение при растяжении, обусловленное значительно меньшим чем $1/2$ коэффициентом Пуассона, может увеличивать свободный объем и, таким образом, по аналогии с уравнениями (11.31) или (11.38) уменьшать все времена запаздывания и релаксации. При преобладании этого эффекта спектры сдвигаются на логарифмической шкале времени без изменения их формы [34]. Некоторые примеры такого поведения описаны в основном для кристаллических полимеров (см. гл. 15, § 5).

2. Анизотропные системы

В стеклообразных полимерах зависящие от времени механические деформации малой амплитуды могут легко накладываться на большие статические деформации без сохранения статических напряжений, поскольку статические деформации замораживаются после ориентации или вытягивания. Однако было сделано весьма небольшое количество прямых измерений зависящих от времени механических свойств высокоориентированных аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии [35]. При изучении периодических деформаций изгиба полимеров, ориентированных во время инъекционного формования, Хегберг [36] обнаружил более высокие модули в случае, когда ориентация производилась в продольном направлении (параллельно длине стержня). Ориентация влияет на вторичные механизмы потерь, как это следует из измерений диэлектрических потерь для полистирола и поливинилхлорида [37].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mason W. P., Baker W. O., McSkimin H. J., Heiss J. H., Phys. Rev., 75, 936 (1949).
2. Litovitz T. A., Piccirelli R. A., Journ. Acoust. Soc. Amer., 29, 1009 (1957).
3. Barlow A. J., Lamb J., Proc. Roy. Soc., A253, 52 (1959).
4. Benbow J. J., Proc. Phys. Soc., B67, 120 (1954).
5. Benbow J. J., Wood D. J. C., Trans. Farad. Soc., 54, 1581 (1958).
6. Smyth C. P., Journ. Phys. Chem., 58, 580 (1954).
7. McLoughlin J. R., Tobolsky A. V., Journ. Colloid. Sci., 7, 555 (1952).
8. McLoughlin J. R., Tobolsky A. V., Journ. Polymer Sci., 7, 658 (1951).
9. Kovacs A., Sc. D. Thesis, University of Paris, 1955.
10. Koppelman J., Rheol. Acta, 1, 20 (1958).
11. Hoff E. A. W., Robinson D. W., Willbourn A. H., Journ. Polymer Sci., 18, 161 (1955).
12. Iwayanagi S., Hideshima T., Journ. Phys. Soc. Japan, 8, 368 (1953).
13. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., 134, 149 (1953).
14. Heijboer J., Kolloid. Zs., 148, 36 (1956).
15. Sato K., Nakane H., Hideshima T., Iwayanagi S., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 413 (1954).
16. Lethersich W., Brit. Journ. Appl. Phys., 1, 294 (1950).
17. Ferry J. D., Child W. C., Jr., Zand R., Stern D. M., Williams M. L., Landel R. F., Journ. Colloid Sci., 12, 53 (1957).
18. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., 12, 327 (1957).
19. Hideshima T., Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 2, 53 (1959).
20. Woodward A. E., Sauer J. A., Fortschr. Hochpolym. Forschung, 1, 114 (1958).

21. Deutsch K., Hoff E. A. W., Reddish W., Journ. Polymer Sci., 13, 565 (1954).
22. Thurn H., Wolf K., Kolloid. Zs., 148, 16 (1956).
23. Thurn H., Würstlin F., Kolloid. Zs., 156, 21 (1958).
24. Hendus H., Schnell G., Thurn H., Wolf K., Erg. d. exakt. Naturwiss., 31, 220 (1959).
25. Ferry J. D., Strella S., Journ. Colloid Sci., 13, 459 (1958).
26. Ferry J. D., Fitzgerald E. R., Journ. Colloid Sci., 8, 224 (1953).
27. Slichter W. P., Fortshr. Hochpolym. Forschung, 1, 1 (1958).
28. Yamamoto K., Wada Y., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 374 (1957).
29. Illers K. H., Jenckel E., Journ. Polymer Sci., 41, 528 (1959).
30. Sauer J. A., Marin J., Hsiao C. C., Journ. Appl. Phys., 20, 507 (1949).
31. Lethersich W., Proc. XI Congr. Pure and Appl. Chem., London, 5, 591 (1947).
32. Schwarzl F., Kolloid. Zs., 165, 88 (1959).
33. Halsey G., White H. J. Jr., Eyring H., Textile Res. Journ., 15, 295 (1945); Reichardt C. H., Eyring H., Textile Res. Journ., 16, 635 (1946).
34. Ferry J. D., Stratton R. A., Kolloid. Zs., 171, 107 (1960).
35. Thurn H., Kolloid. Zs., 165, 57 (1959).
36. Högberg H., Symposium on Plastics Testing and Standardization, Am. Soc. Testing Matls. Special Technical Publication, No. 247, 1958, p. 95.
37. Huff K., Müller F. H., Kolloid. Zs., 153, 5 (1957).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАПОЛНЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

Если молекулярные цепи обладают настолько регулярной и симметричной структурой, что в упорядоченном состоянии могут образовывать кристаллическую решетку, то охлаждение полимера приводит не к стеклованию с сохранением аморфного состояния (как это описано в предыдущей главе), а к образованию частично закристаллизованной системы. Несвершенный характер кристалличности обычно описывался [1], исходя из представления о полностью упорядоченных участках (кристаллитах), размеры которых малы по сравнению с контурной длиной молекулы. Таким образом, принимается, что каждая молекула может входить в состав нескольких кристаллитов, в то время как звенья ее, расположенные между этими кристаллитами, находятся в аморфном состоянии. Однако новые данные [2, 3] показывают, что могут образовываться решетки значительных размеров, включающие области местной неупорядоченности. Наличие таких областей обусловлено стерическими ограничениями, препятствующими регулярной упаковке полимерных цепей. В некоторых решетках цепи изогнуты, по-видимому, таким образом, что, располагаясь зигзагообразно, образуют кристаллические слои толщиной порядка 100 Å.

По мере понижения температуры упорядоченность в кристаллах становится все более совершенной, что обычно описывается как возрастание степени кристалличности. Едва ли, однако, можно ожидать достижения полной упорядоченности, так как стерические ограничения, накладываемые на звенья, остающиеся в аморфном состоянии, препятствуют расположению их в необходимом порядке. Раньше чем степень кристалличности становится близкой к предельной, аморфные, неупорядоченные участки переходят в стеклообразное состояние (часто при абсолютной температуре, составляющей примерно $\frac{2}{3}$ от температуры плавления наиболее стабильных кристаллитов [4]), так что ниже этой температуры все элементы структуры лишены подвижности. Помимо этих элементов

структуры, с размерами порядка 100 Å, которые представлены кристаллическими слоями (или, по более старому толкованию, кристаллитами), имеются образования (сферолиты), видимые в микроскоп или даже невооруженным глазом, механизм образования и роста которых можно наблюдать. Выходящий за рамки этой книги вопрос о микро- и макроструктуре кристаллических полимеров детально рассмотрен в ряде монографий [1—5].

Кристаллические полимеры входят в число характерных типов полимеров, вязкоупругие свойства которых кратко рассмотрены в гл. 2, где, однако, почти не дано толкования этих свойств, которые еще более сложны, чем для других типов полимеров. Полимеры с значительной степенью кристалличности отличаются от рассмотренных в предыдущей главе двумя важными особенностями. Во-первых, «аморфные», или неупорядоченные, сегменты относительно коротки и обладают недостаточной протяженностью, чтобы рассматривать их возможные конформации в гауссовом приближении, на котором основывается теория вязкоупругих свойств гибких цепей. Во-вторых, большая часть объема материала заполнена жестким, малоподвижным веществом.

Непосредственное изучение влияния этих характерных особенностей структуры затруднительно, так как степень кристалличности и длину цепей густой пространственной сетки, которая образуется в кристаллическом полимере, нельзя контролировать независимо от температуры и химического состава; они определяются термодинамикой и кинетикой процесса кристаллизации [5]. Однако короткие участки цепей между узлами сетки могут быть и в некоторых искусственно сшитых полимерах, плотность поперечных связей в которых значительно выше, чем в вулканизованном каучуке (рассмотренном в гл. 12 и 13). Жесткие, малоподвижные включения имеются также и в наполненных (смешанных с твердыми частицами) полимерах. Ландел [6] указал, что исследование систем последнего типа может способствовать лучшему пониманию свойств кристаллических полимеров. Все три упомянутых выше типа полимеров рассматриваются в этой главе.

§ 1. ОБЛАСТЬ ПЕРЕХОДА ОТ ЭЛАСТИЧЕСКОГО
К СТЕКЛООБРАЗНОМУ СОСТОЯНИЮ И ПСЕВДОРАВНОВЕСНАЯ
ЗОНА

Большинство систем, рассматриваемых в этой главе, не проявляет каучукоподобных свойств, так как минимальное значение их модуля сдвига не ниже 10^8 дин/см², а это харак-

терно скорее для кожеподобного, чем для каучукоподобного состояния. Однако имеет место переход от этого, относительно высокого уровня значений модуля к еще более высоким значениям порядка 10^{10} и выше, соответствующим стеклообразному состоянию. Этот переход, как и стеклование каучукоподобных аморфных полимеров, может быть вызван повышением частоты или уменьшением времени нагружения. Он связан с исчезновением подвижности (в пределах промежутков времени, определяемых условиями опыта) коротких участков плотно сшитой молекулярной сетки.

1. Плотно сшитые полимеры

Имеется ряд работ, посвященных изучению изотермических вязкоупругих функций полимеров, сильно сшитых химическими средствами, таких, как эбонит [7, 8] и полиэферы [7, 9], для которых псевдоравновесный модуль сдвига в области достаточно высоких температур и низких частот порядка $4 \cdot 10^7$. Этот уровень вряд ли достаточно высок, чтобы представить наибольшие отклонения от полимеров с относительно редкой сеткой, подобных рассмотренному в предыдущих главах вулканизованному каучуку. Однако существенно большая степень сшивания может быть достигнута с помощью излучений высокой энергии [10].

В обработанном таким излучением полиэтилене псевдоравновесный модуль сдвига может иметь значения до $5 \cdot 10^8$ [11], сохраняя при этом приблизительную пропорциональность абсолютной температуре в соответствии с требованиями статистической теории каучукоподобной упругости. Это значение модуля, согласно той же теории, отвечает среднему молекулярному весу участка цепи между узлами порядка 60, что соответствует всего примерно четырем атомам главной цепи. К таким коротким цепям гауссово распределение конформации, конечно, неприменимо, и, следовательно, расчет на основе статистической теории не имеет смысла. Пропорциональность модуля абсолютной температуре показывает тем не менее, что упругость и здесь имеет энтропийную природу. Измерения на таких системах ограничивались лишь изохронными опытами, и вязкоупругие функции не были определены. Но нельзя ожидать, что релаксационный спектр, например, будет иметь где-либо наклон, равный $-1/2$, который следует из обычной теории гибких цепей. Локальная подвижность цепей также не может быть описана обычным образом с помощью мономерного коэффициента трения. При еще более высоких степенях поперечного сшивания, достигаемых при облучении,

модуль имеет значение порядка 10^{10} даже при температуре 500°K и относительно низких частотах [11].

При измерениях на таком плотно сшитом полиэтилене кристаллизация не усложняет картины, так как опыты проводятся при температурах, значительно превышающих высшую точку плавления кристаллов; кроме того, стерические ограничения, обусловленные поперечным сшиванием, несомненно, также препятствуют кристаллизации.

2. Наполненные, или загруженные, полимеры

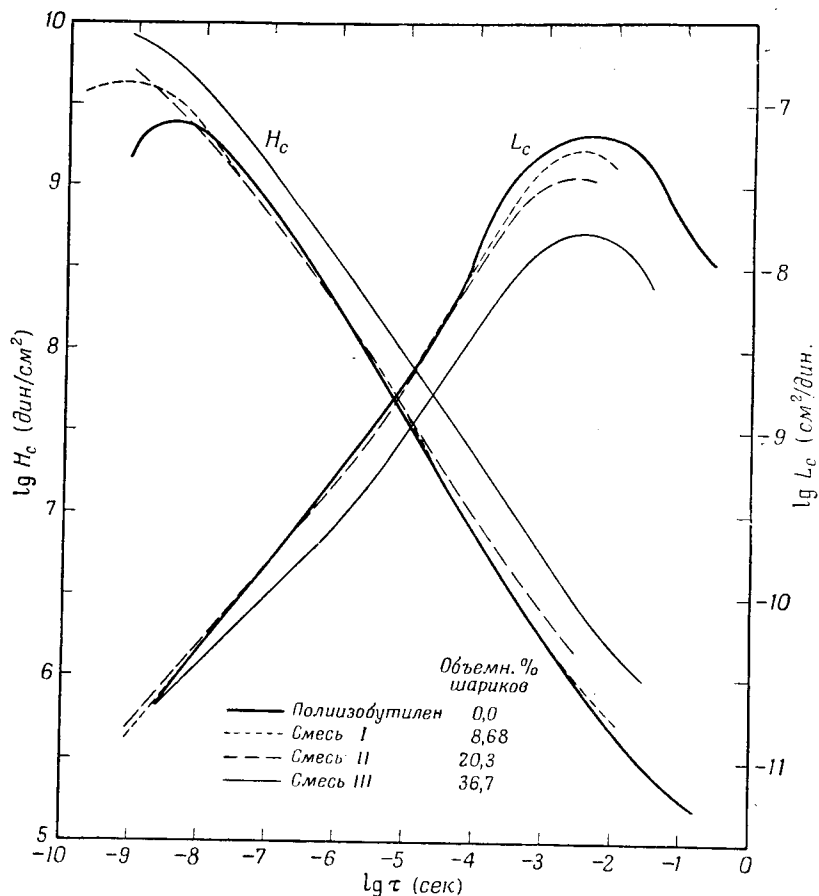
Для наполнителя, который не взаимодействует сильно с полимером, основной эффект обусловлен частичным заполнением объема жесткими малоподвижными включениями. В результате подробного исследования полиизобутилена, наполненного стеклянными шариками диаметром 0,004 см, Ландел¹⁾ [6] обнаружил изменения изотермических вязкоупругих функций. В этом случае частицы достаточно велики, так что среднее расстояние между ними даже при наибольшем содержании наполнителя велико по сравнению со среднеквадратичным расстоянием между концами полимерных молекул, для которых сохраняется гауссово распределение. Больше того, частицы наполнителя настолько удалены одна от другой, что не могут быть связаны между собой одной молекулярной цепью.

Температурная зависимость времен релаксации и времен запаздывания в таких наполненных системах может быть описана с помощью уравнения Вильямса — Ландела — Ферри в виде (11.37), где значение T_s несколько выше, чем для чистого полиизобутилена. Здесь T_s зависит приблизительно линейно от объема содержания наполнителя ϕ ; для $\phi = 0,37$ T_s на 7° выше, чем для ненаполненного полимера. Для каждого образца с данным содержанием наполнителя может быть применен метод приведения переменных для нахождения обобщенных кривых для вязкоупругих функций, представленных в зависимости от приведенной частоты или времени. Применимость метода приведенных переменных была выявлена и в более ранней работе по наполненным каучукоподобным полимерам Беккера и Оберста [7], а также в работе Блатца [12].

Когда образцы с различной степенью наполнения сравниваются в соответственных температурных условиях (т. е. 298°K для ненаполненного полимера и $298^\circ \text{K} + \Delta T_s$ для

¹⁾ R. F. Landel, неопубликованные опыты.

каждого из наполненных образцов), спектры запаздывания и релаксации довольно хорошо совпадают при малых значениях времени вплоть до объемной доли наполнителя 0,2, как это



Фиг. 132. Спектры релаксации и запаздывания в логарифмическом масштабе, приведенные к соответственным температурным условиям (равные значения $T - T_g$) для полиизобутилена и трех смесей, наполненных стеклянными шариками, объемное содержание которых указано на фигуре (по Ланделю [6]).

показано на фиг. 132. При более высоких степенях наполнения H возрастает, а L уменьшается. При больших значениях времени максимум L с увеличением содержания наполнителя монотонно снижается. Последний эффект не связан с изме-

нением зацеплений цепей, как это было на фиг. 113 (см. также фиг. 162), так как положение максимума не смещается соответственно вдоль оси времени. Однако уровень $L_{\text{макс}}$ приблизительно пропорционален псевдоравновесной податливости, определенной по перегибу на кривой ползучести; отношение этих величин приблизительно равно 0,20 для всех смесей.

Псевдоравновесная податливость в свою очередь может быть довольно хорошо описана с помощью уравнения, сходного с предложенным Эйлерсом [13],

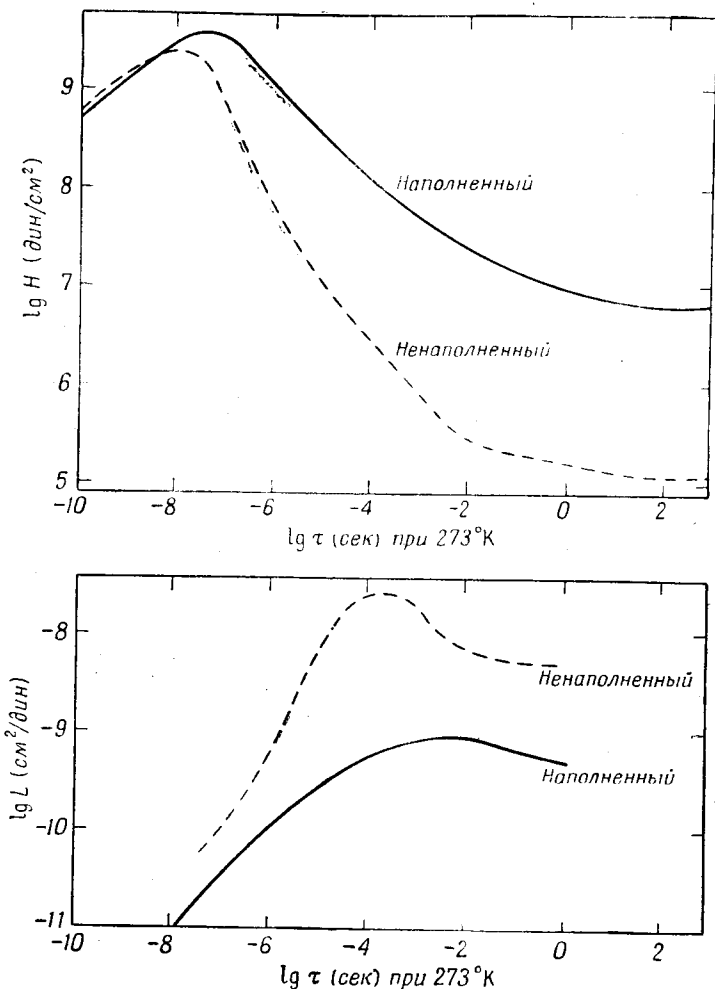
$$\frac{J_0}{J} = 1 + \frac{k\varphi}{(1 - S'\varphi)^2}, \quad (15.1)$$

где J — податливость смеси с объемным содержанием наполнителя φ , J_0 — то же для ненаполненного полимера, $k = 5/4$ и $1/S' = 0,80$. Последний параметр имеет смысл объемной доли, занимаемой наполнителем при предельно плотной его упаковке; он больше чем для плотно упакованных шаров (0,74), главным образом вследствие того, что частицы имеют разную величину. Уравнение (15.1) пригодно для описания поведения различных наполненных полимеров [12], в том числе и полиуретановых каучуков¹⁾. Снижение податливости (рост модуля) аналогично возрастанию вязкости, обусловленному диспергированием твердых сферических частиц в жидкой среде [13, 14].

Поведение резин, наполненных высокодисперсной сажей, несколько отлично. Хорошо известно, что полимерные молекулы прочно присоединяются к частицам наполнителя силами, приближающимися по своей природе к химическим связям [15, 16]. Более того, в смесях, содержащих 50 весов. % частиц диаметром 300 Å, расстояния между частицами порядка 100 Å, что близко к среднему расстоянию между поперечными связями в мягких вулканизатах каучука. Следовательно, каждая частица наполнителя может быть связана с другими множеством полимерных цепей, и, помимо того, что она представляет собой жесткое вещество, занимающее некоторый объем, она еще действует как полифункциональная поперечная связь. (Агломерация частиц также может усложнить картину.) Переход от каучукоподобного к стеклообразному состоянию иллюстрируется на фиг. 133 данными Пейна [8], относящимися к вулканизату каучука, наполненному сажей, которые сопоставлены с данными для ненаполненного вулканизата, приведенными выше на фиг. 106 и 111. Наполнитель сглаживает как спектр релаксации, так и спектр

¹⁾ R. F. Landel, T. L. Smith, неопубликованные данные.

времен запаздывания. Первый из них не достигает наклона $-1/2$ в логарифмических координатах в нижней части



Фиг. 133. Спектры релаксации и запаздывания для вулканизата натурального каучука, наполненного 50 частями по весу печной сажи, придающей высокое сопротивление истиранию, вычисленные из данных Пейна [8].

Для сравнения приведены соответствующие спектры для ненаполненного вулканизата (см. фиг. 106 и 111). Все данные приведены к 273° К.

переходной области, где обычно определяется коэффициент трения. Хотя немного правее максимума это значение дости-

гается, теория Рауза неприменима при таких малых промежутках времени. При очень малых значениях времени спектр релаксации не обнаруживает сколько-нибудь существенной зависимости от наполнения. Максимум L снижается, но почти пропорционально псевдоравновесному модулю J_e , так что отношение $L_{\text{макс}}/J_e$ равно 0,115 и 0,10 для ненаполненных и наполненных систем соответственно.

В системах, представленных на фиг. 133, значения псевдоравновесного модуля сдвига возрастают при введении наполнителя от $10^{6,8}$ до $10^{8,0}$ дин/см². Вопрос о зависимости модуля от содержания, размера частиц и химической природы наполнителя подробно рассматривался [15—17] и выходит за рамки этой книги. Очевидно, однако, что он не может быть сведен только к представлениям об объемном заполнении. На фиг. 133 уровень модуля потерь в псевдоравновесной области возрастает от $10^{5,2}$ до $10^{7,0}$ дин/см². Хорошо известны также высокие значения $\text{tg } \delta$ для наполненных вулканизатов каучука в области высокоэластического состояния. Влияние наполнителя на температурную зависимость времен релаксации и времен запаздывания может быть описано [8] как возрастание T_s на величину от 3 до 5° С. Это изменение очень невелико по сравнению с другими проявлениями влияния наполнителя и сравнимо с рассмотренным выше эффектом введения стеклянных шариков в полиизобутилен.

Если средняя точка области перехода приблизительно характеризуется перегибом на кривой G' или максимумом $\text{tg } \delta$ (последнее соответствует характеристике, приведенной в табл. 8), то влияние наполнителя проявляется в сдвиге этой точки в сторону низких частот приблизительно на 1,2 логарифмической единицы. Для изохронных условий, подобных приведенным в табл. 9, это соответствует возрастанию T_M приблизительно на 25°. Поскольку T_s , а предположительно и T_g возрастают только на 5°, то может быть сделан вывод, что наполнитель увеличивает разность между T_g и T_M .

Подобные же данные для вулканизатов GR-S с различной степенью наполнения были недавно опубликованы Пейном [18].

3. Сильно закристаллизованные полимеры: вязкоупругие функции

Для сильно закристаллизованных полимеров между температурой стеклования аморфных областей и минимальной температурой, при которой начинается плавление наиболее слабых кристаллитов, может существовать интервал,

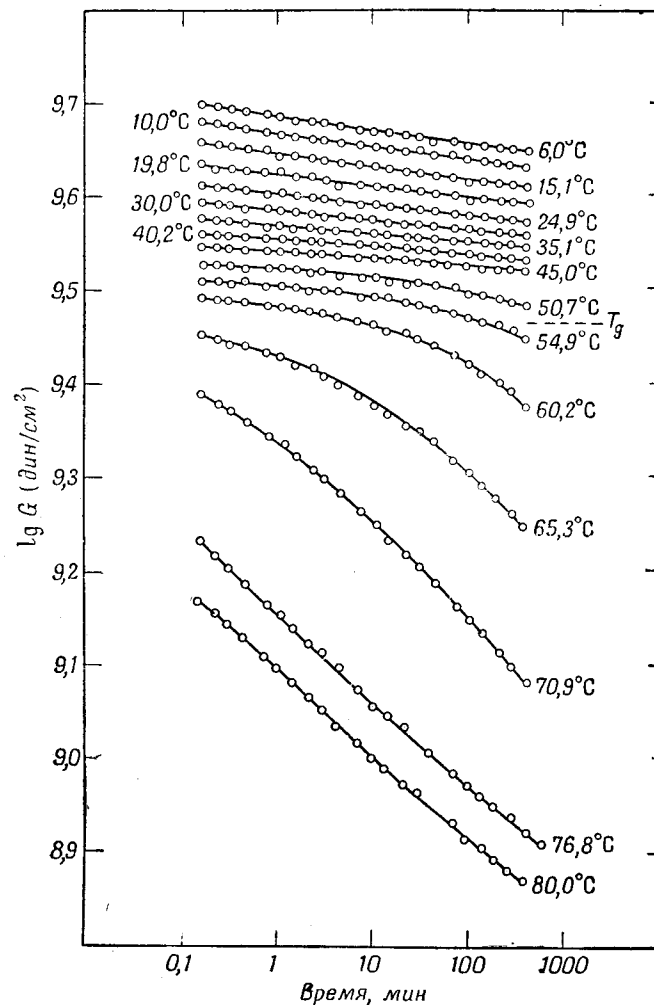
в котором структура вещества сохраняет относительную стабильность и измерения вязкоупругих свойств могут описать переход от эластического состояния к стеклообразному. В зависимости от степени кристалличности модуль сдвига полимера в эластическом состоянии может составлять от 10^8 до 10^9 дин/см^2 , так что переход к стеклообразному состоянию (с модулем порядка 10^{10} дин/см^2) оказывается более плавным по сравнению с мягкими аморфными полимерами, рассмотренными в гл. 12. (В свою очередь степень кристалличности определяется упорядоченностью структуры [19] и стереорегулярностью полимерной цепи [20] — типичным примером первой служит влияние расположения коротких боковых групп в полиэтилене, — а также условиями закалки и отжига.)

Полезным примером может служить полихлортрифторэтилен, так как его температура стеклования равна 52°C , а температура, при которой начинает изменяться степень кристалличности, близка к 130°C [21]. В интервале от последней температуры до температуры полного плавления (216°C) происходит непрерывное изменение структуры. Но в интервале от 52 до 130°C полимер может рассматриваться как достаточно стабильная, плотно сшитая наполненная система. Релаксация напряжения в этом полимере исследовалась Тобольским и Маклаfliном [22], а также Нагамацу и Йошитоми [23].

Релаксационный модуль сдвига при разных температурах по данным испытаний на кручение [23] представлен на фиг. 134. При температуре выше T_g модуль в процессе релаксации изменяется от $10^{9,5}$ до $10^{8,9}$ дин/см^2 , и кривые могут быть точно совмещены методом приведенных переменных. Температурная зависимость коэффициента a_T в этой области может быть приближенно представлена уравнением Аррениуса с кажущейся энергией активации 180 ккал . Хотя температурный интервал слишком мал, для того чтобы можно было сравнить применимость уравнений Аррениуса и Вильямса — Ландела — Ферри для этого случая, необходимо заметить, что при $T_g = 325^\circ\text{K}$ уравнение (11.30) дает значение $\Delta H_a = 165$ ккал . Таким образом, уравнение Вильямса — Ландела — Ферри применимо в этом случае, так же как и для наполненных систем. Как видно из кривых, расположенных в верхней части фиг. 134, при температурах ниже T_g релаксация проходит в меньшей степени (см. § 2).

Даже выше температуры T_g изменения модуля, конечно, значительно меньше, чем для аморфных полимеров в переходной области. Спектр релаксации, рассчитанный из обоб-

щенной кривой для $G(t)$, приведенной к 80°C , имеет широкий максимум на уровне примерно 10^8 дин/см^2 (фиг. 135).

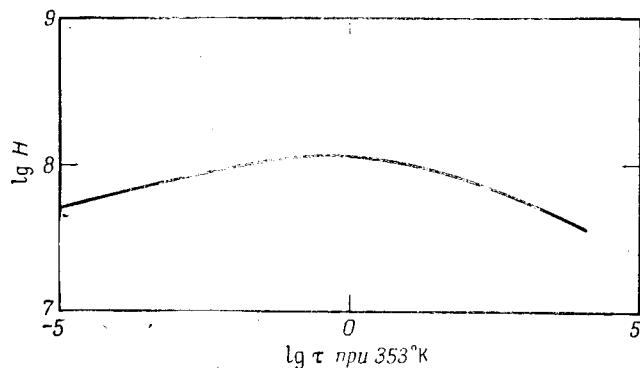


Фиг. 134. Зависимость релаксационного модуля полихлортрифторэтилена от времени в логарифмических координатах при различных температурах (по Нагамацу и Йошитоми [23]).

Температура стеклования около 52°C .

Подобные же результаты были получены для политетрафторэтилена [24] и полиэтилена [25, 26] с различной степенью

кристалличности. Для последнего температурная зависимость коэффициента a_T согласуется с уравнением Аррениуса в том температурном интервале, где степень кристалличности мало отличается от ее максимального значения. Кажущаяся энергия активации близка к 37 ккал/моль, как для полимера Марлекс 50 с наибольшей степенью кристалличности порядка 80%, так и для полимера DYNH, где это максимальное значение близко к 40%. Спектры релаксации, рассчитанные



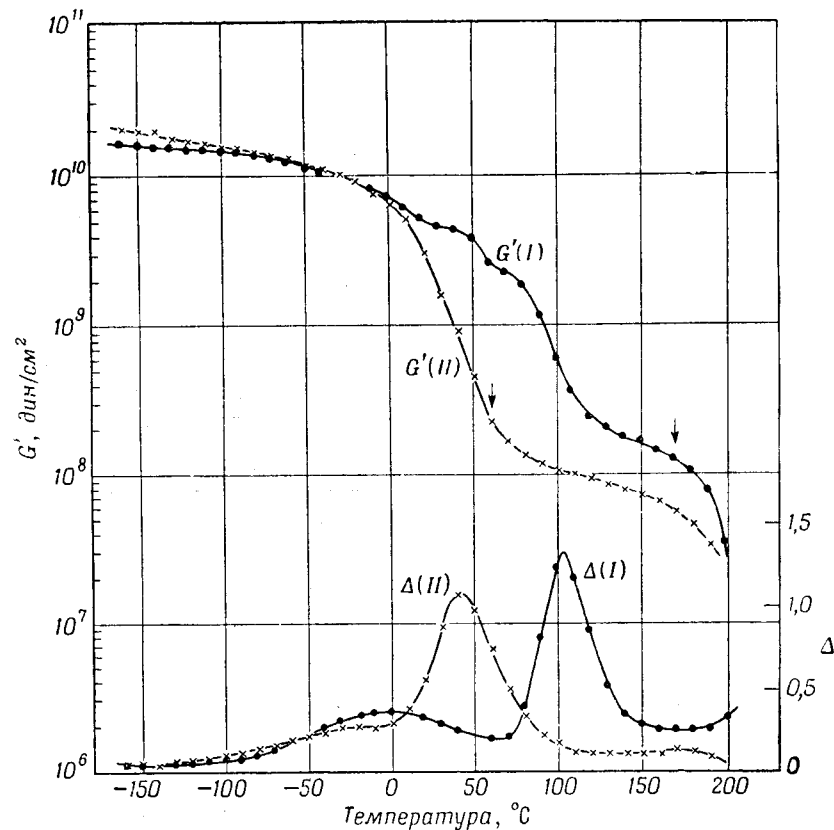
Фиг. 135. Спектр релаксации полихлортрифторэтилена, вычисленный из данных фиг. 134, для температур выше T_g , приведенный к 353°K.

из подобных измерений, очень широки и пологи и дают мало сведений о структуре даже при значительном растяжении масштаба по оси ординат. При этом, конечно, невозможно вычислить коэффициенты трения, чтобы сравнить с коэффициентом, характеризующим переход от каучукоподобного к стеклообразному состоянию в аморфных полимерах; трудно также найти основу для сопоставления положений области перехода на временной или частотной шкале.

4. Сильно закристаллизованные полимеры: изохронные измерения вязкоупругих свойств

Как и для полимеров другого типа, большинство имеющихся данных относится к температурной зависимости механических свойств, измеренных при приблизительно постоянной частоте, а не к частотной или временной изотермической зависимости, из которой могут быть непосредственно рассчитаны вязкоупругие функции. Переход в полихлортрифторэтилене, представленный на фиг. 134 в зависимости от времени, показан в зависимости от температуры на фиг. 136, где при-

ведены данные для G' и $\text{tg } \delta$, полученные Шмидером и Вольфом [27] при частоте около 3 гц. Температура средней точки перехода, которая может быть приближенно установлена по



Фиг. 136. Температурные зависимости упругого модуля сдвига и логарифмического декремента (приблизительно пропорционального тангенсу угла потерь) для полихлортрифторэтилена (I) и поливинилфторида (II) при частоте около 3 гц (Шмидер и Вольф [27]).

перегибу на кривой G' (а не по значению $G' = 10^8$ дин/см², как в гл. 12) или по максимуму $\text{tg } \delta$, близка к 104°С, т. е. на 52° выше T_g . Вторая область дисперсии, наблюдающаяся на кривых фиг. 136, рассматривается в следующем параграфе. На фиг. 136 представлен также подобный переход для поливинилфторида при 41°С и частоте примерно 2 гц.

Определенные таким образом температуры, соответствующие средним точкам перехода, известны для многих кристаллических полимеров [27—32], и некоторые из них приведены в табл. 16, во многом заимствованной из обзора Вудворда и Зауэра [28]. Однако различие между этим основным переходом и вторичными механизмами потерь, подобными рассматриваемым в гл. 14 и в § 2 настоящей главы, выражено значительно менее отчетливо, чем в аморфных полимерах, и идентификация этих переходов не всегда достоверна. Если температура соответствует области, где степень кристалличности сильно зависит от температуры, то идентификация осложняется. Во всяком случае, результаты должны существенно зависеть от наличия следов растворителя [31], а также от тепловой и механической предыстории образца [33].

Таблица 16

ТЕМПЕРАТУРЫ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ СРЕДНЕЙ ТОЧКЕ ПЕРЕХОДА ОТ ЭЛАСТИЧЕСКОГО К СТЕКЛООБРАЗНОМУ СОСТОЯНИЮ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Полимер	T_M , °К	Частота, гц	Литература
Полиэтилен	268—273 ¹⁾	1	[28]
Политетрафторэтилен	393—403 ¹⁾	1	[28, 29]
Полихлортрифторэтилен	397	3	[27, 28]
Поливинилфторид	314	2	[27]
Поливинилиденхлорид	353	5	[27]
Полиакрилонитрил	413	4	[27]
Полиэтилентерефталат	370	1—6	[27, 30]
Полиамиды ²⁾	~ 330	1	[28, 31]
Полипропилен	253		[32]

¹⁾ В зависимости от степени кристалличности.

²⁾ Приблизительно одинаковые значения для разных полиамидов, отличающихся расположением групп CN_2 между амидными связями.

Сопоставление данных табл. 9 и 14 показывает, что температуры средних точек перехода для кристаллических полимеров достаточно высоки. (Выше уже отмечалось, что в наполненных вулканизатах каучука увеличение содержания наполнителя также приводит к повышению T_M .) Грубо качественно это может быть отражением относительно высоких значений локального сопротивления трению в кристаллических полимерах по сравнению с аморфными полимерами

того же химического строения. По-видимому, подвижность сегментов в аморфных областях существенно зависит от наличия почти неподвижных кристаллических областей и малой длины соединяющих их цепей, многие из которых в процессе кристаллизации, несомненно, сильно растягиваются. Локальная подвижность, вероятно, существенно изменяется в зависимости от степени неупорядоченности.

Политетрафторэтилен проявляет аномальное поведение, обладая переходом к кристаллической форме вблизи 20°С и другим переходом вблизи 30°С, который приписывается беспорядочному движению цепей. Эти структурные изменения сопровождаются заметными изменениями вязкоупругих свойств [24, 28].

Полиэтилен с большим числом коротких боковых ответвлений, по-видимому, также представляет особый случай, так как эти боковые группы препятствуют кристаллизации и поэтому степень кристалличности постепенно изменяется с изменением температуры в весьма широком интервале [34, 35].

5. Сильно закристаллизованные полимеры: псевдоравновесный модуль

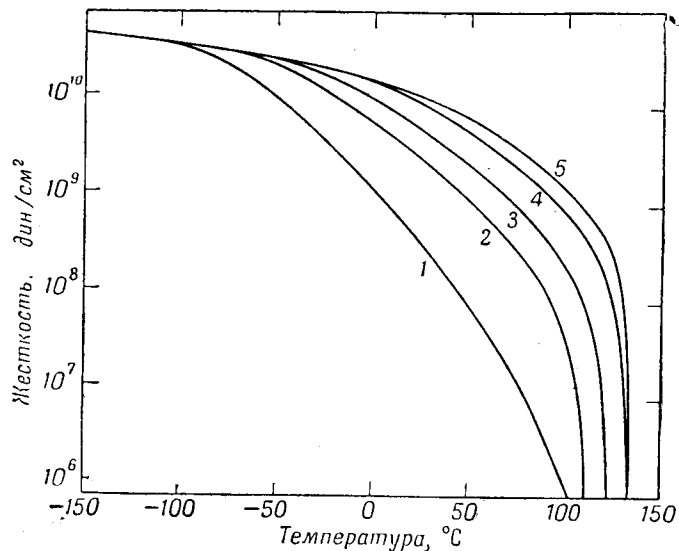
Значение псевдоравновесного модуля, достигаемое при больших временах наблюдения, как на фиг. 134, по-видимому, зависит от среднего молекулярного веса аморфных участков цепей или неупорядоченных областей. Так как размеры кристаллитов или кристаллических слоев порядка 100—200 Å и кристаллиты занимают значительную часть объема, аморфные цепи оказываются слишком короткими, для того чтобы к ним можно было строго применить статистическую теорию высокоэластичности. Однако упомянутые выше данные для сильно структурированного (некристаллического) полиэтилена [11] показывают, что даже в этом случае модуль может быть пропорционален T и иметь характерные черты для каучукоподобного состояния.

К сожалению, определение среднего молекулярного веса цепей M_c в кристаллических полимерах весьма затруднительно; величина модуля может быть сопоставлена лишь со степенью кристалличности, оцененной по плотности.

Экспериментальные данные практически ограничиваются лишь полиэтиленом, степень кристалличности которого можно варьировать путем изменения температуры или степени разветвленности молекул. Влияние этих двух факторов на величину, подобную псевдоравновесному модулю, показано [34] на фиг. 137. В значительном интервале изменения этих

переменных жесткость оказывается универсальной функцией плотности, как это указывалось ранее Нильсеном [36].

Бики [37] предложил приближенную теорию, связывающую модуль с долей объема, занимаемой кристаллитами. Предполагая, что упругость цепей, расположенных между кристаллитами, имеет энтропийную природу, он выразил E



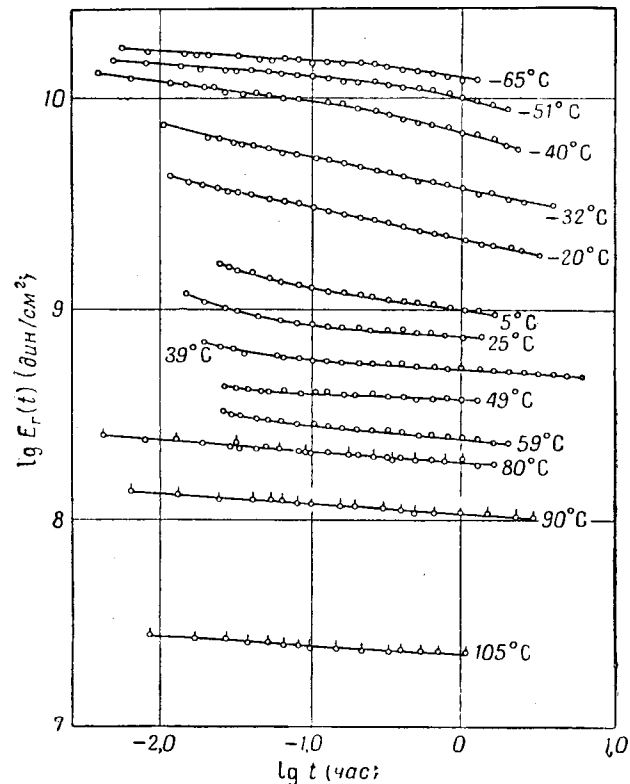
Фиг. 137. Температурные зависимости жесткости (увеличенное в 100 раз напряжение, необходимое для растяжения образца на 1% со скоростью 10% в минуту) для различных полиэтиленов.

Плотность при 25° С: 1—0,895; 2—0,918; 3—0,935; 4—0,950; 5—0,968. Содержание метильных групп в образце 1 равно 8,7%, а в образце 5 настолько мало, что не поддается оценке.

через среднюю длину кристаллитов и площадь их поперечного сечения. Приложение этой теории к данным для полиэтилена позволяет оценить размеры кристаллитов, которые оказываются равными 250 и 400 Å для образцов с большой и малой степенью разветвленности соответственно, т. е. имеют правильный порядок величины [34].

Измерения вязкоупругих свойств, проведенные при различных температурах в интервале, где степень кристалличности сильно зависит от температуры, показывают, что температура оказывает обычное влияние на времена релаксации, но еще более сильно влияет на величину псевдоравновесного модуля. Это иллюстрируется на фиг. 138 результатами измерений Катциффа, Оффенбаха и Тобольского [38], проведенных

на полиэтилене (по-видимому, сильно разветвленном). При более низких температурах степень кристалличности относительно постоянна, так что смещение кривых, по крайней мере частично, обусловлено изменением времен релаксации



Фиг. 138. Релаксация напряжения (при растяжении) в сильно разветвленном полиэтилене при различных температурах (Катцифф, Оффенбах и Тобольский [38]).

и, следовательно, сдвигом области перехода из каучукоподобного в стеклообразное состояние в горизонтальном направлении. Однако выше 5° С смещение кривых происходит прежде всего в вертикальном направлении вследствие изменения псевдоравновесного модуля, в то время как наклон кривых отражает медленные релаксационные процессы, которые рассматриваются в § 4. Были сделаны попытки учесть смещение кривых в вертикальном направлении посредством двумерной системы приведенных переменных [39, 40].

§ 2. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Влияние кристалличности, наполнения и густоты пространственной сетки в стеклообразном состоянии проявляется в меньшей степени, чем в высокоэластическом состоянии или в переходной области, но оно может быть обнаружено при детальном анализе вторичных вязкоупругих механизмов.

1. Сильно структурированные и наполненные полимеры

Имеется сравнительно мало исследований сильно структурированных (сшитых) [10] и наполненных [41, 42] полимеров в стеклообразном состоянии. Модуль для таких полимеров значительно возрастает. Так, в полиэтилене (при 100° и низких звуковых частотах) E' возрастает от $0,65 \cdot 10^{11}$ до $1,0 \cdot 10^{11}$ дин/см^2 при сильном структурировании облучением, а введение в вулканизированный каучук [7] 50 весовых частей сажи увеличивает предельное значение G' при высоких частотах от $1,0 \cdot 10^{10}$ до $3,0 \cdot 10^{10}$. Однако о вторичных механизмах потерь, характерных для стеклообразного состояния, имеется мало сведений.

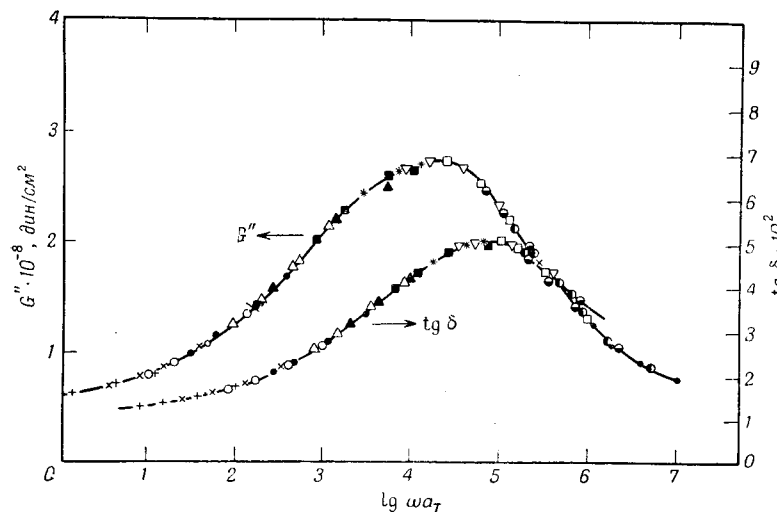
2. Полимеры с высокой степенью кристалличности

Представленные в верхней части фиг. 134 данные, относящиеся к температурам ниже T_g , могут быть представлены в виде одной обобщенной кривой методом приведенных переменных [23], используя для коэффициента a_T температурную зависимость, соответствующую уравнению Аррениуса с кажущейся энергией активации порядка 125 ккал/моль . Спектр релаксации, вычисленный для этой области, имеет почти постоянное значение, равное приблизительно $10^{7,7} \text{ дин/см}^2$.

Вторичные механизмы, которые в аморфных полимерах отражают локальные перестройки боковых групп, имеют место и в кристаллических полимерах, где они приписываются ограниченному локальному движению в аморфных участках цепей.

Хотя большинство имеющихся данных относится к изохронным измерениям, один пример приведенных изотермических вязкоупругих функций для широкого интервала частот представлен на фиг. 139, где показаны приведенные частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и G'' для полиамида (гексаметилендиаминдекадикарбоксилловая кислота) со степенью кристалличности 19%, содержащего 1,6% воды, по данным

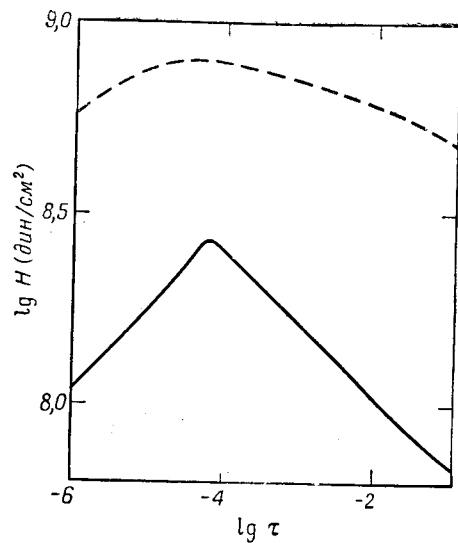
Иллера [31]. Температурный и частотный интервалы соответствуют первому вторичному механизму (β). Значения температуры лежат между -40 и -100°C , а коэффициент приведения a_T следует температурной зависимости в форме Аррениуса с $\Delta H_a = 11 \text{ ккал/моль}$ при температурах ниже -73°C и $\Delta H_a = 22 \text{ ккал/моль}$ при более высоких температурах. Максимум G'' , представленный в линейном масштабе вместо обычного логарифмического, достаточно широк.



Фиг. 139. Зависимости $\text{tg } \delta$ и G'' от логарифма частоты, приведенные к -40°C для β -механизма потерь в полиамиде 6—12 со степенью кристалличности 19%, содержащем 1,6% воды (Иллерс [31]).

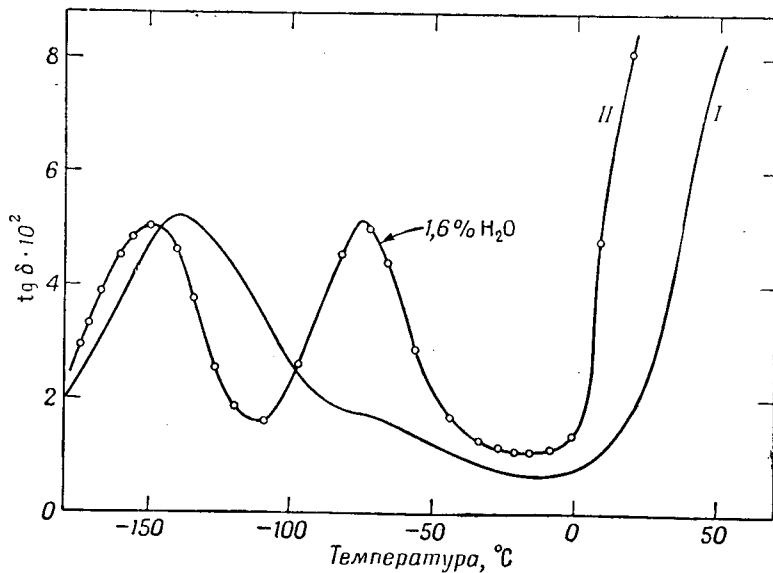
Спектр релаксации, вычисленный из данных для G'' и G' , представлен в логарифмическом масштабе на фиг. 140. Он имеет широкий максимум, который, однако, уже соответствующего β -механизму максимума для полиметилметакрилата, который приведен для сравнения. Для детального изучения формы и молекулярной интерпретации таких спектров необходимы дальнейшие исследования.

Изохронные зависимости $\text{tg } \delta$ для той же системы при частоте 1 гц показаны на фиг. 141. Максимум, соответствующий β -механизму, наблюдается здесь при температуре -75°C , как это можно было предсказать, исходя из данных фиг. 139, с помощью соответствующего температурного приведения. Можно видеть, что β -механизм почти полностью исключается при удалении воды, как это показывает кривая 1 на фиг. 141. Иллерс и Дженкел высказали предположение, что β -механизм



Фиг. 140. Спектр релаксации, вычисленный из данных для G'' , приведенных на фиг. 139, и из полученных одновременно с ними данных для G' (сплошная линия).

Пунктирная кривая — спектр релаксации в области β -дисперсии для подметилметакрилата по данным фиг. 22. Значения ординат увеличены, а положение максимума на оси времени выбрано произвольно.



Фиг. 141. Зависимость $\text{tg } \delta$, измеренного при частоте 1 гц, от температуры для полимера, представленного на фиг. 139 (кривая II), и для того же полимера, из которого удалена вода путем плавления и медленного охлаждения в вакууме (кривая I).

Степень кристалличности образца I несколько больше (28%).

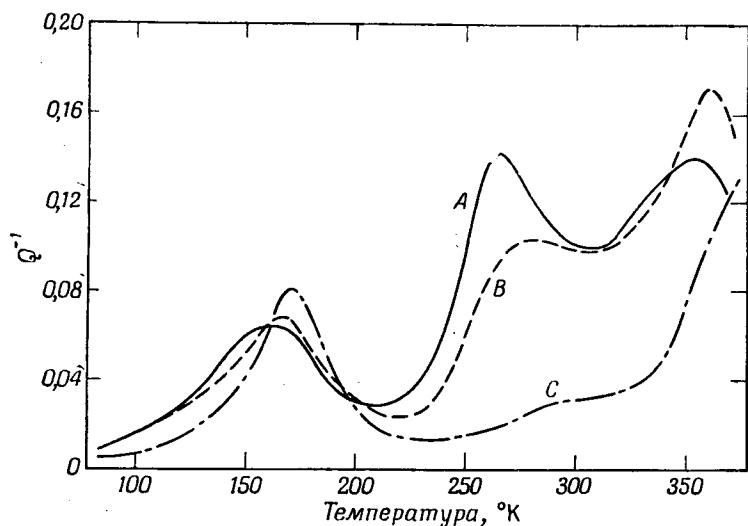
обусловлен молекулами воды, прочно присоединенными к амидным группам водородными связями и действующими подобно боковым группам в цепи полимера. Таким образом, β -механизм приписывается движению таких боковых групп, подобно тому как в аморфных полимерах он обусловлен химически присоединенными боковыми группами (см. гл. 14).

На фиг. 141 вблизи -150°C наблюдается также другой максимум потерь, характер которого мало изменяется при удалении воды. Это γ -механизм, который может быть приписан некоторому виду локальной перестройки смежных групп CH_2 , присоединенных к углеродным атомам в главной цепи, подобно тому как это имеет место для боковых групп некоторых метакрилатов [43] и в главной цепи полистирола, где, как предполагается [44] (см. гл. 14), группы CH_2 расположены рядом вследствие соединения мономерных звеньев «голова к голове». Вильбурн [45] пришел к заключению, что для существования этого перехода необходимы четыре метиленовые группы, присоединенные к обоим концам звена, или три группы, присоединенные к одному концу.

Вторичные β - и γ -механизмы потерь наблюдаются при изохронных измерениях для многих других кристаллических полимеров [27, 28, 46]. Например, на фиг. 136 вторичную область дисперсии вблизи 0°C можно заметить на кривых G' и $\text{tg } \delta$ для полихлортрифторэтилена, и имеются слабые намеки на существование такой области для поливинилфторида при -20°C . Первый из этих полимеров изучался несколькими исследователями [21, 47, 48], однако не было предложено какой-либо интерпретации, устанавливающей связь этого явления с молекулярным движением.

Поведение полиэтилена является аномально сложным вследствие изменения степени кристалличности, связанного с различной степенью разветвленности молекул. Псевдоизохронные зависимости $\text{tg } \delta$ для трех различных типов полиэтилена [49] приведены на фиг. 142. Максимум вблизи 270°K , по-видимому, соответствует основному переходу из стеклообразного в каучукоподобное состояние, и в качестве такового приведен в табл. 16, поскольку он тесно связан с разветвленностью, а следовательно, и со степенью кристалличности. Максимум около 160°K обычно приписывается γ -механизму, так как он занимает положение, близкое к γ -механизму полиамидов (см. фиг. 141), некоторых метакрилатов (см. гл. 14) и других полимеров, содержащих последовательно расположенные группы CH_2 . Он, как обычно, приписывается перестройкам смежных групп CH_2 . Изменения формы максимума $\text{tg } \delta$ в области γ -дисперсии с изменением степени кристаллич-

ности не наблюдаются. Следует помнить, что ни величина $\text{tg } \delta$, ни площадь, ограниченная пиком зависимости $\text{tg } \delta$, не могут рассматриваться как количественные меры вклада отдельных механизмов в общие механические потери; такой мерой является площадь, ограниченная кривой G'' . Данные, приведенные на фиг. 142, показывают, что полиэтилен обладает



Фиг. 142. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ в интервале частот от 1200 гц (при низких температурах) до 200 гц (при высоких температурах) для полиэтиленов с тремя степенями разветвленности: A — $\text{CH}_3/\text{CH}_2 = 0,032$; B — 0,016; C — $< 0,001$ (Клайн, Зауер и Вудвард [49]).

еще одним механизмом потерь вблизи 350° К, т. е. выше температуры, соответствующей основному переходу из каучукоподобного в стеклообразное состояние. Хотя этот переход первоначально рассматривался как основной, или α -переход [28], имеются указания, что он связан с движением внутри кристаллитов¹⁾ или на их границах²⁾. Свойства в этой области особенно чувствительны к тепловой и механической предыстории образца [45].

§ 3. РЕЗОНАНСНАЯ ДИСПЕРСИЯ

Фитцджералд обнаружил, что кристаллические полимеры [50, 51], так же как и поликристаллические вещества [52],

¹⁾ К. Wolf, частное сообщение.

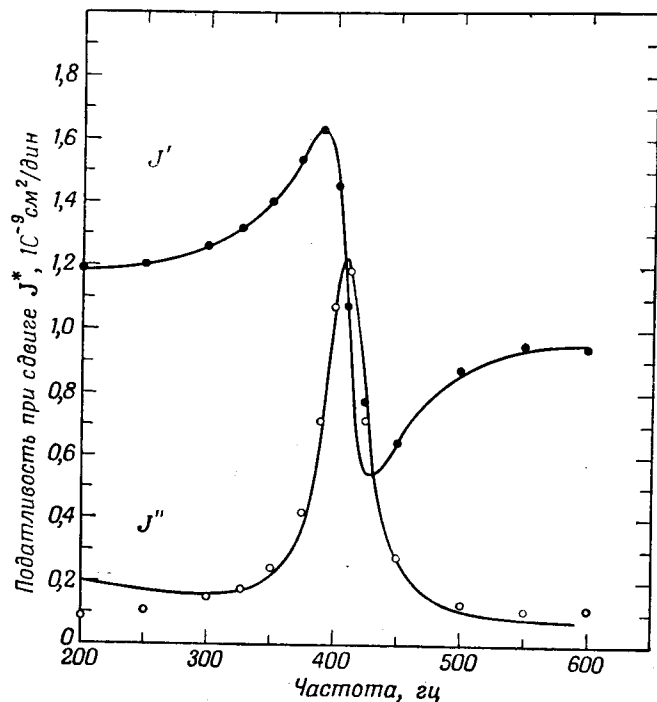
²⁾ E. A. W. Hoff, частное сообщение.

включая металлы [53] и некоторые монокристаллы [54], при определенных условиях обнаруживают аномальную реакцию на периодическое нагружение. Частотная зависимость составляющих комплексной податливости имеет характер резонансной дисперсии, формально эквивалентной резонансному поглощению в оптике [55]. С механической точки зрения образец ведет себя так, как если бы молекулярные элементы обладали наряду с упругостью и вязким сопротивлением также и инерцией; реакция образца напоминает реакцию резонансной системы, подобной изображенной на фиг. 44. Кривая податливости потерь в зависимости от частоты проходит через очень острый максимум, который значительно уже максимума, соответствующего одному времени запаздывания для обычных вязкоупругих свойств. В то же время упругая податливость проходит через максимум и через минимум и может даже принимать отрицательные значения.

Наиболее полные исследования были проведены на политетрафторэтилене [49], данные для которого в качестве примера приведены на фиг. 143. Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривые, вычисленные с помощью простой модели, показанной на фиг. 144, при соответствующем выборе четырех параметров и добавлении постоянной составляющей потерь $0,1 \cdot 10^{-9}$ для J'' . Эта модель отличается от моделей, обычно используемых в феноменологической теории вязкоупругих свойств, наличием инерционного элемента m/l , имеющего размерность массы на единицу длины. Модель такого типа полностью выходит за рамки гл. 3. Значения G_0 и G определяются предельными значениями J' по обе стороны области дисперсии, m/l определяется резонансной частотой, а η — шириной области дисперсии. Величина η имеет разумное значение 10^6 пуаз. Однако значение m/l слишком высоко для того, чтобы быть идентифицированным физически с действительной массой на единицу длины. Этот результат согласуется с простым расчетом, который показывает, что при данном модуле и форме образца для возникновения резонанса при звуковых частотах необходим инерционный член с массой, значительно превосходящей массу образца.

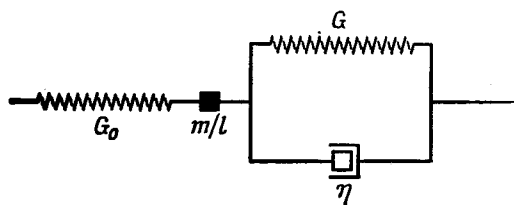
Несколько резонансов такого типа было найдено для политетрафторэтилена, а также для полиэтилена (как для слабо, так и для сильно разветвленного) и поливинилстеарата [51]. Для их обнаружения необходимо проводить измерения через очень небольшие интервалы изменения частоты. Положение областей резонанса и их величина несколько зависят от температуры и тепловой предыстории, но в значительно большей степени от механической предыстории:

по-видимому, наибольшее влияние оказывает предварительное статическое сжатие в направлении, перпендикулярном



Фиг. 143. Зависимость составляющих комплексной податливости политетрафторэтилена от частоты при $22,6^\circ \text{C}$ в интервале частот вблизи 400 гц (по Фитцджералду [50]).

Кривые вычислены в соответствии с моделью, изображенной на фиг. 144.



Фиг. 144. Механическая модель, соответствующая резонансной дисперсии (m/l — эффективная масса на единицу длины).

к сдвигу, с последующим снятием напряжения. Помимо обширных измерений Фитцджералда, эти явления наблюдались и другими исследователями [53, 56]. Иллерс и Дженкел [29],

проводившие измерения на политетрафторэтилене при кручении, не обнаружили резонанс, описанный Фитцджералдом, хотя температура и частота были теми же. Однако механическая предстория образцов была несомненно различной, и они не подвергались предварительному статическому сжатию. Фитцджералд и Вудворд [57] обнаружили в этом полимере методом изгибных колебаний стержня резонансную дисперсию (см. гл. 7, § 3), которая, подобно имеющей место при деформации сдвига, сильно зависела от дополнительного статического напряжения (в этом случае от растяжения).

Причины описанного явления резонансной дисперсии в настоящее время неясны. Оно не может быть объяснено каким-либо из вариантов молекулярной теории, рассмотренных в предыдущих главах, и, по-видимому, отражает структурные особенности областей сравнительно большого размера.

§ 4. ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ОЧЕНЬ БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ НАБЛЮДЕНИЯ

В поликристаллических системах, описанных в этой главе, релаксационные процессы продолжают входить до бесконечно больших промежутков времени, совершенно так же, как в более редких каучукоподобных сетках, рассмотренных в гл. 13, и упругое равновесие при заданном напряжении, строго говоря, никогда не устанавливается. Действительно, псевдоравновесный модуль в поликристаллических системах определить труднее, чем в каучукоподобных сшитых полимерах. Так, например, в первых медленные деформации при постоянной нагрузке могут превзойти по величине сравнительно быстрые деформации, приписываемые обычно деформации гибких аморфных областей, в то время как в последних медленные деформации никогда не превышают нескольких процентов от общей деформации.

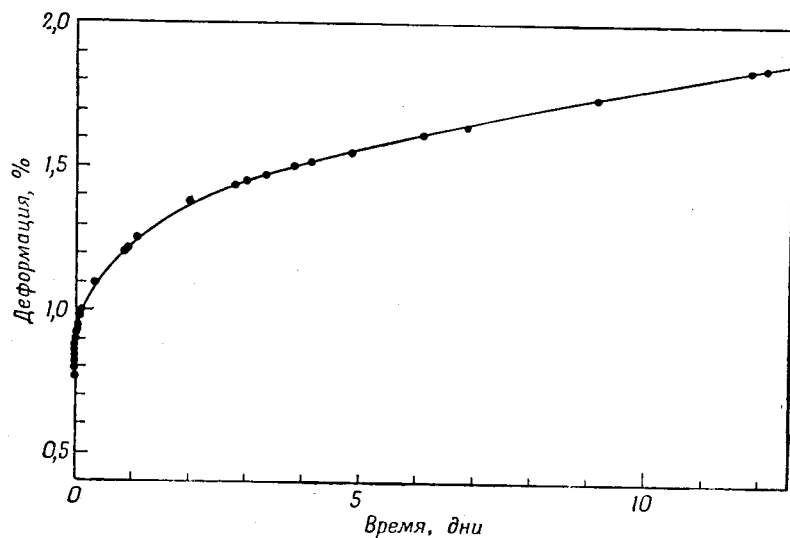
1. Ползучесть Андраде

Примером такой медленной ползучести, наблюдавшейся в течение 12 дней, могут служить приведенные на фиг. 145 данные для нитроцеллюлозы (в основном тринитроцеллюлозы) при 30°C , полученные Ван Хольдом [58]. Зависимость деформации от времени для этих и многих других опытов хорошо описывается уравнением Андраде (13.10) (содержащим член, пропорциональный корню кубическому из времени), как это показано на фиг. 146. Поскольку вязкоупругие свойства нелинейны, ползучесть в этом случае не может быть

выражена через $J(t)$ [или $D(t)$], как в упомянутом выше уравнении, а выражается через величину деформации растяжения $\epsilon(t)$

$$\epsilon(t) = \epsilon_A + \beta' t^{1/2}. \quad (15.2)$$

Было найдено, что ϵ_A прямо пропорционально напряжению, так что податливость, соответствующая «отрезку Андраде»,

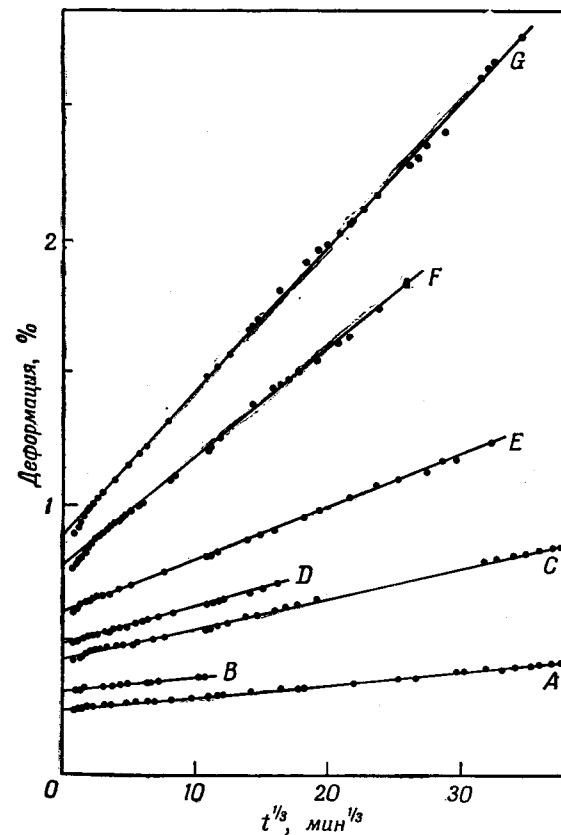


Фиг. 145. Зависимость деформации растяжения от времени для частично закристаллизованной тринитроцеллюлозы при 30°C и напряжении $3,14 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$.

является вязкоупругой постоянной, не зависящей от напряжения и в данном случае равной $2,4 \cdot 10^{-11} \text{ дин/см}^2$. Однако коэффициент β' нелинейно зависит от напряжения и приближенно выражается законом гиперболического синуса $\beta' = \beta'_0 \text{sh } \alpha \sigma$. Дальнейшие замечания о нелинейных свойствах сделаны в § 5.

Ползучесть при больших временах наблюдения, следующая уравнению (15.2), была обнаружена давно Филоном и Джессопом [59], изучавшими нитроцеллюлозу, пластифицированную камфорой. Это уравнение было также широко проверено для поликристаллических металлов [60]. Для последних пропорциональность деформации корню кубическому из времени была истолкована Моттом [61], исходя из представлений о движении дислокаций. Остается невыясненным, приме-

нено ли это уравнение и к другим кристаллическим полимерам, таким, как, например, полиэтилен, данные для которого, представленные на фиг. 138, указывают на существование



Фиг. 146. Кривые Андраде для ползучести нитроцеллюлозы при 30°C и при различных растягивающих напряжениях от $0,985 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ (кривая А) до $3,82 \cdot 10^8 \text{ дин/см}^2$ (кривая G).

очень медленных вязкоупругих процессов при высоких температурах. Молекулярная природа этих медленных процессов и пределы подобия между кристаллическими полимерами и поликристаллическими металлами также пока не выяснены. В полимерах при ползучести и релаксации напряжения, возможно, имеет место отделение цепей с поверхности кристаллитов и последующее упорядочение их в других положениях—

особенно при температурах, не намного ниже температуры плавления, где мелкие кристаллиты находятся в состоянии, близком к неустойчивому.

2. Неустановившиеся эффекты, обусловленные анизотропной кристаллизацией

Явление совсем другого рода наблюдается иногда в частично закристаллизованных системах при достаточно больших деформациях, если степень кристалличности возрастает в процессе эксперимента, проводимого в неустановившемся режиме. Термодинамически можно показать [62], что деформация стремится увеличить степень кристалличности, так как увеличение длины кристаллитов приводит к большему числу возможных конформаций для цепей, остающихся аморфными, и уменьшает силы, действующие между их концами. В результате этого рост кристаллитов в процессе эксперимента по релаксации напряжения вызывает аномально быстрое падение напряжения, скорость которого определяется в первую очередь кинетикой кристаллизации, а не вязкоупругими свойствами, и может быть достаточно большой. Действительно, после релаксации растягивающего напряжения образец может спонтанно растягиваться до длины, превосходящей его первоначальную длину, соответствующую нерастянутому состоянию. Этот процесс был изучен как на невулканизированных [63], так и на вулканизированных [64—66] каучуках.

§ 5. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА

Отклонения от линейности вязкоупругих свойств кристаллических и наполненных полимеров проявляются в большей степени и наблюдаются при меньших напряжениях и деформациях, чем для аморфных систем, описанных в предыдущих главах. На них уже было обращено внимание в предыдущем параграфе в связи с обсуждением данных, приведенных на фиг. 146. Как и в гл. 13, удобно сначала рассмотреть эффекты, связанные с малыми переменными во времени деформациями, налагающимися на большие статические деформации, а затем перейти к эффектам, обусловленным конечными переменными деформациями.

1. Влияние ориентации

Если поликристаллический полимер был сильно деформирован, подобно тому как это имеет место при вытяжке волокон, то в нем возникает постоянная ориентация, сохра-

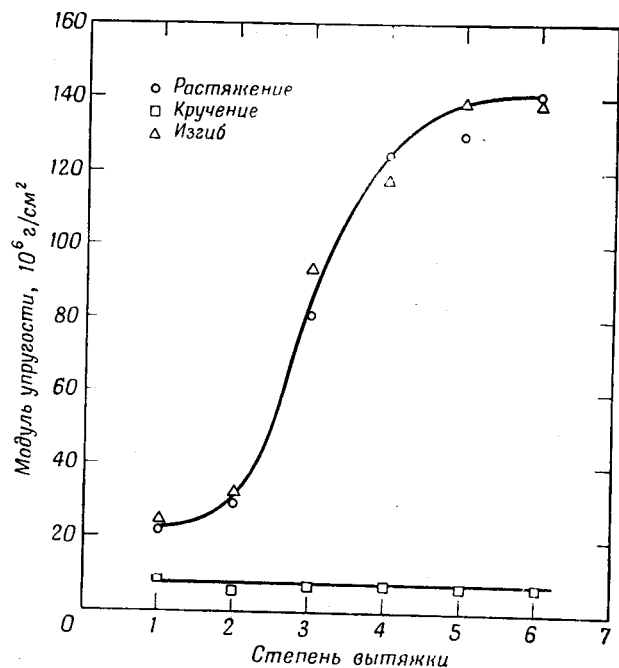
няющаяся после снятия напряжения. Это связано с перестройкой расположения кристаллитов и с известной упорядоченностью конформаций аморфных цепей между ними. Для полного описания анизотропии необходимо раздельное определение ориентации кристаллитов и аморфных областей [67].

Вязкоупругие свойства ориентированного анизотропного образца, конечно, различны в разных направлениях. Исследования обычно проводят на тонких полосках или волокнах, ориентированных при растяжении, подвергая их деформациям малой амплитуды, или путем растяжения (деформация в том же направлении, что и первоначальная вытяжка), или посредством кручения (сдвиг под прямым углом к направлению первоначальной вытяжки). В настоящем рассмотрении, как и в гл. 9, модули, относящиеся к этим двум деформациям, будут обозначаться соответственно E и G , но следует помнить, что они не имеют того универсального значения, как те же символы для изотропного тела; поперечному растяжению или сдвигу в направлении, параллельном вытяжке, будут соответствовать совсем другие значения модулей.

Прежде всего такая ориентация увеличивает значения псевдоравновесного модуля растяжения в направлении вытяжки, не изменяя существенно модуля сдвига в перпендикулярном направлении. Этот эффект иллюстрируется на фиг. 147 данными динамических измерений на волокнах полиэтилентерефталата, полученными Вейклином и др. [68] при 21°C в интервале частот от 100 до 1000 *гц*. Для невытянутых волокон $E'/G' = 2,5$, что соответствует разумным значениям коэффициента Пуассона. При большой степени ориентации E' возрастает в семь раз и отношение E'/G' становится очень большим. Уравнение (1.2), определяющее возможные значения коэффициента Пуассона, конечно, неприменимо к таким анизотропным системам. Подобное же увеличение E' с ориентацией было обнаружено для полиамидов (например, нейлона-6 [68]) и полиэтилена [69]. Это может быть связано частично с увеличением степени кристалличности и частично с растяжением большинства аморфных цепей в направлении вытяжки до длины, близкой к предельной.

На фиг. 147 пренебрегается частотной зависимостью E' , которая в пределах изменения времени на один порядок величины относительно мала. Чтобы выяснить влияние ориентации на вязкоупругие функции, необходимо провести измерения в широком интервале частот. Примером могут служить опыты Токиты [70], проведенные на полиамиде нейлон-6 со степенью кристалличности около 25%. Комбинируя различ-

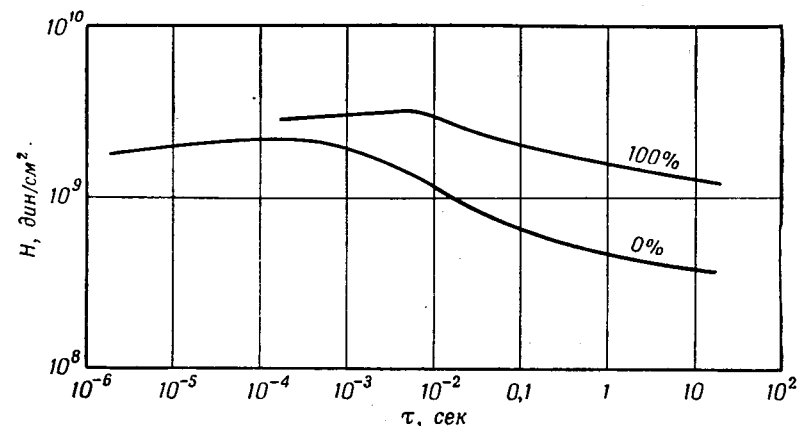
ные динамические методы (см. гл. 9), он получил значения E' и E'' , соответствующие изменению частоты на шесть порядков величины при постоянной температуре 20°C . Исходя из положения наблюдавшегося максимума $\text{tg } \delta$ (около 100 гц) и имея в виду, что волокна были стабилизированы при относительной влажности 66% с соответствующей пластификацией, можно прийти к выводу, что наблюдавшаяся дисперсия



Фиг. 147. Зависимость упругого модуля в направлении вытяжки (растяжение и изгиб) и модуля сдвига в направлении, перпендикулярном вытяжке (кручение), от степени вытяжки для волокон полиэтилентерефталата при 21°C и частотах в интервале от 100 до 1000 гц [68].

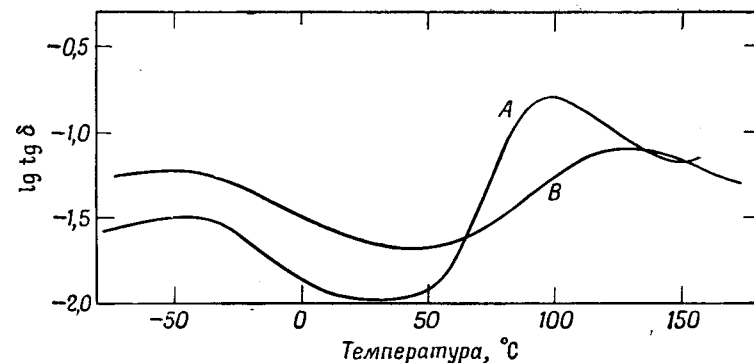
относится в основном к переходу из эластического в стеклообразное состояние, а не к β - или γ -механизму, действие которых показано на фиг. 141. Спектры релаксации, полученные из этих измерений для невытянутых волокон и волокон, вытянутых на 100%, представлены на фиг. 148. В результате вытяжки уровень спектра несколько увеличивается и весь спектр заметно смещается в направлении больших значений времени. Последнее изменение кажется естественным для перестроек, приводящих к понижению напряжения в направле-

нии, в котором большая часть цепей уже вытянута до длины, близкой к максимальной.



Фиг. 148. Спектры релаксации при растяжении для невытянутого (0%) и вытянутого (100%) нейлона-6 со степенью кристалличности около 25% при 20°C (Токита [70]).

По-видимому, нет данных, относящихся к влиянию ориентации на спектр релаксации при сдвиге в направлении, перпендикулярном к направлению вытяжки. Можно



Фиг. 149. Температурная зависимость тангенса угла потерь при растяжении для невытянутого *A* и вытянутого *B* (условия вытяжки неизвестны) полиэтилентерефталата при частоте около 0,7 гц (Томпсон и Вудс [30]).

предполагать, что в этом случае времена релаксации будут уменьшаться.

На фиг. 149 приведены изохронные зависимости, которые показывают то же влияние вытяжки, что и изотермические

зависимости, изображенные на фиг. 148. На фиг. 149 представлены зависимости $\text{tg } \delta$ для вытянутого и невытянутого полиэтилентерефталата от температуры по данным Томпсона и Вудса [30]. Ориентация приводит к расширению максимума и к его смещению в сторону высоких температур, что соответствует смещению к большим значениям времени на предыдущей фигуре.

Аналогичное влияние ориентации наблюдается иногда и для диэлектрических свойств [71]. Эти данные могут оказать помощь в идентификации и интерпретации зависящих от времени механических свойств, особенно в тех случаях, когда сведения о последних ограничены [33].

2. Конечные динамические деформации

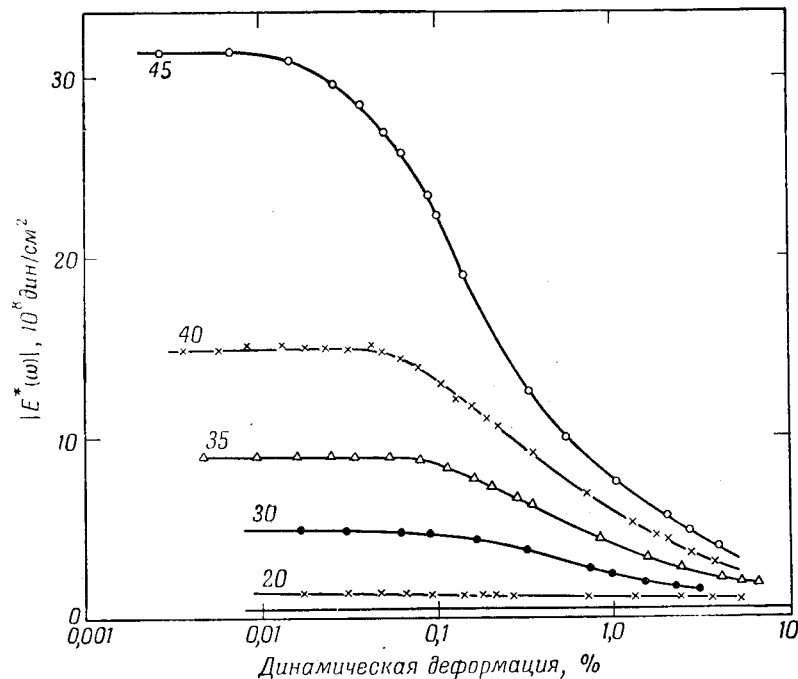
В то время как для ненаполненных полимеров, структурированных или неструктурированных, динамические деформации порядка 1% обычно лежат в области линейности вязкоупругих свойств (и экспериментальные методы, описанные в гл. 6, позволяют проверить эту линейность), вязкоупругие свойства вулканизатов каучука, наполненных сажей, зависят от амплитуды даже при значительно меньших деформациях. Так, например [72, 73], G' существенно уменьшается с увеличением амплитуды, в то время как G'' проходит через слабо выраженный минимум при очень малых амплитудах, а затем медленно возрастает; вследствие этого увеличение амплитуды приводит к заметному увеличению $\text{tg } \delta$.

Результаты исследования, проведенного до весьма малых амплитуд деформации [74], в котором производились измерения только абсолютного значения модуля Юнга $|E^*|$, а не отдельных его составляющих, показаны на фиг. 150. Линейность вязкоупругих свойств достигается только при деформациях меньше 0,1%. Модуль начинает падать, когда амплитуда превосходит некоторое значение, аналогичное деформации при пределе текучести, которое уменьшается с увеличением содержания наполнителя. При больших деформациях модуль резко уменьшается, и все смеси, по-видимому, приближаются по свойствам к ненаполненному вулканизату, модуль которого сохраняет низкое значение при всех амплитудах деформации.

Строго говоря, для материала с нелинейными вязкоупругими свойствами составляющие E' и E'' не могут быть определены простым способом, описанным в гл. 1, так как напряжение и деформация в этом случае не могут быть одновременно точно синусоидальными функциями времени. Однако

$|E^*|$ легко определяется как отношение максимального напряжения к максимальной деформации.

Исследования влияния механической предыстории на системах, данные для которых приведены на фиг. 150, показали [74], что уменьшение модуля по своей природе является



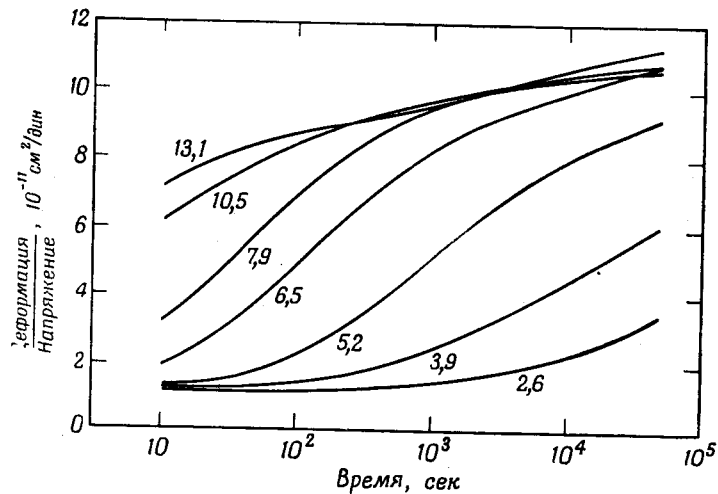
Фиг. 150. Зависимость абсолютного значения модуля Юнга $|E^*|$ от логарифма амплитуды синусоидальной деформации для вулканизатов натурального каучука, наполненных сажей, при частоте 0,5 гц и предположительно при комнатной температуре.

Объемное содержание наполнителя (на 100 объемов каучука) указано на фигуре. Нижняя прямая соответствует ненаполненному вулканизату (по Пейну [74]).

тиксотропным. Сразу же после измерений при больших амплитудах измерения при малых амплитудах дают аномально низкие значения модуля, которые постепенно возрастают в течение некоторого периода времени и в конце концов снова достигают своего первоначального значения. Это поведение обусловлено разрушением определенных связей, которые растягиваются больше их предела упругости, но которые, однако, могут образовываться вновь по прошествии достаточно большого промежутка времени. Такими связями могут быть контакты между полимером и наполнителем [75].

3. Конечные неустановившиеся деформации

Существенная нелинейность ползучести очевидна из данных, представленных на фиг. 146, а также из многих других опытов, проведенных на кристаллических полимерах и волокнах, в которых отношение деформации к напряжению как функция времени [равное $D(t)$ для линейных материалов при растяжении] заметным образом зависит от напряжения. В качестве другого примера на фиг. 151 показаны

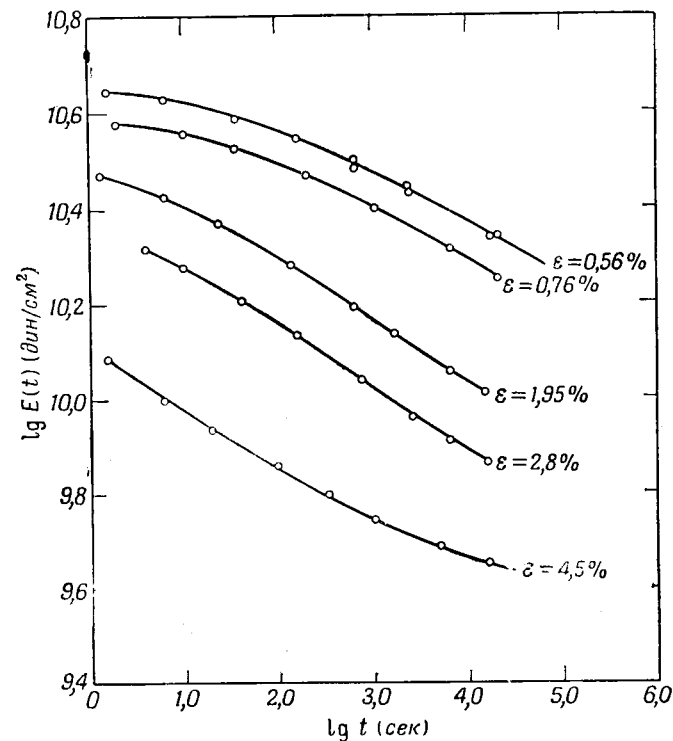


Фиг. 151. Ползучесть вязкого шелка при растяжении для температуры 21°C и относительной влажности 60% под действием различных напряжений, указанных на кривых в единицах 10^8 дин/см^2 (О'Шонесси [76]; пересчет в единицы CGS произведен Мередитом [77]).

данные для ползучести вязкого шелка [76, 77]. Относительное расположение кривых при различных напряжениях указывает на сильное уменьшение времен запаздывания с увеличением напряжения. Если это не сопровождается изменением формы спектра релаксации, то отдельные кривые могут быть «приведены» к исчезающе малым напряжениям путем соответствующего горизонтального перемещения их вдоль логарифмической оси времени. Такой тип приведенных переменных был использован Катциффом, Олфри и О'Шонесси [78] для получения одной обобщенной кривой для ползучести нейлона.

При анализе данных фиг. 146 с помощью уравнения (15.2) очевидно, что зависимости $[\epsilon(t) - \epsilon_A]/\sigma$ от $(t/a_s)^{1/2}$

будут давать одну обобщенную кривую, если $a_s = (\alpha\sigma/sh\alpha\sigma)^3$. Здесь a_s представляет собой отношение какого-либо времени запаздывания при напряжении σ к его значению при бесконечно малом напряжении и является функцией, монотонно



Фиг. 152. Релаксация напряжения при растяжении в моноволокнах изотропной целлюлозы при относительной влажности 50% и температуре 25°C для различных заданных значений деформации, указанных на кривых (Пассаглия и Коппихил [79]).

убывающей с увеличением напряжения. Полученная зависимость будет представлять собой медленную составляющую ползучести при малых значениях напряжения в очень широких пределах изменения времени.

Подобно этому, при релаксации напряжения отношение напряжения к деформации [равное $E(t)$ для линейного материала] сильно зависит от величины деформации, как это показывают приведенные на фиг. 152 данные Пассаглия и Коппихила [79] для целлюлозы. В этом случае также можно

считать, что различие между кривыми связано с уменьшением времен релаксации при увеличении напряжения и кривые могут быть приближенно сведены к одной обобщенной кривой с помощью приведенных переменных. Коэффициент a_s очень быстро уменьшается с увеличением деформации.

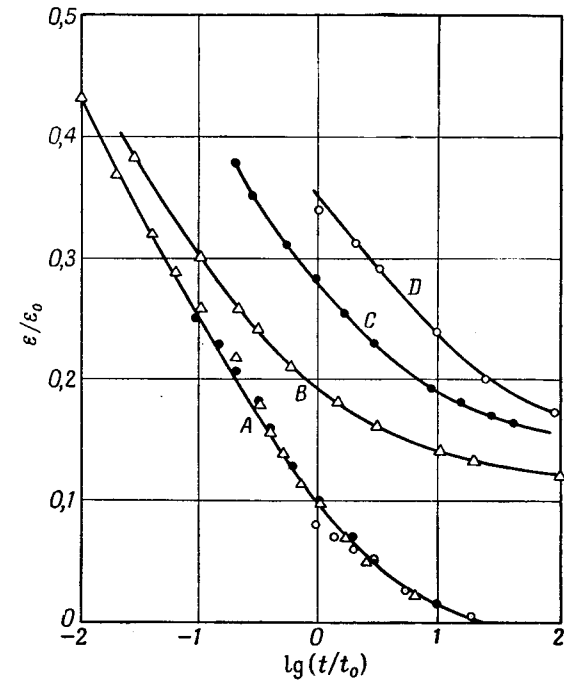
Применимость приведенных переменных такого рода [80] проверена значительно менее полно как в отношении пределов, так и в отношении точности по сравнению с приведенными переменными для температурной зависимости (см. гл. 11) или для зависимости от концентрации (см. гл. 16). Молекулярный механизм зависимости a_s от напряжения или деформации, как упоминалось в предыдущей главе, также мало понятен. Если при растяжении он связан с увеличением свободного объема вследствие того, что коэффициент Пуассона отличен от $1/2$, то приведенные переменные имеют под собой теоретическую основу [81]¹⁾. Крайне желательно проведение сравнительных опытов при растяжении и сдвиге. Следует подчеркнуть еще раз, что этот тип нелинейности совершенно отличен от рассмотренной в гл. 13 нелинейности мягких полимеров при больших деформациях.

Нелинейность при ползучести связана с очень большими отклонениями от принципа суперпозиции Больцмана для упругого последствия, которые в значительно меньшей степени наблюдаются для сшитых каучукоподобных полимеров при больших деформациях (см. фиг. 122). Примером чрезвычайно больших эффектов в кристаллических полимерах служат приведенные на фиг. 153 данные по упругому последствию в полиэтилене [82], выдержанном в течение различных промежутков времени при разных значениях деформации. Хотя в строгом смысле слова эти опыты не являются опытами по упругому последствию, так как образцы предварительно выдерживались при постоянной деформации, а не при постоянном напряжении, ясно, что упругое последствие уменьшается значительно медленнее при больших деформациях, причем несколько быстрее при более коротких временах выдержки при начальной деформации. В общем для таких систем принцип Больцмана, по-видимому, выполняется лишь при деформациях меньше 0,01% [82].

Если вязкоупругие свойства нелинейны, то кривые зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости нагружения или деформации тем более будут нелинейными, так как они могут отклоняться от линейности даже при отсутствии этого осложняющего обстоятельства (см.

¹⁾ G. M. V. G. a n t, не опубликовано.

фиг. 124). Вычисления, проведенные Ван Хольдом [58], показывают, что для материалов, нелинейные свойства которых описываются уравнением (15.2) и связанным с ним выражением для β' , кривые зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости нагружения претерпевают резкое



Фиг. 153. Упругое последствие в полиэтилене при 30° С после выдержки его при деформации ϵ_0 в течение времени t_0 .

A — $\epsilon_0 = 0,0012$, $t_0 = 10, 10^2$ и 10^3 сек; B — $\epsilon_0 = 1,03$, $t_0 = 10^3$ сек; C — $\epsilon_0 = 1,03$, $t_0 = 10^2$ сек; D — $\epsilon_0 = 1,03$, $t_0 = 10$ сек.

изменение наклона при деформации около 5%, которое имеет большое сходство с кажущимся пределом текучести, наблюдаемым в подобных опытах на многих текстильных волокнах [83, 84].

Другим следствием нелинейности является то, что релаксационный модуль не может быть вычислен путем дифференцирования зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости деформации; уравнение (3.59) в этом случае неприменимо. Примеры расхождений между вычисленными таким образом и непосредственно измеренными значениями $E(t)$ для полиэтилена даны Сэндифордом [85].

ЛИТЕРАТУРА

1. Stuart H. A., Ed., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Berlin, 1955.
2. Keller A., Makromol. Chem., **34**, 1 (1959).
3. Stuart H. A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **83**, 1 (1959).
4. Jenckel E., Kolloid. Zs., **130**, 64 (1953).
5. Mandelkern L., Chem. Rev., **56**, 903 (1956).
6. Landel R. F., Trans. Soc. Rheology, **2**, 53 (1958).
7. Becker G. W., Oberst H., Kolloid. Zs., **148**, 6 (1956).
8. Payne A. R., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958.
9. Becker G. W., Kolloid. Zs., **140**, 1 (1955).
10. Charlesby A., Hancock N. H., Proc. Roy. Soc., **A218**, 245 (1953).
11. Deeley C. W., Kline D. E., Sauer J. A., Woodward R. B., Journ. Polymer Sci., **28**, 109 (1958).
12. Blatz P. J., Ind. Eng. Chem., **48**, 727 (1956).
13. Eilers H., Kolloid Zs., **97**, 313 (1941).
14. Robinson J. V., Trans. Soc. Rheology, **1**, 18 (1957).
15. Parkinson D., Reinforcement of Rubbers, London, 1957.
16. Bueche A. M., Journ. Polymer Sci., **25**, 139 (1957).
17. Houwink R., Janssen H. J. J., Kautschuk und Gummi, **7**, 82 (1954); Rubber Chem. Techn., **29**, 409 (1956).
18. Payne A. R., в книге Physical Properties of Polymers, New York, 1959, p. 273.
19. Ritter F. J., The Improvement of the Low-Temperature Behaviour of Natural Rubber Vulcanizates by Chemical Modification with Thiol Acids, Rubber-Stichting, Delft, 1956.
20. Natta G., Chim. et ind., **77**, 1009 (1957).
21. Hoffman J. D., Weeks J. J., Journ. Res. Nat. Bur. Standards, **60**, 465 (1958).
22. Tobolsky A. V., McLoughlin J. R., Journ. Phys. Chem., **59**, 989 (1955).
23. Nagamatsu K., Yoshitomi T., Journ. Colloid Sci., **14**, 377 (1959).
24. Nagamatsu K., Yoshitomi T., Takemoto T., Journ. Colloid Sci., **13**, 257 (1958).
25. Catsiff E., Offenbach J., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., **11**, 48 (1956).
26. Faucher J. A., Trans. Soc. Rheology, **3**, 81 (1959).
27. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., **134**, 149 (1953).
28. Woodward A. E., Sauer J. A., Fortshr. Hochpolym. Forschung, **1**, 114 (1958).
29. Illers K. H., Jenckel E., Kolloid. Zs., **160**, 97 (1958).
30. Thompson A. B., Woods D. W., Trans. Farad. Soc., **52** 1383 (1956).
31. Illers K. H., Makromol. Chem., **38**, 168 (1960).
32. Woodward A. E., Journ. Appl. Phys., **25**, 1209 (1954).
33. Thurn H., Kolloid. Zs., **165**, 57 (1959).
34. Reding F. P., Journ. Polymer Sci., **32**, 487 (1958).
35. Kovacs A., Thesis, Paris, 1955.
36. Nielsen L. E., Journ. Appl. Phys., **25**, 1209 (1954).
37. Bueche F., Journ. Polymer Sci., **22**, 113 (1956).
38. Catsiff E., Offenbach J., Tobolsky A. V., Journ. Colloid Sci., **11**, 48 (1956).
39. Nagamatsu K., Takemura T., Yoshitomi T., Takemoto T., Journ. Polymer Sci., **33**, 515 (1958).
40. Takemura T., Journ. Polymer Sci., **38**, 471 (1959).
41. Nielsen L. E., Wall R. A., Richmond P. G., Soc. Plastics Eng. Journ., **11**, 22 (1955).
42. Becker G. W., Oberst H., Kolloid. Zs., **148**, 6 (1956).
43. Hoff E. A. W., Robinson D. W., Willbourn A. H., Journ. Polymer Sci., **18**, 161 (1955).
44. Illers K. H., Jenckel E., Kolloid. Zs., **165**, 73 (1959).
45. Willbourn A. H., Trans. Farad. Soc., **54**, 717 (1958).
46. Becker G. W., Oberst H., Kolloid. Zs., **152**, 1 (1957).
47. Schulz A. K., Journ. Chim. Phys., **53**, 933 (1956).
48. Illers K. H., Jenckel E., Kolloid. Zs., **165**, 84 (1959).
49. Kline D. E., Sauer J. A., Woodward A. E., Journ. Polymer Sci., **22**, 455 (1956).
50. Fitzgerald E. R., Journ. Chem. Phys., **27**, 1180 (1957).
51. Fitzgerald E. R., Journ. Appl. Phys., **29**, 1442 (1958).
52. Fitzgerald E. R., Journ. Chem. Phys., **32**, 771 (1960).
53. Fitzgerald E. R., Phys. Rev., **108**, 690 (1957).
54. Fitzgerald E. R., Phys. Rev., **112**, 765, 1063 (1958).
55. Joos G., Theoretical Physics, 3rd ed. New York, p. 452.
56. Bodner S. R., Trans. Soc. Rheology, **4**, 141 (1960).
57. Fitzgerald E. R., Woodward A. E., Kolloid. Zs. (в печати).
58. Van Holde K. E., Journ. Polymer Sci., **24**, 417 (1957).
59. Filon L. N. G., Jessop H. T., Phil. Trans. Roy. Soc., **A223**, 80 (1928).
60. Kennedy A. J., Journ. Mech. Phys. Solids., **1**, 172 (1953).
61. Mott N. F., Phil. Mag., **44**, 742 (1953).
62. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, p. 453.
63. Tobolsky A. V., Brown G. M., Journ. Polymer Sci., **17**, 547 (1955).
64. Andrews R. D., Ph. D. Thesis, Princeton University, 1948.
65. Mooney M., Wolstenhome W. E., Ind. Eng. Chem., **44**, 335 (1952).
66. Gent A. N., Trans. Farad. Soc., **50**, 521 (1954).
67. Stein R. S., Journ. Polymer Sci., **34**, 709 (1959).
68. Wakelin J. H., Voong E. T. L., Montgomery D. J., Dusenbury J. H., Journ. Appl. Phys., **26**, 786 (1955).
69. Hillier K. W., Kolsky H., Proc. Phys. Soc., **B62**, 111 (1949).
70. Tokita N., Journ. Polymer Sci., **20**, 515 (1956).
71. Huff K., Müller F. H., Kolloid Zs., **153**, 5 (1957).
72. Gehman S. D., Woodford D. E., Stambaugh R. B., Ind. Eng. Chem., **33**, 1032 (1941).
73. Fletcher W. P., Gent A. N., Trans. Inst. Rubber Ind., **29**, 266 (1953).
74. Payne A. R., Journ. Appl. Polymer Sci., **3**, 127 (1960).
75. Bryant K. C., Bisset D. C., Proc. Third Rubber Technology Conference, London, 1954, p. 655.
76. O'Shaughnessy M. T., Textile Res. Journ., **18**, 263 (1948).
77. Meredith R., в книге F. R. Eirich, Rheology, Vol. II, New York, 1958, p. 261.
78. Catsiff E., Alfrey T., O'Shaughnessy M. T., Textile Res. Journ., **23**, 808 (1953).
79. Passaglia E., Korpehele H. P., Journ. Polymer Sci., **33**, 281 (1958).
80. Gruntfest I. L., Young E. M., Jr., Kooch W., Journ. Appl. Phys., **28**, 1106 (1957).
81. Ferry J. D., Stratton R. A., Kolloid. Zs., **171**, 107 (1960).
82. Benbow J. J., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958.
83. Meredith R., editor, Mechanical Properties of Textile Fibers, Amsterdam, 1956.
84. Van der Vegt A. K., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, S. 460.
85. Sandiford D. J. H., в книге Physical Properties of Polymers, New York, 1959, p. 213.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ И ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Если полимер смешан с низкомолекулярным растворителем, в котором он образует истинный раствор в том смысле, что растворитель оказывается молекулярно распределенным, то локальные коэффициенты трения резко уменьшаются. При этом вокруг каждого элемента полимерной цепи располагаются как молекулы растворителя, так и другие полимерные сегменты, причем поступательное перемещение первых осуществляется значительно легче, вследствие чего понижается эффективная вязкость. Уменьшение в результате этого всех времен релаксации является наиболее ярким проявлением действия разбавления на вязкоупругие свойства. Однако конкретный вид вязкоупругого спектра в переходной зоне также может измениться.

Далее, если молекулярный вес полимера достаточно велик для того, чтобы могли образоваться зацепления, то при введении растворителя эффективные расстояния между точками зацеплений возрастают на величину, которая, по-видимому, зависит от природы полимера. Это очень сильно влияет на вязкоупругие свойства в зоне плато. Влияние растворителя на свойства линейных полимеров в конечной зоне тесно связано с его влиянием на вязкость при установившемся течении. Даже в стеклообразном состоянии много ниже T_g вязкоупругие свойства несколько изменяются в присутствии малых молекул.

В настоящей главе рассматриваются только концентрированные растворы, которые для удобства можно определить как такие растворы, относительная вязкость которых (по отношению к чистому растворителю) по крайней мере порядка 100. Соответствующий нижний предел концентрации полимера может колебаться от доли одного процента для необычно длинных жестких молекул (таких, как дезоксирибонуклеиновая кислота [1]) до 10% для гибких полимеров низкого молекулярного веса; верхним же пределом является просто

неразбавленный полимер. Мы будем рассматривать также пластифицированные системы, содержание полимера в которых составляет 90% или более. Что касается разбавленных растворов, в которых отдельные полимерные молекулы изолированы друг от друга и вязкость которых при установившемся течении имеет тот же порядок величины, что и вязкость растворителя, то некоторые сведения о таких системах приведены в гл. 10, § 1.

§ 1. ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Влияние растворителя или пластификатора на вязкоупругие свойства в переходной зоне может быть проанализировано с точки зрения его влияния на температурную зависимость $a_T(T)$ и отдельно с точки зрения его влияния на абсолютные значения коэффициента трения и на форму вязкоупругих спектров.

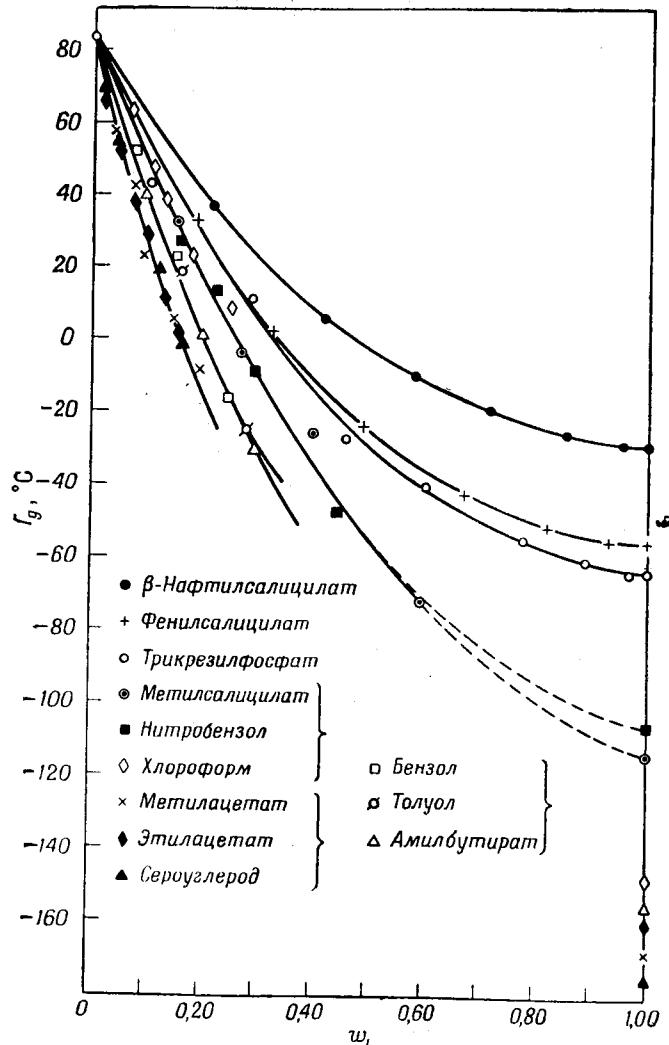
1. Температурная зависимость времен релаксации и времен запаздывания

Для разбавленных полимеров, так же как и для неразбавленных систем, функция a_T следует уравнению Вильямса — Ландела — Ферри; данные для нескольких концентрированных растворов приведены в табл. 6 и 7. В приближении, соответствующем уравнению (11.37), в котором единственным переменным параметром является T_s , влияние растворителя на температурную зависимость времен релаксации связано с его влиянием на T_s , которое в свою очередь приближенно соответствует влиянию на T_g .

Добавление низкомолекулярного растворителя резко понижает T_g в первом приближении линейно в соответствии с уравнением [2]

$$T_g = T_g^0 - k\omega_1, \quad (16.1)$$

где ω_1 — весовая доля растворителя, а значения коэффициента k , например для различных растворителей в полистироле, колеблются от 200 до 500°. Отклонения от линейности при больших степенях разбавления, иллюстрируемые фиг. 154, могут быть описаны различными эмпирическими уравнениями [2, 3]. Конечно, подразумевается, что температура стеклования растворителя лежит много ниже температуры стеклования полимера и что растворитель не выкристаллизовывается из раствора.



Фиг. 154. Зависимость температуры стеклования растворов полистирола в различных низкомолекулярных растворителях от весовой доли растворителя (Дженкел и Хойш [2]).

Для неразбавленного образца T_g , по-видимому, несколько ниже обычно принимаемого значения (см. табл. 7).

Если исходить из предположения, что переход в стеклообразное состояние для растворов происходит при одном и том же значении свободного объема, как для неразбавленных полимеров (см. гл. 11, § 3), то понижение T_g при введении растворителя может быть приписано возникновению дополнительного свободного объема; в области, где справедливо уравнение (16.1), для температуры T несколько выше T_g имеем [4]

$$f(T, w_1) = f_2(T) + \beta w_1. \quad (16.2)$$

Здесь $\beta = k\alpha_f$, f и f_2 — доли свободного объема для раствора и чистого полимера соответственно, k — коэффициент в уравнении (16.1) и α_f — коэффициент теплового расширения свободного объема, обычно приравняваемый разности $\Delta\alpha$ макроскопических коэффициентов расширения выше и ниже T_g , как это указано в гл. 11. Таким образом, понижение T_g , выражаемое уравнением (16.1), за счет теплового сжатия уравновешивает увеличение свободного объема f , определяемое уравнением (16.2).

Известно, что добавление к полимеру небольших количеств растворителя часто вызывает сокращение общего объема, который оказывается несколько меньше суммы объемов компонентов. Так, Дженкел и Хойш [2] нашли, что удельный объем смеси приблизительно может быть представлен выражением

$$v = w_1 v_1 + w_2 v_2 + k_v w_1 w_2, \quad (16.3)$$

где v_1 и v_2 — удельные объемы чистых компонентов, а k_v , обычно имеет отрицательное значение. Тем не менее доля свободного объема в растворе больше, чем в полимере, так как для растворителя доля свободного объема f_1 очень велика. Если занятый объем $v_0 = v(1 - f)$ распределяется строго пропорционально весовым долям, то можно показать [5], что при $w_2 \rightarrow 1$ (малые количества растворителя)

$$\beta = f_1 \frac{v_1}{v_2} - f_2 + \frac{k_v}{v_2}. \quad (16.4)$$

Согласно данным табл. 6, f_2 составляет около 0,025, а k_v/v_2 — порядка $-0,01$ [2]. Следовательно, в первом приближении двумя последними членами можно пренебречь и β приближенно равно f_1 , т. е. порядка 0,2 для простых жидкостей значительно выше их температуры стеклования [6]. Значения β , вычисленные из произведения $k\alpha_f$ [4], действительно лежат в пределах от 0,1 до 0,3.

Уравнение (16.2) может быть также выражено через объемную долю растворителя φ_1 в виде

$$f(T, \varphi_1) = f_2(T) + \beta' \varphi_1, \quad (16.4a)$$

что приводит к следующему аналогу уравнения (16.4):

$$\beta' = f_1 - f_2 \frac{v_2}{v_1} + \frac{k_v}{v_1}; \quad (16.4b)$$

здесь $\beta' = \beta v_2/v_1$.

Таким образом, для пластифицированного полимера, для которого T_g понизилось, например, на 50° , T_g понизится также приблизительно на эту же величину и температурная зависимость его времен релаксации, вычисленная с помощью уравнения (11.36), будет выражена менее резко, чем для чистого полимера, если обе системы сравниваются при одной и той же температуре выше температуры стеклования каждой из них. Конечно, это утверждение относится только к степени смещения времен релаксации с температурой, а не к их абсолютным значениям, которые рассматриваются ниже.

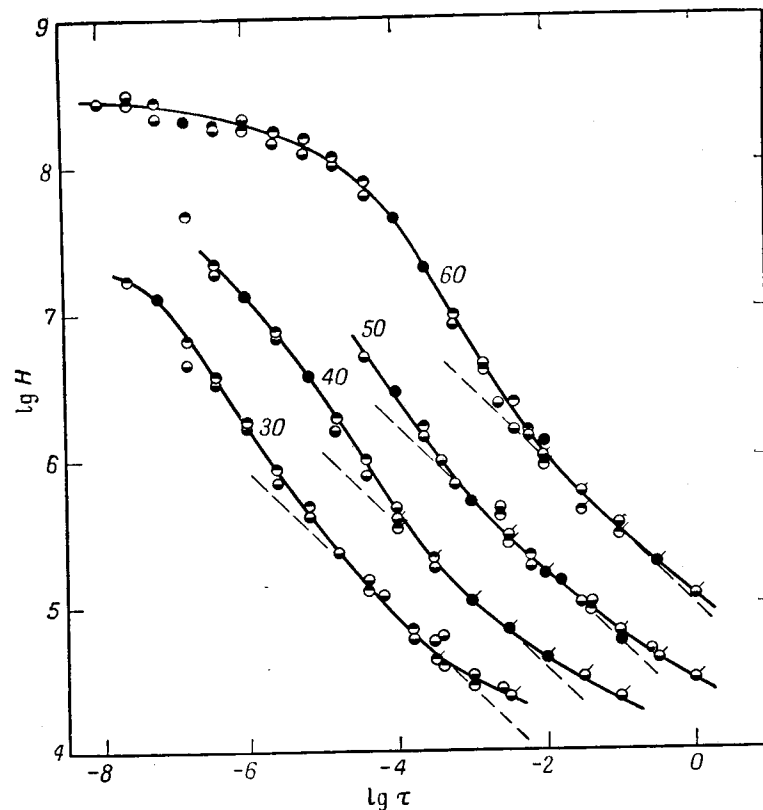
Для более точной оценки влияния растворителя на функцию a_T может быть использовано уравнение (11.26) с коэффициентами c_1^g и c_2^g , связанными с параметрами f_g и a_f посредством уравнений (11.34) и (11.35). В этом случае должна быть известна зависимость от концентрации трех величин — T_g , f_g и a_f . Первая из этих зависимостей обсуждалась выше; сведения относительно двух других очень разрозненны. Данные табл. 6 показывают, что они существенно не изменяются в зависимости от степени разбавления.

2. Расположение переходной зоны на шкале времени или частоты; мономерный коэффициент трения

Так как характер вязкоупругих функций в переходной зоне при умеренных степенях разбавления изменяется не очень сильно (специфические изменения вида этих функций будут рассмотрены ниже), то основной эффект пластификации при постоянной температуре заключается в смещении перехода в сторону меньших значений времени или более высоких частот. Качественно это может быть выражено изменением мономерного коэффициента трения ζ_0 .

Иллюстрацией весьма значительного смещения по оси частот могут служить показанные на фиг. 98 частотные зависимости податливости потерь для четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата в диэтилфталате [7], приведенные к темпе-

ратуре 273°K . Спектры релаксации, вычисленные из этих и связанных с ними динамических данных, изображенные на фиг. 155, обнаруживают смещение более чем на три порядка величины при изменении весовой концентрации с 30 до 60%.



Фиг. 155. Спектры релаксации четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата в диэтилфталате [6], приведенные к 100°C .

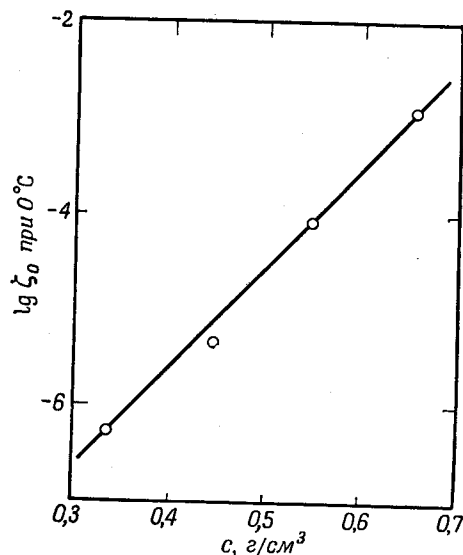
Пунктирные линии — касательные, проведенные с теоретическим наклоном $-1/2$; кружки, зачерненные сверху, соответствуют данным, вычисленным по G' ; кружки, зачерненные снизу, — по G'' .

Значения $\lg \zeta_0$, вычисленные по формуле (12.1), используя касательные, проведенные на фиг. 155 с теоретическим углом наклона $1/2$, равны соответственно $-6,28$, $-5,30$, $-4,05$ и $-2,90$ (ζ_0 в единицах $\text{дин} \cdot \text{сек}/\text{см}$) для концентраций c полимера в растворе 0,334, 0,445, 0,549 и 0,654 $\text{г}/\text{см}^3$. Зависимость $\lg \zeta_0$ от c приблизительно линейна, как показано

на фиг. 156, и описывается уравнением

$$\zeta_0 = 5,8 \cdot 10^{-10} e^{24c}. \quad (16.5)$$

Представляет некоторый интерес вычислить приближенно эффективную локальную вязкость, воспользовавшись законом Стокса, подобно тому как это сделано в гл. 12. Для 30-процентного раствора результат составляет 0,7 пуаз, что лишь немного больше вязкости чистого растворителя, равной 0,33 пуаз.



Фиг. 156. Зависимость мономерного коэффициента трения от концентрации полимера для четырех растворов, спектры которых приведены на фиг. 155.

Значения $\lg \zeta_0$, экстраполированные к T_g , равны 3,60 и 1,90 соответственно для растворов поли-*n*-бутилметакрилата с концентрацией 50 и 60%. Эта экстраполяция является очень далекой. Поскольку соответствующее значение для чистого полимера равно 3,81, приведенные выше значения не следует рассматривать как указание на существование каких-либо постоянных отклонений с изменением концентрации.

Данные фиг. 156 не могут быть экстраполированы на чистый полимер ($c = \rho = 1,06$), так как температура 273°K лежит ниже его температуры стеклования. Имеется очень мало данных, позволяющих произвести сравнение неразбавленных и частично пластифицированных полимеров при од-

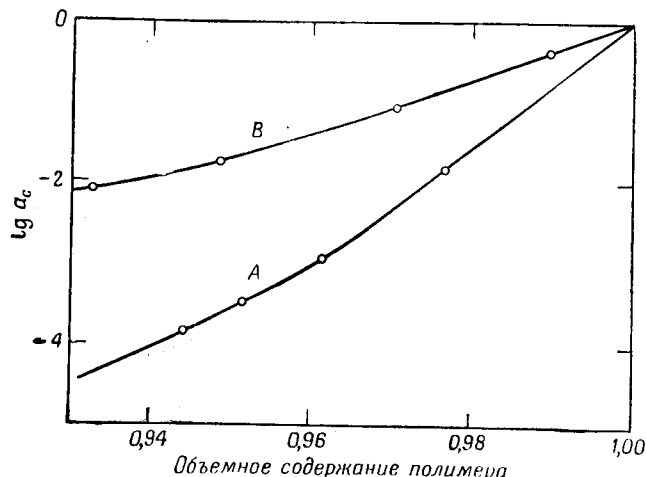
ной и той же температуре выше T_g , и здесь приводится только один пример. Для поливинилацетата при 313°K $\lg \zeta_0$ равен [8] 1,75 для неразбавленного полимера [9] и $-5,25$ для 50-процентного раствора (по объему) в три-*m*-крезилфосфате [10], т. е. различие составляет семь порядков величины. Если для этих двух значений принять экспоненциальную зависимость от концентрации, считая $c = \rho = 1,19$ для чистого полимера, то коэффициент при c в уравнении, аналогичном уравнению (16.5), будет равен 27, что весьма близко к его значению для растворов поли-*n*-бутилметакрилата. Однако, как будет видно из дальнейшего, такое упрощение недопустимо.

Интересно, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии молекул растворителя в очень концентрированных полимерных растворах также является экспоненциальной [11, 12] с коэффициентом при c от 20 до 25. Сходство между мономерным коэффициентом трения и трансляционным коэффициентом трения малых посторонних молекул уже отмечалось (см. табл. 12 и обсуждение ее данных в тексте).

Но для очень малых количеств растворителя (для концентраций полимера больше 95%) зависимость ζ_0 от c не является просто экспоненциальной, как это показывают опыты Фуджиты и Кишимото [4] по релаксации напряжения для поливинилацетата и полиметилацетата, содержащих несколько процентов воды и метилового спирта. Хотя ζ_0 специально не вычислялось, отношение времен релаксации в присутствии и в отсутствие растворителя a_c было получено путем смещения кривых релаксации напряжения при различных концентрациях растворителя методом приведенных переменных, описанным ниже; поскольку эти измерения были выполнены в переходной зоне, где свойства определяются величиной ζ_0 , то $a_c = \zeta_0(c) / \zeta_0(c = \rho)$. (Чтобы избежать недоразумений, мы продолжаем использовать c для обозначения массовой концентрации полимера в растворе, которая имеет максимальное значение ρ , равное плотности чистого полимера.)

На фиг. 157 представлены зависимости $\lg a_c$ от объемного содержания полимера $\varphi_2 = c/\rho$ для двух полимеров, пластифицированных метиловым спиртом. Их конечные наклоны (в правой части графика) очень велики и соответствуют значениям коэффициента при c в уравнении (16.5) от 100 до 200, но с уменьшением концентрации полимера они понижаются. По аналогии с фиг. 156 можно ожидать, что в более разбавленных системах они достигают постоянного наклона, соответствующего коэффициенту порядка 25.

Зависимость a_c от φ_2 на фиг. 157 вполне удовлетворительно истолковывается Фуджитой и Кишимото исходя из представлений о свободном объеме, которые уже привлекались для объяснения влияния температуры [уравнение (11.32)],



Фиг. 157. Зависимость логарифма коэффициента a_c (отношение ξ_0 для пластифицированного и неразбавленного полимера), найденного из измерений релаксации напряжения, проведенных Фуджитой и Кишимото [4] на поливинилацетате (A) и полиметилакрилате (B), слегка пластифицированных метиловым спиртом, от объемного содержания полимера.

давления [уравнение (11.38)] и длины боковых групп [уравнение (12.2)]. Аналог этих уравнений для случая концентрационной зависимости имеет вид

$$\lg a_c = \frac{1}{2,303} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_2} \right), \quad (16.6)$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в уравнении (16.2). Поскольку $\varphi_1 = 1 - c/\rho_2$, из уравнений (16.4a) и (16.6) получаем уравнение

$$\lg a_c = - \frac{1}{2,303} \frac{\beta' (1 - c/\rho_2)}{f_2 [f_2 + \beta' (1 - c/\rho_2)]}, \quad (16.7)$$

которое содержит один варьируемый параметр β' . Это уравнение очень хорошо описывает данные, приведенные на фиг. 157, и аналогичные данные для полимеров, пластифицированных водой, со значениями β' , имеющими правильный порядок величины с точки зрения уравнения (16.4б), а именно от 0,23 до 0,37.

Когда $c \rightarrow \rho_2$, уравнение (16.7) дает предельный конечный наклон

$$\frac{d \ln a_c}{dc} = \frac{\beta'}{\rho_2 f_2^2}. \quad (16.8)$$

Если вместо β' подставить первый член в правой части уравнения (16.4б), то (16.8) приближенно дает $f_1 v_2 / f_2^2$. В знаменателе находится f_2^2 аналогично уравнению (11.40), откуда следует, что влияние следов растворителя на смещение времен релаксации много больше вблизи T_g , где f_2 мало, чем при более высоких температурах. В частности, крутизну конечного наклона на фиг. 157 легко объяснить с помощью уравнения (16.8); для поливинилацетата она больше потому, что 40°C ближе к его температуре стеклования (32°C), чем к T_g для полиметилакрилата (3°C), и f_2 для поливинилацетата соответственно меньше. Отношение величин f_2^2 для этих двух полимеров, согласно данным табл. 6, составляет 1,8, что сопоставимо с отношением тангенсов угла наклона для кривых на фиг. 157, равным 2,1.

С другой стороны, при средних концентрациях, если пренебречь в уравнении (16.4б) членом, содержащим k_v , то дифференцирование уравнения (16.7) приводит к следующему выражению для наклона и для коэффициента при c в уравнении (16.5):

$$\frac{d \ln a_c}{dc} = \frac{f_1 \rho_2 - f_2 \rho_1}{[f_2 + (f_1 \rho_2 - f_2 \rho_1) (\rho - c)]^2}, \quad (16.9)$$

где ρ — плотность раствора. Для $f_1 = 0,3$, $f_2 = 0,03$, ρ , ρ_1 и ρ_2 порядка единицы и $c = 0,6$ это дает значение 14, имеющее правильный порядок величины. Однако наличие множителя $(\rho - c)^2$ в знаменателе не соответствует постоянному наклону, который наблюдается на опыте. Действительно, едва ли можно ожидать, что простая интерпретация с помощью свободного объема будет справедливой, когда вследствие пластификации f возрастает выше значения, равного приблизительно 0,08. Кроме того, уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, приведенное в гл. 11, может быть неприменимым для температур выше $T_g + 100^\circ$, соответствующих $f > 0,08$, где, как было постулировано, специфическое влияние молекулярной структуры становится более выраженным. Для $f_1 = 0,3$ и $f_2 = 0,03$ это предельное значение f ограничивает применимость уравнения (16.7) концентрациями полимера свыше 80%. (Однако одна из последних работ Фуджиты [13] показывает, что это ограничение не всегда столь категорично.)

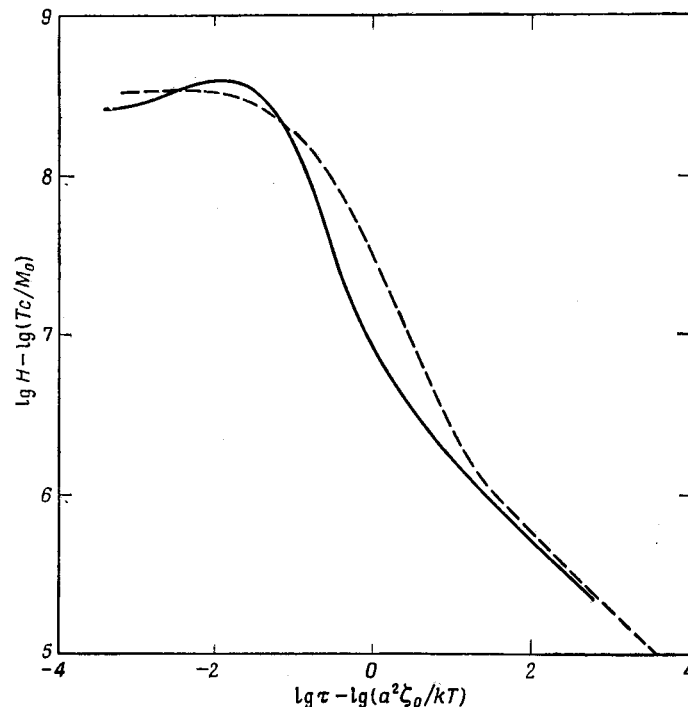
Отсюда следует, что для концентраций полимера в интервале от 80 до 100% наиболее важной характеристикой пластифицирующей жидкости являются коэффициенты β или β' и связанный с ними посредством уравнений (16.4) и (16.4а) удельный свободный объем f_1 . Для наиболее эффективной пластификации f_1 должно быть как можно больше. Однако другие характеристики, такие, как молекулярный объем, гибкость, отношение плотности когезионной энергии к плотности когезионной энергии полимера и геометрии локальной упаковки, влияют на коэффициент нелинейности k_v и, следовательно, до некоторой степени также оказывают влияние на a_c . При больших содержаниях растворителя, когда $w_2 < 0,8$, подвижность может быть выражена через другие характеристики. Ни вид уравнения (16.5), ни эффективность пластифицирующего действия различных растворителей не находят пока удовлетворительного объяснения, хотя эмпирически была установлена связь последней с различными физическими свойствами [11].

3. Форма вязкоупругих функций

Чтобы показать влияние растворителя на форму вязкоупругих функций, удобно использовать графики, относящиеся к соответственным состояниям, подобные приведенным в гл. 12, § 3. Для спектра релаксации мы будем рассматривать зависимости $\lg H - \lg(Tc/M_0)$ от $\lg \tau - \lg(a^2 \zeta_0/kT)$. Для чистого полимера и его растворов переменными являются, конечно, только ζ_0 и c (для чистого полимера $c = \rho$). На фиг. 158 данные для поливинилацетата [9] сравниваются таким способом с данными для его 50-процентного раствора [10] в три-*м*-крезилфосфате. Кривые, конечно, совпадают в нижней части переходной зоны, так как это определяется условиями для соответственных состояний. Спектр раствора при малых значениях времени возрастает несколько быстрее по сравнению с предсказаниями теории, согласно которым он должен иметь наклон $-1/2$, но при еще меньших значениях времени он пересекает спектр чистого полимера и в зоне стеклообразного состояния имеет более широкий максимум по сравнению с последним.

На фиг. 159 проведено подобное сопоставление поли-*н*-бутилметакрилата [14] с двумя его растворами в диэтилфталате [7], спектры релаксации которых приведены на фиг. 155. Данные для двух других растворов с промежуточными концентрациями располагаются очень близко к приведенным кривым. Различия в форме спектров чистого полимера и его

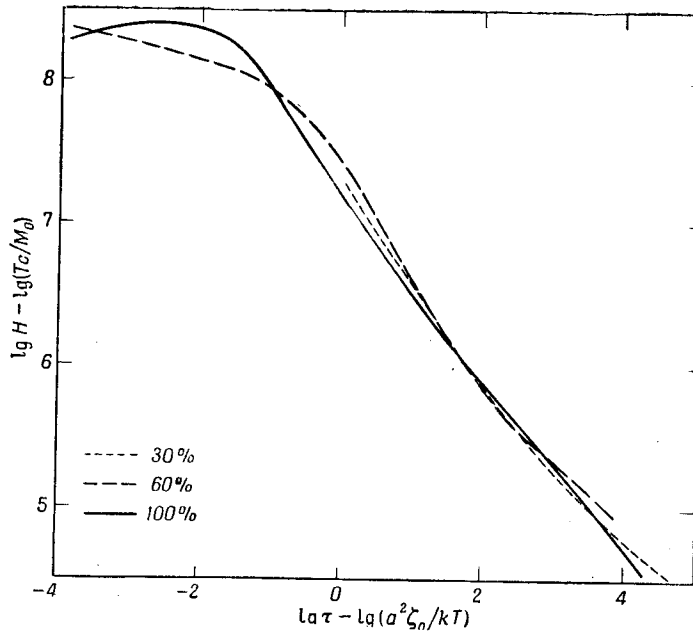
растворов подобны таким же различиям для поливинилацетата, но выражены слабее. В настоящее время не представляется возможным дать молекулярную интерпретацию этих изменений, так как форма спектра релаксации при малых



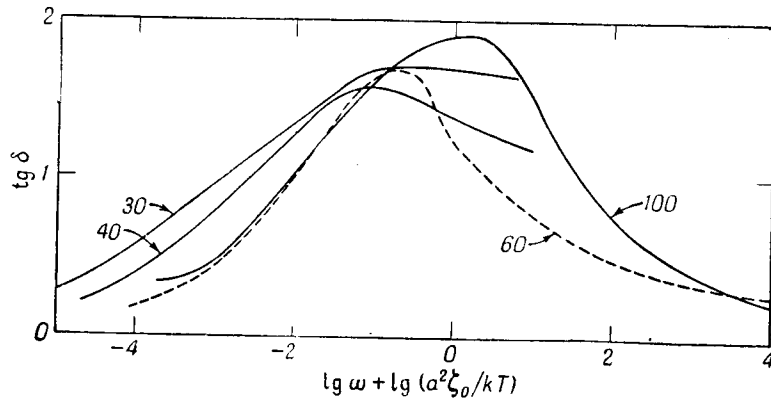
Фиг. 158. Спектры релаксации для соответственных состояний поливинилацетата (сплошная кривая) и 50-процентного раствора этого полимера в три-*м*-крезилфосфате (пунктирная кривая).

значениях времени еще недостаточно истолкована с позиций молекулярной теории (см. гл. 10, § 4).

Различия в форме спектров сказываются, конечно, и на других вязкоупругих функциях, особенно на тангенсе угла потерь, который всегда является наиболее чувствительным. Тангенсы угла потерь поли-*н*-бутилметакрилата и трех его растворов показаны на фиг. 160, где частоты приведены таким же способом, как на фиг. 159 приведены величины, отложенные по оси абсцисс. С увеличением степени разбавления максимумы этих кривых несколько расширяются, но



Фиг. 159. Спектры релаксации для соответственных состояний поли-*n*-бутилметакрилата и двух его растворов в диэтилфталате с весовой концентрацией полимера, указанной на фигуре.



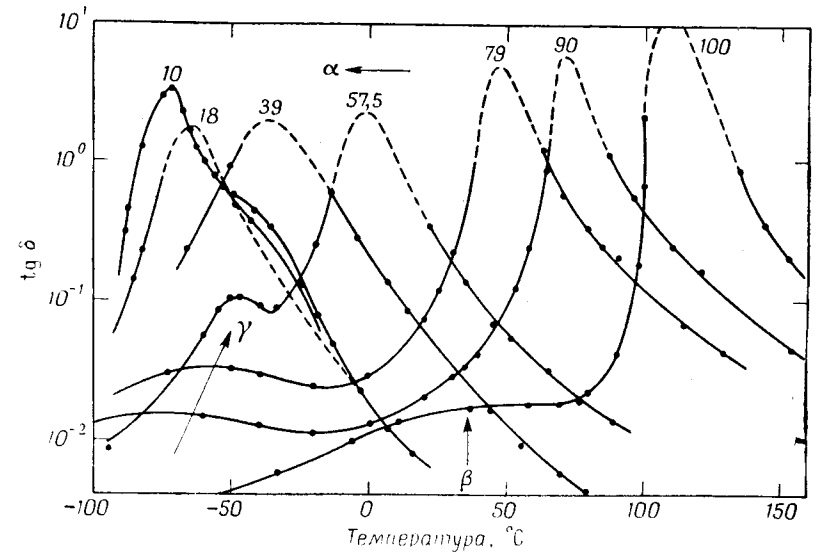
Фиг. 160: Зависимость тангенса угла потерь для поли-*n*-бутилметакрилата и трех его растворов в диэтилфталате от частоты, приведенной таким же образом, как и абсцисса на фиг. 159.

На кривых указана весовая концентрация полимера в процентах.

максимальные значения тангенса остаются существенно выше его теоретического значения 1,0, которое следует для переходной зоны из теории гибких цепей в ее простейшей форме.

4. Изохронные и квазиизохронные измерения вязкоупругих свойств

Если измерения на пластифицированных полимерах проводятся приблизительно при одной и той же частоте в некотором интервале температур, то с увеличением разбавления переходная зона, естественно, смещается в сторону



Фиг. 161. Температурные зависимости тангенса угла потерь для слегка структурированного полистирола, набухшего до различных степеней в дибутилфталате, при частоте 1 гц (Иллерс и Дженкел [15]).

На кривых указана весовая концентрация полимера в процентах.

более низких температур. Такие данные для линейных полимеров трудно найти, так как большинство экспериментальных методов не приспособлено для измерения свойств жидких систем, получающихся при больших разбавлениях. Однако это утверждение может быть проиллюстрировано на примере слегка структурированного полистирола, набухшего до различных степеней в дибутилфталате. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при различных концентрациях поли-

мера, полученные Иллерсом и Дженкелом [15] при частоте 1 гц, показаны на фиг. 161. (Как упомянуто в следующей главе, в структурированных полимерах в результате набухания изменяется наиболее вероятное распределение конформаций полимерных цепей, но это, по-видимому, не сказывается сильно на рассматриваемом поведении, в то время как структурированные системы обладают преимущественно в отношении сохранения формы, так что для их изучения могут быть использованы приборы, предназначенные для испытаний твердых образцов.) Смещение к более низким температурам сопровождается небольшими изменениями высоты и ширины максимумов. Эти изменения отражают влияние растворителя как на функцию a_T , так и на форму изотермических вязкоупругих функций.

5. Приведенные переменные для концентрационной зависимости

Из графиков фиг. 159, относящихся к соответственным состояниям, следует (поскольку кривые совпадают в переходной области), что все времена релаксации пропорциональны ζ_0 и что величины всех составляющих H пропорциональны c и T . Это совпадает с предсказаниями теории гибких цепей, рассмотренной в гл. 10, § 1. На этом основании может быть предложена система приведенных переменных, позволяющая объединить результаты измерений при различных концентрациях и температурах, не вычисляя ζ_0 . При этом не требуется, чтобы характер вязкоупругих функций полностью согласовывался с выводами простых теорий.

В качестве основного может быть принят любой состав полимера. Если выбрать для этого неразбавленный полимер и обозначить, как и раньше, через a_c отношение времен релаксации при концентрации c к временам релаксации для чистого полимера (т. е. при концентрации c_0), то аналогами зависимостей (11.5), (11.6), (11.9) и (11.10) будут [16] зависимости

$$G_c(t) = \frac{c_0}{c} G(t) \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_c}, \quad (16.10)$$

$$G'_c = \frac{c_0}{c} G' \quad \text{от} \quad \omega a_c, \quad (16.11)$$

$$J_c(t) = \frac{c}{c_0} J(t) \quad \text{от} \quad \frac{t}{a_c}, \quad (16.12)$$

$$J'_c = \frac{c}{c_0} J' \quad \text{от} \quad \omega a_c, \quad (16.13)$$

где индекс c обозначает концентрационное приведение к чистому полимеру. Распространение этих соотношений на другие вязкоупругие функции очевидно. Этот метод был применен для нахождения обобщенных вязкоупругих функций разбавленных систем ряда полимеров в области малых концентраций растворителя [4, 17—20] с использованием эмпирически определенных значений a_c . Однако в общем нельзя ожидать, что для полимеров высокого молекулярного веса значения a_c , используемые в переходной зоне, будут пригодны также в зоне плато и в конечной зоне, поскольку растворитель оказывает заметное влияние на образование зацеплений.

§ 2. КАУЧУКОПОДОБНАЯ (ПЛАТО) И КОНЕЧНАЯ ЗОНЫ

В зоне плато и в конечной зоне вязкоупругие свойства определяются в основном существованием сетки зацеплений как в концентрированных растворах, так и в неразбавленных линейных полимерах, причем чем ниже концентрация полимера, тем больший молекулярный вес требуется для образования сетки посредством зацеплений.

1. Максимумы податливости потерь и спектра времен запаздывания

Как указано в гл. 13, наиболее характерной особенностью зоны плато является наличие максимума мнимой составляющей податливости, который позволяет получить сведения относительно степени образования зацеплений в линейных полимерах. Связанный с ним максимум спектра времен запаздывания, приведенный к соответственным состояниям, подобно тому как это сделано на фиг. 113 и 114, дает сравнительную картину степени образования зацеплений.

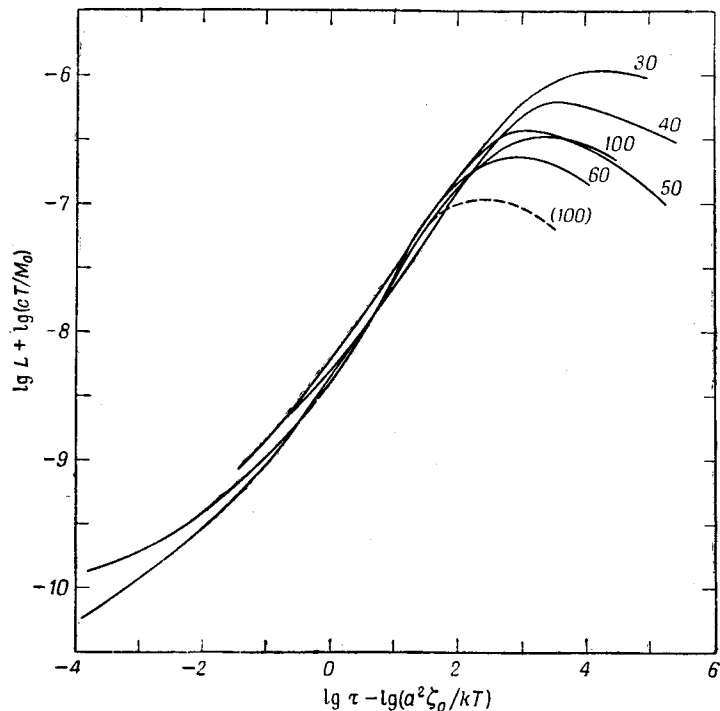
На фиг. 162 показаны спектры L , приведенные к соответственным состояниям, для четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата, спектры релаксации которых даны на фиг. 155. Хотя в пределах переходной зоны они всюду совпадают, смещение максимумов с увеличением степени разбавления в направлении, имеющем наклон приблизительно $1/2$, указывает, что средняя степень полимеризации участков молекул между зацеплениями соответственно возрастает. Значения Z_e могут быть определены из максимума J'' , как в гл. 13, с помощью уравнений, выведенных из теории Мэрвина (см. гл. 10, § 6).

Для растворов уравнения (13.3) и (13.4) принимают вид

$$J_m'' = \frac{0,32Z_e M_0}{cRT}, \quad (16.14)$$

$$\omega_m = \frac{48kT}{a^2 \zeta_0 Z_e^2}. \quad (16.15)$$

Значения Z_e , найденные таким способом для растворов поли-*n*-бутилметакрилата, приведены в табл. 17. Так же как и



Фиг. 162. Спектры времен запаздывания для соответственных состояний четырех растворов поли-*n*-бутилметакрилата в диэтилфталате.

На кривых указана весовая концентрация полимера в процентах. Пунктирная кривая — приведенная с учетом температурной зависимости Z_e (см. табл. 17).

в табл. 15, значения, определенные из J_m'' , оказываются несколько меньше значений, вычисленных из ω_m . Первые являются менее сомнительными, и зависимость их от c представлена в логарифмическом масштабе на фиг. 163 вместе с соответствующим значением для чистого полимера.

Таблица 17

СРЕДНЯЯ СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УЧАСТКОВ МОЛЕКУЛЫ МЕЖДУ ЗАЦЕПЛЕНИЯМИ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДИЭТИЛФТАЛАТЕ ПРИ 273° К

Концентрация, весов. %	Z_e из J_m''	Z_e из ω_m
30	429	820
40	260	390
50	147	235
60	92	175
100	92 ¹⁾ 30 ²⁾	162 ¹⁾ 53 ²⁾

¹⁾ Вычислено при 373° К (см. табл. 15).

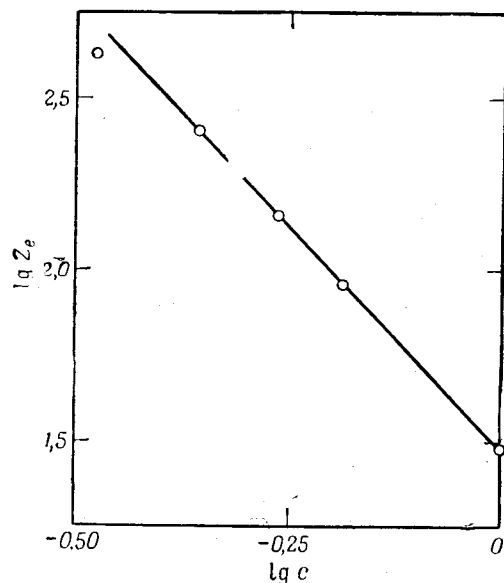
²⁾ Приведено к 273° К для зависимости Z_e от температуры, данной в гл. 11, § 4.

Значения Z_e для растворов, приведенные к температуре 273° К, не могут быть сопоставлены со значениями для чистого полимера, если последние не приведены к температуре 273° К от первоначальной температуры приведения 373° К, чтобы принять во внимание коэффициент f , рассмотренный в гл. 11, § 4. Эта поправка — коэффициент 0,48 при переходе от 373 к 273° К, определяемый из кажущейся теплоты диссоциации точек зацепления, равной 2,27 ккал [21], — переводит чистый полимер в приведенное состояние, которое является гипотетическим, поскольку 273° К ниже его температуры стеклования T_g . Однако сравнение Z_e при этом остается справедливым.

Наклон прямой на фиг. 163 указывает на то, что Z_e пропорционально $c^{-2,6}$. (Более ранняя оценка давала $c^{-2,3}$; различие, по-видимому, лежит в пределах ошибок проведенного анализа.) Этот сравнительно большой показатель, соответствующий очень быстрому возрастанию длины цепей с увеличением степени разбавления, возможно, является особенностью полимеров метакрилата и связан с отмечавшейся выше [22] аномальной температурной зависимостью Z_e для этих полимеров. Если вероятность образования зацепления в некоторой произвольной точке полимерной цепи не зависит от ее положения, то число зацеплений, приходящихся на цепь, должно быть прямо пропорционально концентрации, т. е. Z_e должно быть пропорционально c^{-1} . Данные для

растворов полиизобутилена [23, 24], рассмотренные ниже, находятся в согласии с этим соотношением.

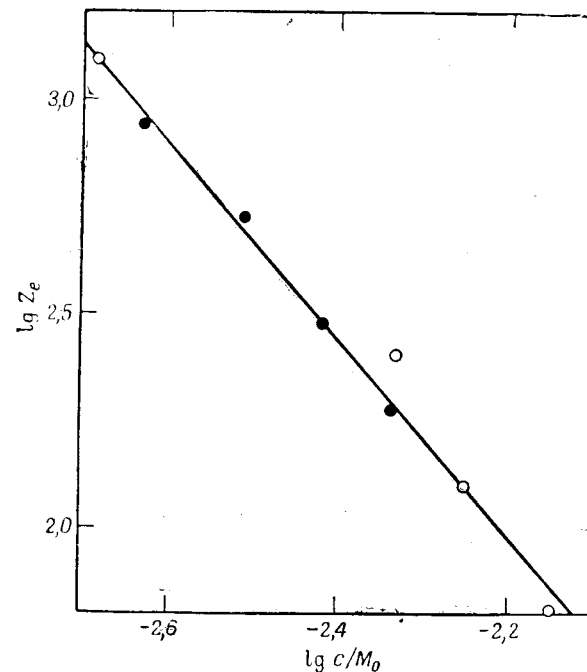
Если значения Z_e , приведенные в табл. 15 для нескольких чистых полимеров метакрилата, и соответствующие данные для растворов поли-*n*-бутилметакрилата из табл. 17, привести к одной и той же температуре 62° для учета изменения Z_e с температурой, то, как показано на фиг. 164, в первом



Фиг. 163. Зависимость средней степени полимеризации участков молекул между зацеплениями от концентрации полимера для поли-*n*-бутилметакрилата и четырех его растворов в диэтилфталате.

приближении они будут функцией только c/M_0 . Здесь $\lg Z_e = -3,10 - 2,31 \lg(c/M_0)$. Отношение c/M_0 (для чистого полимера ρ/M_0) равно числу молей мономерных единиц в 1 см^3 и может рассматриваться как мера плотности основных полимерных цепей. Таким образом, средняя длина участка молекулы между зацеплениями зависит только от указанной плотности и не зависит от того, «разбавлены» ли основные цепи молекулами растворителя или боковыми группами [22]. Это подтверждает ту точку зрения, что зацепление образуется большим участком контура цепи, как это изображено на фиг. 78, даже если образование зацеплений в ряду полимеров метакрилата является в какой-то степени нетипичным.

Конечно, не следует думать, что все вязкоупругие свойства полиметакрилатов определяются исключительно концентрацией основных цепей. Например, мономерные коэффициенты трения неразбавленных поли-*n*-октилметакрилата и



Фиг. 164. Зависимость средней степени полимеризации участков молекул между зацеплениями от числа молей мономерных единиц в 1 см^3 для четырех полимеров метакрилата (светлые кружки) и четырех растворов, данные для которых представлены на фиг. 163 (черные кружки).

додецилметакрилата при 0°С в 200 раз больше соответствующих значений для растворов поли-*n*-бутилметакрилата при том же содержании молей мономерных единиц в 1 см^3 .

2. Приведенные переменные для зоны плато и конечной зоны

Если количество зацеплений изменяется с концентрацией, то этот эффект может быть учтен путем изменения системы приведенных переменных, определенных выше выражениями (16.10) — (16.13), способом, полностью аналогичным тому,

который был использован в гл. 11, § 4 (см. фиг. 97 и 98) для учета температурной зависимости Z_e с помощью так называемого f -сдвига. Это возможно лишь при условии, что $M \gg 2M_e$ ($Z \gg 2Z_e$), и в области значений времени или частот вблизи максимума J'' , где скольжение в точках зацеплений незначительно. Если Z_e пропорционально c^{-n} и в качестве основного состояния принят неразбавленный полимер, то аналогом f для концентрационной зависимости является $(c/\rho_2)^n$, и в области плато приведение может быть достигнуто при использовании зависимостей

$$\left(\frac{\rho_2}{c}\right)^n G_c(t) = \left(\frac{\rho_2}{c}\right)^{n+1} G(t) \quad \text{от} \quad \left(\frac{\rho_2}{c}\right)^{2n} \frac{t}{a_c}, \quad (16.16)$$

$$\left(\frac{\rho_2}{c}\right)^n G'_c = \left(\frac{\rho_2}{c}\right)^{n+1} G' \quad \text{от} \quad \left(\frac{\rho_2}{c}\right)^{2n} \omega a_c, \quad (16.17)$$

$$\left(\frac{c}{\rho_2}\right)^n J_c(t) = \left(\frac{c}{\rho_2}\right)^{n+1} J(t) \quad \text{от} \quad \left(\frac{c}{\rho_2}\right)^{2n} \frac{t}{a_c}, \quad (16.18)$$

$$\left(\frac{c}{\rho_2}\right)^n J'_c = \left(\frac{c}{\rho_2}\right)^{n+1} J' \quad \text{от} \quad \left(\frac{c}{\rho_2}\right)^{2n} \omega a_c. \quad (16.19)$$

Использование системы переменных, подобной этой, со значениями n от 2,3 до 2,6 приведет, например, к совпадению максимумов L для растворов поли- n -бутилметакрилата, данные для которых представлены на фиг. 98.

При динамических измерениях концентрированных растворов полиизобутилена высокого молекулярного веса в декалине в интервале содержаний полимера от 8 до 100% [23, 24] де Витт [23] нашел, что для приведения необходимо делить G' на c^2 , что соответствует $n = 1$ в (16.17). К подобному же заключению пришли Хэтфилд и Ратман [25] при изучении ползучести полиизобутилена, пластифицированного маслом (содержание полимера от 77 до 100%). Однако эти исследования не дают возможности проверить применимость $a_c c^{-2n}$ в качестве множителя при приведении координат по оси абсцисс в (16.10)—(16.13), так как измерения не были проведены в переходной зоне, и множитель a_c , представляющий концентрационную зависимость коэффициента трения, остается неизвестным.

При более низких концентрациях или более низких молекулярных весах условие $M \gg 2M_e$ не выполняется, и описание концентрационной зависимости очень усложняется, поскольку уменьшение числа зацеплений сильно зависит от наличия свободных концов в сетке, образованной зацеплениями. Даже при умеренно высоких молекулярных весах зацепления исчезают, когда разбавление достигает степени, при

которой $Z_e \approx Z/2$ (в зависимости от значения n). Для еще более разбавленных растворов система приведенных переменных может быть найдена, исходя из концентрационной зависимости, предсказываемой простой теорией гибких цепей, изложенной в гл. 10, § 1; уравнения (10.20) и (10.21) в этом случае принимают вид

$$H = \frac{cRT}{M} \sum \tau_p \delta(\tau - \tau_p), \quad (16.20)$$

$$\tau_p = \frac{6\eta M}{\pi^2 \rho^2 c RT}. \quad (16.21)$$

Из (16.21) следует, что $a_c = \eta \rho_2 / \eta_p c$, где η_p — вязкость неразбавленного полимера. Таким образом, вязкость при установившемся течении, если она известна, позволяет определить смещение по шкале времени при приведении без какого бы то ни было произвола.

Для приведения данных, относящихся к умеренно разбавленным растворам, в качестве основного состояния удобнее принять вместо чистого полимера, к которому уравнения (16.20) и (16.21) обычно неприменимы, гипотетическое состояние, соответствующее единичной вязкости и единичной концентрации. Тот факт, что это состояние физически невозможно, не уменьшает его полезности. Тогда при приведении по температуре и по концентрации мы должны использовать зависимости [16]

$$G_r(t) = \frac{G(t) T_0}{T_c} \quad \text{от} \quad \frac{t T_c}{\eta T_0}, \quad (16.22)$$

$$J_r(t) = \frac{J(t) T_c}{T_0} \quad \text{от} \quad \frac{t T_c}{\eta T_0}, \quad (16.23)$$

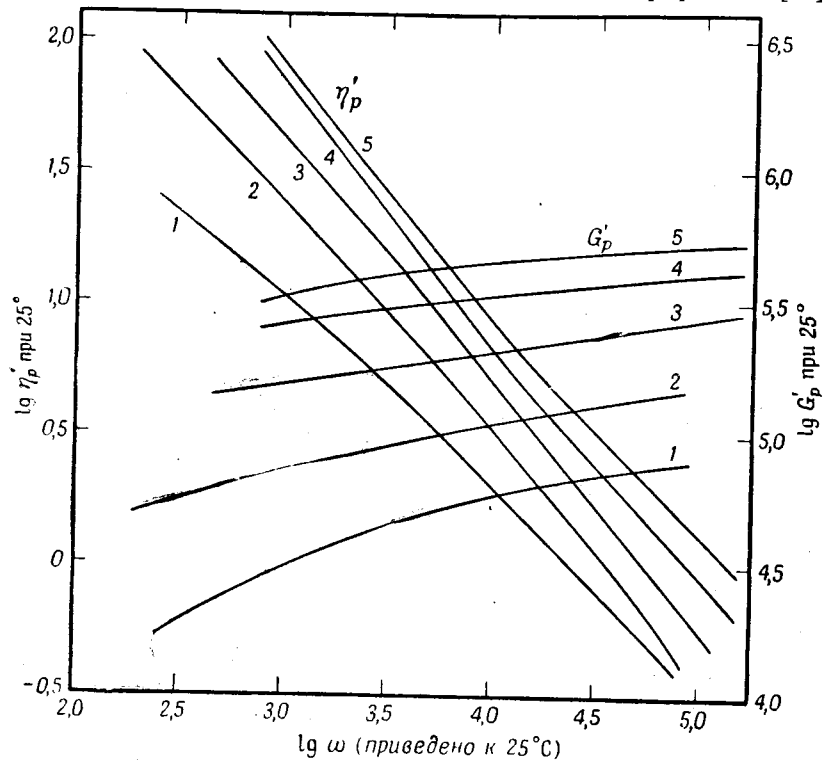
$$G'_r = \frac{G' T_0}{T_c} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_0}{T_c}, \quad (16.24)$$

$$\eta'_r = \frac{\eta'}{\eta} \quad \text{от} \quad \frac{\omega \eta T_0}{T_c}, \quad (16.25)$$

где индекс r относится к гипотетическому основному состоянию. Здесь так же, как в случае зависимостей (16.10)—(16.13) для приведения данных в зоне плато, имеет место прямая пропорциональность составляющих модуля концентрации c .

Система переменных, определяемая (16.24) и (16.25), позволяет удовлетворительно совместить кривые даже при достаточно высоких концентрациях и молекулярных весах, при которых, если судить по форме спектра, образуется значительное число зацеплений, но количество зацеплений не так

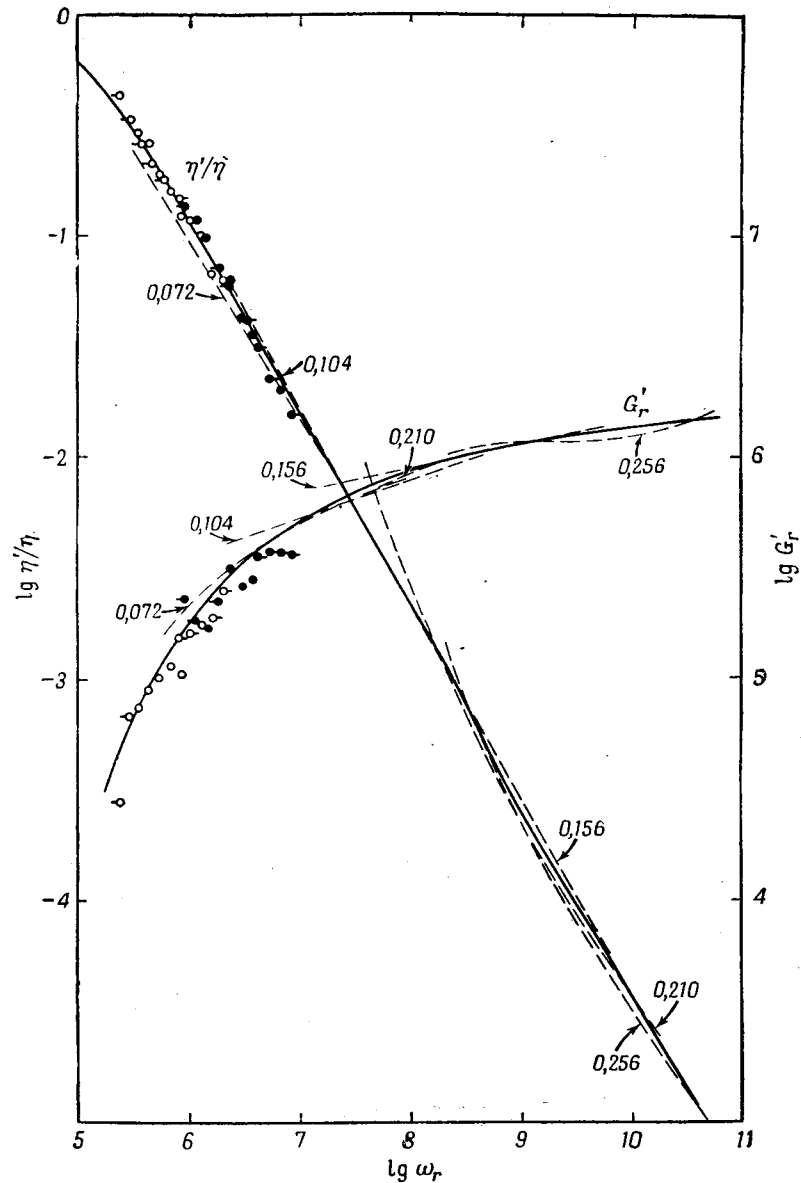
велико, чтобы сетка была подобной сетке сшитого полимера. В качестве примера применения этих переменных на фиг. 165 и 166 представлены данные динамических измерений для растворов трибутирата целлюлозы в 1, 2, 3-трихлорпропане в 1, 2, 3-трихлорпропане [26],



Фиг. 165. Зависимости упругого модуля G' и вязкости η' от частоты для пяти растворов трибутирата целлюлозы ($M = 300\,000$) в 1, 2, 3-трихлорпропане после приведения данных, полученных при разных температурах, к 25°C .

Весовая концентрация полимера в растворах: 1—0,072; 2—0,104; 3—0,156; 4—0,210; 5—0,256.

приведенные сначала только по температуре, как в гл. 11 [координаты (11.14) и (11.16), не требующие эмпирического выбора параметров], а затем и по концентрации. Отдельные кривые совмещаются вполне удовлетворительно на общих графиках. Много других исследований было проведено [16, 24, 27—29] на растворах, концентрация которых доходила до 25% для молекулярных весов порядка 10^5 и до 10% для M порядка 10^6 .



Фиг. 166. Данные, представленные на фиг. 165, и некоторые дополнительные данные, обозначенные отдельными точками, приведенные к единичной вязкости и единичной концентрации с помощью зависимостей (16.24) и (16.25).

Указана весовая концентрация полимера, соответствующая пунктирным линиям, взятым с фиг. 165.

Для больших молекулярных весов и умеренных концентраций вблизи конечной зоны де Витт [23] успешно использовал схему приведения, эквивалентную зависимостям

$$G'_r = \frac{G'T_0}{Tc^2} \quad \text{от} \quad \frac{\omega\eta T_0}{Tc^2}, \quad (16.26)$$

$$\eta'_r = \frac{\eta'}{\eta} \quad \text{от} \quad \frac{\omega\eta T_0}{Tc^2}, \quad (16.27)$$

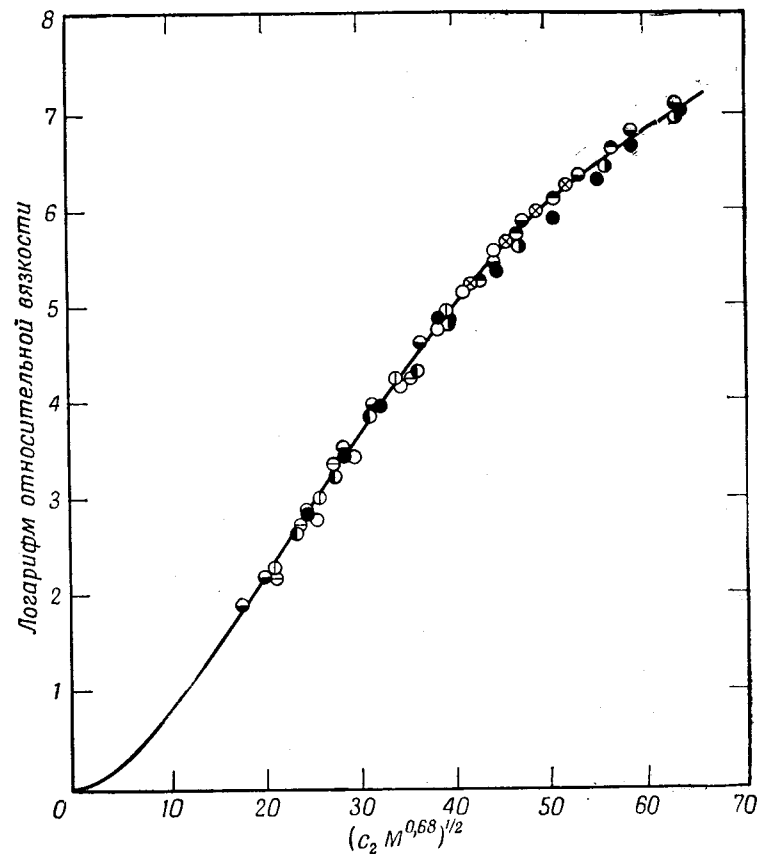
которая в известном смысле является промежуточной между (16.16)—(16.19) и (16.22)—(16.25). Вопрос о переходе от условий, когда зацепления в системе отсутствуют, к условиям, когда они имеются, рассмотрел Такемура [30].

3. Концентрационная зависимость вязкости при установившемся течении

В таких схемах приведения, как (11.14), (11.16) и (16.24), (16.25) или (16.26), (16.27), в которых a_T и a_c выражены через η , влияние температуры и концентрации на времена релаксации выражается через их влияние на вязкость при установившемся течении. Это очень удобно в случае температурной зависимости, так как вязкость может быть адекватно описана уравнением Вильямса — Ландела — Ферри в широком интервале температур или уравнением Аррениуса в более узких областях, особенно при температурах значительно выше T_g . Для концентрационной зависимости это также удобно в тех случаях, когда известны данные для вязкости при установившемся течении, но последние не могут быть описаны простыми аналитическими выражениями.

Было предложено много эмпирических выражений [31] для описания зависимости вязкости от концентрации полимера в растворе и от его молекулярного веса в различных интервалах изменения этих переменных. В разных исследованиях [32, 33] было найдено, что относительная вязкость η/η_s (где η_s — вязкость растворителя) является приближенно универсальной функцией $cM^{0,68}$ для данных, относящихся к одному полимеру в различных растворителях при разных концентрациях и молекулярных весах. Это иллюстрируется на фиг. 167 данными для растворов полиизобутилена в ксилоле, декалине и в смеси декалина и циклогексанола, в которой полимер находится в состоянии, близком к осаждению [32]. На фиг. 168 в других координатах представлены данные для растворов трибутирата целлюлозы в 1, 2, 3-трихлорпропане [33] и для ряда других полимеров [1, 27, 32].

При сравнении различных образцов с одинаковой концентрацией их в растворах [32, 34—36] было найдено, что в более ограниченном интервале изменения условий η

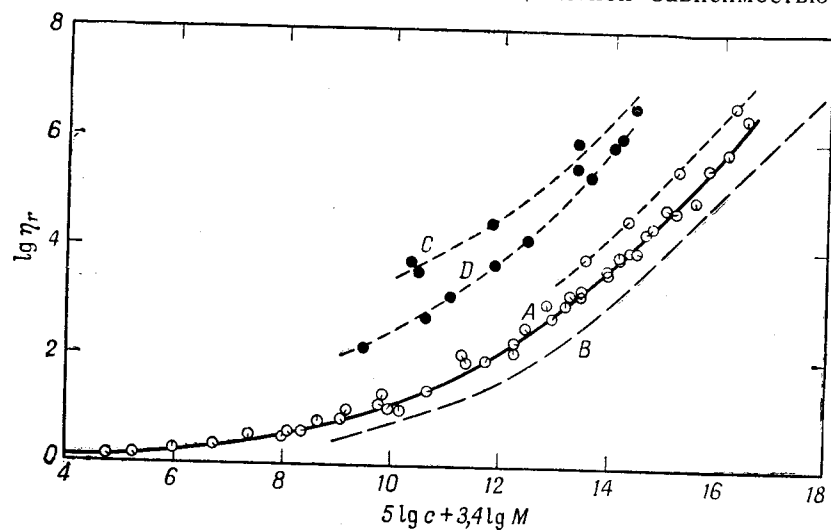


Фиг. 167. Зависимость логарифма относительной вязкости для растворов полиизобутилена при 25°С от $(c_2M^{0,68})^{1/2}$.

Черные кружки относятся к фракции с молекулярным весом $2,5 \cdot 10^6$ в смеси 69,9% декалина и 30,1% циклогексанола (в которой полимер находится в состоянии, близком к осаждению); другие кружки относятся к пяти образцам с молекулярными весами от $0,32 \cdot 10^6$ до $4,0 \cdot 10^6$ в ксилоле и к трем образцам с молекулярными весами от $1,0 \cdot 10^6$ до $2,5 \cdot 10^6$ в декалине. Весовая концентрация полимера в пределах от 5 до 40%.

пропорционально $M^{3,4}$, что совпадает с зависимостью от молекулярного веса для чистого полимера (см. фиг. 76 и обсуждение в тексте). Это соответствует единичному углу наклона зависимостей на фиг. 168, который приближенно имеет

место на протяжении нескольких порядков величины, и пропорциональности η пятой степени c при постоянном M . Показатель степени 5, по-видимому, не имеет непосредственного теоретического значения. Если Z_e пропорционально c^{-1} [$n = 1$ в схемах приведения (16.16) — (16.19)], то этот показатель степени свидетельствует о том [33], что ζ_0 пропорционально концентрации в степени 1,6. Такое соотношение может быть совместимо с экспоненциальной зависимостью,



Фиг. 168. Зависимости логарифма относительной вязкости от $c^5 M^{3,4}$ для растворов трибутирата целлюлозы в 1, 2, 3-трихлорпропане при 25°C (кривая A).

Молекулярный вес в пределах от $55 \cdot 10^3$ до $300 \cdot 10^3$; весовая концентрация полимера от 7 до 36%. Результаты для других полимеров: B — полиизобутилен из данных, показанных на фиг. 167; C — дезоксирибонуклеат натрия в воде [1]; D — тринитрат целлюлозы в изопропане [27].

выражаемой уравнением (16.5), только в очень ограниченных пределах изменения концентраций.

Таким образом, главная ценность графиков, подобных приведенным на фиг. 167 и 168, состоит в возможности приблизительно предсказать вязкость, когда имеется ограниченное количество данных для различных концентраций и молекулярных весов. В частности, концентрационная зависимость может быть найдена из зависимости от молекулярного веса и наоборот. Определенные таким путем значения вязкости могут быть затем использованы для предсказания вязкоупругих свойств с помощью описанных выше схем приведения, если известны основные кривые, например для G' и η' .

Универсальные функции $cM^{0,68}$, примеры которых даны на фиг. 167 и 168, становятся неприменимыми, когда концентрация приближается к плотности чистого полимера, так как с уменьшением содержания растворителя относительная вязкость η/η_s , конечно, не может оставаться той же самой для различных растворителей; все системы должны достигать одного и того же значения η .

Все проведенные выше сравнения производились при постоянной температуре. Температурная зависимость вязкости тоже, конечно, является функцией концентрации, причем кажущаяся энергия активации вязкого течения возрастает с концентрацией. Данные такого типа обычно получают при температурах значительно выше T_g , так что влияние растворителя на температурную зависимость не может быть описано уравнением Вильямса — Ландела — Ферри с переменным T_s , подобно тому как это сделано в § 1 для данных в переходной зоне. Если в ограниченном интервале температурная зависимость описывается кажущейся энергией активации $\Delta H_{\eta'}$, то для различных полимеров приблизительно $\Delta H_{\eta'} - \Delta H_{\eta's} = kc$ [32, 37, 38], где $\Delta H_{\eta's}$ — кажущаяся энергия активации растворителя. В различных случаях k порядка 15 ккал/моль. Если данные относятся к температурному интервалу ниже T_g для чистого полимера, то эта линейная зависимость перестает быть справедливой, когда концентрация достигает плотности чистого полимера или когда T_g смеси достигает температуры опыта. Для плохих растворителей отклонения от линейности возникают, по-видимому, при более низких концентрациях [37].

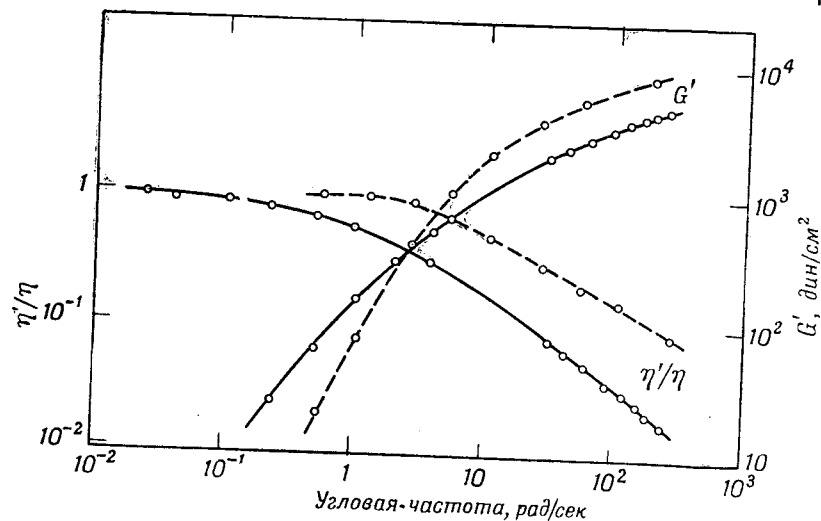
Для растворов трибутирата целлюлозы [33] указанная линейная зависимость неприменима; в этом случае $\Delta H_{\eta'}$ содержит дополнительную составляющую, зависящую от молекулярного веса. Ее возникновение приписывают изменению среднего расстояния между точками зацеплений с температурой, вызываемому изменением среднеквадратичных расстояний между концами молекул, которое характерно для производных целлюлозы [39].

Из зависимости вязкости от молекулярного веса при постоянной концентрации в принципе возможно вычислить средний молекулярный вес участка цепи между зацеплениями, подобно тому как это делалось для неразбавленных полимеров, данные для которых приведены на фиг. 76, и, таким образом, определить значение n в введенном выше соотношении $Z_e \sim c^{-n}$. К сожалению, точку разрыва на кривых зависимости $\lg \eta$ от $\lg M$ для разбавленных систем часто трудно определить. Однако оказалось возможным сделать вывод, что

для полиизобутилена, полистирола и трибутирата целлюлозы [33, 40] $n = 1$. Но в настоящее время, по-видимому, нельзя сделать каких-либо обобщений в этом направлении, поскольку, как указывалось выше, для поли- n -бутилметакрилата n лежит в пределах от 2,3 до 2,6.

4. Форма вязкоупругих функций

В зоне плато и в конечной зоне для растворов полимеров умеренной концентрации наиболее характерной функцией является динамическая вязкость η' , которая с понижением частоты стремится к вязкости при установившемся течении η .



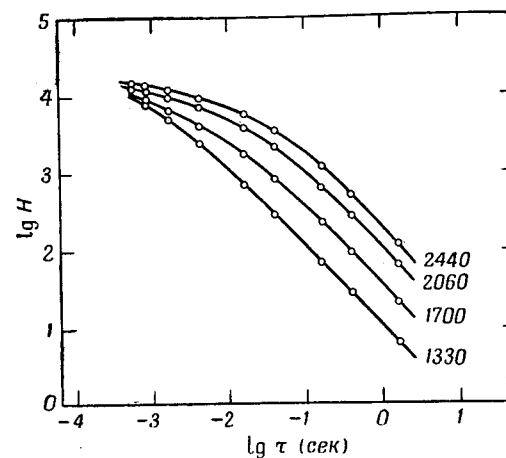
Фиг. 169. Зависимости отношения η'/η и G' от частоты для 8-процентного раствора полиизобутилена ($\bar{M}_w = 1,1 \cdot 10^6$) в декалине и теоретические зависимости, согласно теории Рауза [23].

Сплошные кривые — экспериментальные, пунктирные — теоретические.

Данные для ряда растворов полиизобутилена и трибутирата целлюлозы приведены на фиг. 70, и при обсуждении их было указано, что различия между наблюдаемым поведением и предсказаниями теории Рауза в конечной зоне могут быть приписаны гетерогенности молекулярного веса.

В качестве другого примера на фиг. 169 приведены значения η' и динамического модуля G' для 8-процентного раствора полиизобутилена со средневесовым молекулярным весом $1,1 \cdot 10^6$ (данные де Витта и др. [23]) в декалине вместе

с зависимостями, вытекающими из теории Рауза. Последние не содержат эмпирически определяемых параметров, как как в уравнении (16.2) времена релаксации полностью определяются молекулярным весом (в данном случае используется средневесовой молекулярный вес) и вязкостью при установившемся течении. Для η' различие между теорией и опытом проявляется в основном как смещение по оси частот, соответствующее множителю b , хотя, как и следовало ожидать, для



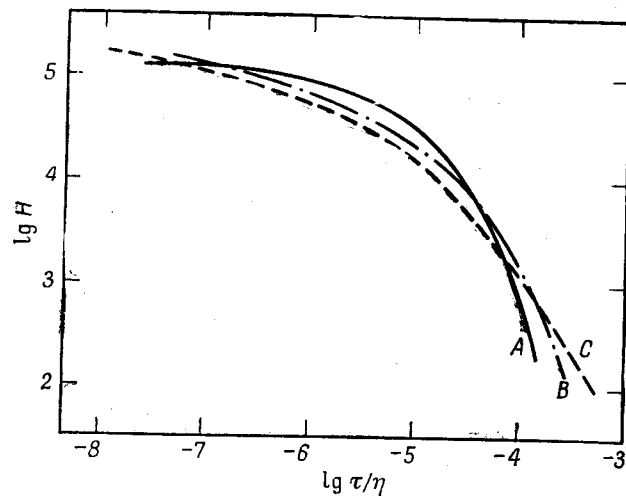
Фиг. 170. Спектры релаксации в конечной зоне для четырех водных растворов поливинилового спирта различной степени полимеризации, указанной на кривых, при концентрации 15% и температуре 40° С (по Оноги, Хамана и Хирай [36]).

этого образца, имеющего широкое распределение молекулярных весов, наклон экспериментальной кривой изменяется более постепенно. Различия в наклоне и кривизне зависимостей для G' , которые также могут быть приписаны гетерогенности молекулярного веса, выражены значительно сильнее.

Подобное сравнение для концентрированных водных растворов поливинилового спирта было проведено Оноги и др. [36]. Согласно с вычисленными значениями для G' и η' получается лучше, если для молекулярного веса использовать более высокое среднее значение, например $z + 1$. Если зона плато достигается при высоких частотах, то, как показано на фиг. 166, η' уменьшается более быстро, достигая наклона -1 в логарифмических координатах, вместо предсказываемого теорией Рауза наклона $-1/2$.

С другой стороны, вязкоупругие свойства могут быть детально описаны с помощью спектра релаксации. В качестве

примера на фиг. 170 показаны спектры релаксации в переходной зоне для водных растворов четырех образцов поливинилового спирта различного молекулярного веса при одной и той же температуре и концентрации [36]. Конечная зона смещается в сторону больших значений времени приблизительно пропорционально $M^{4,5}$. Это находится в соответствии с ожидаемым, согласно теории Рауза, поведением конечного времени релаксации (пропорционально ηM и, следовательно,



Фиг. 171. Спектры релаксации в зависимости от τ/η для 35-процентных растворов полиметилметакрилата в дибутилфталате при 25° С.

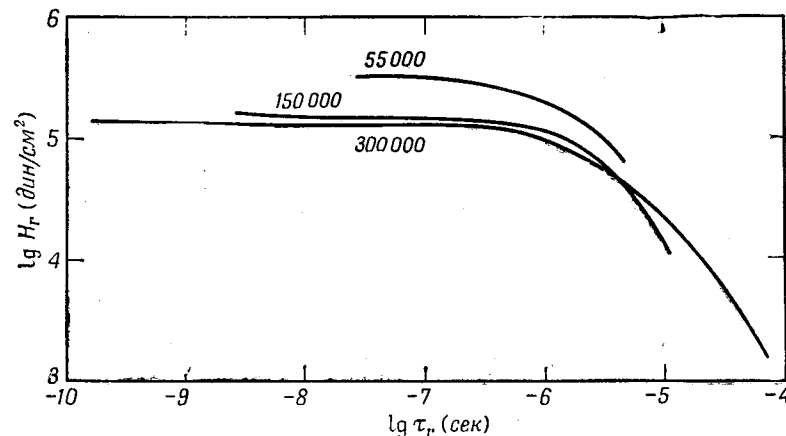
A — фракция с $\bar{M}_n = 59\,000$, $\bar{M}_w = 106\,000$; B — нефракционированный полимер с $\bar{M}_n = 42\,000$, $\bar{M}_w = 105\,000$; C — смесь с $\bar{M}_w = 238\,000$, $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 2,3$ (вычислено) (по Уоткинсу, Шпанглеру и Мак-Кэннану [41]).

$M^{4,4}$). Однако вследствие гетерогенности молекулярного веса этих образцов конечная зона соответствует изменению времени на несколько порядков величины.

При построении логарифмических зависимостей H от τ/η пропорциональность наиболее длительных времен релаксации вязкости η исключается и остается только пропорциональность M . На практике распределение по молекулярным весам более важно, чем величина какого-либо среднего значения M , как это показывают представленные на фиг. 171 зависимости для 35-процентных растворов полиметилметакрилата в дибутилфталате, относящиеся к конечной зоне. Эти данные, полученные Уоткинсом, Шпанглером и Мак-Кэннаном [41], показывают, что с увеличением гетерогенности

молекулярного веса конечная зона спектра расширяется и распространяется на более длительные времена. Связь формы спектра в конечной зоне с распределением по молекулярным весам рассматривается в гл. 10, § 3.

Если спектр релаксации приведен к состоянию, соответствующему единичной концентрации и вязкости, то пропорциональность конечного времени релаксации вязкости η исключается и остается лишь пропорциональность M . На фиг. 172 спектр, вычисленный из данных, представленных на фиг. 166,

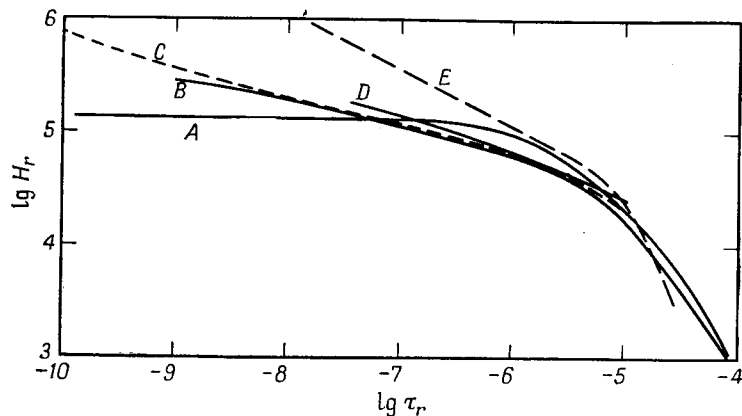


Фиг. 172. Спектры релаксации растворов, приведенные к единичной вязкости и концентрации, для трибутирата целлюлозы, данные для которого представлены на фиг. 166 ($M = 300\,000$), и для двух других фракций трибутирата целлюлозы, молекулярные веса которых указаны на кривых [26].

и спектры для двух других фракций трибутирата целлюлозы [26] сопоставлены после приведения указанным образом. Как и ожидалось, наблюдается тенденция к смещению конечной зоны в сторону больших времен с увеличением M . Кроме того, уровень H в зоне плато несколько уменьшается с увеличением M , подобно тому, как это имеет место для неразбавленных полимеров (см. фиг. 115).

Для растворов трибутирата целлюлозы спектр H в зоне плато является горизонтальным, в отличие от многих неразбавленных полимеров (см. фиг. 22 и 115), спектры которых имеют заметную кривизну. Для растворов полиизобутилена [24] с молекулярным весом M порядка 10^6 в зоне плато H также сохраняет постоянное значение, но при меньших M оно является монотонно убывающей функцией с небольшим

отрицательным наклоном, приближенно равным $-0,25$ для графиков, построенных в логарифмических координатах. Такая форма спектра наблюдается для нескольких полимеров винила с молекулярными весами того же порядка, спектры которых на фиг. 173 сравниваются со спектром для трибутирата целлюлозы. (Для раствора тринитроцеллюлозы с молекулярным весом 145 000 в изопропане наклон имеет



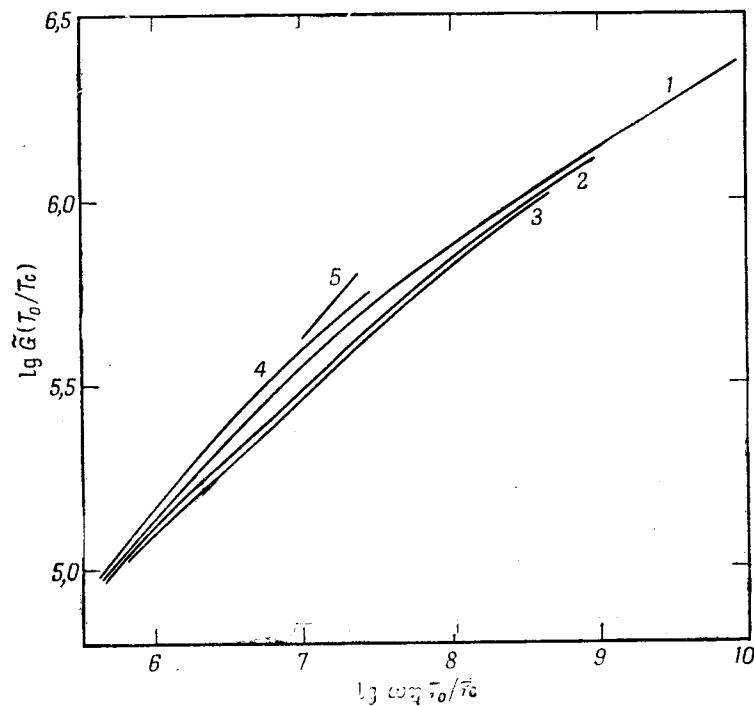
Фиг. 173. Спектры релаксации растворов различных полимеров с близкими молекулярными весами, приведенные к единичной вязкости и концентрации.

A — трибутират целлюлозы, $\bar{M}_\eta = 340\ 000$ (см. фиг. 172); B — поливинилацетат в 1, 2, 3-трихлорпропане [40], $\bar{M}_w = 420\ 000$; C — полистирол в декалине [27], $\bar{M}_w = 370\ 000$; D — полиизобутилен в декалине [22], $\bar{M}_\eta = 320\ 000$; E — теоретическая зависимость по теории Рауза для $M = 340\ 000$.

промежуточное значение, примерно равное $-0,15$ [27].) Показан также спектр релаксации, вычисленный по теории Рауза для молекулярного веса 340 000; для этих данных, относящихся к умеренно узким фракциям, он достаточно хорошо определяет положение конечной зоны.

В тех немногих случаях, когда сравнивались растворы в различных растворителях [24, 42], было найдено, что вязкоупругие свойства почти не зависят от природы растворителя, даже если последний является настолько плохим, что полимер в нем близок к состоянию осаждения. Это иллюстрирует фиг. 174, на которой приведены зависимости волновой жесткости \tilde{G} (приблизительно равной G' , как показано в гл. 5, § 5), для концентрированных растворов поливинилацетата в пяти различных растворителях [42]. Раствор в диизобутилкетоне близок к критической точке смешения.

В качестве примера полимера с весьма отличной молекулярной структурой на фиг. 175 показан спектр релаксации 1,2-процентного водного раствора дезоксирибонуклеата натрия [43] со средневесовым молекулярным весом $5,8 \cdot 10^6$. Даже при такой низкой концентрации эти очень жесткие молекулы

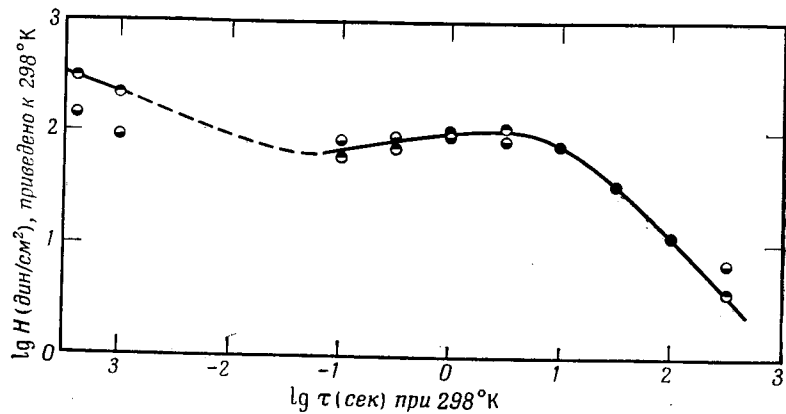


Фиг. 174. Волновая жесткость \tilde{G} , приведенная к единичной вязкости и концентрации, для концентрированных растворов поливинилацетата в пяти различных растворителях.

1 — в 1,2,3-трихлорпропане; 2 — в метилизобутилкетоне; 3 — в метилэтилкетоне; 4 — в циклогексаноне; 5 — в диизобутилкетоне.

обнаруживают признаки образования большого числа зацеплений, что выражается в широкой зоне плато для H . Тем не менее конечное время релаксации, вычисленное, согласно теории Рауза, по уравнению (16.21) при $p = 1$, равно $10^{1,95}$ сек, что приблизительно согласуется с измеренной вязкостью $10^{3,91}$ пуаз. В зоне плато имеется максимум и минимум, наблюдающиеся для многих неразбавленных полимеров высокого молекулярного веса.

По-видимому, не имеется заметных различий в форме вязкоупругих функций для растворов, которые могли бы быть приписаны деталям химической структуры или взаимодействию полимера с растворителем. Наиболее существенными



Фиг. 175. Спектр релаксации для водного раствора дезоксирибонуклеата натрия (0,012 г полимера в 1 см³), приведенный к 25°С (по Хелдерсу, Ферри, Марковицу и Запасу [43]).

Кружки, зачерненные сверху, — по данным для G' ; кружки, зачерненные снизу, — по данным для η' .

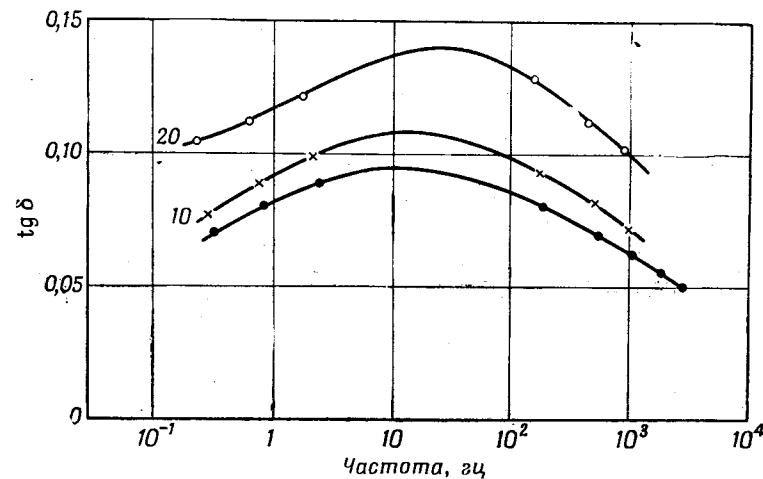
чертами являются жесткость основных цепей и гетерогенность молекулярного веса. Но пока еще нет возможности определить это влияние достаточно четко.

§ 3. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Имеется очень мало исследований вязкоупругих свойств полимерных растворов ниже T_g , возможно отчасти вследствие их небольшого практического интереса — пластификаторы вводятся обычно с целью улучшить свойства полимера выше его T_g .

На фиг. 176 представлены изотермические зависимости $\text{tg } \delta$ от логарифма частоты для полиметилметакрилата и двух систем, пластифицированных дибутилфталатом, для которых наблюдается так называемый β -механизм, который, как указано в гл. 14, имеет место при комнатной температуре при частотах порядка 1 гц . Эти данные Хейджбура [44] показывают, что форма максимума (который показан на фиг. 129) мало изменяется при введении растворителя, но высота его возрастает; при этом положение максимума на шкале частот

немного смещается к более высоким частотам. Это смещение выражено значительно слабее смещения, имеющего место для α -механизма (основной переход из стеклообразного в каучукоподобное состояние) при введении небольших количеств растворителя (см. фиг. 157). Оно несомненно обусловлено небольшим разрыхлением локальной структуры, облегчающим движение боковых групп, которому приписывается β -механизм.



Фиг. 176. Зависимость тангенса угла потерь от логарифма частоты при 40°С для полиметилметакрилата (нижняя кривая) и двух растворов, содержащих на 100 весовых частей полиметилметакрилата 10 и 20 частей дибутилфталата (по Хейджбуру [44]).

В другом исследовании, проведенном Яамато и Вадой [45] на полиметилметакрилате, содержащем небольшие количества воды (до 0,25%), было обнаружено, что при повышении содержания влаги изохронные зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры сдвигаются в сторону более *высоких* температур. Это указывает на уменьшение локальной подвижности, которое приписывается способности малых молекул воды заполнять пустоты в структуре полимера и, таким образом, уменьшать его удельный объем. Согласно такой интерпретации, k_v в уравнении (16.3) должно иметь большие отрицательные значения в очень ограниченном интервале концентраций, в котором полимер и растворитель совместимы.

В слегка структурированном полистироле, набухшем в диэтилфталате, область дисперсии, отождествленная Иллерсом и Дженкелом [15] с β -механизмом, смещается в сторону

низких температур, а область дисперсии, соответствующая γ -механизму, смещается к более высоким температурам с увеличением содержания растворителя. Кроме того, γ -максимум на шкале частот становится уже.

Несколько других примеров, относящихся к распространению продольных волн в объеме, при котором преобладают скорее эффекты сжимаемости, чем сдвига, приведено в гл. 18.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Helders F. E., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **60**, 1536 (1956).
2. Jenckel E., Heusch R., Kolloid. Zs., **130**, 89 (1953).
3. Fox T. G., Bull. Amer. Phys. Soc., (2), **1**, 123 (1956).
4. Fujita H., Kishimoto A., Journ. Polymer Sci., **28**, 547 (1958).
5. Ferry J. D., Stratton R. A., Kolloid. Zs., **171**, 107 (1960).
6. Doolittle A. K., Journ. Appl. Phys., **23**, 236 (1952).
7. Saunders P. R., Stern D. M., Kurath S. F., Sakoookim C., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 222 (1959).
8. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **10**, 474 (1955).
9. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **9**, 479 (1954).
10. Williams M. L., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **10**, 1 (1955).
11. Jenckel E., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, S. 566.
12. Prager S., Long F. A., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 4072 (1951).
13. Fujita H., Kishimoto A., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 274 (1960); Journ. Polymer Sci. (в печати).
14. Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **12**, 327 (1957).
15. Illers K. H., Jenckel E., Rheol. Acta, **1**, 322 (1958).
16. Ferry J. D., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 3746 (1950).
17. Nolle A. W., Mifsud J. F., Journ. Appl. Phys., **24**, 5 (1953).
18. Catsiff E., Alfrey T., Jr., O'Shaughnessy M. T., Textile Res. Journ., **23**, 808 (1953).
19. Yoshitomi T., Nagamatsu K., Kosijama K., Journ. Polymer Sci., **27**, 335 (1958).
20. Dunell B. A., Quistwater J. M. R., Journ. Chem. Phys., **29**, 450 (1958).
21. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 135 (1959).
22. Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 239 (1959).
23. De Witt T. W., Markovitz H., Padden F. J., Jr., Zapas L. J., Journ. Colloid Sci., **10**, 174 (1955).
24. Ferry J. D., Jordan L., Evans W. W., Johnson M. F., Journ. Polymer Sci., **14**, 261 (1954).
25. Hatfield M. R., Rathmann G. B., Journ. Appl. Phys., **25**, 1082 (1954).
26. Landel R. F., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **59**, 658 (1955).
27. Plazek D. J., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **60**, 289 (1956).
28. Ferry J. D., Sawyer W. M., Browning G. V., Groth A. H., Jr., Journ. Appl. Phys., **21**, 513 (1950).
29. Grandine L. D., Jr., Ferry J. D., Journ. Appl. Phys., **24**, 679 (1953).
30. Takemura T., Journ. Polymer Sci., **28**, 185 (1958).
31. Doolittle A. K., в книге Colloid Chemistry, ed. by J. Alexander, Vol. VII, 1950, Ch. 8.

32. Johnson M. F., Evans W. W., Jordan I., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **7**, 498 (1952).
33. Landel R. F., Berge J. W., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **12**, 400 (1957).
34. Bueche F., Journ. Appl. Phys., **24**, 423 (1953).
35. Bueche F., Journ. Appl. Phys., **26**, 738 (1955).
36. Onogi S., Hamana I., Hirai H., Journ. Appl. Phys., **29**, 1503 (1958).
37. Ferry J. D., Foster E. L., Browning G. V., Sawyer W. M., Journ. Colloid Sci., **6**, 377 (1951).
38. Ferry J. D., Grandine L. D., Jr., Udy D. C., Journ. Colloid Sci., **8**, 529 (1953).
39. Mandelkern L., Flory P. J., Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 2517 (1952).
40. Fox T. G., Loshaek S., Journ. Appl. Phys., **26**, 1080 (1955).
41. Watkins J. M., Spangler R. D., McKannan E. C., Journ. Appl. Phys., **27**, 685 (1956).
42. Sawyer W. M., Ferry J. D., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 5030 (1950).
43. Helders F. E., Ferry J. D., Markovitz H., Zapas L. J., Journ. Phys. Chem., **60**, 1575 (1956).
44. Heijboer J., Kolloid. Zs., **148**, 36 (1956).
45. Yamamoto K., Wada Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 374 (1957).

Г Л А В А

17

ГЕЛИ И ПРОСТРАНСТВЕННО
СТРУКТУРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Хотя в литературе термин «гель» используется в различных значениях, мы примем определение, согласно которому гель — это разбавленная система, в которой отсутствует текучесть. Гель полимера — это умеренно разбавленный пространственно структурированный раствор, сетка которого образована химическими связями, кристаллитами или какими-либо другими связями. Настоящая глава касается пространственно структурированных растворов вообще, как достаточно разбавленных систем (гелей), так и более концентрированных систем, таких, как пластифицированный поливинилхлорид, структурная сетка которого образуется в результате малой степени кристалличности.

Необходимо проводить различие между гелями, которые сначала разбавлены, а затем сшиты, и гелями, которые сначала сшиты, а затем разбавлены (набухли) [1, 2]. В первом случае сетка имеет в ненапряженном состоянии произвольные конформации, за исключением, может быть, гелей, сшитых при очень большом разбавлении, в которых области полимерных цепей перекрываются лишь в ограниченной степени. Однако во втором случае все цепи растянуты до длины, превосходящей их среднеквадратичные длины, пропорционально кубическому корню из коэффициента набухания ρ/c . Для таких систем теория гибких цепей может потребовать изменения. Однако об этих системах имеется очень мало экспериментальных сведений, так как большинство исследований касается гелей первого типа.

Как и в предыдущей главе, мы рассмотрим последовательно разные характеристические зоны.

§ 1. ПСЕВДОРАВНОВЕСНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Почти все исследования вязкоупругих свойств были проведены на гелях, у которых с повышением температуры связи между цепями разрушаются. Конечно, это имеет место

при наличии связей за счет кристаллитов, как это принимается для гелей поливинилхлорида [3], полиакрилонитрила [4], нитроцеллюлозы [5], а также в желатине [6] и пектине [7], где механизм образования связей, хотя и неизвестен, но, вероятно, включает какие-то вторичные силы притяжения, действующие между участками полимерных цепей. Тот факт, что с повышением температуры плавятся кристаллиты или разрушаются вторичные связи, означает установление равновесия или квазиравновесия; при этом с изменением концентрации полимера изменяется число связей. Это усложняет влияние концентрации на все вязкоупругие свойства и является помехой, так как степень сшивания нельзя изменять независимо от температуры или концентрации.

Наиболее прямой мерой плотности сшивания является средняя степень полимеризации на один участок цепи сетки Z_c , вычисляемая в соответствии со статистической теорией упругости каучукоподобных материалов (см. гл. 10, § 5),

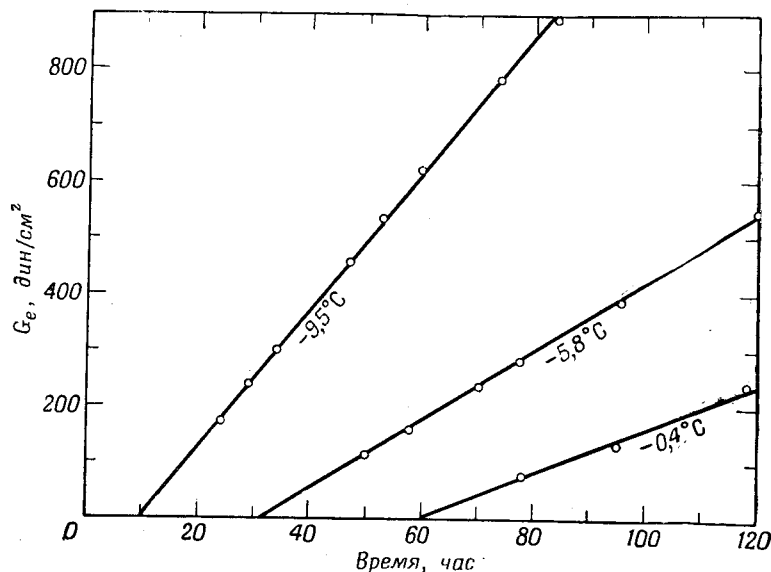
$$Z_c = \frac{cRT}{G_e M_0}, \quad (17.1)$$

где c — концентрация полимера и G_e — псевдоравновесный модуль сдвига, измеренный при условиях, когда эффекты медленных изменений, описанные в § 3, малы. Однако это выражение может потребовать внесения большой поправки для учета свободных концов молекул, если молекулярный вес до образования геля мал или полимер содержит низкомолекулярные компоненты [8].

1. Эффекты старения

Термин «псевдоравновесные» в заглавии этого параграфа означает не только невозможность получения точного равновесия между напряжением и деформацией в сшитом полимере, как это рассматривается в гл. 10, § 5, но также часто возникающее отсутствие термодинамического равновесия по отношению к ненапряженному состоянию сетки геля после изменения температуры. Гель представляет собой систему, которую обычно смешивают при температуре выше точек плавления кристаллитов или при таких высоких температурах, когда вторичные связи отсутствуют, и затем охлаждают до температуры, при которой образуется сетка. Когда создается сетка, псевдоравновесный модуль быстро возрастает, но он не достигает предельного значения, а продолжает возрастать в течение длительного периода времени. Такой

пример показан на фиг. 177 для гелей полиакрилонитрила в диметилформамиде, содержащих 20% полимера, исследованных Бисшопом [4]. Псевдоравновесный модуль линейно увеличивается в зависимости от времени со скоростью, которая быстро возрастает с уменьшением температуры. Скорость также очень сильно зависит от концентрации — она приблизительно пропорциональна $c^{2.2}$ в узком интервале концентрации



Фиг. 177. Зависимость псевдоравновесного модуля сдвига от времени для 20-процентного геля полиакрилонитрила в диметилформамиде для трех температур старения (по Бисшопу [4]).

от 18 до 23 весов. %. Эту зависимость от температуры и концентрации можно выразить через скорость образования кристаллитов, которые действуют как шивки в сетке, упругость которой измеряется.

В других случаях изменения со временем более слабые, как, например, для полиакрилонитрила в диметилацетамиде [4], тринитроцеллюлозы в изофлоне [9] и поливинилхлорида в ди-2-этилгексилфталате [3]. В последнем полимере и в других полимерах с нерегулярностью структуры, обусловленной отсутствием тактического порядка или сополимеризацией, степень кристалличности, вероятно, ограничена [10, 11] и увеличение G_e со временем становится, в конце концов, достаточно медленным и позволяет произвести измерения

вязкоупругих свойств образца. В некоторых случаях желателно выдержать гель в течение нескольких недель, прежде чем производить измерения вязкоупругих характеристик.

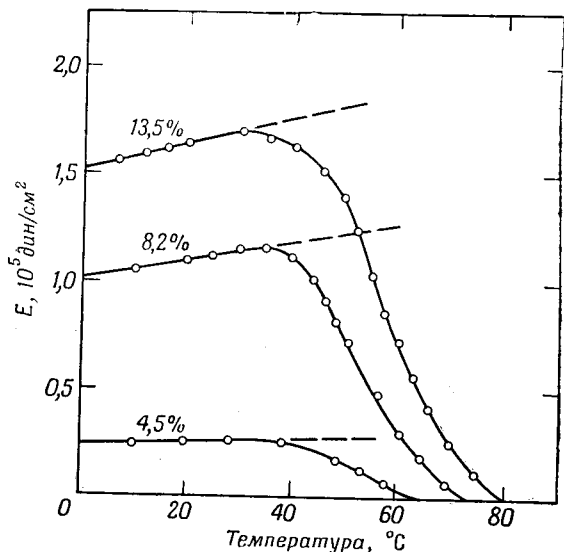
После образования сетки изменения температуры приводят к сложным гистерезисным эффектам [3, 4], которые качественно можно объяснить различной относительной стабильностью кристаллитов, образованных при разных температурах. Кристаллиты, образованные при самых высоких температурах, наиболее стойки к плавлению [12, 13] и их устойчивость по отношению к плавлению возрастает в процессе старения [3]. Подобные явления наблюдаются в гелях желатины [1], хотя еще точно не выяснено, можно ли считать кристаллитами имеющиеся здесь связи. Сетка несколько более устойчива во времени (что определяется значением G_e), если гель подвергнут старению при низкой температуре, а затем нагрет до более высокой температуры, при которой выдержан до плавления более слабых кристаллитов.

2. Зависимость псевдоравновесного модуля от температуры и концентрации

В гелях, как и в других сшитых системах, имеется псевдоравновесная область, где модуль очень слабо изменяется со временем или частотой (см. кривые V на фиг. 12—19) и приблизительно соответствует равновесному модулю в уравнении (17.1). Он должен быть прямо пропорционален абсолютной температуре. Эта пропорциональность подтверждается в некоторых гелях с постоянными химическими поперечными связями [14]. В гелях с неустойчивыми или плавящимися поперечными связями эта пропорциональность может сохраниться только в том интервале температур, где плотность сетки достигает максимальной величины. Это выполняется [3], например, для 10-процентного геля поливинилхлорида в ди-2-этилгексилфталате в интервале температур от -30 до 25°C . Другой пример показан на фиг. 178 для гелей поливинилового спирта с красным конго в воде по измерениям Хираи [15]. В интервале от 0 до 40°C модуль пропорционален температуре, но при более высоких температурах он быстро падает, так как связи (каким бы типом вторичных ассоциативных сил они ни объяснялись) разрушаются и Z_c соответственно возрастает. Для многих гелей, например для геля желатины в воде, последнее явление преобладает во всем доступном для экспериментов интервале температур, и при увеличении температуры модуль монотонно убывает, как показано [16] на фиг. 179. Он стремится к нулю вблизи точки плавления.

являющейся температурой плавления или разрушения самых прочных связей.

Зависимость псевдоравновесного модуля от концентрации в ограниченном интервале концентраций может быть выражена степенным рядом, как это показано для гелей поливинилхлорида на фиг. 180. Угол наклона линейной части этой

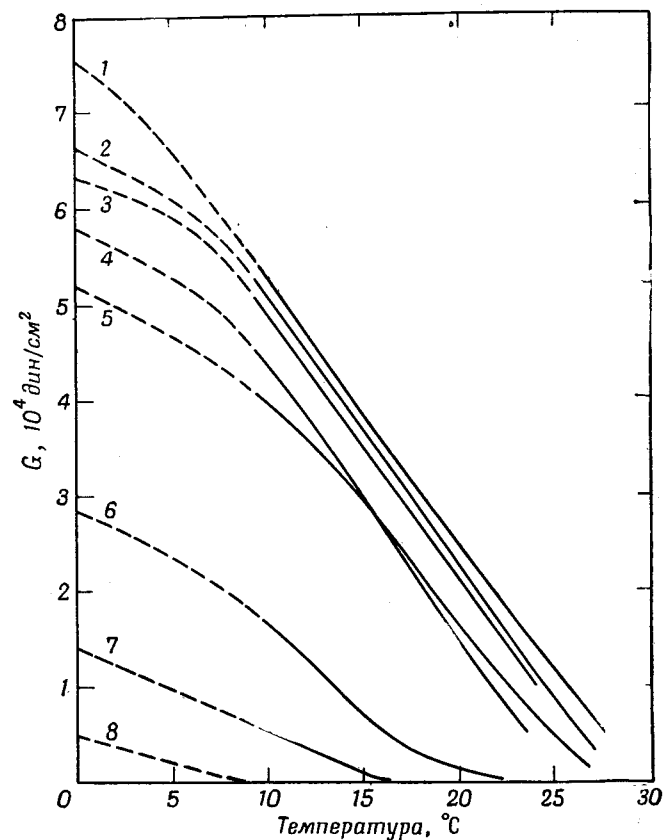


Фиг. 178. Зависимость псевдоравновесного модуля (вероятно, для сдвига) от температуры для трех водных гелей поливинилового спирта с 0,5% красного конго при трех концентрациях полимера (по Хиран [15]).

кривой в логарифмических координатах равен 3,47. Значения угла наклона от 3 до 4 получены для гелей поливинилхлорида во многих других растворителях. С другой стороны, для гелей желатины в воде угол наклона этого графика приблизительно равен 2 [1, 6].

При очень высоких концентрациях полимера модуль резко отклоняется вверх от линейного степенного закона в интервале, где его значение приближается к значению, характерному для твердого тела. Сетка здесь так густа, что участки между узлами недостаточно длинны, чтобы совершать конформационные изменения, необходимые для каучукоподобной упругости. Вязкоупругие свойства таких растворов, подобных системам с густыми сетками, кратко упомянутым в гл. 15, нельзя описать с помощью теории гибких цепей.

В области малых концентраций модуль резко падает до тех пор, пока концентрация не уменьшится до минимального значения, необходимого для образования сетки. В соответствии

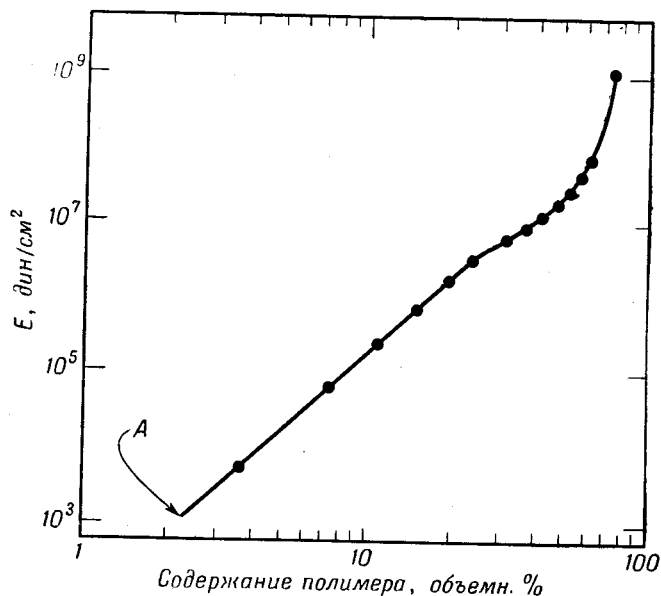


Фиг. 179. Зависимость псевдоравновесного модуля сдвига от температуры для водных гелей различной желатины при концентрации 4 г/100 см³ [16].

При приготовлении желатины были подвергнуты различной химической и тепловой обработке. Пунктирные участки кривых относятся к интервалу температур, в котором процессы старения протекают слишком медленно, чтобы достигнуть равновесной структуры.

с теорией образования гелей [17] для последнего требуется минимум две связи в среднем на молекулу. С увеличением температуры и уменьшением молекулярного веса возрастает минимальная концентрация, необходимая для образования геля. Ниже этой минимальной концентрации псевдо-

равновесный модуль не существует, и вязкоупругие свойства соответствуют раствору, не имеющему сетки (см. гл. 16) (но содержащему некоторую часть разветвленных комплексов, если концентрация не намного ниже точки образования геля [5, 18], что должно влиять на спектр релаксации, как это описано в гл. 10, § 3).



Фиг. 180. Зависимость псевдоравновесного модуля Юнга от содержания полимера для гелей поливинилхлорида в ди-2-этилгексилфталате при температуре, близкой к комнатной, после старения в течение 30 дней (по Уолтеру [3]).

A — точка образования геля.

Если бы поперечные связи были образованы двойным ассоциативным равновесием между узлами полимерных цепей и доля таких связанных узлов была мала, то Z_c должно было бы быть пропорционально c^{-1} и, следовательно, G_e пропорционально c^2 , как это наблюдалось при умеренных концентрациях для желатины [1]. Однако этот расчет предполагает, что молекулярный вес достаточно велик, так что $Z \gg Z_c$, и свободными концами сетки можно пренебречь. В действительности, сетки гелей часто настолько несовершенны и имеют так много свободных концов, что если Z_c вычислить из измеренных значений G_e при помощи уравнения (17.1),

не внося поправки на свободные концы, то получается значение [3, 14], которое выше, чем $Z!$ Наличие этих дефектов, связанных с тем, что Z_c того же порядка величины, что и Z , а также обычно с гетерогенностью молекулярного веса и с тем, что в кристаллитах часто из одного узла расходится несколько связей, затрудняет теоретическое установление зависимости G_e от концентрации.

Имеются также гели, в которых G_e быстро уменьшается с понижением температуры (гораздо быстрее, чем пропорционально T) и становится равным нулю и ниже своего рода инвертной точки плавления [5, 19]. Это явление возникает вследствие необычного термодинамического взаимодействия между полимером и растворителем, обуславливающего устойчивость кристаллитов (или ассоциативных связей) при более высоких температурах [5].

В гелях с постоянными поперечными связями, образованными перед разбавлением, уравнение (17.1) не справедливо вследствие аномально больших растяжений участков цепи между узлами сетки, приводящих, согласно статистической теории [2], к появлению дополнительного коэффициента $(c/\rho)^{-2/3}$. В таких гелях Z_c не изменяется с концентрацией, так что зависимость G_e от концентрации отражает лишь изменение c .

§ 2. ПЕРЕХОДНАЯ ЗОНА ИЗ КАУЧУКОПОДОБНОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Слабо сшитые гели во многих отношениях похожи на сшитые неразбавленные полимеры, например вулканизированный каучук, с локальным коэффициентом трения, уменьшенным благодаря присутствию растворителя. Переход из каучукоподобного в стеклообразное состояние, который проявляется при достаточно малых промежутках времени или при высоких частотах, может быть описан таким же образом, как в гл. 12.

1. Температурная зависимость времен релаксации и запаздывания

Замечания о влиянии растворителя на температурную зависимость, сделанные в гл. 16, справедливы для гелей в такой же мере, как и для концентрированных растворов без поперечных связей. Разбавленные системы, данные для которых приведены в табл. 6 и 7, включающие поливинилхлорид и трибутират целлюлозы, представляют собой гели,

температурная зависимость которых может быть описана уравнением Вильямса — Ландела — Ферри с характеристическим параметром T_s или T_g , f_g и α_f . Следовательно, основным эффектом растворения состоит в снижении T_s или T_g . Можно ожидать, что наличие пространственной структуры делает T_g несколько выше, чем для раствора той же концентрации, но не имеющем пространственной сетки [20], но это второстепенное соображение.

Для геля некоторой определенной концентрации нельзя использовать приведенные переменные для описания температурной зависимости вязкоупругих свойств, за исключением случаев, когда степень сшивания почти не изменяется в пределах охваченного температурного интервала или когда область частот или значений времени такова, что измерения отражают перераспределение таких коротких участков цепи, для которых влияние поперечных связей не сказывается. Однако в ряде случаев эти условия выполняются, допуская построение обобщенных вязкоупругих функций в широком интервале температур [21, 22].

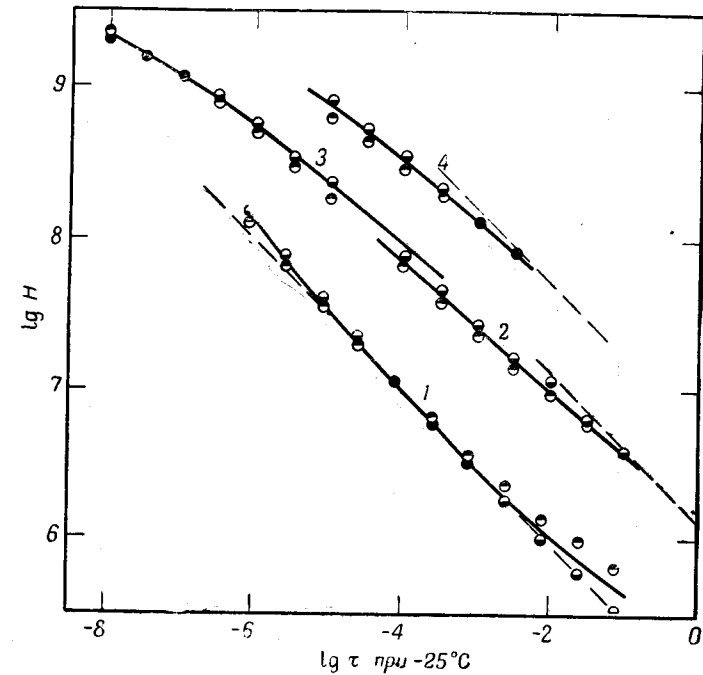
2. Положение переходной зоны на временной или частотной шкале

Так же как для растворов, не имеющих пространственной структуры, мономерный коэффициент трения для гелей очень быстро возрастает с увеличением концентрации полимера. Например, в гелях поливинилхлорида в диметилтиантене при 25°C для концентраций полимера 10 и 40 объемн. % $\lg \zeta_0$ равен $-5,58$ и $-1,26$ соответственно [21, 23, 24]. Если предполагается экспоненциальная зависимость от концентрации, как в уравнении (16.5), то коэффициент перед c равен 24. Таким образом, эта зависимость совершенно аналогична зависимости, наблюдаемой для тех немногих систем, не имеющих пространственной структуры, для которых имеются данные, и, по-видимому, поперечные связи не влияют на локальное перераспределение цепей, пока они расположены не слишком близко друг к другу.

Подобный результат получается для гелей трибутирата целлюлозы в диметилфталате [22], как это показано на фиг. 181, где построены спектры релаксации, приведенные к -25°C , для трех концентраций. Две верхние кривые не достигают в исследованном интервале наклона $-1/2$, поэтому $\lg \zeta_0$ может быть вычислен только для 20,4-процентного геля ($-2,3$ при -25°C). Однако при $\lg H = 6,5$ расстояние по логарифмической шкале времени между гелями с concentra-

цией 20,4 и 42,6% соответствует показателю экспоненты 22с в уравнении (16.5).

На фиг. 181 спектр релаксации для геля с концентрацией 42,6% расположен несколько выше после охлаждения



Фиг. 181. Спектры релаксации гелей трибутирата целлюлозы в диметилфталате [22], приведенные к температуре -25°C .

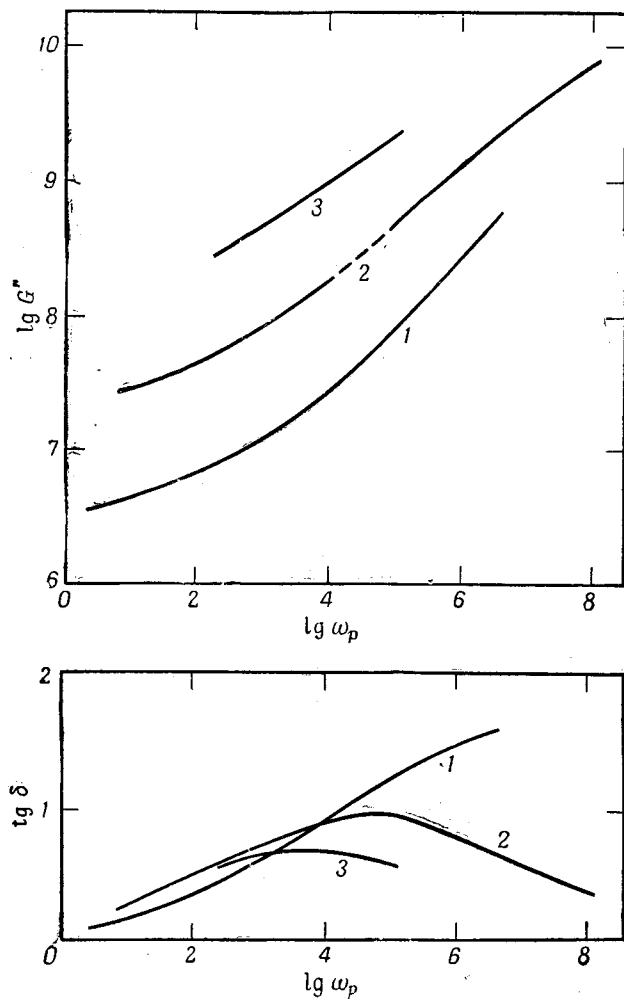
Концентрации полимера в весовых процентах: 1—20,4; 2—42,6 (перед охлаждением ниже -25°C); 3—42,6 (после охлаждения ниже -25°C); 4—57,5.

геля до температур ниже -25°C ; такое различие приписывается дополнительному сшиванию за счет образования кристаллитов, как это описано в предыдущем параграфе. Для геля с концентрацией 57,5% метод приведенных переменных применим только в очень ограниченном интервале температур; было сделано заключение, что степень сшивания существенно изменяется с температурой [22].

3. Вид вязкоупругих функций

Полезно исследовать частотную зависимость G' и $\lg \delta$ для гелей трибутирата целлюлозы, описанных выше (фиг. 182). Предельный низкочастотный, или псевдоравновесный, модуль

быстро возрастает с концентрацией, приблизительно как концентрация в степени 2,6, промежуточной для экспонент



Фиг. 182. Модули сдвига и тангенсы угла потерь для трех гелей трибутирата целлюлозы, данные для которых приведены на фиг. 181.

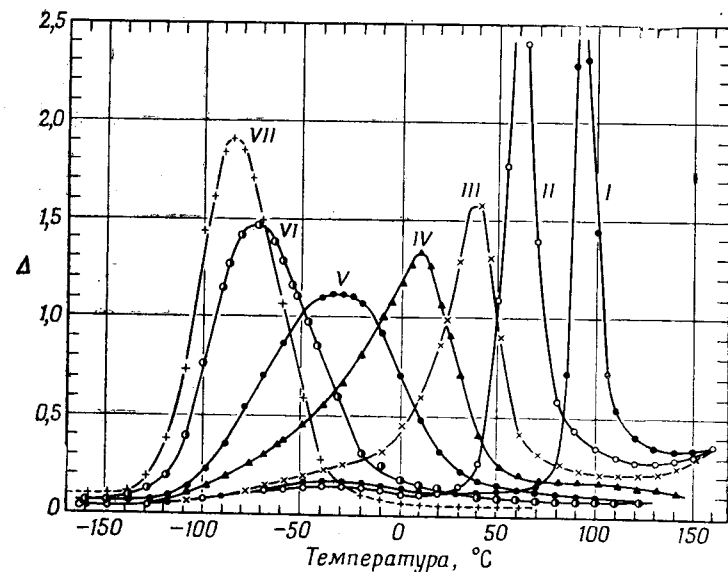
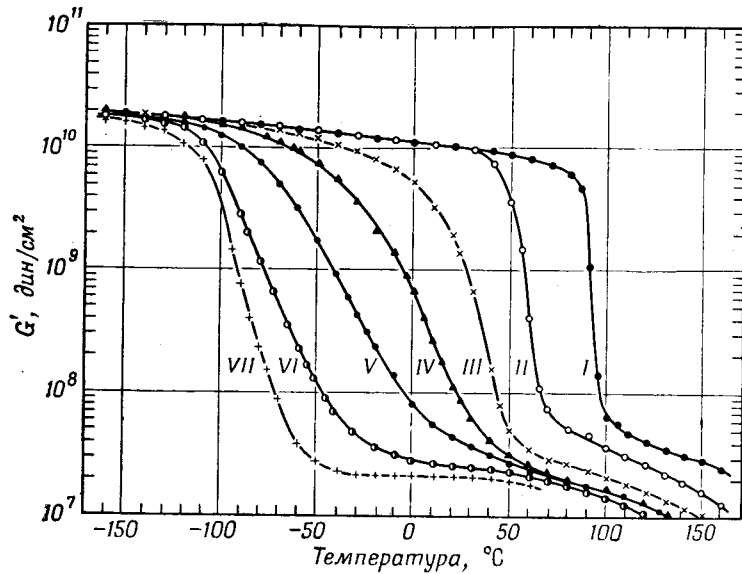
поливинилхлорида и желатины в предыдущем параграфе. Можно предположить, что предельный высокочастотный модуль зависит от концентрации значительно слабее, если вообще от нее зависит, поскольку его значения для полимеров

и простых жидкостей имеют одинаковый порядок величины (см. гл. 16). Переход из каучукоподобного в стеклообразное состояние должен в общем происходить более постепенно с увеличением концентрации не из-за влияния самой концентрации, а вследствие связанного с этим изменения степени сшивания. Эта особенность отражается на кривых тангенса угла потерь, максимумы которых с увеличением концентрации становятся значительно шире.

Несмотря на расширение переходной зоны, всегда должна быть область H , соответствующая большим значениям времени, где угол наклона равен теоретическому значению $-1/2$ и соответственно ζ_0 можно вычислить с помощью уравнения (12.1) при условии, что расстояния между поперечными связями достаточно велики, чтобы выполнялся критерий гауссовой статистики, используемый в теории гибких цепей. В соответствии с гл. 10 Z_c должно быть по крайней мере порядка 20. Практически это ограничение, по-видимому, является слишком строгим, так как Z_c , рассчитанное при помощи уравнения (17.1), для геля трибутирата целлюлозы с концентрацией 20,4% равно 3,5, а для геля с концентрацией 42,6% немного больше единицы (см. табл. 14). В этом случае, вероятно, мономерная единица целлюлозы имеет значительную внутреннюю гибкость. Однако можно предположить, что в тех случаях, когда гель имеет слишком густую сетку для возможности изменения конформации цепей, теория гибких цепей не может описать его свойства; спектр релаксации нигде не достигает наклона $-1/2$, и коэффициент трения нельзя вычислить (см. гл. 15).

4. Изохронные измерения вязкоупругих характеристик

При изменении температуры в переходной зоне из каучукоподобного в стеклообразное состояние при почти постоянной частоте (или времени) для гелей, так же как и для неразбавленных полимеров, наблюдается характерная кривая изменения модуля, имеющая точку перегиба (см. фиг. 102). Примеры даны на фиг. 183, где показаны $\lg G'$ и $\lg \delta$, определенные из динамических измерений при частоте 1 гц , в зависимости от температуры для поливинилхлорида, пластифицированного диэтилгексилсукцинатом в интервале концентрации полимера от 41 до 100%. (По крайней мере смеси с более низкой концентрацией полимера можно рассматривать как гели.) Изменение концентрации должно влиять, помимо температурной зависимости a_T , также на ζ_0



Фиг. 183. Зависимости $\lg G'$ и Δ от температуры, измеренные при частоте 1 гц, для поливинилхлорида, пластифицированного диэтилгексил-сукцинатом (по Шмидеру и Вольфу [25]).

Концентрация полимера: I — 100%; II — 91%; III — 79%; IV — 70,5%; V — 60,7%; VI — 51,8%; VII — 40,8%.

и на вид вязкоупругих функций. Положение максимума с увеличением концентрации быстро смещается к высоким температурам (см. фиг. 161). С увеличением c переход сначала становится более плавным, что проявляется в уменьшении крутизны кривой G' и в том, что максимум $\lg \delta$ становится более пологим. Это соответствует такой же тенденции для изотермических вязкоупругих функций (см. фиг. 182). Однако при приближении к чистому полимеру переход снова становится более резким. Последнее явление трудно объяснить, не зная вида функций $a_T(T)$ и $G'(\omega)$. Это может быть обусловлено плавлением некоторых кристаллитов и связанным с этим постепенным разрушением сетки при высоких температурах перехода, которым соответствуют большие концентрации.

Подобные изохронные измерения были проведены и другими исследователями [26]. Пример для гелей с устойчивой пространственной структурой дан в предыдущей главе (см. фиг. 161).

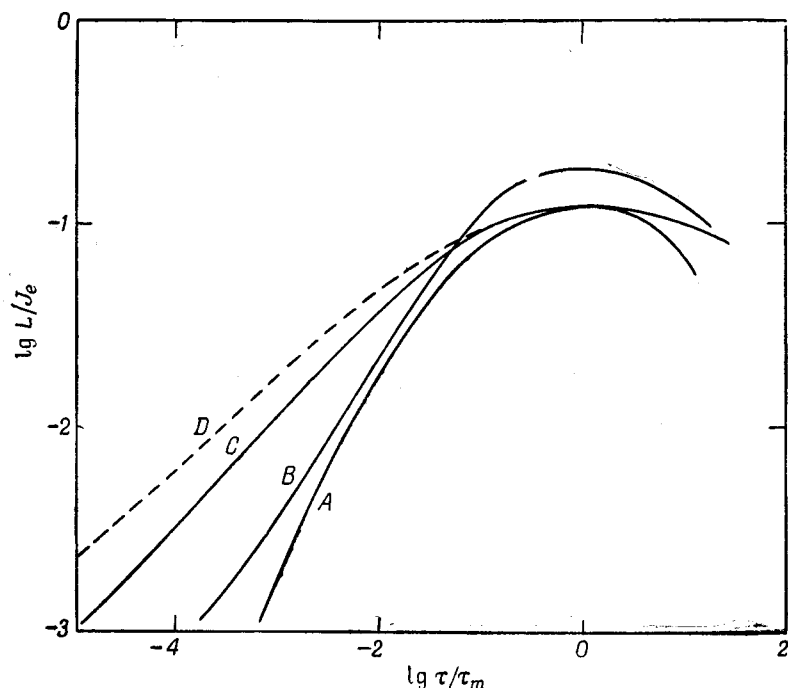
§ 3. ПРОЯВЛЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СЕТКИ ГЕЛЯ

Обращаясь теперь к вязкоупругим явлениям при больших промежутках времени, мы встречаемся с особенностями, которые зависят главным образом от сетки геля.

1. Максимумы на кривой мнимой составляющей податливости и в спектре запаздывания

Как указывается в гл. 13, максимум J'' является возможным источником сведений о структуре сетки. В гл. 10 отмечается, что отношение J''_{\max}/J_e должно иметь значение 0,42, согласно теории Бики [см. выражение (13.1)], и несколько более низкие значения, согласно Кирквуду или Хэмерле — Кирквуду. Для вулканизатов натурального каучука и полиуретанового каучука это отношение равно соответственно 0,21 и 0,22. Для гелей поливинилхлорида и трибутирата целлюлозы, описанных в предыдущем параграфе, это отношение имеет значения от 0,20 до 0,28. Несмотря на это общее совпадение, максимум расширяется с увеличением концентрации. Это показано на фиг. 184, где даны максимумы величины L , тесно связанной с J'' , в логарифмических координатах для этих четырех гелей, причем они смещены в горизонтальном направлении до совпадения.

Для гелей полиакрилонитрила, исследованных Бисшоппом [4, 27], результаты измерения ползучести, полученные в течение нескольких минут (чтобы избежать осложнений, свя-



Фиг. 184. Зависимость L/J_e от τ/τ_m в окрестности максимума для двух гелей поливинилхлорида в диметилтиантрене (кривые A и B) и двух гелей трибутирата целлюлозы в диметилфталате (кривые C и D).

Концентрация полимера: A—10 объемн. % и B—40 объемн. % поливинилхлорида; C—20,4 весов. % и D—42,6 весов. % трибутирата целлюлозы.

занных с изменением структуры, показанных на фиг. 177), соответствуют эмпирическому уравнению

$$J(t) = \frac{J_e A t^n}{1 + A t^n}, \quad (17.2)$$

где $n = 0,75$ независимо от температуры или от стадии построения сетки (т. е. от истории образца в смысле фиг. 177) и A приблизительно обратно пропорционально J_e . Это уравнение справедливо в основном в интервале J/J_e от 0,15 до 1, включая время, соответствующее максимуму L . Значение J''_{\max}/J_e , полученное из уравнения (17.2) методами гл. 4, равно

$n\pi/8 = 0,29$. Уравнение (17.2) вместе с уравнением (13.5) показывает, что при образовании сетки ζ_0 возрастает пропорционально $J_e^{-0,67}$.

2. Поведение при очень больших промежутках времени

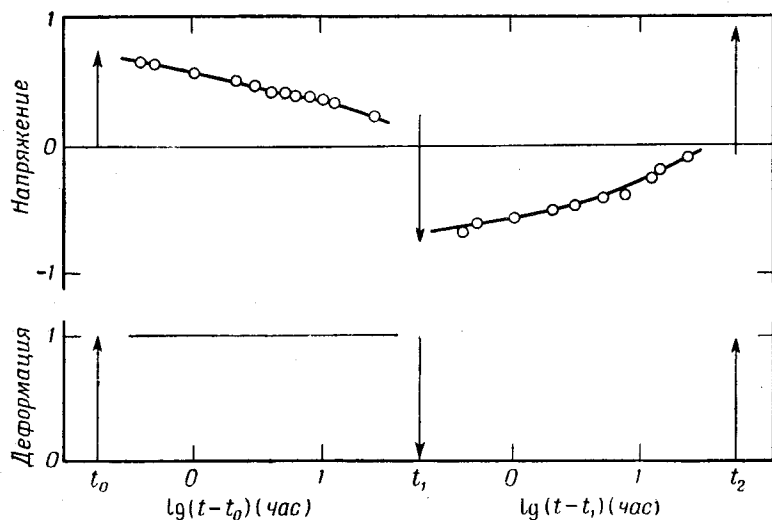
При описании механических свойств сетки геля при больших промежутках времени необходимо различать условия, когда поперечные связи стабильны и когда они образуются и разрушаются в течение эксперимента. В первом случае поведение геля напоминает то, которое было описано в гл. 13, § 3, для случая постоянно сшитых сеток. Релаксация напряжения после достижения псевдоравновесного значения напряжения или дополнительная ползучесть после достижения псевдоравновесной податливости очень слабы. Измерения ползучести соответствуют [28, 29]¹⁾ уравнению Андраде (13.10).

С другой стороны, если поперечные связи создаются и распадаются при проведении измерений, то могут наблюдаться явления, аналогичные химической релаксации напряжения (см. гл. 13, § 5). Во время процесса релаксации напряжение может упасть почти до нуля, тогда как модуль сдвига, измеренный при сравнительно быстрой деформации (что соответствует псевдоравновесной области временной шкалы), остается почти неизменным [30]. Такое поведение, наблюдаемое в гелях желатины при температурах несколько ниже точки плавления геля, приписывается распаду старых и образованию новых поперечных связей в сетке в ненапряженном состоянии [30]. Процесс распада связей не может быть описан одним коэффициентом, как при химическом разрушении сеток. Релаксация происходит постепенно, соответствуя широкому спектру. Она протекает медленнее при низких температурах и в гелях, которые дольше подвергались старению.

Полезные сведения об этом сложном явлении могут быть получены из экспериментов по обратной релаксации, как это показано на фиг. 185. Здесь [30] гель желатины в воде с концентрацией 5,9% выдерживался в течение 12,3 час при 20,2° С. Затем внезапно была создана небольшая деформация сдвига $0,73 \cdot 10^4$ дин/см². После 24 час напряжение релаксировало до 0,35 первоначального значения. Затем деформация

¹⁾ D. J. Plazek, неопубликованные эксперименты.

была возвращена к нулевому значению. Изменение напряжения соответствовало модулю сдвига $0,99 \cdot 10^4$, т. е. во время релаксации напряжения жесткость немного увеличилась, указывая на то, что, хотя некоторые поперечные связи разорвались, образовалось несколько большее число новых поперечных связей. В течение следующих 24 час напряжение, противоположное по направлению первоначальному, релаксировало до 0,31 своего начального значения. Потом снова



Фиг. 185. Релаксация напряжения в 5,9-процентном водном геле желатини при $20,2^\circ\text{C}$ (см. текст).

создавалась деформация, такая же как в первый раз, и изменение напряжения соответствовало модулю сдвига $0,91 \cdot 10^4$.

В таких экспериментах при постоянном времени старения перед началом релаксации, чем больше период первоначальной релаксации, тем медленнее обратная релаксация; новые связи, образованные в деформированном состоянии, имеют больше времени, для того чтобы укрепиться и затем противодействовать распаду. Но когда период первоначальной релаксации сохраняется постоянным, а время предшествующего старения изменяется, то большому времени старения соответствует быстрая обратная релаксация. Это — результат слабой первоначальной релаксации в очень старом геле, в котором новые связи образуются только в конце периода

первоначальной релаксации и поэтому остаются сравнительно слабыми.

В общем эти результаты можно объяснять с помощью сложного устойчивого состояния образования и разрушения связей, в котором чем дольше сохраняется данная связь, не разрушаясь, тем меньше становится вероятность ее разрушения.

Другое истолкование процесса релаксации напряжения в гелях желатини было предложено Тобольским [31], который рассматривал его в зависимости от роста кристаллитов в направлении удлинения (или под углом 45° к направлению скольжения при сдвиге) (см. гл. 15). По-видимому, очень трудно согласовать эту картину с экспериментальными данными, и в настоящее время нельзя прийти к определенному заключению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferry J. D., Adv. Protein Chem., **4**, 1 (1948).
2. Flory P. J., Journ. Amer. Chem. Soc., **78**, 5222 (1956).
3. Walter A. T., Journ. Polymer Sci., **13**, 207 (1954).
4. Bisschops J., Journ. Polymer Sci., **17**, 89 (1955).
5. Newman S., Krigbaum W. R., Carpenter D. K., Journ. Phys. Chem., **60**, 648 (1956).
6. Stainsby G., Ed., Recent Advances in Gelatin and Glue Research, London, 1958.
7. Deuel H., Solms J., Altermatt H., Vierteljahrss. Naturf. Ges. Zürich, **98**, 49 (1953).
8. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, Ch. IX, p. 463.
9. Plazek D. J., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **60**, 289 (1956).
10. Coleman B. D., Journ. Polymer Sci., **31**, 155 (1958).
11. Bailey F. E., Jr., Lundberg R. D., Abstr. American Chemical Society, Chicago, 1958, p. 2T.
12. Wood L. A., Adv. Colloid Sci., **2**, 57 (1946).
13. Mandelkern L., Chem. Rev., **56**, 903 (1956).
14. Saunders P. R., Ward A. G., в книге Rheology of Elastomers, ed. by P. Mason and N. Wookey, London, 1958, p. 45.
15. Hirai N., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **33**, 21 (1955).
16. Ferry J. D., Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 2244 (1948).
17. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, Ch. IX.
18. Boedtker H., Doty P., Journ. Phys. Chem., **58**, 968 (1954).
19. Doolittle A. K., Ind. Eng. Chem., **38**, 535 (1946).
20. Fox T. G., Loshaek S., Journ. Polymer Sci., **15**, 371 (1955).
21. Ferry J. D., Fitzgerald E. R., Journ. Colloid Sci., **8**, 224 (1953).
22. Landel R. F., Ferry J. D., Journ. Phys. Chem., **60**, 294 (1956).
23. Ferry J. D., Landel R. F., Williams M. L., Journ. Appl. Phys., **26**, 359 (1955).
24. Ferry J. D., Plazek D. J., Heckler G. E., Journ. Chem. Phys., **55**, 152 (1958).
25. Schmiieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., **127**, 65 (1952).

26. Nielsen L. E., Buchdahl R., Levreault R., Journ. Appl. Phys., 21, 607 (1950).
27. Bisschops J., Journ. Polymer Sci., 12, 583 (1954).
28. Filon L. N. G., Jessop H. T., Phil. Trans. Roy. Soc., A223, 89 (1928).
29. Plazek D. J., Journ. Colloid Sci., 15, 50 (1960).
30. Miller M., Ferry J. D., Schremp F. W., Eldridge J. E., Journ. Phys. Colloid Chem., 55, 1387 (1951).
31. Tobolsky A. V., Journ. Phys. Chem., 59, 575 (1955).

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

О недостаточности сведений о вязкоупругих свойствах полимеров при деформации всестороннего сжатия упоминалось в гл. 2. Сделанный в этой главе обзор типичных полимерных систем, более подробное рассмотрение которых заняло семь предшествующих глав, ограничивался их свойствами при сдвиге и растяжении. Реакцию на всестороннее давление можно рассматривать в основном как сокращение свободного объема, рассматриваемое в гл. 11, вместе с небольшим уменьшением объема, связанным с искажением молекулярных областей, которое происходит при сжатии твердого тела. При этом, конечно, не происходит изменений длинных конформаций, хотя сокращение свободного объема сопровождается локальными изменениями.

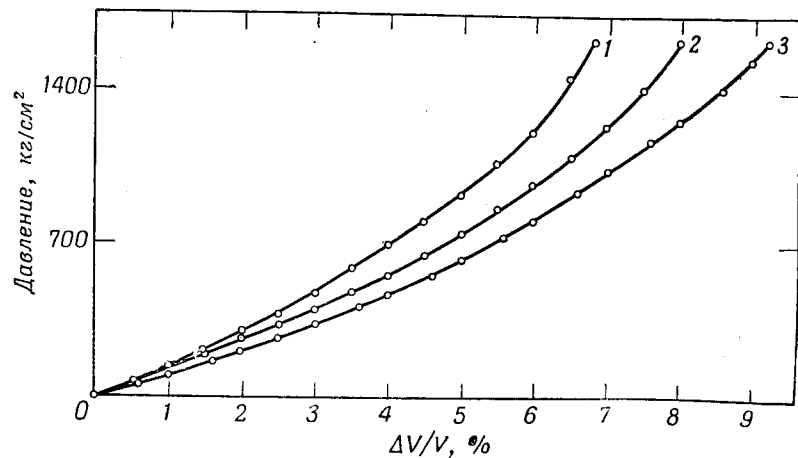
В настоящей главе мы рассмотрим несколько примеров оценки временной зависимости вязкоупругих свойств полимеров при всестороннем сжатии и некоторые исследования, в которых был измерен динамический модуль продольного сжатия M^* , отражающий сочетание объемных и сдвиговых свойств.

§ 1. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

Тот факт, что реакция полимера на всестороннее сжатие может зависеть от времени, иллюстрирует фиг. 186, на которой представлена зависимость давления от относительного изменения объема для полистирола (выше T_g) при различных скоростях сжатия по данным Матсуоки и Максвелла [1]. Этот эксперимент соответствует выбору кривой зависимости напряжения от деформации для сдвига или растяжения при постоянной скорости; чем быстрее проводится эксперимент, тем выше напряжение для любой данной деформации, и если это состояние линейное, то из таких кривых дифференциро-

ванием можно вычислить обычные вязкоупругие функции [см., например, уравнение (4.59)]. Зависимость вязкоупругих свойств от времени при объемной ползучести была также исследована Дженкелом и Герке [2]¹⁾.

При таких объемных изменениях наблюдается одна необычная нелинейная особенность, которая совершенно не относится к явлениям сдвига и одностороннего растяжения [3, 4]. Из зависимости времен релаксации от свободного объема



Фиг. 186. Зависимость давления от относительного изменения объема для полистирола, сжатого при 149° С (по Матсуока и Максвеллу [1]).

Отношения скоростей изменения объема для кривых 1, 2 и 3 равны 1 : 0,16 : 0,012.

(проявляющейся в их зависимости от температуры, давления, длины боковых групп и разбавителя, описанной в предшествующих главах) следует, что времена релаксации должны постепенно возрастать во время эксперимента, по мере того как макроскопическое уменьшение объема сопровождается сокращением свободного объема. Выше понятие свободного объема использовалось при рассмотрении времен релаксации при сдвиге, но, по видимому, температурная зависимость времен релаксации при объемной деформации та же самая, что и при сдвиге для полистирола и поливинилацетата (из экспериментов по изотермическому сжатию Ковача [4]; см. фиг. 91), а также для полиизобутилена и натурального каучука (из динамических измерений Мэрвина и др. [5, 6], описанных ниже). Отсюда можно заключить, что вре-

мена релаксации или запаздывания, характеризующие процесс объемного сжатия, также будут возрастать по мере сжатия образца. В результате узкое первоначальное распределение времен релаксации может привести к очень медленному процессу релаксации напряжения или процессу объемной ползучести. Чтобы этот эффект не наблюдался, пропорциональное изменение объема, обусловленное всесторонним давлением, должно быть очень мало по сравнению с начальной долей свободного объема f . Это условие может удовлетворяться в динамических опытах, но оно обычно не удовлетворяется в опытах при неустановившемся режиме.

1. Анализ изотермического уменьшения объема

Когда аморфный полимер быстро охлаждается до температуры T , близкой к T_g , изотермическое уменьшение объема происходит постепенно [3, 4], как это показано на фиг. 91. Область постоянного наклона на полулогарифмическом графике, которую можно рассматривать как упругое восстановление, соответствовала бы равномерному распределению времен запаздывания [7], если бы не нелинейная особенность, о которой упоминалось выше. В самом деле, даже одно время запаздывания воспроизводит процесс сжатия, если принять во внимание его изменение во время эксперимента. Так, Дженкел и Резэйдж [3] воспроизвели линейный ход графиков, подобных показанным на фиг. 91, учитывая один временной параметр, величина которого с течением времени возрастает: $\tau = b + at$. Последующая обработка, аналогичная предложенной Ковачом [8], но несколько иначе сформулированная, предусматривает введение свободного объема.

Процесс можно рассматривать как упругое восстановление ползучести, соответствующее модели для спектра запаздывания, состоящего из одной линии (последний встречался при рассмотрении вторичных механизмов релаксации в стеклообразном состоянии в связи с фиг. 130). Тогда скорость уменьшения объема определяется выражением [8]

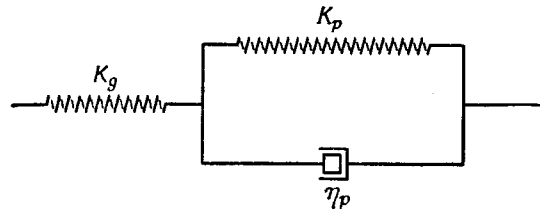
$$\frac{dv}{dt} = -\frac{K_p(v - v_\infty)}{\eta_p} = -\frac{v - v_\infty}{\tau_v}, \quad (18.1)$$

где v — удельный объем и символы относятся к элементам модели, показанной на фиг. 187.

Модуль K_p в модели может быть качественно отождествлен с предельным значением объемного модуля, наблю-

¹⁾ E. Jenckel, P. Gehrke, неопубликованные эксперименты.

даемым при высоких частотах или малых промежутках времени, когда в процессе эксперимента не происходит локальных структурных изменений, в то время как величина, обратная K_p , есть та доля равновесной сжимаемости (измеренной при больших промежутках времени или низких частотах), которая связана с локальными структурными изменениями и уменьшением свободного объема, т. е. β_f в гл. 11,



Фиг. 187. Модель, соответствующая спектру запаздывания при деформации всестороннего сжатия с одним временем запаздывания.

K_g — модуль всестороннего сжатия при высоких частотах или малых промежутках времени; другие символы объяснены в тексте.

§ 3, п. 7. Вязкость η_p относится к объемной вязкости, связанной с изменениями объема при низких частотах. Объемной вязкости «установившегося течения», конечно, не существует, но предельное значение динамической объемной вязкости при низких частотах η_v связано с η_p в модели фиг. 187 при помощи уравнения

$$\eta_p = \frac{\tau_v (K_g + K_p)^2}{K_g^2}.$$

В выражении (18.1) η_p и τ_v зависят от свободного объема v , следовательно, от полного удельного объема v . Если уменьшение v со временем обусловлено только сокращением свободного объема, то для относительного свободного объема в любой момент времени мы имеем

$$f(t) = f_\infty + \frac{v - v_\infty}{v}, \quad (18.2)$$

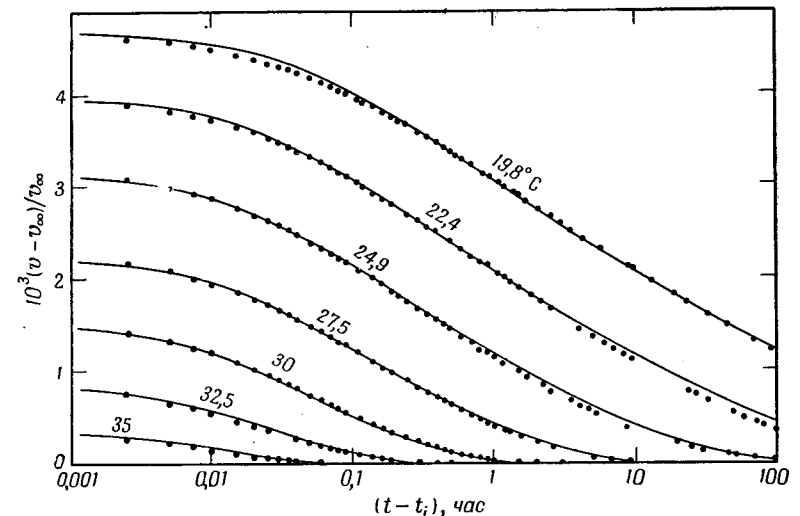
где f_∞ — равновесный относительный свободный объем при температуре T после того, как произошли локальные конформационные изменения. Если вязкость и время релаксации при объемной деформации зависят от f таким же образом, как и соответствующие величины при деформации сдвига [см., например, уравнения (11.32) и (11.38)], то мы имеем

$$\ln \left[\frac{\eta_p(t)}{\eta_{p\infty}} \right] = \ln \left[\frac{\tau_v(t)}{\tau_{v\infty}} \right] = B \left(\frac{1}{f(t)} - \frac{1}{f_\infty} \right) = -s. \quad (18.3)$$

Используя уравнения (18.1) и (18.3), можно в хорошем приближении представить ход процесса изотермического уменьшения объема [8] в виде

$$f e^{-s} - f_i e^{-s_i} - \text{Ei}(-s) + \text{Ei}(-s_i) = \frac{t - t_i}{\tau_{v\infty}}, \quad (18.4)$$

где изменение объема определяется величиной s в уравнении (18.3), индекс i относится к моменту времени после быстрого охлаждения, когда достигнуто тепловое равновесие, и Ei — экспоненциальная интегральная функция.



Фиг. 188. Изотермическое уменьшение объема глюкозы, измеренное после быстрого охлаждения до указанных температур (Ковач [9]).

Точки — экспериментальные данные, кривые вычислены из уравнения (18.4).

Этот результат очень хорошо согласуется с экспериментальными данными для глюкозы и поливинилацетата [9], как показано на фиг. 188 для глюкозы. (Тот факт, что глюкоза не полимер, не имеет значения, поскольку, как упоминалось в гл. 11, вязкоупругие свойства при объемной деформации очень сходны для всех переохлажденных жидкостей независимо от того, представляют ли они собой полимер или нет.) Здесь принята во внимание зависимость τ_v от времени и температуры с использованием уравнения Вильямса — Ландела — Ферри для предсказания температурной зависимости f_∞ ;

для изотермического сжатия при разных температурах получено очень хорошее совпадение с экспериментальными кривыми. Для f_{∞}/V принято значение 0,020 при $T = 295,6^{\circ}\text{K}$ и $\alpha_f = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Величина τ_r , конечно, быстро изменяется с температурой; для каждой температуры на фиг. 188 τ_r определяли эмпирически. После экстраполяции до номинальной $T_g = 308,7^{\circ}\text{K}$ с помощью уравнения Вильямса — Ландела — Ферри было получено значение $\tau_r = 0,015 \pm \pm 0,005 \text{ час}$, т. е. порядка 1 мин, что является вполне разумной величиной.

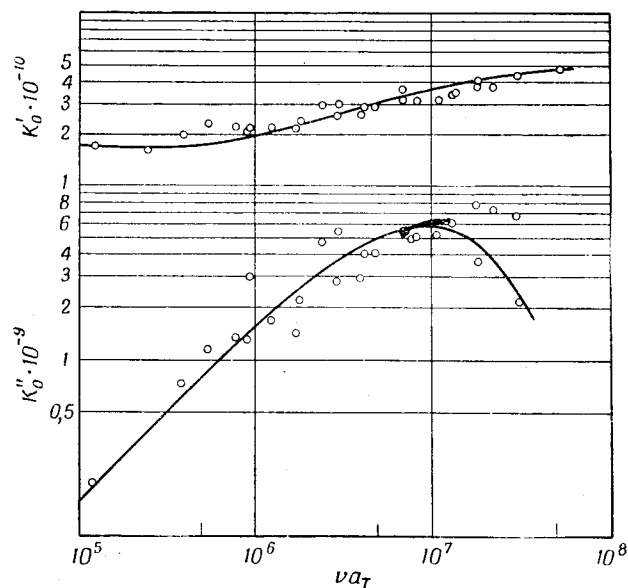
Таким образом, всестороннее сжатие характеризуется одним временем запаздывания или самое большее очень узким распределением времен запаздывания. Значение η_v при температуре стеклования можно оценить, взяв для K_p и K_g значения, найденные для глицерина [10] и равные приблизительно $5 \cdot 10^{10}$ и $7 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$ соответственно. Тогда η_v приблизительно равно 10^{12} пуаз . Следовательно, объемная вязкость при T_g по величине близка к сдвиговой вязкости при той же температуре.

Можно напомнить, что вязкоупругие свойства низкомолекулярных стекол при сдвиге в значительном интервале значений времени можно описать одним временем запаздывания (см. гл. 14), в то время как полимерные стекла всегда имеют широкие спектры. Это противоположно вязкоупругим свойствам при всестороннем сжатии, когда вблизи T_g одного времени запаздывания, по-видимому, достаточно для описания систем низкого и высокого молекулярного веса.

Процесс изотермического сжатия был рассмотрен теоретически Хираи и Эйрингом [11], которые использовали дюрочную теорию жидкостей [12]. Здесь основными параметрами являются молярный объем дырки V_h и изменение сжимаемости при температуре стеклования $\Delta\beta$ (которое можно приравнять β_i). При охлаждении значительно ниже T_g эти авторы предсказывают почти линейный график зависимости v от $\lg t$, как это демонстрируют центральные части кривых на фиг. 91 и 188. Угол наклона равен $2 \cdot 2,303RT\Delta\beta v_i/3V_h$; его можно сравнивать с величиной $2,303f_g^2 \Delta\alpha v_{\infty}/B\alpha_f$, предсказанной Ковачом. Однако для небольшого изменения температуры ниже T_g теория Хираи и Эйринга предсказывает экспоненциальную зависимость объемного сжатия: $v - v_{\infty} = (v_i - v_{\infty})e^{-t/\tau}$, где τ — характеристическое время запаздывания; это следует также из уравнения (18.4), когда s_i приближается к нулю [13].

2. Получение динамических функций всестороннего сжатия из измерений распространения продольных и сдвиговых волн

Как упоминалось в гл. 8, компоненты динамического модуля всестороннего сжатия могут быть получены как разности компонент модуля продольного сжатия M^* и модуля



Фиг. 189. Действительная и мнимая компоненты динамического модуля всестороннего сжатия для полиизобутилена, приведенные к 25°C (Мэрвин, Олдрич и Сек [5]).

сдвига G^* , найденных из измерений распространения волн при высоких частотах:

$$K' = M' - \frac{4}{3} G', \quad (18.5)$$

$$K'' = M'' - \frac{4}{3} G''. \quad (18.6)$$

Для мягких полимеров отрицательный член в выражении (18.5) относительно мал, но в выражении (18.6) он сравним по величине с M'' , так что результат вычитания имеет большую неопределенность [14, 15]. Вычисление было проведено Мэрвином, Олдричем и Секком [5] для данных исследования

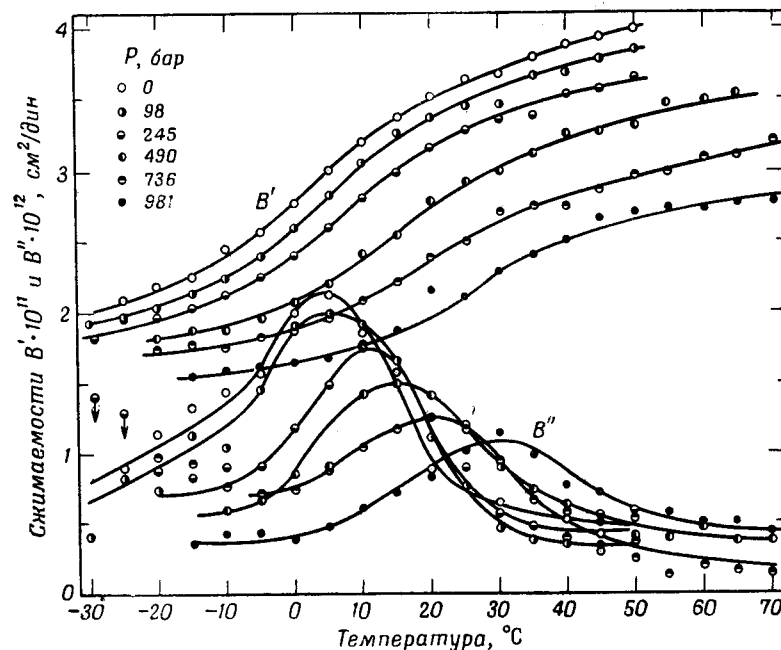
полиизобутилена с высоким молекулярным весом, приведенных к 25°C . В пределах довольно широкого разброса данных одни и те же коэффициенты a_T , использованные для вязкоупругих функций при сдвиге, дают единые кривые для функций при всестороннем сжатии в согласии с выводами из измерений в неустановившемся режиме Ковача [4] о том, что соответствующие температурные зависимости идентичны. Результаты показаны на фиг. 189; K' увеличивается от $1,6 \times 10^{10}$ до $5 \cdot 10^{10}$ дин/см² и соответствующий максимум K'' равен $6 \cdot 10^9$ дин/см².

Центр области дисперсии лежит при частоте около 10^7 гц и если бы было одно время запаздывания, то оно было бы порядка $1,6 \cdot 10^{-8}$ сек при 25°C . После приведения с помощью уравнения Вильямса — Ландела — Ферри к температуре стеклования 202°K это соответствовало бы в опыте Ковача времени запаздывания около $0,5$ сек, что является вполне разумной величиной, если учесть значения времени для молекулярных движений при T_g .

3. Прямые измерения динамических функций при всестороннем сжатии

Прямые измерения динамических свойств при всестороннем сжатии были проведены Мэрвином и др. [6, 16]. В одной из серий измерений [6] мягкий вулканизированный каучук с содержанием серы 12% подвергался динамическим деформациям сжатия при частотах от 50 до 1000 гц в интервале температур от -30 до 50°C и при различных статических давлениях до 1000 атм. Поскольку деформации (производимые пьезоэлектрическими преобразователями) были очень малы, изменения свободного объема при измерении были незначительны, и нелинейных явлений, характерных для измерений в неустановившемся режиме, как в эксперименте Ковача, не наблюдалось. Дисперсия компонент комплексной податливости всестороннего сжатия (динамической сжимаемости) показана на фиг. 190, где даны изохронные графики B' и B'' при 1000 гц в зависимости от температуры при разных давлениях. Здесь B' возрастает примерно в два раза, от предельного значения B_g , характерного для стеклообразного состояния (локальные структурные изменения отсутствуют), до значения B_e , характерного для пластического состояния (полные локальные структурные изменения). Соответственно B'' проходит через максимум. Увеличение давления смещает дисперсию к более высоким температурам и снижает B_g и B_e , как это видно из изохронных графиков.

Хотя частотный интервал этих измерений ограничен, частотная зависимость упругой податливости и податливости потерь при всестороннем сжатии была успешно представлена путем выражения влияния температуры и частоты с помощью метода приведенных переменных. Для этой цели были вычислены коэффициенты смещения a_{TP} , используя уравнения



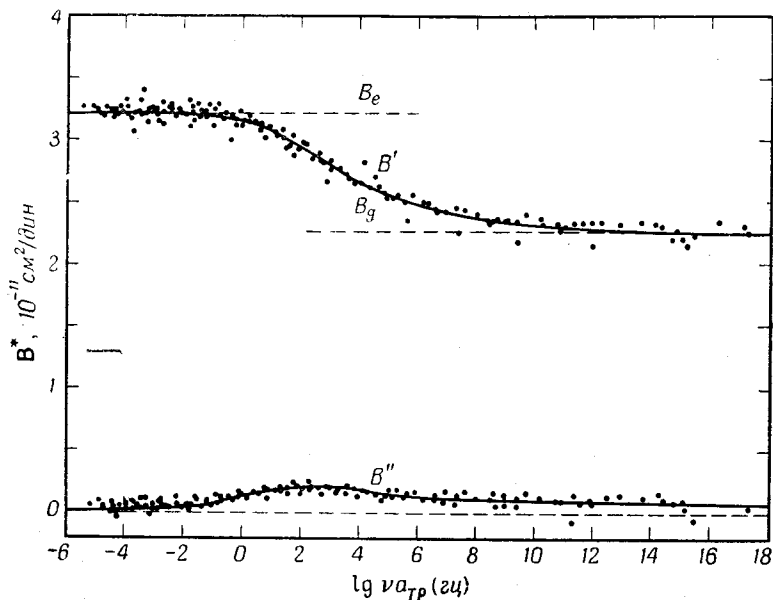
Фиг. 190. Зависимость действительной и мнимой компонент податливости при всестороннем сжатии от температуры для слабо вулканизированного натурального каучука при частоте 1000 гц для нескольких значений статического давления (Мак-Кинни, Белчер и Мэрвин [6]).

(11.33) и (11.39) и «универсальные» значения $0,025$ и $4,8 \times 10^{-4}$ для f_g и a_f (с константой Дулиттла $B = 1$). Величина B_f была определена из $(\partial T / \partial P)_\omega$ [используя уравнение (11.41)] и составляла $1,15 \cdot 10^{-11}$ см²/дин. Зависимости B_e и B_g от температуры и давления были определены эмпирически в следующем виде (для давления в дин/см²):

$$B_e(T, P) \cdot 10^{11} = 3,21 + 1,58 \cdot 10^{-2}T - 1,22 \cdot 10^{-9}P - 5,80 \cdot 10^{-12}PT + 1,42 \cdot 10^{-19}P^2, \quad (18.7)$$

$$B_g(T, P) \cdot 10^{11} = 2,25 + 0,85 \cdot 10^{-2}T - 0,57 \cdot 10^{-9}P. \quad (18.8)$$

Графики B' и B'' , приведенные к давлению 1 атм и 273° К, построенные с помощью этих соотношений, показаны на фиг. 191. Отклонения, по-видимому, находятся в пределах экспериментальных ошибок; обобщенные кривые дают картину дисперсии в очень широком интервале частот. Общее



Фиг. 191. Действительная и мнимая компоненты податливости, показанные на фиг. 190, после приведения к 273° К и давлению 1 атм, как описано в тексте (Мак-Кинни, Белчер и Мэрвин [6]).

уменьшение B' при этих условиях составляет $\Delta B = 0,71 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$, в то время как B'' проходит через максимум, равный $0,20 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$.

Форма кривой дисперсии указывает на довольно широкое распределение времен запаздывания. Например, отношение $B''_{\text{макс}}/\Delta B$ равно 0,28, что можно сравнить с величиной 0,50, ожидаемой для одного времени запаздывания в модели фиг. 187. Без более подробных сведений не ясно, согласуется ли этот результат с выводом, вытекающим из работы Ковача. Последняя, конечно, ограничена областью вблизи T_g , где f лишь немного больше чем f_g , в то время как большинство измерений Мэрвина и др. было выполнено при температурах значительно выше T_g , где f больше чем f_g даже при максимальном всестороннем сжатии.

Особый интерес представляет сравнение ΔB со значением β_f , полученным из коэффициента $(\partial T/\partial P)_\omega$. Все измеренные значения B' и B'' — адиабатические и должны быть исправлены по формуле (5.21) для получения изотермических значений. Результат [6] $\Delta B_{\text{из}} = 1,21 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$ находится в хорошем согласии с β_f , что подтверждает предположение, согласно которому β_f есть та часть сжимаемости, которая связана с локальными структурными изменениями и сокращением свободного объема. Для изотермического сжатия отношение β_f/β равно 0,33; таким образом, только $1/3$ часть сжимаемости имеет этот характер.

§ 2. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПРИ ПРОДОЛЬНОМ СЖАТИИ

Было проведено много исследований, в которых модуль продольного сжатия M^* определялся из измерений распространения бегущей волны в полимерах, а также в других твердых и жидких веществах. Часто скорость распространения и коэффициент поглощения для таких волн называют просто «скоростью звука» и «звуковым поглощением» (или в зависимости от частоты ультразвуковой скоростью и поглощением).

В простых жидкостях $G' = 0$, поэтому в уравнении (18.5) $K' = M'$ и модуль упругости измеряется непосредственно. Компонента потерь M'' часто выражается через коэффициент поглощения для бегущей волны α [см. (5.11)]. Часто акустическое затухание выражается в децибелах на 1 см ($= 8,686 \alpha$). Если $\alpha \lambda/2\pi \ll 1$, то по аналогии с уравнением (5.16) для продольных волн имеем

$$M'' = \frac{2\rho v^3 \alpha}{\omega},$$

или

$$\frac{M''}{\omega} = \frac{2\rho v^3 \alpha}{\omega^2} = \eta'_v + \frac{4}{3} \eta', \quad (18.9)$$

где v — скорость распространения. Таким образом, при низких частотах α пропорционально ω^2 , и из их отношения можно вычислить предельное низкочастотное значение правой части (18.9), т. е. $\eta_v + 4/3 \eta$. Поскольку η известно из измерений сдвига, η_v можно получить как разность [17].

Для многих простых многоатомных жидкостей поглощение энергии (потери) гораздо больше той величины, которая определяется членом $4/3 \eta$ уравнения (18.9), и M^* испытывает дисперсию, которая может быть приписана запаздыванию при

переходе передаваемой энергии в колебательную [18, 19]. При таких условиях уравнение (18.9) неприменимо. Однако это явление менее очевидно в ассоциированных жидкостях и в жидкостях с большой вязкостью и, вероятно, отсутствует в полимерах. Для ассоциированных жидкостей η_v , полученное из уравнения (18.9), того же порядка или меньше, чем η , а их температурные зависимости одинаковы. Здесь дополнительное поглощение по сравнению с тем, которое представлено членом $4/3\eta$, приписывается [20, 21] структурным изменениям, так же как и в случае полимеров.

1. Частотная зависимость вязкоупругих функций

Из предыдущего параграфа следует, что частотная зависимость M' и M'' отражает сумму K^* с относительно узким спектром релаксации и $3/4G^*$ с широким спектром релаксации. Поскольку M' и M'' — относительно мало известные величины, вместо того чтобы перейти к M' и M'' , экспериментальные данные часто оставляют в виде скорости распространения v и коэффициента поглощения, или затухания α по аналогии с уравнениями (5.15) и (5.16). Для ориентации можно отметить, что v приблизительно пропорционально $\sqrt{M'}$ в то время как α связано с $\text{tg } \delta$ уравнением

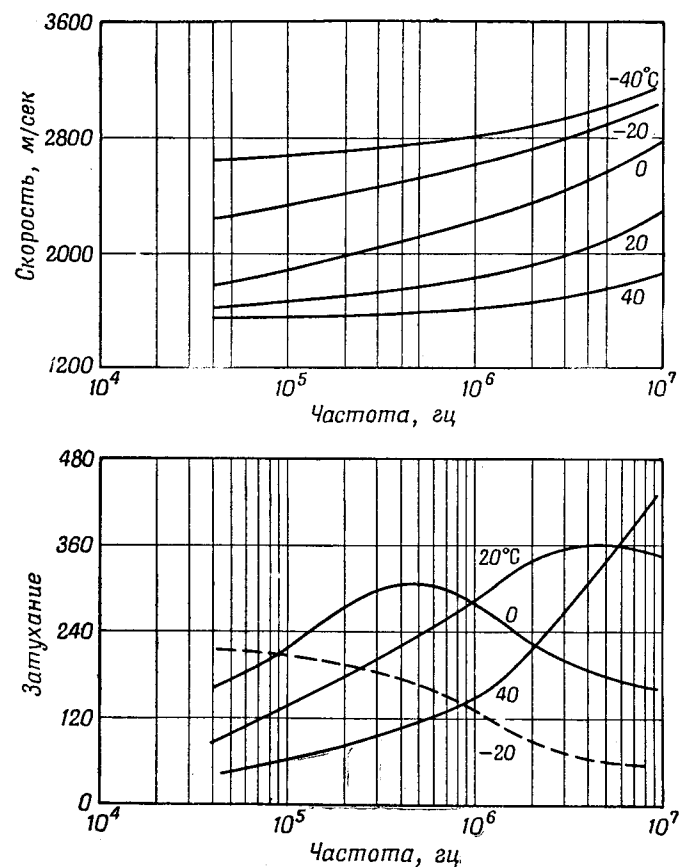
$$\text{tg } \delta = \frac{\alpha \lambda}{\pi [1 - (\alpha \lambda / 2\pi)^2]}$$

Пример данных, полученных при измерении распространения бегущей продольной волны, приведен на фиг. 192, где даны результаты Иви, Мровки и Гута [22] для бутилового каучука. Скорость монотонно возрастает с частотой, а затухание на длину волны проходит через максимум, положение которого с повышением температуры смещается в сторону больших частот. Максимум $\alpha \lambda$ при $\lg \nu = 6,5$ для температуры 20°C можно сравнить с положением максимума $\text{tg } \delta$ для деформации сдвига при $\lg \nu = 6,7$ для 25°C (см. табл. 8). Но измерение $\alpha \lambda$ включает совокупность свойств при сдвиге и всестороннем сжатии.

2. Изохронные измерения

Чаще всего измерения проводятся при одной частоте в некотором интервале температур. Пример показан на фиг. 193, где v и затухание ($= 8,686 \alpha$) при частоте $2 \cdot 10^6$ гц нанесены в зависимости от температуры для поливинилацетата по данным Терна и Вольфа [23]. Имеются три зоны дис-

персии. Одна зона при 93°C , несомненно, представляет собой основной переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, при котором v падает примерно на 50%.

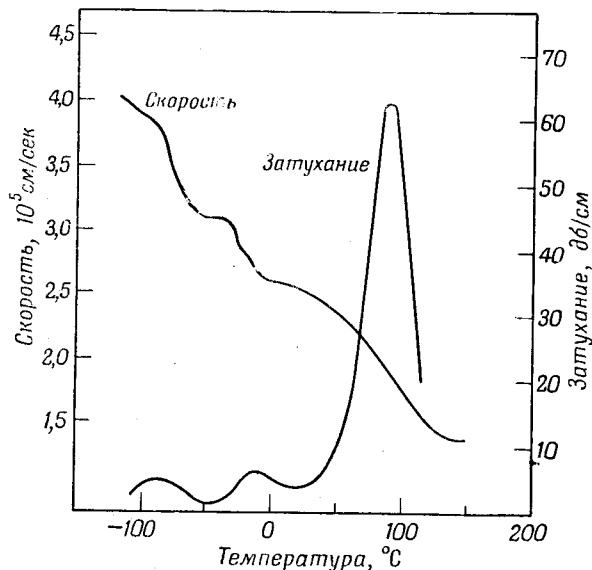


Фиг. 192. Зависимость скорости распространения продольной волны v и затухания на длину волны α от частоты для вулканизата бутилового каучука при пяти различных температурах (по Иви, Мровке и Гуту [22]).

вследствие почти полного исчезновения члена $4/3G'$ в уравнении (18.5) (он становится меньше K' на несколько порядков величины). Но здесь также может быть дисперсия самой величины K' , как на фиг. 189 и 190. Время запаздывания типа Ковача, равное 10 мин при T_g , после приведения (с помощью данных табл. 6) при 93°C равно $3 \cdot 10^{-8}$ сек, что соответ-

ствует критической частоте $5 \cdot 10^6$ гц, которая близка к экспериментальной частоте.

Вторичные области дисперсии при -10 и -85°C , по-видимому, могут относиться к изменениям подвижности боковых групп, с которыми связаны β -механизмы и другие вторичные эффекты, рассматриваемые в гл. 14. Однако трудно выяснить относительную роль объемной и сдвиговой деформаций

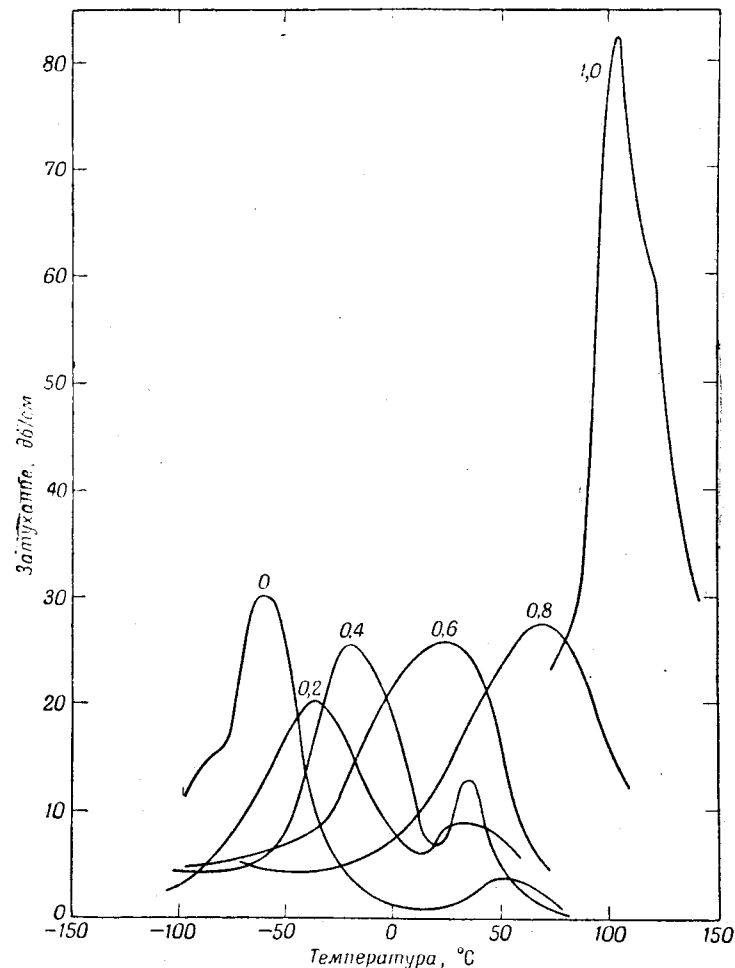


Фиг. 193. Зависимость скорости распространения продольной волны v и затухания α от температуры для поливинилацетата при частоте $2 \cdot 10^6$ гц (по Терну и Вольфу [22]).

в этих движениях. В измерениях сдвига (кручения) при 10 гц Шмидер и Вольф [24] обнаружили вторичные максимумы $\text{tg } \delta$ при -30 и -100°C . Надежного отождествления этих механизмов произвести нельзя, так как максимумы α и $\text{tg } \delta$ не эквивалентны, и их частотные интервалы очень различны. Если вторичные максимумы на фиг. 193 представляют собой вторичные сдвиговые максимумы, то температурная зависимость соответствующих времен релаксации должна быть очень резкой.

Температуры, соответствующие максимумам, показанным на фиг. 193, были определены для многих полимеров Терном и Вольфом [23]. Эти результаты, а также результаты других исследователей рассмотрены Вудвордом и Зауером [25].

Их можно предположительно отождествить с максимумами при сдвиговых измерениях, рассмотренными в гл. 14;



Фиг. 194. Изохронные кривые затухания продольной волны в зависимости от температуры для смесей поливинилхлорида и ди-*n*-бутилфталата при частоте $2 \cdot 10^6$ гц (по Терну и Вюрстлину [26]).

На кривых указана весовая доля полимера в смеси.

при частоте $2 \cdot 10^6$ гц максимумы затухания при продольной деформации имеют место при температурах, на 20 — 70°C более высоких, чем соответствующие максимумы $\text{tg } \delta$ при сдвиге, полученные на значительно более низких частотах.

В дальнейших исследованиях пластифицированных систем [26] были обнаружены некоторые сложные изменения изохронных кривых затухания в зависимости от температуры при изменении состава. Несколько примеров для системы поливинилхлорид — ди-*n*-бутилфталат приведены на фиг. 194. Чистый пластификатор имеет свою точку перехода в стеклообразное состояние, которая проявляется при температуре около -50°C , и другую точку перехода при значительно более высоких температурах, которая должна отражать только явления сжатия. Чистый полимер имеет пик при температуре около 100°C , который отражает переход из стеклообразного в каучукоподобное состояние (и, возможно, также объемную дисперсию). При промежуточном составе имеется в некоторых случаях один максимум, а в других — несколько максимумов, положение которых на температурной шкале обычно (но не всегда) смещается вверх с увеличением концентрации полимера.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Matsuoka S., Maxwell B., Journ. Polymer Sci., **32**, 131 (1958).
2. Gehrke P., Ph. D. Dissertation, Aachen, 1960.
3. Jenckel E., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Berlin, 1955, S. 627.
4. Kovacs A., Journ. Polymer Sci., **30**, 131 (1958).
5. Marvin R. S., Aldrich R., Sack H. S., Journ. Appl. Phys., **25**, 1213 (1954).
6. McKinney J. E., Belcher H. V., Marvin R. S., Trans. Soc. Rheology, **4**, 347 (1960).
7. Kovacs A., Sc. D. Thesis, University of Paris, 1954.
8. Kovacs A., Compt. Rend., **250**, 109 (1960).
9. Kovacs A., Journ. Colloid. Sci. (в печати).
10. Litovitz T. A., Lyon T., Journ. Acoust. Soc. Amer., **30**, 856 (1958).
11. Hirai N., Eyring H., Journ. Polymer Sci., **37**, 51 (1959).
12. Eyring H., Hirschfelder J. O., Journ. Phys. Chem., **41**, 249 (1937).
13. Kovacs A., Colloque Internationale de Rheologie, Paris, 1960.
14. Nolle A. W., Sieck P. W., Journ. Appl. Phys., **23**, 888 (1952).
15. Cunningham J. R., Ivey D. G., Journ. Appl. Phys., **27**, 967 (1956).
16. McKinney J. S., Edelman S., Marvin R. S., Journ. Appl. Phys., **27**, 425 (1956).
17. Hueter T. F., Bolt R. H., Sonics, New York, 1955.
18. Andrae J., Lamb J., Proc. Phys. Soc., **B69**, 814 (1956).
19. Litovitz T. A., Journ. Chem. Phys., **26**, 469 (1957).
20. Litovitz T. A., Carnevale E. H., Journ. Appl. Phys., **26**, 816 (1955).
21. Litovitz T. A., Carnevale E. H., Kendall P. A., Journ. Chem. Phys., **26**, 465 (1957).
22. Ivey D. G., Mrowca B., Guth E., Journ. Appl. Phys., **20**, 486 (1949).
23. Thurn H., Wolf K., Kolloid. Zs., **148**, 16 (1956).
24. Schmiieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., **134**, 149 (1953).
25. Woodward A. E., Sauer J. A., Adv. Polymer Sci., **1**, 114 (1958).
26. Thurn H., Würstlin F., Kolloid. Zs., **156**, 21 (1958).
27. Wada Y., Yamamoto K., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 887 (1956).
28. Schuyer J., Journ. Polymer Sci., **36**, 475 (1959).
29. Brandt W. W., Journ. Chem. Phys., **26**, 262 (1957).
30. Nettleton R. E., Journ. Acoust. Soc. Amer., **31**, 557 (1959).
31. Work R. N., Journ. Appl. Phys., **27**, 69 (1956).
32. Nakada O., Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, **2**, 39 (1959); Journ. Polymer Sci., **43**, 149 (1960).
33. Buvet R., Sc. D. Thesis, Paris, 1960.
34. Wada Y., Hirose H., Asano T., Fukutomi S., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1064 (1959).
35. Krebs K., Lamb J., Proc. Roy. Soc., **A244**, 558 (1958).
36. Bass R., Lamb J., Proc. Roy. Soc., **A247**, 168 (1958).
37. Hall D. N., Lamb J., Trans. Farad. Soc., **55**, 784 (1959).
38. Hall D. N., Trans. Farad. Soc., **55**, 1319 (1959).

ПРИМЕРЫ ПРИКЛАДНЫХ РАСЧЕТОВ

Напряженные состояния, осуществляемые при экспериментальных измерениях основных вязкоупругих функций, — ползучесть, релаксация напряжения и синусоидально меняющиеся со временем деформации, — достаточно близки к состояниям, имеющим место при определенных условиях переработки и использования полимерных материалов. Поэтому эти функции могут быть непосредственно использованы для предсказания и интерпретации различных технологических данных. Приведенные переменные часто могут найти применение для грубых оценок, позволяющих предсказать свойства в широком интервале температур, степеней пластификации и других переменных факторов.

Возможны также другие условия переработки и эксплуатации, а также испытаний, применяемых в технологии, которым соответствует более сложный характер изменения деформации и нагрузки. До тех пор пока вязкоупругие свойства являются линейными, поведение материала в этих условиях часто может быть описано с помощью основных вязкоупругих функций. Известные успехи сделаны также и в рассмотрении нелинейных случаев [1]. Наконец, так называемые предельные свойства полимеров, определяющие условия их механического разрушения, частично связаны с вязкоупругими свойствами; зависимость сопротивления разрыву и разрывного удлинения от температуры, скорости нагружения и других переменных в значительной степени может быть выяснена при сопоставлении их с вязкоупругими функциями. Различные прикладные расчеты такого рода демонстрируются в этой главе.

§ 1. ПРЕДСКАЗАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Для иллюстрации возможностей предсказания вязкоупругих свойств выбрано несколько численных расчетов. Использо-

ванные здесь исходные данные частично взяты из непосредственных измерений для определенных систем и частично из теории и обобщений, изложенных в предыдущих главах.

1. Динамические свойства и неньютоновская вязкость из данных для вязкости при установившемся течении

Известно, что вязкость при установившемся течении для некоторого образца полистирола со средним молекулярным весом 240 000 равна $4 \cdot 10^4$ при 220°C . Чему равен динамический модуль и действительная часть динамической вязкости при частоте 1 *гц* и кажущаяся неньютоновская вязкость при скорости сдвига 6 *сек*⁻¹ (все значения при 180°C)?

Прежде всего определим вязкость при установившемся течении при температуре 180°C . Из табл. 7 находим значение $T_s = 410^\circ\text{K}$. Из уравнения (11.37), используя T_s как температуру приведения, получаем $\lg a_T = -3,98$ при 493°K и $\lg a_T = -2,64$ при 453°K . Таким образом, $\Delta \lg a_T$ при переходе от 220 к 180°C равно 1,34. В соответствии с уравнением (11.12) мы должны прибавить $\Delta \lg T_p (= -0,03)$, чтобы получить $\Delta \lg \eta$. Таким образом, последняя величина равна 1,31 и $\eta = 8 \cdot 10^5$ *пуаз* при 180°C .

Если пренебречь гетерогенностью молекулярного веса, то конечное время релаксации по теории Рауза может быть определено из уравнения (10.21); принимая плотность приближенно равной единице, получаем значение 3,1 *сек*. Динамические вязкоупругие функции, согласно теории Рауза [уравнения (10.4) и (10.5)], могут быть выражены в виде

$$\frac{G'}{\rho RT/M} = \Phi_1(\omega\tau_1), \quad (19.1)$$

$$\frac{\eta'}{\eta} = \Phi_2(\omega\tau_1). \quad (19.2)$$

Вид логарифмических зависимостей для функций Φ_1 и Φ_2 показан на фиг. 66 и 70; таблицы для их построения даны в приложении Д. Интерполяцией для значения $\lg \omega\tau_1 = 1,29$ находим $\lg G' / (\rho RT/M) = 0,64$ и $\lg (\eta'/\eta) = -0,81$. Таким образом, $\lg G' = 5,83$ (*дин/см*²) и $\lg \eta' = 5,1$ (*пуаз*). Экспериментальные значения для этой системы равны соответственно [2] 5,9 и 5,0. Согласие оказывается лучшим, чем этого можно было ожидать, принимая во внимание возможную степень гетерогенности молекулярного веса. Следует подчеркнуть, что молекулярный вес достаточно высок для того, чтобы могли образоваться зацепления, но эти вычисления относятся к конеч-

ной зоне, где образование зацеплений приводит к увеличению всех времен релаксации в одинаковое число раз (см. гл. 10, § 3, п. 3).

Чтобы определить неньютоновскую вязкость, воспользуемся приближением [3], согласно которому $\eta_a(\dot{\gamma})$ приближенно равно $|\eta^*(\omega)|$ при равных значениях $\dot{\gamma}$ и ω (в данном случае они равны 6 сек^{-1}). Абсолютная динамическая вязкость $|\eta^*|$ равна $[\eta]^2 + (G'/\omega)^2]^{1/2}$, и $\lg |\eta^*| = 5,22$. Таким образом, кажущаяся вязкость оказывается меньше вязкости при установившемся течении приблизительно в пять раз. Соответствующие экспериментальные данные отсутствуют.

Использование приведенных переменных для предсказания зависимости неньютоновской вязкости от температуры и концентрации полимера для смазочных масел с полимерными добавками было рассмотрено Горовитцом [4]. Логарифмические зависимости η'/η от \mathfrak{I}/c , где \mathfrak{I} — напряжение сдвига, а c — концентрация полимера, позволяют получить полезные обобщенные кривые. Бики [5] показал, как такая кривая, определенная эмпирически для растворенных образцов известного молекулярного веса при концентрации около 20%, может быть использована для быстрой оценки молекулярного веса неизвестного образца путем совмещения логарифмических зависимостей. Метод приведенных переменных был применен также к вязкоупругим свойствам асфальтов¹⁾.

2. Упругий модуль в переходной зоне

Известна температура стеклования [6] полиэтилакрилата, равная -23°C . При какой температуре упругий модуль будет иметь значение около $10^{8,5} \text{ дин/см}^2$ при частоте $1,6 \text{ гц}$ (10 рад/сек)?

В этом расчете молекулярный вес (если он достаточно велик) несуществен, так как искомое значение модуля соответствует переходной зоне, в пределах которой свойства не зависят от молекулярного веса. Оценка может быть выполнена с помощью мономерного коэффициента трения, используя ряд приближений. Прежде всего определим коэффициент трения, соответствующий данным механическим свойствам. Сравнивая ряд зависимостей G' от частоты (подобных приведенным на фиг. 100) с зависимостями H от τ (подобными фиг. 103) для различных полимеров, приходим к выводу, что $\lg G' = 8,5$ соответствует $\lg H = 8,2$ при эквивалентном значении $\tau (= 1/\omega)$. Чтобы вычислить коэффициент трения, необ-

¹⁾ E. N. Thgoewer, частное сообщение.

ходимо принять во внимание кривизну H . Предполагая, что спектр полиэтилакрилата имеет приблизительно ту же форму, что и спектры на фиг. 106, б, приходим к выводу, что $\lg H = 8,2$ при $\lg \tau = -1$ (т. е. $1/\omega$, когда $\omega = 10 \text{ рад/сек}$) соответствует $\lg H = 6,0$ при $\lg \tau = 2,3$. Последняя точка должна быть в области, где наклон совпадает с теоретическим наклоном Рауза и, следовательно, коэффициент трения может быть вычислен с помощью уравнения (12.1). Отсюда находим $\lg \zeta_0 = 0,0$.

Теперь из данных табл. 10 находим, что $\lg \zeta_0$ при T_g равен приблизительно 5,0, так что $\lg a_T$ (рассматривая T_g как температуру приведения) равен $-5,0$. Используя уравнение (11.27) в виде

$$-5,0 = -\frac{17,44(T-250)}{51,6 + T - 250},$$

получаем $T = 271^\circ \text{K}$. В качестве экспериментальной проверки это значение можно сопоставить со средней температурой области перехода при $1,6 \text{ гц}$, которая, согласно данным Шмидера и Вольфа [7], равна 268°K (см. табл. 9); это приблизительно соответствует $\lg G' = 8,5$.

3. Влияние пластификатора на механические потери

Сколько бутилацетата надо добавить к полиметилакрилату, чтобы получить максимальное затухание (тангенс угла потерь или логарифмический декремент затухания свободных колебаний) при частоте 60 гц и температуре 25°C ?

Из табл. 8 находим, что для чистого полимера максимум $\lg \delta$ при частоте $0,5 \text{ гц}$ соответствует температуре 298°K . Молекулярный вес в данном случае также несуществен, если он достаточно велик. Необходимо добавить такое количество растворителя, чтобы получить $\lg a_c = -2,1$, что смещает частоты от $0,5$ до 60 гц . Для бутилацетата β' в уравнении (16.7) может быть принято равным $0,23$. Фуджита и др. [8] приводят значения $0,22$ и $0,24$ для этого растворителя в полистироле и в полиметилметакрилате соответственно. Доля свободного объема полимера f_2 равна $f_g + \alpha_f(T - T_g)$; воспользовавшись значениями коэффициентов из табл. 6, находим $f_2 = 0,037$. Тогда уравнение (16.7) принимает вид

$$-2,1 = -\frac{1}{2,303} \frac{0,23\varphi_1}{0,037(0,037 + 0,23\varphi_1)},$$

откуда $\varphi_1 = 0,035$. Таким образом, желаемый эффект будет получен при объемной концентрации бутилацетата $3,5\%$.

4. Различие между вязкостью при установившемся течении и динамической вязкостью при высоких частотах

Если вязкость полимеризующейся системы контролируется методом характеристического импеданса (см. гл. 5, § 6) при частоте 20 000 *гц*, то на какой стадии полимеризации измеренная вязкость будет отличаться от вязкости при установившемся течении в два раза?

Хотя обычные измерения составляющей характеристического импеданса, находящейся в фазе с напряжением, $\Re M$ дают в соответствии с уравнением (5.17) комбинацию G' и η' , мы можем предположить, что влияние G' мало и измеренная вязкость равна η' ; таким образом, мы ищем условия, при которых $\eta'/\eta = 1/2$.

а. Поликонденсация. Рассмотрим поликонденсацию декаметиленадипата при 109°С, для которого вязкость связана со средневесовым молекулярным весом эмпирической формулой Флори [9]

$$\lg \eta = 1,435 + 0,0117 \bar{M}_w^{1/2}. \quad (19.3)$$

В процессе поликонденсации возрастают как \bar{M}_w , так и η , при соответствующем увеличении конечного времени релаксации, определяемого выражением (10.21). Так как молекулярные веса при поликонденсации имеют «наиболее вероятное» распределение, то наиболее правильным является интегрирование функции Φ_2 в уравнении (19.2) по всем значениям молекулярного веса¹⁾, но приближенное вычисление можно провести, используя одно значение молекулярного веса \bar{M}_w . Тогда из Φ_2 (см. приложение Д) находим, что $\eta'/\eta = 1/2$ соответствует $\lg \omega \tau_1 = 0,26$. Поскольку $\omega = 1,26 \cdot 10^5$, критическое значение $\lg \tau_1$ равно $-4,84$, а критическое значение $\lg \eta M$, согласно (10.21), равно 5,88. Комбинируя этот результат с уравнением (19.3), получаем

$$\lg \bar{M}_w = 4,45 - 0,0117 \bar{M}_w^{1/2},$$

откуда методом проб и ошибок находим $\bar{M}_w = 4\,500$. Это и есть искомая критическая стадия поликонденсации.

б. Полимеризация. При полимеризации молекулы с большим молекулярным весом образуются в самом начале реакции, и критические условия более удобно выразить через степень конверсии, чем через средний молекулярный вес. Рас-

смотрим полимеризацию стирола при 25°С в условиях, когда продукт имеет средневесовой молекулярный вес 400 000. Решение этой задачи будет достаточно простым только в том случае, если критическая степень конверсии соответствует достаточно высокой концентрации полимера, так что $\eta \gg \eta_s$ в уравнении (10.10). В этом случае конечное время релаксации дается выражением (10.21), в котором $p = 1$, а ρ заменено на c . Критическое значение $\lg \tau_1$ равно $-4,84$, как и в предыдущем случае. Предполагая $\eta \gg \eta_s$, получаем для критического момента

$$\lg \eta = \lg \left(\frac{\pi^2 c R T \tau_1}{6M} \right) = \lg c + 0,17. \quad (19.4)$$

Здесь вязкость η представляет собой вязкость раствора полистирола в стироле. Ее зависимость от концентрации может быть определена эмпирически различными путями, простейшим из которых является использование зависимости, упомянутой в гл. 16, § 2, п. 3, согласно которой η пропорционально пятой степени c . Из данных для растворов полистирола в ксилоле и декалине [10] находим, что при умеренных концентрациях

$$\lg \eta = \lg \eta_s + 5 \lg c + 3,4 \lg \left(\frac{2M}{M_0} \right) - 6,$$

где M_0 — молекулярный вес мономера. Для стирола $\eta_s = 0,007$ *пуаз*. Таким образом, $\lg \eta = 5 \lg c + 5,09$. Подставляя это выражение в уравнение (19.4), получаем $c = 0,044$ *г* полимера в 1 *см*³. Это — действительно достаточно высокая концентрация, обеспечивающая выполнение условия $\eta \gg \eta_s$. Поскольку плотность стирола равна примерно 0,9 *г/см*³, можно сделать вывод, что при конверсии около 5% измеренная динамическая вязкость будет существенно отличаться от вязкости при установившемся течении. Эта оценка является несколько завышенной, так как концентрация полимера несколько ниже той, при которой справедлив закон пятой степени для концентрационной зависимости η .

Эти численные примеры дают далеко не полное представление о большом многообразии возможных расчетов. В некоторых случаях теоретические соотношения, приведенные в гл. 10 и 11, могут быть видоизменены эмпирически применительно к конкретным типам рассматриваемых систем. С такими видоизменениями эти соотношения имеют широкую область применения.

¹⁾ S. E. Lovell, J. D. Ferry, неопубликованная работа.

§ 2. ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПРИ БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ УСЛОВИЯХ НАГРУЖЕНИЯ

В обычно применяемых методах механических испытаний осуществляются более сложные условия нагружения по сравнению с теми, которые имеют место в простых опытах по ползучести и релаксации напряжения и на которых основывается определение вязкоупругих функций, или с теми, которые имеют место при синусоидально меняющемся напряжении и используются для определения так называемых динамических свойств. Здесь мы приведем некоторые соотношения между свойствами при сложных условиях нагружения и основными вязкоупругими функциями и рассмотрим некоторые связанные с этим вопросы. Эти функции имеют одно ограничение, в некоторых случаях весьма существенное, которое заключается в том, что их применимость ограничивается линейными вязкоупругими системами и, следовательно, малыми деформациями. Однако с помощью приближенных полуэмпирических методов их можно видоизменить таким образом, чтобы они стали применимыми и при больших значениях деформации [1].

1. Связь между релаксацией напряжения и деформацией при постоянной скорости растяжения

При использовании устройств, подобных прибору Инстрон (см. гл. 6), возникает вопрос о связи между напряжением, наблюдаемым после растяжения с постоянной скоростью до заданного значения деформации (*A*), и напряжением после мгновенного растяжения до той же деформации с последующей релаксацией напряжения в течение того же промежутка времени, что и в предыдущем случае (*B*). Согласно соотношениям, приведенным в гл. 3, соответствующие напряжения (для случая растяжения) равны

$$\sigma_A = \frac{\varepsilon}{t} \int_0^t E(z) dz, \quad (19.5)$$

$$\sigma_B = \varepsilon E(t), \quad (19.6)$$

где ε — деформация, при которой производится измерение напряжения σ , а $E(t)$ — релаксационный модуль. Для конкретного сравнения должен быть выбран определенный вид функции $E(z)$. Если она может быть аппроксимирована линейной зависимостью от $\ln z$:

$$E = a - b \ln z, \quad (19.7)$$

приблизительно соответствующей [см. уравнение (4.3)] плоскому спектру релаксации с $H_1 = b$, то эти уравнения принимают вид

$$\sigma_A = (a + b)\varepsilon - b\varepsilon \ln t, \quad (19.8)$$

$$\sigma_B = a\varepsilon - b\varepsilon \ln t. \quad (19.9)$$

Таким образом, напряжение в опыте *A* всегда больше напряжения в опыте *B*. Однако если $H_1 \ll E(t)$, то оба эти опыта дают почти идентичные результаты и релаксационный модуль, меняющийся очень медленно со временем, будет близок к псевдоравновесному модулю. Измерения жесткости, результаты которых представлены на фиг. 137, проводились в условиях, аналогичных опыту *A*; при этих условиях для полиизобутилена $H_1/E(t)$ имеет значение порядка 0,1, так что «жесткость» весьма близка к псевдоравновесному модулю.

2. Релаксация напряжения после растяжения с постоянной скоростью

Если образец растянут с постоянной скоростью до деформации ε в течение времени t_1 и затем наблюдается релаксация напряжения при постоянной деформации, то она будет описываться выражением

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{t_1} \int_{-\infty}^{\infty} H_1 \tau [e^{-(t-t_1)/\tau} - e^{-t/\tau}] d \ln \tau, \quad (19.10)$$

где t — полное время, прошедшее с начала опыта, в то время как выражение, соответствующее релаксации напряжения после мгновенной деформации, имеет вид

$$\sigma = \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} H_1 e^{-t/\tau} d \ln \tau = \varepsilon E(t). \quad (19.11)$$

Однако для $t \gg t_1$ выражение (19.10) сводится к (19.11), подтверждая тем самым принимаемое при проведении экспериментальных исследований допущение, что для практических целей быстрое нагружение эквивалентно мгновенному.

3. Запасенная энергия, рассеянная энергия и работа деформации при неравновесном нагружении

Полная работа деформации в опытах, подобных описанным выше, имеет две составляющие, соответствующие запасенной упругой энергии и энергии, перешедшей в тепло (пред-

полагаются изотермические условия). Ниже приводятся выражения для деформации простого растяжения, при которой обычно проводятся практические измерения.

Для деформации при постоянной скорости растяжения $\dot{\epsilon}$ полная работа деформации, отнесенная к единице объема, равна

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon = \frac{\dot{\epsilon}^2 t^2 E_e}{2} + \dot{\epsilon}^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_I \tau [t - \tau (1 - e^{-t/\tau})] d \ln \tau, \quad (19.12)$$

а запасенная энергия выражается в виде

$$\mathcal{E}_{st} = \frac{\dot{\epsilon}^2 t^2 E_e}{2} + \frac{\dot{\epsilon}^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_I \tau^2 (1 - e^{-t/\tau})^2 d \ln \tau, \quad (19.13)$$

где E_e — равновесный модуль Юнга (только для сшитых систем), а t — полное время, прошедшее с начала деформации. Разность между этими выражениями равна рассеянной энергии. Очевидно, что последняя зависит от H_I и не зависит от E_e . Следует ожидать, что чем большая часть энергии рассеивается, тем большую работу деформации можно осуществить без разрушения материала. Однако разрушение определяется также рядом других факторов, которые кратко рассматриваются в § 5.

4. Запасенная и рассеянная энергии при периодическом (синусоидальном) нагружении

Качественно очевидно, что при синусоидальной деформации отношение рассеянной энергии к запасенной энергии за период пропорционально $\operatorname{tg} \delta$, и это утверждение неоднократно повторялось в литературе. Для количественного сравнения должны быть даны некоторые произвольные определения. Максимальная запасенная за период энергия, отнесенная к единице объема (для деформации сдвига), равна

$$\mathcal{E}_{st} = \int_0^{\gamma_0} G' \gamma d\gamma = \frac{G' \gamma_0^2}{2}, \quad (19.14)$$

где $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$. Рассеянная энергия непрерывно возрастает; поскольку запасенная энергия достигает максимального значения в течение четверти периода, то, по-видимому, логично

сравнивать ее с энергией, рассеянной за четверть периода, т. е. с

$$\mathcal{E}_d = \int_0^{\gamma} \frac{G'' \dot{\gamma}}{\omega} d\gamma = \frac{\pi G'' \gamma_0^2}{4}. \quad (19.15)$$

Таким образом, отношение энергии, рассеянной за четверть периода, к запасенной энергии равно

$$\frac{\mathcal{E}_d}{\mathcal{E}_{st}} = \frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \delta. \quad (19.16)$$

Представляет также интерес аналогичная проблема отыскания отношения энергии, рассеянной за 1 сек, к запасенной энергии при установившемся течении вязкоупругой жидкости. Оно может быть легко найдено и равно $2/J_e \eta$, где J_e и η — податливость и вязкость при установившемся течении. Это отношение близко к величине, обратной конечному времени релаксации системы [12]. Так, для одного элемента Максвелла оно равно $2/\tau_1$, а для концентрированных растворов или для неразбавленного полимера (с $\eta \gg \eta_s$), согласно теории Рауза, равно $30/\pi^2 \tau_1$, или приблизительно $3/\tau_1$, где τ_1 — конечное время релаксации.

5. Циклические деформации при постоянной скорости растяжения

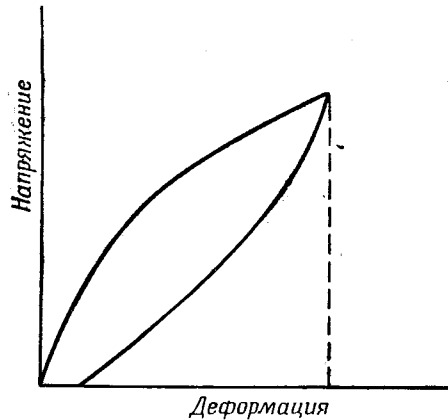
Если образец растягивается с постоянной скоростью $\dot{\epsilon}$ до деформации ϵ_1 в течение времени $t_1 = \epsilon_1/\dot{\epsilon}$, а затем сокращается до первоначальной длины со скоростью $-\dot{\epsilon}$, то кривая напряжение — деформация имеет форму гистерезисной петли, как это показано [11] на фиг. 195. Площадь, ограниченная этой петлей, представляет собой энергию, перешедшую в тепло в течение цикла. Если к этому случаю применима теория линейных вязкоупругих свойств, то верхняя часть кривой напряжение — деформация описывается уравнением (19.5) или эквивалентным ему уравнением (3.5), которое для случая растяжения может быть записано в виде

$$\sigma_F = \dot{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} H_I \tau (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + E_e \dot{\epsilon} t, \quad (19.17)$$

в то время как нижняя часть этой кривой описывается уравнением

$$\sigma_R = \dot{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} H_1 \tau [(2 - e^{-t/\tau}) e^{-(t-t_1)/\tau} - 1] d \ln \tau + E_e \dot{\epsilon} (2t_1 - t). \quad (19.18)$$

Работа, затраченная на деформацию растяжения, дается выражением (19.12), а работа, возвращаемая при сокращении, не может быть просто вычислена, так как нулевому напряжению на этой части кривой соответствует конечная деформация, величина которой связана с H_1 сложной зависимостью,



Фиг. 195. Петля гистерезиса при растяжении с постоянной скоростью (Рединг [11]).

В верхней точке кривой направление скорости деформации изменяется.

выражаемой уравнением (19.18). Следует заметить, что нулевому напряжению в конце цикла не обязательно соответствует нулевая запасенная энергия, так как при этом (на языке моделей) некоторые упругие элементы могут быть растянуты, а другие сжаты, давая результирующее напряжение, равное нулю. Кажущаяся остаточная деформация сразу же после снятия образца с прибора будет претерпевать изменения и в дальнейшем в образце будет наблюдаться явление упругого последействия.

Отношение площади гистерезисной петли к работе деформации иногда используется как мера потерь в вязкоупругом материале [11]. Однако связь величины этого отношения с основными вязкоупругими функциями весьма сложна.

6. Отскок жесткой сферы от вязкоупругой пластины

Если сфера из идеально упругого материала отскакивает от поверхности пластины вязкоупругого материала, то уменьшение ее скорости выражается так называемым коэффициентом восстановления \mathcal{E} [13]. Удар может быть осуществлен либо при бросании шарика вертикально вниз, либо при горизонтальном колебании шарика, подвешенного на нити. Если пластина из вязкоупругого материала достаточно толста, так что время, необходимое для возвращения упругой волны, отразившейся от другой стороны пластины, больше, чем продолжительность контакта, то \mathcal{E} существенно не зависит от толщины пластины, а практически также и от скорости. Эти опыты весьма близки с физической точки зрения к измерениям при свободных колебаниях (например, на крутильном маятнике) при эквивалентной частоте, которая приблизительно равна величине, обратной удвоенному времени контакта [13, 14]. Эффективный логарифмический декремент [эквивалентный Δ в уравнении (6.15)] может быть определен как $\Delta = 1 - \mathcal{E}^2$. Деформация для жесткого вязкоупругого тела, конечно, является комбинацией сдвига и сжатия, но для обычных значений коэффициента Пуассона большая часть запасенной энергии может быть приписана сдвигу [13]. Хотя применимость этого метода для определения вязкоупругих свойств ограничена, очевидно, что если основные вязкоупругие функции известны, то можно предсказать поведение при отскоке.

7. Трение качения по вязкоупругой поверхности

Если жесткая сфера, прижатая к вязкоупругой поверхности нормально действующей силой, катится под действием малой силы, параллельной этой поверхности, то вязкоупругий материал претерпевает деформацию (состоящую из сдвига и сжатия, но в основном из сдвига), за которой следует восстановление. Сила, необходимая для поддержания постоянной скорости качения, связана с механическими потерями в вязкоупругом материале [15].

Коэффициент трения качения λ , определяемый как отношение силы, вызывающей качение, к вертикальной нагрузке W , зависит от радиуса сферы, от нагрузки и вязкоупругих свойств поверхности. Весьма сложные соотношения для этого случая были выведены Табором [16] и Фломом и Бики [15, 17].

Приближенно $\lambda = K(W/G_e r^2)^{1/3} \operatorname{tg} \delta$, где G_e — псевдоравновесный модуль сдвига, $\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла потерь вязкоупругого материала, r — радиус сферы, K — безразмерный коэффициент порядка единицы. Этот метод был использован для изучения потерь в вулканизованных каучуках [17, 18].

Аналогичный случай качения цилиндра по вязкоупругой поверхности был рассмотрен Меем, Моррисом и Этаком [19]. Расчеты, основывающиеся на гауссовом распределении времен релаксации, показывают, что сила трения как функция величины, обратной скорости, близка по виду к логарифмической функции распределения. Однако задача не была решена в общем виде для распределения произвольной формы.

§ 3. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ

Некоторые практические стороны изучения вязкоупругих свойств в конечной зоне (см. гл. 10, § 3) и в каучукоподобной зоне (см. гл. 13, § 6) уже упоминались; другие рассматриваются в гл. 15 и 16. Теперь мы обратим внимание на некоторые дополнительные приложения.

1. Выделение тепла при быстрых колебательных деформациях

Согласно уравнению (19.15), энергия, рассеиваемая за 1 сек при быстрых колебательных деформациях малой амплитуды (в единице объема материала):

$$\xi = \frac{\omega G'' \gamma_0^2}{2} = \frac{\omega J'' \mathfrak{X}_0^2}{2}, \quad (19.19)$$

где γ_0 и \mathfrak{X}_0 — максимальные значения деформации и напряжения соответственно. Таким образом, в режиме заданной деформации потери определяются функцией G'' , а в режиме заданного напряжения — функцией J'' .

Рассеяние энергии приводит к повышению температуры, величина которого, конечно, зависит от теплоемкости системы. При продолжительном синусоидальном нагружении температура может достигнуть установившегося значения, зависящего от скорости отвода тепла в окружающую среду. Выражение (19.19) может быть использовано для оценки выделения тепла в различных экспериментальных условиях, в которых деформации при высоких частотах специально поддерживаются малыми, чтобы предотвратить разогрев образцов и обеспечить линейность вязкоупругих свойств. Это выражение может быть также использовано для определения выде-

ления тепла при циклических деформациях в практических условиях, например при работе автомобильных шин. В последнем случае различные оценки можно сравнивать между собой, несмотря на то, что распределение напряжений в нагруженной шине весьма сложно и деформации превышают пределы линейности вязкоупругих свойств; кроме того, циклические деформации здесь являются несинусоидальными.

Поскольку в условиях эксплуатации в шине осуществляется режим заданного напряжения, то для этого случая в выражении (19.19) используется функция J'' . Было указано¹⁾, что хотя при частоте вращения колеса желательны минимальные потери, более высокие потери при низких частотах могут оказать благоприятное действие, обеспечивая более плавное движение автомобиля. Таким образом, желательно, чтобы рабочая точка находилась слева от максимума на фиг. 112. Потери должны сравниваться не при температуре окружающей среды, а при температуре, устанавливающейся в материале в процессе эксплуатации.

В качестве примера численных расчетов рассмотрим мягкий вулканизат натурального каучука с $J'' = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{дин}$ при синусоидальной деформации с частотой 10 гц в режиме заданного максимального сдвигового напряжения $10^6 \text{ дин}/\text{см}^2$, в котором рассеивается $0,0038 \text{ кал}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$. Так как теплоемкость равна приблизительно $0,5 \text{ кал}/\text{г} \cdot \text{град}$, то при отсутствии теплоотдачи температура будет возрастать на $0,008^\circ$ в 1 сек.

2. Демпфирование колебаний и ослабление шумов

В противоположность описанной выше ситуации, при которой желательны минимальные потери, в полимерных материалах, используемых для гашения колебаний, потери должны быть максимальными. Представляющий интерес интервал частот зависит от характеристической частоты колеблющейся системы, которая определяется упругим модулем полимера, а также массой и упругостью других элементов механической системы. Мы не будем пытаться рассмотреть весьма обширную литературу по демпфированию колебаний и ограничимся лишь указанием на то, что знание формы вязкоупругих функций и использование уравнения Вильямса — Ландела — Ферри могут помочь при проектировании устройств для определенных интервалов частоты и температуры. Такие приложения рассмотрены Сноудоном [20, 21].

¹⁾ E. R. Fitzgerald, частное сообщение.

Гашение колебаний изгиба в металлических плитах и брусках путем нанесения тонкого слоя полимерного материала непосредственно на поверхность или применение его в виде шнура приобрело большое значение как для устранения шума (особенно в автомобилях и самолетах), так и для улучшения ustalостных характеристик. В гл. 7 уже упоминалось, что измерения резонансной частоты и затухания в таких двухслойных системах могут быть использованы для определения вязкоупругих свойств полимерного покрытия. И наоборот, знание вязкоупругих свойств и их зависимости от частоты и температуры (а также от степени пластификации, содержания наполнителя и т. д.) помогает при выборе демпфирующих материалов для конкретных случаев.

Теоретические расчеты жесткости при изгибе таких составных плит были проведены Оберстом [22—24] для двойных слоев (металл и полимер) и Кервином [25] для тройных слоев (полимер, заключенный между сравнительно тяжелой подложкой и тонким внешним удерживающим слоем). Тангенс угла потерь таких сложных систем зависит от толщины слоев и от свойств соответствующих материалов. Практически полимерные материалы с тангенсом угла потерь, близким или несколько большим единицы (по-видимому, это максимальное значение [26], за исключением случая, когда допустимо ограничить демпфирование узким интервалом частот), могут обеспечить для многослойных систем тангенс угла потерь около 0,1.

Следует заметить, что в литературе по акустике символ η часто используется для обозначения не вязкости, а тангенса угла потерь (равного относительной ширине резонансной полосы $(\Delta\omega)/\omega_0$; см. гл. § 5).

3. Трение и клейкость

Сила трения, возникающая при скольжении слоя полимерного материала по твердой поверхности (например, по металлу), очевидно, в какой-то степени связана с вязкоупругими свойствами полимера. Имеется ряд исследований этого явления в вулканизованных каучуках [27] и пластифицированных полимерах [28], в которых сделаны некоторые качественные выводы. Если силы адгезии достаточно велики, то скольжение не имеет места, но сила, необходимая для разделения слоев, может быть измерена в специальных опытах по отрыву [29] или расслоению [30]. Как трение, так и клейкость относятся к так называемым предельным свойствам полимеров, описанным ниже в § 5, и механизмы, лежащие в их основе,

еще не вполне понятны. Тем не менее очевидно, что они в какой-то степени обусловлены теми же молекулярными движениями, как и более простые вязкоупругие свойства.

§ 4. АНАЛИЗ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЯЗКОУПРУГИХ ТЕЛАХ

Классическая теория упругости в принципе позволяет найти распределение напряжений и деформаций в теле произвольной формы, если известны упругие постоянные (т. е. G и μ) и определены величины и направления сил, действующих на поверхности. Для изотропного вязкоупругого тела с $\mu = 1/2$ (т. е. $K \gg G$) распределение напряжений при малых деформациях будет тем же самым, что и в соответствующем идеально упругом теле [31]. Однако если K и G имеют один порядок величины, причем сжимающие и сдвиговые напряжения релаксируют с разными скоростями, то распределение напряжений может зависеть от времени весьма сложным образом. Эти вопросы были исследованы Ли и др. [32, 33]. При наличии температурного градиента, приводящего к различным скоростям релаксации в разных точках тела, ситуация оказывается еще более сложной [34].

Для численного решения задач такого рода удобно использовать вместо экспериментально определяемых вязкоупругих функций простые приближенные аналитические выражения. При этом, конечно, нельзя ожидать, что полученные результаты будут справедливы вне пределов очень узкого интервала времени и частоты, так как вязкоупругие функции в широком интервале не могут быть представлены простыми выражениями. Ли [35, 36] использовал для этих целей четырехэлементную модель с двумя упругими и двумя вязкими элементами (см. приложение Е).

§ 5. ПРЕДЕЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Если полимерный материал подвергается растягивающему или сдвиговому напряжению достаточно большой величины, то он разрушается, как и все твердые тела, а при некоторых условиях и жидкости [37, 38]. Значения напряжения и деформации в момент разрыва — так называемые предельные свойства — значительно менее воспроизводимы, чем упругие свойства, так как механическое разрушение зависит от величин, которые подвержены статистическим флуктуациям; с точки зрения эксперимента, предельные свойства более правильно выражать функциями распределения [39].

В твердых телах, таких, как металлы и неорганические стекла, различают [39—43] хрупкое и пластическое разрушение. В первом случае поверхность разрыва перпендикулярна растягивающим напряжениям и сравнительно мало деформирована, в то время как во втором случае наблюдается пластическое или вязкое течение, и при разрушении имеют место сдвиговые деформации. В полимерах наибольший интерес представляет природа хрупкого разрушения, имеющего место как в полимерных стеклах, которые имеют сходство с другими твердыми телами, так и в резинах, которые разрушаются под действием растягивающих напряжений. Процесс хрупкого разрушения связан с неоднородностями структуры — для стекол с трещинами и микроскопическими пустотами, а для резин с неравномерностью распределения напряжений по цепям сетки. Вследствие существенной роли таких неоднородностей сопротивление разрыву не может быть выражено через энергию химических связей или сил межмолекулярного взаимодействия, которым должна соответствовать прочность, на несколько порядков величины более высокая [39—42].

Многочисленная литература, посвященная связи предельных свойств со структурой полимеров, носит в основном эмпирический характер и не может быть соответствующим образом рассмотрена здесь; библиография имеется в ряде цитируемых работ [39—47]. Однако некоторые стороны предельных свойств и их зависимости от температуры и длительности измерений тесно связаны с вязкоупругими свойствами при малых деформациях и будут кратко рассмотрены ниже.

Основным различием между разрушением выше и ниже температуры стеклования является то, что выше температуры стеклования главные цепи полимера могут изменить свою конформацию, прежде чем образец разрушится, в то время как при температурах ниже T_g (или несколько выше T_g при больших скоростях растяжения) конформации главных цепей остаются существенно неизменными во время опыта.

1. Разрыв выше температуры стеклования

Хорошо известно [39—47]¹⁾, что разрушение вулканизированного каучука сводится к разрыву цепей сетки вследствие механической диссоциации главных химических связей. Для линейных полимеров с большим молекулярным весом может иметь место тот же механизм разрушения, если только разрыв осуществляется за достаточно короткий промежуток вре-

¹⁾ T. L. Smith, неопубликованная работа.

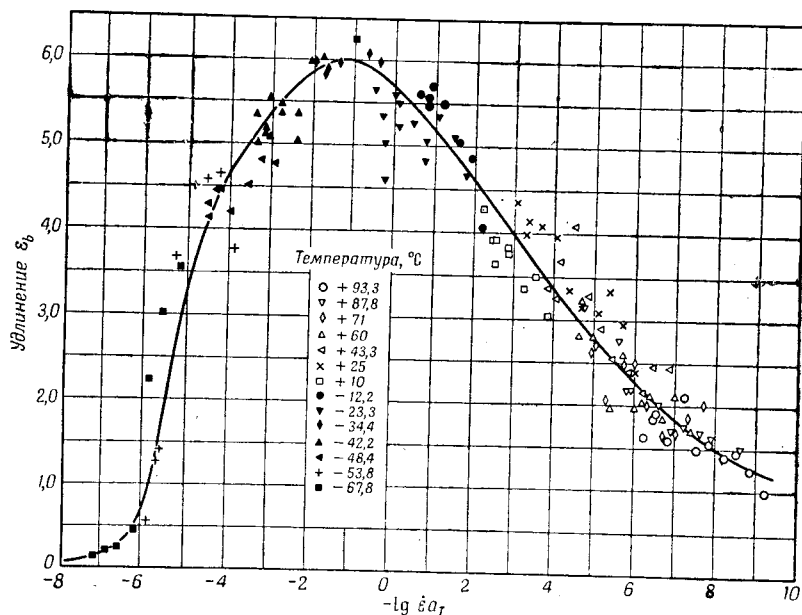
мени, так что скольжение в точках зацеплений не успевает произойти. Для этих полимеров в условиях опыта, когда имеет место скольжение в точках зацеплений, а также для линейных полимеров с низким молекулярным весом, в которых зацепления не образуются, разрушение происходит по механизму вязкого течения и сопровождается большими сдвиговыми деформациями; это чисто гидродинамическая проблема, выходящая за рамки настоящего рассмотрения.

В соответствии с распределением длин цепей и их конформациями в пространственной сетке данной макроскопической деформации образца соответствуют различные удлинения отдельных цепей и некоторые из них на мгновение могут быть растянуты почти до предела, т. е. до состояния, в котором происходит разрыв химических связей [48]. Если сила, действующая в такой цепи, не распределяется по соседним цепям вследствие конформационных перестроек, то такая цепь может разорваться. Тогда на соседние цепи начинают действовать дополнительные силы, и если они в свою очередь не успевают распределить их по другим цепям, то процесс разрыва цепей нарастает лавинообразно и приводит к разрушению образца [46, 49].

Независимо от деталей молекулярного механизма процесса разрушения, которые могут зависеть от среднего критического растяжения цепей сетки [49] или от критического значения запасенной энергии, тот факт, что уменьшение локальных напряжений связано с перестройкой конформаций цепей, означает, что сопротивление разрыву и разрывное удлинение должны быть функциями скорости деформации и что влияние на них температуры и других переменных должно быть связано с влиянием на временные зависимости вязкоупругих свойств. Например, если изменение температуры вызывает изменение всех времен релаксации в a_T раз, то тогда, согласно уравнению (19.13), данная запасенная энергия достигается за эквивалентное время t/a_T при скорости деформации $\dot{\epsilon}a_T$. Однако соответствующее значение критической деформации ϵ не изменяется. Отсюда следует, что данные по разрывному удлинению могут быть приведены к стандартной температуре, если построить зависимости разрывного удлинения от ϵa_T .

Довольно успешное применение этого принципа демонстрируется на фиг. 196, где представлены данные Смита [50] по разрывному удлинению вулканизата каучука GR-S в интервале температур от -68 до 93°C . Соответствующие приведенные зависимости для сопротивления разрыву показаны

на фиг. 197, где в качестве координат использованы сопротивление разрыву, умноженное на T_0/T , и $-\lg \dot{\epsilon} a_T$. Отклонения при самых низких температурах связаны с холодной вытяжкой, при которой возникает температурный градиент в шейке, и процесс не является изотермическим. Значения a_T в этом

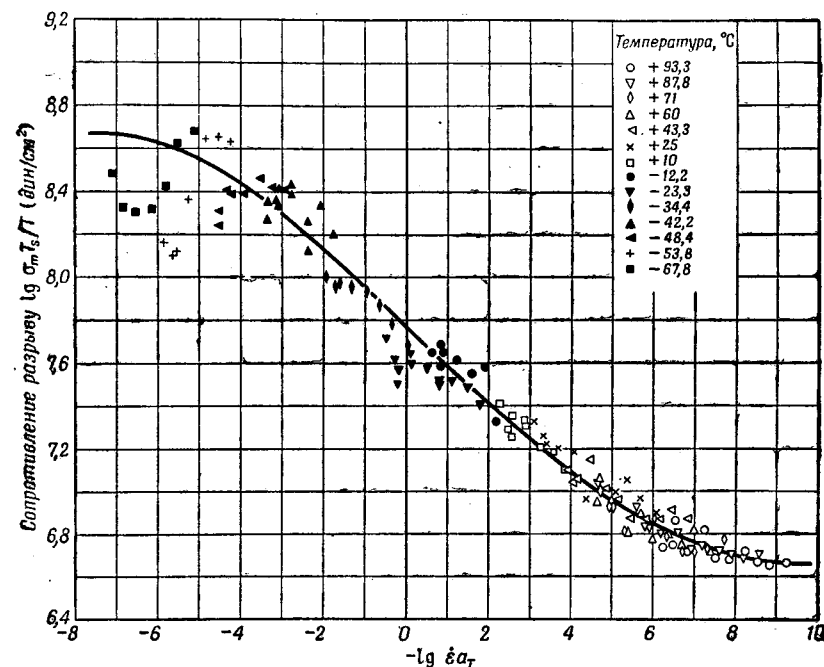


Фиг. 196. Зависимость разрывного удлинения от логарифма скорости деформации (в сек^{-1}), приведенная к 263°K , для вулканизата каучука GR-S при 14 температурах, указанных на фигуре (Смит [50]).

случае были определены в основном путем приведения кривых напряжение—деформация при меньших удлинениях (как на фиг. 125), которое может быть осуществлено с достаточной точностью. Температурная зависимость a_T следует уравнению Вильямса—Ландела—Ферри (11.37) с $T_s = 263^\circ\text{K}$. В пределах большого разброса отдельных экспериментальных точек получаются совмещенные кривые. Они представляют предельные свойства при T_s в очень широком интервале скоростей деформации. В некоторых других исследованиях разрушения резин при раздире¹⁾ приведенные зависимости сопротивления разрыву от скорости деформации

¹⁾ L. Mullins, неопубликованная работа.

были получены со значениями a_T , которые следуют уравнению Вильямса—Ландела—Ферри, но с коэффициентами, отличными от тех, которые характеризуют вязкоупругие свойства при малых деформациях. Это различие может быть связано с тем, что при разрушении имеют место большие деформации [51].



Фиг. 197. Зависимость сопротивления разрыву от логарифма скорости деформации (обе координаты приведены к 263°K) для того же материала, что и на фиг. 196, при тех же 14 значениях температуры (Смит [50]).

Как видно на фиг. 197, сопротивление разрыву монотонно возрастает с увеличением скорости деформации. Бики [46] высказал предположение, что такой характер зависимости связан с тем, что вероятность разрыва определяется запасенной энергией в каждой цепи и увеличение скорости деформации позволяет получить большие напряжения, прежде чем будет превзойдено критическое значение энергии. Однако теория Бики приводит к слишком быстрому увеличению сопротивления разрыву при очень больших скоростях деформации по сравнению с наблюдаемым [50]. С другой стороны, разрывное

удлинение с изменением скорости деформации проходит через существенный максимум. Низкие значения разрывного удлинения при очень больших скоростях растяжения связаны со столь быстрым возрастанием напряжения, что разрушение химических связей происходит раньше, чем успевают произойти заметные конформационные перестройки. При очень малых скоростях растяжения разрывное удлинение имеет низкие значения потому, что конечная скорость разрушения имеет место даже в том случае, когда запасенная энергия лишь немного превосходит критическое значение, так же как в случае статического нагружения.

Если один и тот же сшитый полимер имеет различную густоту сетки, то сопротивление разрыву и разрывное удлинение при данной скорости деформации зависит [52]¹⁾ от числа цепей в $1 \text{ см}^3 \text{ п.с.}$ Обычно сопротивление разрыву возрастает, а разрывное удлинение падает с увеличением n_c . Однако распределение длин цепей также является важной характеристикой, поскольку наиболее короткие цепи разрываются в первую очередь.

Так как в настоящее время проводятся обширные исследования²⁾ предельных свойств полимерных систем выше T_g , то можно ожидать, что в ближайшем будущем молекулярная интерпретация этих явлений получит дальнейшее развитие.

2. Разрыв ниже температуры стеклования

Если конформации главных цепей остаются неизменными во время опыта, то предельные свойства не связаны с перестройками, в которых участвуют значительные участки молекул, и связь их с вязкоупругими свойствами при малых деформациях выражена слабее. Тем не менее рассеяние энергии в процессах локальной релаксации имеет важное значение в определении времени, необходимого для разрушения пластика при температуре ниже T_g под действием статической нагрузки [53, 54]. Разрушение в этом случае также сводится к разрыву главных химических связей, и энергия образования трещин может быть измерена [55]. Дефекты и случайные трещины, несомненно, вызывают начало процесса разрушения [43, 56]. Здесь также можно ожидать существенных успехов в молекулярной интерпретации на основании исследований, проводящихся в настоящее время.

¹⁾ T. L. Smith, неопубликованная работа.

²⁾ T. L. Smith, неопубликованная работа; L. Mullins, неопубликованная работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stedry P. J., Landel R. F., Bull. Amer. Phys. Soc., II, 5, 202 (1960).
2. Cox W. P., Nielsen L. E., Keeney R., Journ. Polymer Sci., 26, 365 (1957).
3. Cox W. P., Merz E. H., Journ. Polymer Sci., 28, 619 (1958).
4. Horowitz H. H., Ind. Eng. Chem., 50, 1089 (1958).
5. Bueche F., Harding S. W., Journ. Polymer Sci., 32, 177 (1958).
6. Wiley R. H., Brauer G. M., Journ. Polymer Sci., 3, 647 (1948).
7. Schmieder K., Wolf K., Kolloid. Zs., 134, 149 (1953).
8. Fujita H., Kishimoto A., Journ. Polymer Sci., 28, 547 (1958).
9. Flory P. J., Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1057 (1940).
10. Ferry J. D., Grandine L. D., Jr., Udy D. C., Journ. Polymer Sci., 8, 529 (1953).
11. Reding F. P., Journ. Polymer Sci., 32, 487 (1958).
12. Ferry J. D., Rev. Mod. Phys., 31, 130 (1959).
13. Tillett J. P. A., Proc. Phys. Soc., B67, 677 (1954).
14. Jenckel E., Klein E., Zs. Naturforsch., 7a, 619 (1952).
15. Flom D. G., Bueche A. M., Journ. Appl. Phys., 30, 1725 (1959).
16. Attack D., Tabor D., Proc. Roy. Soc., A246, 539 (1958).
17. Flom D. G., Доложено на 137-м заседании Американского химического общества. Cleveland, Ohio, April, 1960.
18. Bulgin D., Hubbard G. D., Trans. Ins. Rubber Ind., 34, 201 (1958).
19. May W. D., Morris E. L., Attack D., Journ. Appl. Phys., 30, 1713 (1959).
20. Snowdon J. C., Brit. Journ. Appl. Phys., 9, 461 (1958).
21. Snowdon J. C., Noise Control, March, 1960.
22. Oberst H., Acustica, 2, Beih. 4, AB 181 (1952).
23. Oberst H., Acustica, 4, Beih. 1, 433 (1954).
24. Oberst H., Ber. Ver. Deutsch. Ing., 8, 100 (1956).
25. Kerwin E. M., Jr., Journ. Acoust. Soc. Amer., 31, 952 (1959).
26. Becker G. W., Oberst H., Kolloid. Zs., 148, 6 (1956).
27. Schallamach A., Kolloid. Zs., 141, 165 (1955); Trans. Inst. Rubber Ind., 32, 142 (1956).
28. James D. I., Norman R. H., Payne A. R., в книге The Physical Properties of Polymers, Soc. Chem. Monograph No. 5, London, 1959, p. 233.
29. Thirion P., Rev. Gen. Caoutchouc, 35, 441 (1958).
30. Kaelble D. H., Trans. Soc. Rheology, 4, 45 (1960).
31. Alfrey T., Jr., Mechanical Behaviour of High Polymers, New York, 1948. (См. перевод: Т. Альфрей, Механические свойства полимеров, ИЛ, 1952.)
32. Lee E. H., Radok J. R. M., Woodward W. B., Trans. Soc. Rheology, 3, 41 (1959).
33. Lee E. H., в книге Viscoelasticity—Phenomenological Aspects, New York, 1959, p. I.
34. Morland L. W., Lee E. H., Trans. Soc. Rheology, 4, 233 (1960).
35. Lee E. H., Journ. Appl. Phys., 27, 665 (1956).
36. Lee E. H., Quart. Journ. Appl. Math., 13, 183 (1955).
37. Temperley H. N. V., Chambers L. G., Proc. Phys. Soc., 58, 420 (1946).
38. Bull T. H., Phil. Mag., [8] 1, 153 (1956); Brit. Journ. Appl. Phys., 7, 416 (1956).
39. Schwarzl F., Staverman A. J., в книге H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, K. III.

40. Houwink R., Elasticity, Plasticity, and the Structure of Matter, Washington, 1953.
41. Alfrey T., Jr., Mechanical Properties of High Polymers, New York, 1949, Ch. F. (См. перевод: Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, 1952.)
42. Haward R. N., Strength of Plastics and Glasses, New York, 1949.
43. Bridgman P. W., Studies in Large Plastic Flow and Fracture, New York, 1952.
44. Taylor G. R., Darin S. R., Journ. Polymer Sci., 17, 511 (1955).
45. Bueche A. M., Journ. Polymer Sci., 19, 275 (1956).
46. Bueche F., Journ. Polymer Sci., 24, 189 (1957).
47. Bueche A. M., в книге Fracture, ed. by B. L. Auerbach, D. K. Filbeck, G. T. Hahn and D. A. Thomas, New York, 1959.
48. Kuhn W., Kuhn H., Helv. Chim. Acta, 29, 1095 (1946).
49. Bueche F., Journ. Appl. Phys., 26, 1133 (1955).
50. Smith T. L., Journ. Polymer Sci., 32, 99 (1958).
51. Andrews R. D., Bull. Amer. Phys. Soc., 30, 24 (1955).
52. Epstein L. M., Smith R. P., Trans. Soc. Rheology, 2, 219 (1958).
53. Bueche F., Journ. Appl. Phys., 28, 784 (1957).
54. Bueche F., Journ. Appl. Phys., 29, 1231 (1958).
55. Benbow J. J., Roesler F. C., Proc. Phys. Soc., B70, 201 (1957).
56. Coleman B. D., Trans. Soc. Rheology, 1, 153 (1957).
57. Findley W. N., Soc. Plastics Eng. Journ., 16, 2 (1960).
58. Findley W. N., Khosla G., Journ. Appl. Phys., 26, 821 (1955).
59. Knowles J. K., Dietz A. G., Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 77, 177 (1955).
60. Findley W. N., Poczatek J. J., Journ. Appl. Mech., 22, 165 (1955).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Чтобы избежать введения непривычных обозначений, в некоторых случаях пришлось использовать одно и то же буквенное обозначение для двух или более различных понятий. Выбор правильного значения всегда можно сделать по контексту. Приведенный список не содержит всех индексов, которые используются в особых случаях.

- a_T — отношение времен релаксации при двух различных температурах,
- a_c — отношение времен релаксации при двух различных концентрациях,
- a_p — отношение времен релаксации при двух различных давлениях,
- a_s — отношение времен релаксации при двух различных напряжениях (или деформациях),
- b — коэффициент образца, или формфактор,
- c — концентрация (количество граммов полимера на 1 см^3 раствора), ширина (образца),
- c_1^0, c_2^0 — коэффициенты в уравнении Вильямса — Ландела — Ферри, соответствующие T_0 ,
- c_1^g, c_2^g — коэффициенты в уравнении Вильямса — Ландела — Ферри, соответствующие T_g ,
- d — толщина (образца),
- e — электродвижущая сила, основание натуральных логарифмов,
- f — сила, доля свободного объема,
- f_g — доля свободного объема при температуре стеклования T_g ,
- f_0 — коэффициент трения субмолекулы,
- h — высота,
- i — ток, $\sqrt{-1}$, отрезок на прямой линии,
- j — число основных атомов цепи в мономерной единице,

- k — постоянная Больцмана, произвольная константа в различных уравнениях,
 l — длина,
 m — масса (образца), угловой коэффициент логарифмического графика,
 n — число молекул в 1 см^3 ,
 n_c — число узлов сетки в 1 см^3 ,
 p — индекс суммирования,
 q — число мономерных единиц в субмолекуле,
 r — радиус, параметр затухания волн, безразмерные отношения,
 $(\overline{r_0^2})^{1/2}$ — квадратный корень из среднеквадратичной длины макромолекулы,
 s — временная переменная, угол наклона линейного графика,
 t — время,
 u — временная переменная, смещение при сдвиге,
 v — скорость, удельный объем,
 v_f — свободный объем на 1 г ,
 v_0 — занятый объем на 1 г ,
 w_i — весовая доля i -й компоненты,
 x — линейное смещение,
 x_0 — критическое расстояние затухания,
 A — площадь, численный коэффициент в приближенных вычислениях, действительная часть комплексной константы распространения, эмпирическая константа в различных уравнениях,
 B — податливость при всестороннем сжатии, численный коэффициент в приближенных вычислениях, плотность магнитного потока, мнимая компонента комплексной константы распространения, эмпирическая константа,
 $B(t)$ — податливость при постоянном напряжении в условиях всестороннего сжатия,
 B^* — комплексная динамическая податливость при всестороннем сжатии,
 B' — упругая податливость при всестороннем сжатии,
 B'' — податливость потерь при всестороннем сжатии,
 B_e — равновесная податливость при всестороннем сжатии,
 B_g — податливость в стеклообразном состоянии,
 B_n — численный коэффициент (колебания стержней),
 C_1, C_2 — характеристические константы в разных уравнениях,
 c_1, c_2 — характеристические константы в разных уравнениях,
 C_v — теплоемкость при постоянном объеме,

- D — податливость при растяжении,
 $D(t)$ — податливость при постоянном напряжении в условиях растяжения,
 D^* — комплексная динамическая податливость при растяжении,
 D' — упругая податливость при растяжении,
 D'' — податливость потерь при растяжении,
 D_e — равновесная, псевдоравновесная или установившаяся податливость при растяжении,
 D_g — податливость при растяжении в стеклообразном состоянии,
 D_0 — коэффициент диффузии при бесконечно малой концентрации разбавителя,
 E — модуль Юнга (растяжение),
 $E(t)$ — релаксационный модуль при растяжении,
 E^* — комплексный динамический модуль при растяжении,
 E' — упругий модуль при растяжении,
 E'' — модуль потерь при растяжении,
 E_e — равновесный или псевдоравновесный модуль при растяжении,
 E_g — модуль Юнга в стеклообразном состоянии,
 G — модуль сдвига,
 $G(t)$ — релаксационный модуль сдвига,
 G^* — комплексный динамический модуль сдвига,
 G' — упругий модуль сдвига,
 G'' — модуль потерь при сдвиге,
 G_e — равновесный или псевдоравновесный модуль сдвига,
 G_g — модуль сдвига в стеклообразном состоянии,
 G_i — вклад в модуль элемента модели,
 \tilde{G} — волновой модуль сдвига,
 H — спектр времен релаксации при сдвиге,
 H_e — спектр времен релаксации при растяжении,
 I — момент инерции,
 J — податливость при сдвиге,
 $J(t)$ — податливость при постоянном напряжении в условиях сдвига,
 J^* — комплексная динамическая податливость при сдвиге,
 J' — упругая податливость при сдвиге,
 J'' — податливость потерь при сдвиге,
 J_e — равновесная, псевдоравновесная или установившаяся податливость при сдвиге,
 J_g — податливость при сдвиге в стеклообразном состоянии,
 J_i — вклад в податливость элемента модели,

- K — модуль всестороннего сжатия, константа преобразователя, характеристическая константа,
 $K(t)$ — релаксационный модуль всестороннего сжатия,
 K^* — комплексный динамический модуль всестороннего сжатия,
 K' — упругий модуль при всестороннем сжатии,
 K'' — модуль потерь при всестороннем сжатии,
 K_e — равновесный модуль всестороннего сжатия,
 $K_{ад}$ — адиабатический модуль всестороннего сжатия,
 $K_{из}$ — изотермический модуль всестороннего сжатия,
 L — спектр времен запаздывания при сдвиге, глубина,
 L_e — спектр времен запаздывания при растяжении,
 M — модуль одномерного растяжения в бесконечной среде, численный коэффициент в приближенных вычислениях, масса, молекулярный вес,
 M^* — комплексный динамический модуль продольного сжатия,
 M' — упругий модуль при продольном сжатии,
 M'' — податливость потерь при продольном сжатии,
 M_n — среднечисленный молекулярный вес,
 M_w — средневесовой молекулярный вес,
 M_z — средний по z молекулярный вес,
 M_0 — молекулярный вес мономерной единицы,
 M_e — средний молекулярный вес участка цепи между зацеплениями,
 M_c — средний молекулярный вес участка цепи сетки,
 N — численный коэффициент в приближенных вычислениях, число субмолекул в макромолекуле,
 N_0 — число Авогадро,
 P — давление,
 Q_e — коэффициент зацеплений,
 R — радиус, электрическое сопротивление,
 R_M — механическое сопротивление,
 S_M — механическая упругость,
 T — абсолютная температура,
 T_0 — температура приведения,
 T_s — стандартная температура приведения для уравнения Вильямса — Ландела — Ферри в форме (11.37),
 T_g — температура стеклования,
 T_M — температура средней точки перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние (при производных условиях для времени или частоты),
 V — объем,
 W — работа деформирующей силы, нагрузка,

- X — электрическое реактивное сопротивление,
 X_M — механическое реактивное сопротивление,
 Y_M — механическая проводимость,
 Z — степень полимеризации,
 Z — электрический импеданс,
 Z_M — механический импеданс,
 Z_e — средняя степень полимеризации участка цепи между точками зацеплений,
 Z_c — средняя степень полимеризации участка цепи сетки,
 f — отношение чисел цепей сетки между зацеплениями на 1 см^3 при двух различных температурах,
 \mathcal{E} — дифференциальный модуль Юнга,
 $\mathcal{E}_{от}$ — запасенная энергия на 1 см^3 ,
 $\mathcal{E}_{д}$ — рассеянная энергия на 1 см^3 (за $1/4$ периода),
 \mathcal{E} — рассеяние энергии за 1 сек ,
 \mathcal{R}_M — характеристическое механическое сопротивление,
 \mathcal{S} — вращающий момент,
 \mathcal{T} — напряжение сдвига,
 \mathcal{T}_{ss} — напряжение после прекращения установившегося течения,
 \mathcal{X}_M — характеристическое механическое реактивное сопротивление,
 α — угол деформации, коэффициент теплового расширения, затухание бегущей волны, параметр распределения времен релаксации (уравнение К. Коула — Р. Коула),
 α_f — тепловое расширение свободного объема относительно полного объема,
 α_l — коэффициент теплового расширения выше T_g ,
 α_g — коэффициент теплового расширения ниже T_g ,
 β — коэффициент сжимаемости, параметр, характеризующий изотермическое сжатие, параметр в уравнении ползучести Андраде, параметр, связывающий свободный объем и весовую концентрацию разбавителя,
 β' — параметр, связывающий свободный объем и объемную концентрацию разбавителя, параметр в уравнении ползучести Андраде для деформации,
 γ — деформация сдвига,
 $\dot{\gamma}$ — скорость деформации сдвига (градиент скорости),
 δ — фазовый угол между напряжением и деформацией, бесконечно малое приращение, дельта-функция Ди-рака,
 ϵ — деформация растяжения, диэлектрическая постоянная,

- ϵ' — действительная компонента комплексной диэлектрической проницаемости,
 ϵ'' — мнимая компонента комплексной диэлектрической проницаемости,
 ζ_0 — мономерный коэффициент трения,
 ζ_E — мономерный упругий коэффициент,
 ζ_1 — коэффициент трения для малых посторонних молекул,
 η — вязкость (при сдвиге),
 η^* — комплексная динамическая сдвиговая вязкость,
 η' — действительная часть комплексной вязкости,
 η'' — мнимая часть комплексной вязкости,
 η_l — вязкость при растяжении,
 η_v — объемная вязкость,
 η_i — вклад в вязкость элемента модели,
 η_s — вязкость растворителя,
 η_a — кажущаяся вязкость в неньютоновском течении,
 η_e — эффективная локальная вязкость,
 $[\eta]$ — характеристическая вязкость,
 $[\eta']$ — действительная часть характеристической динамической вязкости,
 θ — угол,
 λ — длина волны, индекс суммирования, численный коэффициент (в теории Зимма), относительная длина (при простом растяжении), коэффициент трения качения,
 μ — коэффициент Пуассона,
 ν — частота (в гц),
 ρ — плотность,
 σ — напряжение растяжения, квадратный корень из среднеквадратичной длины субмолекулы,
 τ — время релаксации или время запаздывания, аргумент функций H или L ,
 τ_i — время релаксации или время запаздывания элемента механической модели,
 φ — фазовый угол, объемная доля (наполнителя),
 $\varphi(M)$ — функция распределения молекулярных весов,
 φ_1 — объемная доля разбавителя (растворителя) в растворе,
 φ_2 — объемная доля полимера в растворе,
 ψ — численный коэффициент в приближенных вычислениях,
 ψ' — численный коэффициент в приближенных вычислениях,
 ω — частота (в рад/сек),
 ω_0 — резонансная частота (вынужденные колебания),

- ω_c — характеристическая частота (свободные колебания),
 Γ — гамма-функция, комплексная константа распространения,
 Δ — логарифмический декремент,
 ΔH_η — кажущаяся энергия активации для вязкого течения,
 ΔH_a — кажущаяся энергия активации для процессов релаксации или запаздывания,
 Φ_1, Φ_2 и т. д. — безразмерные приведенные теоретические функции (приложение Д),
 \mathcal{E} — коэффициент восстановления.

П Р И Л О Ж Е Н И Е Б

ПРИМЕНИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ
ДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ

Методы классифицируются здесь в соответствии с характеристиками потерь и величиной импеданса (в акустическом смысле — как мера $|G^*|$ или $|E^*|$) исследуемых материалов. В виде примечаний даны примеры полимеров шести классов. Для методов исследования в неустановившемся режиме X означает применимость данного метода. Для динамических методов буквы используются для обозначения приближенных частотных интервалов: VLF — меньше 1 *гц*, LF — от 1 до 10^2 *гц*, MF — от 10^2 до 10^4 *гц*, HF — от 10^4 до 10^6 *гц*, VHF — больше 10^6 *гц*.

Метод	Глава	Литература	Большие потери ($tg \delta \gg 1$)		Средние потери ($tg \delta \approx 1$)	Низкие потери ($tg \delta \ll 1$)			
			высокий импеданс ¹⁾	низкий импеданс ²⁾		средний импеданс ³⁾	высокий импеданс ⁴⁾	средний импеданс ⁵⁾	низкий импеданс ⁶⁾
Ползучесть	5	[1]	X		X				X
	5	[3]	X		X				X
	6	[1]	X		X				
	6	[6]	X		X				X
	6	[7]			X				X
	6	[8]			X				X
	7	[1—5]				X	X		
Релаксация напряжения	5	[19]	X						
	5	[20]	X						
	6	[12—15]			X	X	X		
	7	[6—8]				X			
Прямые измерения деформации и напряжения	5	[28]	VLF			VLF		VLF	
	5	[22]	VLF		VLF			LF	
	5	[24]	LF		LF			VLF	
	6	[18]			VLF			LF	
	6	[19]						LF	
	6	[20—23]			LF			LF	
	6	[24]			VLF	VLF		VLF	
Измерения отношения напряжения к деформации с помощью преобразователя	7	[16]				VLF, LF			
	7	[17]				VLF			
	5	[27]	LF						
Резонанс сложной системы (вынужденные колебания)	6	[4, 27]			MF	MF	MF	MF	MF
	6	[29—33]						LF	LF
Резонанс сложной системы (свободные колебания)	6	[34, 35]							
	6	[36]	LF						
	6	[37]			MF			MF	
	6	[38, 39]	MF						
Распространение воли сдвига, растяжения и изгиба	6	[7]						VLF	VLF
	6	[42, 43]				LF		LF	
	6	[47]						LF	
Распространение воли сдвига, растяжения и изгиба	5	[35, 36]			MF				
	6	[44]						MF, HF	
	6	[45]						MF, HF	
	6	[49, 50]				VHF			

Метод	Глава	Литература	Большие потери (tg δ ≥ 1)		Средние потери (tg δ ≈ 1)	Низкие потери (tg δ ≤ 1)		
			высокий импеданс 1)	низкий импеданс 2)	средний импеданс 3)	высокий импеданс 4)	средний импеданс 5)	низкий импеданс 6)
Распространение продольных волн в объеме	8	[11—14]				VHF HF		
	8	[14]						
Измерения характеристического импеданса	5	[38]		MF				
	5	[37—39]		HF				
	5	[40]	HF		HF			
	5	[41]		MF, HF				
Измерения резонансных колебаний	5	[44]	VHF	VHF	VHF		VHF	VHF
	7	[18—27]				MF		

- 1) Например, линейные полимеры с высоким молекулярным весом и их концентрированные растворы в конечной зоне.
- 2) Например, разбавленные растворы полимеров.
- 3) Например, большинство систем в переходной зоне между стеклообразным и высокоэластическим состояниями.
- 4) Например, стеклообразные и высококристаллические полимеры или мягкие полимеры при таких высоких частотах, что их модули достигают значений, характерных для стеклообразного состояния.
- 5) Например, мягкие сшитые полимеры в псевдоравновесной зоне или линейные полимеры высокого молекулярного веса в зоне плато.
- 6) Например, гели в псевдоравновесной зоне.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ФОРМФАКТОРЫ И МАКСИМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ДЕФОРМАЦИИ (ТОЛЬКО ДЛЯ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ)

Тип деформации	Формфактор b и единицы его измерения	Уравнение	Максимальное напряжение	Максимальная деформация
Простой сдвиг образца в виде сэндвича	$A_1/h_1 + A_2/h_2$ [см] или $(m_1/h_1^2 + m_2/h_2^2)/\rho$	(6.1), (6.7)–(6.9), (6.11), (6.12)	$\mathfrak{E} = f/(A_1 + A_2)$	$\gamma = x/h$
Деформация в вискозиметре Почеттино (см. стр. 129)	$2\pi L/\ln(R_2/R_1)$ [см]	(6.1)	$\mathfrak{E} = f/2\pi R_1 L$	$\gamma = x/R_1 \ln(R_2/R_1)$
Осевая деформация кольцеобразного образца	$\frac{2\pi L(R_2^2 + R_1^2)/(R_2^2 - R_1^2)}{(R_2^2 + R_1^2) \ln(R_2/R_1)/(R_2^2 - R_1^2) - 1}$ [см]	(5.4), (5.6), (5.7)	$\mathfrak{E} = \frac{f(R_2^2 - R_1^2)}{2\pi L R_1 (R_2^2 + R_1^2)}$	$\gamma = \frac{x/R_1}{(R_2^2 + R_1^2) \ln(R_2/R_1)/(R_2^2 - R_1^2) - 1}$
Кручение между коаксиальными цилиндрами	$\frac{4\pi L}{1/R_1^2 - 1/R_2^2}$ [см³]	(5.1)	$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}/2\pi L R_1^2$	$\gamma = 2R_2^2 \alpha / (R_2^2 - R_1^2)$
Кручение между конусом и плоскостью	$2\pi R^3/3\theta$ [см³]	(5.1)	$\mathfrak{E} = 3\mathfrak{E}/2\pi R^3$	$\gamma = \alpha/\theta$

Тип деформации	Формфактор b и единицы его измерения	Уравнение	Максимальное напряжение	Максимальная деформация
Кручение кругового цилиндрического стержня	$\pi R^4/2h$ [с.м.] или $m^2/2\pi h^3 \rho^2$	(6.1)	$\mathfrak{E} = 2\Theta/\pi R^3$	$\gamma = \alpha R/h$
Простое растяжение	A/L [с.м.]	(6.2), (6.3)	$\sigma = f/A$	$\epsilon = x/L$
Изгиб (консоль прямоугольного сечения; один конец закреплен)	$cd^3/4L^3$ [с.м.]	(7.5)	$\sigma = 6fL/cd^2$	$\epsilon = 3dx/2L^2$
Изгиб (консоль круглого сечения; один конец закреплен)	$3\pi R^4/4L^3$ [с.м.]	(7.8)	$\sigma = 4fL/\pi R^3$	$\epsilon = 3Rx/L^2$
Изгиб (оба конца закреплены)	$16cd^3/L^3$ [с.м.]	(7.3)	$\sigma = 3fL/4cd^2$	$\epsilon = 12dx/L^2$
Изгиб (оба конца на призмах)	$2cd^3/L^3$ [с.м.]	(7.4)	$\sigma = 3fL/2cd^2$	$\epsilon = 3 dx/L^2$

c — ширина, d — толщина, f — сила, h — высота, m — масса, x — линейное смещение, A — площадь, L — длина, R — радиус, Θ — крутящий момент, \mathfrak{E} — напряжение сдвига, α — угловое смещение, γ — деформация сдвига, ϵ — деформация растяжения, θ — угол (между конусом и плоскостью), ρ — плотность, σ — напряжение растяжения.

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОГО И РЕЛАКСАЦИОННОГО МОДУЛЕЙ

Различные вязкоупругие функции широко представлены графически особенно в гл. 2, 12 и 13. Однако численные данные не приводятся (за исключением табл. 1). Вообще такие данные очень редко приводятся в литературе, причем обычно ограничиваются графиками. Поэтому трудно получить материал для вычислений, подобных проведенным, например, в гл. 19. Сводка численных данных была бы очень полезна. Здесь дается несколько примеров таких данных для динамического и релаксационного модулей, приведенных к стандартным температурам, как описано в гл. 11.

1. Упругий модуль и модуль потерь полиизобутилена, поли-*n*-октилметакрилата, невулканизованного натурального каучука и слабо вулканизованного натурального каучука

Данные для полиизобутилена относятся к образцу со средневесовым молекулярным весом $1,56 \cdot 10^6$ и с широким распределением молекулярных весов, установленным Мэрвином [1]. Они основаны главным образом на динамических измерениях Фитцджералда, Грандина, Ферри [2], Плазeka, Вранкена и Берге [3] и Филиппова [4]. Температура приведения равна 25°C . Коэффициенты уравнения Вильямса — Ландела — Ферри при $T = 298,2^\circ\text{K}$, основанные на данных работ [2, 3], равны $c_1 = 9,08$ и $c_2 = 209$. Значения a_T , вычисленные из этих коэффициентов, мало отличаются от значений, использовавшихся [2] до введения уравнения Вильямса — Ландела — Ферри.

Данные для поли-*n*-октилметакрилата [5, 6] представлены на фиг. 14 и 15. Они частично имеются в табл. 1. Температура приведения равна 100°C . Данные приведены по отношению к f -сдвигу, описанному в гл. 11, § 4, п. 2, а также с помощью обычного коэффициента a_T .

ДАННЫЕ ДЛЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

lg ω	lg G'	lg G''	lg ω	lg G'	lg G''
-3,5	6,02	5,67	3,0	6,76	6,71
-3,0	6,12	5,66	3,5	6,96	7,03
-2,5	6,21	5,64	4,0	7,20	7,37
-2,0	6,25	5,60	4,5	7,49	7,69
-1,5	6,30	5,48	5,0	7,83	8,02
-1,0	6,35	5,45	5,5	8,16	8,34
-0,5	6,38	5,44	6,0	8,49	8,64
0	6,42	5,40	6,5	8,81	8,92
0,5	6,44	5,42	7,0	9,11	9,16
1,0	6,47	5,49	7,5	9,40	9,36
1,5	6,48	5,75	8,0	9,64	9,50
2,0	6,51	6,05	8,5	9,82	9,51
2,5	6,61	6,38	9,0	9,93	9,39

ДАННЫЕ ДЛЯ ПОЛИ *n*-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА

lg ω	lg G'	lg G''	lg ω	lg G'	lg G''
-3,5 ¹⁾	3,98	4,01	4,5	6,20	6,22
-3,0 ¹⁾	4,30	4,30	5,0	6,45	6,58
-2,5 ¹⁾	4,61	4,64	5,5	6,67	6,90
-2,0 ¹⁾	4,89	4,76	6,0	6,98	7,26
-1,5 ¹⁾	5,16	5,01	6,5	7,31	7,63
-1,0 ¹⁾	5,38	5,14	7,0	7,68	7,98
-0,5	5,42	4,93	7,5	8,06	8,28
0	5,49	4,87	8,0	8,49	8,55
0,5	5,53	4,79	8,5	8,82	8,71
1,0	5,57	4,76	9,0	9,03	8,81
1,5	5,56	4,82	9,5	9,20	8,83
2,0	5,61	4,97	10,0	9,31	8,77
2,5	5,68	5,19	10,5	9,39	8,73
3,0	5,77	5,42	11,0	9,44	8,67
3,5	5,89	5,68	11,5	9,48	8,74
4,0	6,05	5,98	12,0	9,44	8,87

¹⁾ Вычислены косвенным способом из измерений ползучести методами, описанными в гл. 4.

Данные для невулканизованного и слабо вулканизованного натурального каучука получены Пейном [7]; они частично имеются на фиг. 110. Молекулярный вес невулканизованного образца не указан, но он должен быть очень высоким. Температура приведения для частот, указанных в этой таблице, равна 0° С.

ДАННЫЕ ДЛЯ НЕВУЛКАНИЗОВАННОГО И ВУЛКАНИЗОВАННОГО КАУЧУКА

lg ω	Невулканизованный каучук		Вулканизованный каучук	
	lg G'	lg G''	lg G'	lg G''
-4,0	6,46	5,62	6,67	5,27
-3,5	6,49	5,62	6,68	5,28
-3,0	6,50 ₅	5,61	6,68	5,28
-2,5	6,54	5,61	6,69	5,28
-2,0	6,60	5,59	6,71	5,28 ₅
-1,5	6,67	5,57	6,72	5,29
-1,0	6,73	5,54	6,73	5,33
-0,5	6,78 ₅	5,46	6,74	5,37
0	6,83	5,39	6,76	5,42
0,5	6,86	5,38	6,77	5,48
1,0	6,88	5,42	6,79	5,53
1,5	6,90	5,53	6,81	5,64
2,0	6,91	5,65	6,85	5,79
2,5	6,94	5,83	6,89	6,06
3,0	6,96	6,01	6,93	6,35
3,5	6,97	6,20	7,01	6,65
4,0	7,00	6,44	7,13	6,98
4,5	7,06	6,73	7,28	7,33
5,0	7,16	7,03	7,45	7,70
5,5	7,31	7,38	7,70	8,11
6,0	7,54	7,80	8,03	8,49
6,5	7,89	8,28	8,53	8,88
7,0	8,37	8,72	9,07	9,18
7,5	8,91	9,13	9,53	9,53
8,0	9,39	9,47	9,82	9,42
8,5	9,71	9,61	9,97	9,37
9,0	9,91	9,59	10,07	9,27
9,5	10,00	9,45	10,14	9,14
10,0	10,06	9,24	10,15	8,98
10,5	10,10	9,03	10,15	8,81
11,0	10,12	8,81	10,16	8,62

2. Релаксационные модули для полиизобутилена, поливинилацетата и полистирола

Данные для полиизобутилена относятся к описанному выше образцу и получены из измерений релаксации напряжения, выполненных Тобольским и др. [8]. Температура приведения равна 25°С. Модуль представляет собой модуль Юнга; время измеряется в часах.

ДАННЫЕ ДЛЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

lg t	lg E(t)	lg t	lg E(t)	lg t	lg E(t)
-14,4	10,48 ₅	-8,4	8,05 ₅	-2,4	6,79 ₅
-14,0	10,46 ₅	-8,0	7,80 ₅	-2,0	6,75 ₅
-13,6	10,44 ₅	-7,6	7,58 ₅	-1,6	6,71
-13,2	10,41	-7,2	7,38 ₅	-1,2	6,65 ₅
-12,8	10,37	-6,8	7,21	-0,8	6,59
-12,4	10,30	-6,4	7,08 ₅	-0,4	6,50 ₅
-12,0	10,20 ₅	-6,0	7,00 ₅	0	6,39 ₅
-11,6	10,07 ₅	-5,6	6,96	0,4	6,26
-11,2	9,88 ₅	-5,2	6,92 ₅	0,8	6,08
-10,8	9,65 ₅	-4,8	6,90 ₅	1,2	5,85
-10,4	9,39 ₅	-4,4	6,89 ₅	1,6	5,54
-10,0	9,12 ₅	-4,0	6,88 ₅	2,0	5,18
-9,6	8,86 ₅	-3,6	6,87 ₅	2,4	4,5
-9,2	8,60 ₅	-3,2	6,85 ₅	2,8	-∞
-8,8	8,33	-2,8	6,82 ₅		

ДАННЫЕ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

lg t	lg E(t)	lg t	lg E(t)
-1,0	7,02	3,5	5,85
-0,5	6,90	4,0	5,59
0	6,80	4,5	5,25
0,5	6,72	5,0	4,85
1,0	6,65	5,5	4,37
1,5	6,55	6,0	3,51
2,0	6,43	6,25	2,99
2,5	6,28	6,5	2,37
3,0	6,09		

Для поливинилацетата [9] приводятся данные, представленные на фиг. 13 зоной плато и конечной зоной кривой II. Эти данные получены путем измерения модуля Юнга при релаксации. Температура приведения равна 75°С; время измеряется в секундах.

Данные для полистирола относятся к образцу со средневесовым молекулярным весом $0,2 \cdot 10^6$, исследован-

ДАННЫЕ ДЛЯ ПОЛИСТИРОЛА

lg t	lg E(t)	lg t	lg E(t)
-8,0	10,22	-1,5	6,91
-7,5	10,17	-1,0	6,84
-7,0	10,05	-0,5	6,65
-6,5	9,89	0	6,54
-6,0	9,64	0,5	6,45
-5,5	9,26	1,0	6,34
-5,0	8,82	1,5	6,20
-4,5	8,43	2,0	6,01
-4,0	8,12	2,5	5,77
-3,5	7,85	3,0	5,49
-3,0	7,59	3,5	5,11
-2,5	7,33	4,0	4,62
-2,0	7,10	4,5	3,95

ному Футжитой и Ниномией [10]. Температура приведения равна 135°С. Модуль представляет собой модуль Юнга; время измеряется в секундах.

Ссылаясь на гл. 12, можно напомнить, что в переходной зоне приведенные в таблицах значения не зависят от молекулярного веса и от распределения по молекулярным весам, и, следовательно, являются характеристиками химической структуры полимера. Однако в зоне плато и в конечной зоне вязкоупругие свойства, кроме химической структуры, отражают также распределение по молекулярным весам в исследованном образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marvin R. S., Proc. Second Intern. Congr. Rheology, 1954, p. 156.
2. Fitzgerald E. R., Grandine L. D., Jr., Ferry J. D., Journ. Appl. Phys., **24**, 650 (1953); **24**, 911 (1953).
3. Plazek D. J., Vrancken M. N., Berge J. W., Trans. Soc. Rheology, **2**, 39 (1958).
4. Philippoff W., Journ. Appl. Phys., **24**, 685 (1953).
5. Dannhauser W., Child W. C., Jr., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **13**, 103 (1958).
6. Berge J. W., Saunders P. R., Ferry J. D., Journ. Colloid Sci., **14**, 135 (1959).
7. Payne A. R., в книге P. Mason, N. Wookey, Rheology of Elastomers, London, 1958, p. 86.
8. Tobolsky A. V., Catsiff E., Journ. Polymer Sci., **19**, 111 (1956).
9. Ninomiya K., Journ. Colloid Sci., **14**, 49 (1959).
10. Fujita H., Ninomiya K., Journ. Polymer Sci., **24**, 233 (1957).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИВЕДЕННЫЕ
ВЯЗКОУПРУГИЕ ФУНКЦИИ В БЕЗРАЗМЕРНОМ
ВИДЕ

1. Теория Рауза для одинакового молекулярного
веса в отсутствие зацеплений в конечной
и переходной зонах [уравнения (10.4) и (10.5)]

Безразмерные параметры: $\omega_R = \omega\tau_1$, $\Phi_1 = G'/(cRT/M)$,
 $\Phi_2 = (\eta' - \eta_s)/(\eta - \eta_s)$, $\Phi_3 = G''/(cRT/M) - \omega\eta_s/(cRT/M)$,
 $\Phi_4 = I'M/cRT$. Для неразбавленных полимеров нужно заме-
нить c на ρ и положить $\eta_s = 0$.

$\lg \omega_R$	$\lg \Phi_1$	$\lg \Phi_2$	$\lg \Phi_3$	$\lg \Phi_4$
-1,0	-1,97	0,00	-0,78	-0,40
-0,8	-1,58	0,00	-0,58	-0,40
-0,6	-1,17	-0,01	-0,39	-0,40
-0,4	-0,72	-0,03	-0,21	-0,40
-0,2	-0,50	-0,09	-0,07	-0,41
0	-0,24	-0,17	0,05	-0,45
0,2	-0,05	-0,27	0,15	-0,50
0,4	0,10	-0,37	0,25	-0,57
0,6	0,24	-0,47	0,35	-0,66
0,8	0,36	-0,57	0,45	-0,75
1,0	0,47	-0,67	0,55	-0,85
1,2	0,58	-0,77	0,65	-0,95
1,4	0,69	-0,87	0,75	-1,05
1,6	0,80	-0,97	0,85	-1,15
1,8	0,91	-1,07	0,95	-1,25
2,0	1,02	-1,17	1,05	-1,35

2. Теория Мэрвина для одинакового молекулярного
веса при наличии зацеплений в переходной зоне,
зоне плато и в конечной зоне [уравнение (10.71)]

Безразмерные параметры: $G'_R = G' M_e / C_1' \approx G' (6 M_e / 5 \rho RT)$,
 $G''_R = G'' M_e / C_1'$, $p_R = i \omega C_2' M_e^2 \approx i \omega (3 a^2 \zeta_0 M_e^2 / 50 M_0^2 k T)$. Здесь

знак « \approx » соответствует использованию выражений (10.36)
и (10.37).

Вычисления выполнены Ловеллом¹⁾ для следующих зна-
чений $M/2M_e$: 3, 4, 6, 9, 20, 40.

$\lg p_R/i$	$M/2M_e=3$			$M/2M_e=4$		
	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\lg \delta$	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\lg \delta$
-3,00	-2,88	-1,54	21,78	-1,87	-1,09	6,03
-2,80	-2,48	-1,34	13,74	-1,48	-0,90	3,81
-2,60	-2,08	-1,14	8,68	-1,13	-0,75	2,42
-2,40	-1,69	-0,95	5,48	-0,83	-0,63	1,55
-2,20	-1,32	-0,78	3,47	-0,60	-0,59	1,02
-2,00	-0,97	-0,62	2,20	-0,46	-0,61	0,71
-1,80	-0,68	-0,53	1,41	-0,38	-0,65	0,54
-1,60	-0,47	-0,50	0,93	-0,33	-0,67	0,46
-1,40	-0,34	-0,53	0,65	-0,28	-0,65	0,43
-1,20	-0,28	-0,58	0,49	-0,23	-0,63	0,40
-1,00	-0,24	-0,60	0,43	-0,18	-0,62	0,37
-0,80	-0,20	-0,57	0,42	-0,14	-0,61	0,34
-0,60	-0,15	-0,53	0,42	-0,11	-0,58	0,34
-0,40	-0,11	-0,47	0,44	-0,08	-0,52	0,36
-0,20	-0,08	-0,39	0,48	-0,05	-0,44	0,41
0,00	-0,04	-0,29	0,56	-0,03	-0,33	0,50
0,20	0,00	-0,17	0,68	0,01	-0,19	0,63
0,40	0,05	-0,03	0,82	0,05	-0,04	0,80
0,60	0,13	0,11	0,96	0,13	0,10	0,95
0,80	0,23	0,24	1,03	0,23	0,24	1,03
1,00	0,34	0,35	1,03	0,34	0,35	1,03
1,20	0,45	0,45	1,01	0,45	0,45	1,01
1,40	0,55	0,55	1,00	0,55	0,55	1,00
1,60	0,65	0,65	1,00	0,65	0,65	1,00
1,80	0,75	0,75	1,00	0,75	0,75	1,00
2,00	0,85	0,85	1,00	0,85	0,85	1,00

¹⁾ Н. Högberg, S. E. Lovell, J. D. Ferry, Acta. Chem. Scand. (в печати).

$\lg PR/i$	$M/2M_e=6$			$M/2M_e=9$		
	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\text{tg } \delta$	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\text{tg } \delta$
-4,00	-2,45	-1,44	10,20	-1,20	-0,94	1,82
-3,80	-2,05	1,24	6,44	-0,95	-0,87	1,22
-3,60	-1,67	-1,06	4,08	-0,79	-0,85	0,87
-3,40	1,31	-0,90	2,60	-0,70	-0,85	0,70
-3,20	-1,00	-0,78	1,67	-0,63	-0,82	0,63
-3,00	-0,77	-0,72	1,11	-0,55	-0,77	0,61
-2,80	-0,62	-0,72	0,78	-0,48	-0,72	0,56
-2,60	-0,53	-0,74	0,61	-0,40	-0,70	0,51
-2,40	-0,47	-0,74	0,54	-0,33	-0,68	0,45
-2,20	-0,41	-0,70	0,51	-0,27	-0,68	0,40
-2,00	-0,34	-0,68	0,46	-0,22	-0,69	0,34
-1,80	-0,28	-0,67	0,41	-0,18	-0,71	0,30
-1,60	-0,23	-0,67	0,36	-0,14	-0,73	0,26
-1,40	-0,18	-0,68	0,32	-0,11	-0,76	0,22
-1,20	-0,15	-0,69	0,28	-0,09	-0,79	0,20
-1,00	-0,11	-0,70	0,26	-0,07	-0,81	0,18
-0,80	-0,09	-0,70	0,25	-0,05	-0,80	0,18
-0,60	-0,07	-0,67	0,25	-0,04	-0,76	0,19
-0,40	-0,05	-0,60	0,28	-0,03	-0,68	0,23
-0,20	-0,03	-0,50	0,34	0,02	-0,56	0,29
0	-0,01	-0,37	0,43	0,00	-0,41	0,39
0,20	0,01	-0,22	0,58	0,02	-0,24	0,55
0,40	0,05	-0,06	0,77	0,05	-0,07	0,75
0,60	0,12	0,10	0,94	0,12	0,09	0,94
0,80	0,22	0,24	1,04	0,22	0,24	1,04
1,00	0,34	0,36	1,04	0,34	0,36	1,04
1,20	0,45	0,45	1,01	0,45	0,45	1,01
1,40	0,55	0,55	1,00	0,55	0,55	1,00
1,60	0,65	0,65	1,00	0,65	0,65	1,00
1,80	0,75	0,75	1,00	0,75	0,75	1,00
2,00	0,85	0,85	1,00	0,85	0,85	1,00

$\lg PR/i$	$M/2M_e=20$			$M/2M_e=40$		
	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\text{tg } \delta$	$\lg G'_R$	$\lg G''_R$	$\text{tg } \delta$
-4,00	-0,63	-0,81	0,66	-0,35	-0,69	0,46
-3,80	-0,54	-0,76	0,61	-0,29	-0,68	0,40
-3,60	-0,46	-0,72	0,55	-0,24	-0,69	0,35
-3,40	-0,39	-0,70	0,49	-0,19	-0,72	0,30
-3,20	-0,32	-0,68	0,44	-0,15	-0,75	0,25
-3,00	-0,27	-0,69	0,38	-0,12	-0,80	0,21
-2,80	-0,22	-0,70	0,33	-0,10	-0,85	0,18
-2,60	-0,17	-0,73	0,28	-0,08	-0,91	0,15
-2,40	-0,14	-0,76	0,24	-0,06	-0,98	0,12
-2,20	-0,11	-0,81	0,20	-0,05	-1,05	0,10
-2,00	-0,09	-0,86	0,17	-0,04	-1,12	0,08
-1,80	-0,07	-0,92	0,14	-0,03	-1,19	0,07
-1,60	-0,05	-0,98	0,12	-0,02	-1,25	0,06
-1,40	-0,04	-1,02	0,10	-0,02	-1,28	0,06
-1,20	-0,03	-1,05	0,10	-0,01	-1,27	0,06
-1,00	-0,03	-1,05	0,10	-0,01	-1,23	0,06
-0,80	-0,02	-1,00	0,10	-0,01	-1,13	0,08
-0,60	-0,02	-1,91	0,13	-0,01	-0,99	0,10
-0,40	-0,01	-0,78	0,17	0,00	-0,83	0,15
-0,20	0,00	-0,62	0,24	0,00	-0,65	0,22
0,00	0,00	-0,45	0,35	0,01	-0,47	0,34
0,20	0,02	-0,27	0,51	0,02	-0,28	0,50
0,40	0,05	-0,09	0,73	0,05	-0,09	0,72
0,60	0,12	0,09	0,93	0,12	0,09	0,93
0,80	0,22	0,24	1,04	0,22	0,24	1,05
1,00	0,34	0,36	1,04	0,34	0,36	1,04
1,20	0,45	0,45	1,01	0,45	0,45	1,01
1,40	0,55	0,55	1,00	0,55	0,55	1,00
1,60	0,65	0,65	1,00	0,65	0,65	1,00
1,80	0,75	0,75	1,00	0,75	0,75	1,00
2,00	0,85	0,85	1,00	0,85	0,85	1,00

П Р И Л О Ж Е Н И Е

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ
СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ДЛЯ ОПИСАНИЯ
СВОЙСТВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
УСТАНОВОК

В литературе по вязкоупругим свойствам механические модели, состоящие из упругих и вязких элементов, используются для двух совершенно различных целей: для представления вязкоупругих свойств материалов, как на фиг. 1, 2, 20, 21, 144 и 187, и для описания свойств реальных физических систем, например установок, используемых для измерений.

Последнее применение менее отвлеченно, так как некоторые упругие и вязкие элементы соответствуют действительным составным частям установок (например, фиг. 44—46). При прямолинейном движении коэффициент жесткости модельной пружины выражается в тех же единицах, что и для реальной пружины (сила/смещение, т. е. в *дин/см*); при вращении — крутящий момент/угол, т. е. *дин·см*. Для вязкого элемента модели соответствующими единицами являются *дин·сек/см²* и *дин·сек/см*. Механические вклады образца выражаются в тех же единицах. Такие модели обычно содержат инерционные элементы.

В отличие от этого при представлении свойств материала параметры модели не выражаются в тех же единицах, что и для реальных пружин и демпферов; эти единицы должны быть разделены на формфактор образца, который для прямолинейного движения измеряется в *см*, а для вращения — в *см³* (см. приложение В). Таким образом, «пружины» модели соответствуют упругим модулям (*дин/см²*), а «демперы» — вязкостям (*дин·сек/см²*). Хотя графическое изображение соответствует простому растяжению, модули, очевидно, могут соответствовать любому типу деформации — сдвигу, растяжению или всестороннему сжатию. Эти модели обычно не содержат инерционных элементов (за исключением модели для описания резонансов Фитцджералда; см. фиг. 144).

В этом приложении даны некоторые примеры моделей двух типов.

1. Модели, представляющие вязкоупругие свойства

Для полимерных систем многообразие релаксационных механизмов обычно не позволяет представить свойства материала небольшим числом элементов модели, за исключением грубых приближений, подобных описанным в гл. 19, § 4. Однако основные принципы можно проиллюстрировать на примере теоретического вязкоупругого поведения разбавленных суспензий макромолекулярных тонких жестких стержней и вытянутых эллипсоидов, рассчитанного Кирквудом и Ауэром [1], Серфом [2] и Шерагой [3]. Эти теории дают следующие выражения:

$$G' = \frac{G_1 \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2}, \quad (\text{E.1})$$

$$\eta' = \frac{\eta_s + \eta_p + \eta_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}, \quad (\text{E.2})$$

где η_s — вязкость растворителя, $\tau_1 = \eta_1/G_1$ и $\eta_s + \eta_p + \eta_1 = \eta$ — вязкость при установившемся течении. Выражая через молекулярные параметры, имеем $G_1 = 3cRT/5M$, где M — молекулярный вес и c — концентрация в *г/см³*. Для тонких жестких стержней $\eta_p = (\eta - \eta_s)/4$ и $\eta_1 = 3(\eta - \eta_s)/4$; для тонких вытянутых эллипсоидов $\eta_p = 2(\eta - \eta_s)/7$ и $\eta_1 = 5(\eta - \eta_s)/7$. Значение τ_1 , а следовательно, η_1 зависит главным образом от η_s и длины молекулы L .

Для стержней $\tau_1 = \pi \eta_s L^3 / 18kT \ln(L/b)$, для эллипсоидов

$$\tau_1 = \pi \eta_s L^3 / 9kT [2 \ln(2L/b) - 1].$$

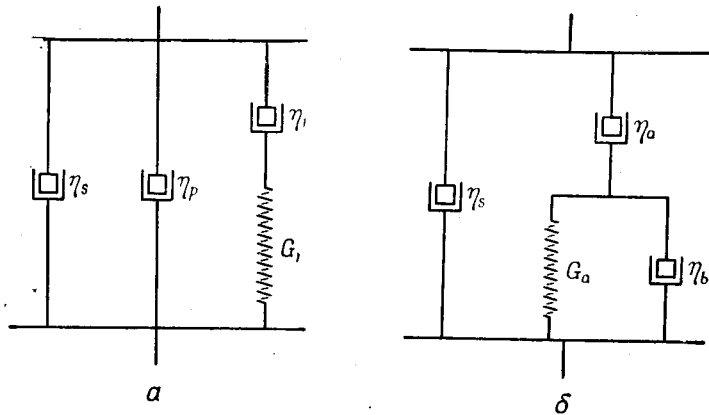
Для стержней b — длина гидродинамической единицы вдоль оси стержня; для эллипсоидов b — максимальная толщина.

Теперь легко показать, что уравнения (E.1) и (E.2) соответствуют поведению механической модели, показанной на фиг. 198, а. Существует несколько способов вычисления временной зависимости поведения такой модели; методы вычисления для электрических аналогов этой модели подробно описаны (см. гл. 3) [4, 5]. Для динамических свойств, вероятно, простейший способ состоит в том, что комплексные податливости соединяются последовательно, а модули — параллельно. Модуль вязкого элемента равен $i\omega\eta$, а его податливость равна $-i/\omega\eta$. Таким образом, податливость пары элементов G_1 и η_1 равна $1/G_1 - i/\omega\eta$, а модуль равен

$$\frac{1}{1/G_1 - i/\omega\eta} = \frac{G_1 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{i\omega\eta}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (\text{E.3})$$

Модуль всей комбинации получается сложением правой части уравнения (E.3) и модулей двух других вязких элементов $i\omega\eta_s + i\omega\eta_p$. Полагая сумму равной $G' + \omega\eta'$ и приравнявая действительные и мнимые части, проверяем тем самым уравнения (E.1) и (E.2).

Другое соединение компонент модели также может быть использовано для описания частотной зависимости G' и η' ,



Фиг. 198. Механические модели, соответствующие молекулярным теориям для вязкоупругих свойств разбавленных растворов макромолекулярных тонких стержней [1] и вытянутых эллипсоидов [2].

a — выражения (E.1) и (E.2); *b* — выражения (E.6) и (E.7).

хотя в этом случае связь с молекулярной теорией менее прямая. Вычислим, например, поведение модели, изображенной на фиг. 198, *b*. Во-первых, из модулей пары элементов G_a и η_b можно определить податливость

$$\frac{1}{G_a + i\omega\eta_b} = \frac{1/G_a}{1 + \omega^2\eta_b^2/G_a^2} - \frac{i\omega\eta_b/G_a^2}{1 + \omega^2\eta_b^2/G_a^2}. \quad (\text{E.4})$$

К этому выражению нужно добавить податливость вязкого элемента η_a и результат выразить как модуль

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega\eta_a + \frac{1}{G_a + i\omega\eta_b}} &= \frac{1}{\omega\eta_a + \frac{1/G_a}{1 + \omega^2\eta_b^2/G_a^2} - \frac{i\omega\eta_b/G_a^2}{1 + \omega^2\eta_b^2/G_a^2}} \\ &= \frac{G_a\omega^2\tau_a^2}{1 + \omega^2(\tau_a + \tau_b)^2} + \frac{i\omega\eta_a[1 + \omega^2\tau_b(\tau_a + \tau_b)]}{1 + \omega^2(\tau_a + \tau_b)^2}, \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

где $\tau_a = \eta_a/G_a$ и $\tau_b = \eta_b/G_a$. Наконец, прибавляя модуль вязкого элемента η_s к правой части уравнения (E.5) и приравнявая действительную и мнимую части G' и $i\omega\eta'$ соответственно, получаем (6.7)

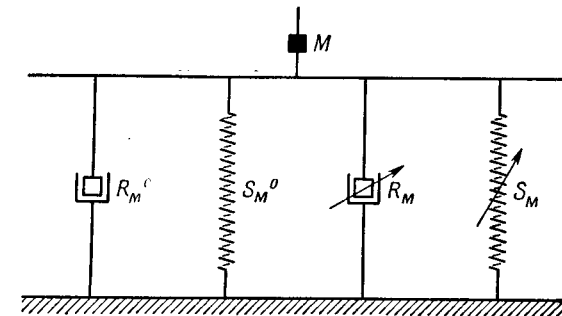
$$G' = \frac{G_a\omega^2\tau_a^2}{1 + \omega^2(\tau_a + \tau_b)^2}, \quad (\text{E.6})$$

$$\eta' = \eta_s + \eta_a \frac{1 + \omega^2\tau_b(\tau_a + \tau_b)}{1 + \omega^2(\tau_a + \tau_b)^2}. \quad (\text{E.7})$$

Выражения (E.6) и (E.7) эквивалентны выражениям (E.1) и (E.2) при условии, что $G_a = G_1(1 + \eta_p/\eta_1)^2$, $\eta_a = \eta_p + \eta_1$ и $\eta_b = \eta_p(\eta_p + \eta_1)/\eta_1$. Аналогичные преобразования имеют место для модели, показанной на фиг. 187.

2. Модели, описывающие физические установки

На фиг. 199 дан пример механической модели, описывающей работу физической установки. Здесь упругие элементы представляют собой упругости S_M (дин/см при прямолинейном движении), а не модули, а вязкие элементы — механические сопротивления R_M [5] (дин·сек/см при прямолинейном



Фиг. 199. Механическая модель, соответствующая установке для резонансных измерений динамического сдвига, показанной на фиг. 44.

движении), а не вязкости. Имеется также инерционный элемент M [5] (для прямолинейного движения — просто масса). Эта модель соответствует резонансной установке для динамических измерений сдвига, показанной на фиг. 44. Здесь S_M^0 и R_M^0 — небольшие вклады, связанные с движением самого прибора, а S_M и R_M характеризуют исследуемый образец. Последние изображены с наклонными стрелками, чтобы показать, что они изменяются с частотой в отличие от компонент модели фиг. 198, которые не зависят от частоты.

Для этой установки удобно выбрать R_M в качестве действительной компоненты и рассматривать комплексный механический импеданс (см. гл. 5). Механические импедансы вязкого, упругого и инерционного элементов равны R_M , $-iS_M/\omega$ и $i\omega M$ соответственно. Таким образом, полный импеданс для фиг. 199 равен

$$Z_M = R_M + R_M^0 + i \left(\omega M - \frac{S_M}{\omega} - \frac{S_M^0}{\omega} \right);$$

он дается выражением (6.10), в котором малой величиной R_M^0 пренебрегают. При одной какой-либо частоте G' и η' можно получить из S_M и R_M , разделив на формфактор образца b (см. приложение B).

Более сложный пример представляет собой установка Фитцджералда [8]; полный механический импеданс зависит от нескольких компонент, которые соединены как последовательно, так и параллельно, как это описано в гл. 6, § 4. Другие примеры даны Чеглом [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kirkwood J. G., Auer P. L., Journ. Chem. Phys., 19, 281 (1951).
2. Cerf R., Compt. Rend., 234, 1549 (1952).
3. Scheraga H. A., Journ. Chem. Phys., 23, 1526 (1955).
4. Olson H. F., Dynamical Analogies, New York, 1943.
5. Tschoegl N. W., Kolloid. Zs. (в печати).
6. Ferry J. D., Sawyer W. M., Ashworth J. N., Journ. Polymer Sci., 2, 593 (1947).
7. Ferry J. D., Helders F. E., Biochem. Biophys. Acta, 23, 569 (1957).
8. Fitzgerald E. R., Phys. Rev., 108, 690 (1957).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА	11
Глава 1. Природа вязкоупругого поведения	13
§ 1. Введение	13
§ 2. Типы механических деформаций	18
1. Простой сдвиг (19). 2. Всестороннее сжатие (20). 3. Простое растяжение (20). 4. Одноосное растяжение в бесконечной среде (продольная объемная деформация) (22).	
§ 3. Постановка экспериментов по исследованию временных зависимостей	22
1. Кинетические характеристики режимов нагружения (23).	
2. Периодический, или динамический режим нагружения (24).	
3. Корреляция экспериментальных данных для получения информации в широком интервале значений времени (27).	
§ 4. Принцип суперпозиции Больцмана	29
1. Формулировка принципа суперпозиции (29). 2. Иллюстрация принципа суперпозиции на примере ползучести и упругого последствия (30).	
<i>Литература</i>	34
Глава 2. Примеры вязкоупругих свойств полимерных систем	35
§ 1. Описание выбранных полимеров	36
§ 2. Изменение податливости при постоянном напряжении	40
§ 3. Изменение модуля при постоянной деформации (релаксация напряжения)	44
§ 4. Упругий модуль	46
§ 5. Модуль потерь	47
§ 6. Динамическая вязкость	49
§ 7. Упругая податливость	51
§ 8. Податливость потерь	52
§ 9. Тангенс угла потерь	53
§ 10. Вязкоупругие свойства при других типах деформации	54
§ 11. Заключение	56
<i>Литература</i>	56

Глава 3. Точные соотношения между вязкоупругими функциями	58
§ 1. Спектры времен релаксации и времен запаздывания	59
1. Элемент Максвелла (59). 2. Элемент Фогта (60). 3. Дискретные вязкоупругие спектры (61). 4. Спектр времен релаксации (63). 5. Спектр времен запаздывания (65). 6. Соотношения между спектрами (67).	
§ 2. Вычисление вязкоупругих функций и постоянных из спектра	69
§ 3. Вычисление спектров времен релаксации и времен запаздывания из экспериментально определенных вязкоупругих функций	72
§ 4. Вычисление одной экспериментально наблюдаемой вязкоупругой функции по другой	73
1. Соотношения между двумя неравновесными функциями (73). 2. Соотношения между неравновесной функцией и соответствующими динамическими функциями (73). 3. Соотношения между составляющими комплексных динамических функций (75). 4. Оценка вязкоупругих постоянных (76).	
§ 5. Вычисление более сложных экспериментальных функций	76
1. Деформация с постоянной скоростью (76). 2. Деформация при постоянной скорости возрастания напряжения (77). 3. Релаксация напряжения после прекращения установившегося течения (78).	
§ 6. Другие аспекты феноменологической теории	79
<i>Литература</i>	79
Глава 4. Приближенные соотношения между вязкоупругими функциями	81
§ 1. Вычисление спектров из экспериментальных данных	83
1. Спектр времен релаксации из данных по релаксационному модулю (83). 2. Спектр времен запаздывания из данных по податливости при ползучести (84). 3. Спектр времен релаксации из данных по упругому модулю (84). 4. Спектр времен запаздывания из данных по упругой податливости (86). 5. Спектр времен релаксации из данных по модулю потерь (86). 6. Спектр времен запаздывания из данных по податливости потерь (88). 7. Критерии применимости различных приближений (89).	
§ 2. Соотношения между спектрами	90
1. Известны один спектр и временная зависимость модуля или податливости (90). 2. Известны один спектр и динамические характеристики (91). 3. Известен один спектр с постоянным значением логарифмической производной (91).	
§ 3. Вычисление вязкоупругих функций по заданным спектрам	92
§ 4. Нахождение одной из экспериментально наблюдаемых вязкоупругих функций по заданной другой	93

1. Соотношение между модулем и податливостью (93).	
2. Соотношения между модулем и податливостью и соответствующими динамическими характеристиками (93). 3. Соотношения между составляющими комплексных динамических функций (95). 4. Критерии применимости (96).	
§ 5. Вычисление спектров из более сложных экспериментальных функций	96
§ 6. Численные примеры приближенных вычислений	97
§ 7. Таблицы поправочных коэффициентов и перфорированные карты	97
<i>Литература</i>	102
Глава 5. Экспериментальные методы исследования вязкоупругих жидкостей	103
§ 1. Ползучесть	104
1. Геометрия аппаратуры (104). 2. Нелинейные эффекты (106). 3. Действие нормального напряжения (107). 4. Получение η и J_e из анализа ползучести (108).	
§ 2. Релаксация напряжения	108
§ 3. Прямое измерение напряжения и деформации, меняющихся по синусоидальному закону	109
§ 4. Измерение отношения напряжения к деформации	112
§ 5. Распространение волн	115
§ 6. Измерения методом характеристического импеданса	119
§ 7. Изотермические и адиабатические измерения	123
1. Различие между адиабатическими и изотермическими модулями для абсолютно упругих материалов (123). 2. Критические частоты перехода от изотермических к адиабатическим условиям (124). 3. Эффекты временной зависимости, связанные с тепловым течением (125).	
<i>Литература</i>	125
Глава 6. Экспериментальные методы исследования мягких вязкоупругих тел	127
§ 1. Ползучесть	128
§ 2. Релаксация напряжения	131
§ 3. Прямые измерения напряжения и деформации, изменяющихся по синусоидальному закону	134
§ 4. Измерения отношения напряжения к деформации с помощью преобразователя	135
§ 5. Резонансные методы (вынужденные колебания)	140
§ 6. Резонансные методы (свободные колебания)	143
§ 7. Распространение волн	147
<i>Литература</i>	151

Глава 7. Экспериментальные методы исследования жестких вязкоупругих тел	153
§ 1. Ползучесть и релаксация напряжения	154
§ 2. Прямые измерения напряжения и деформации, изменяющихся по синусоидальному закону	154
§ 3. Резонансные колебания	156
§ 4. Резонансные колебания составного образца	159
§ 5. Распространение импульсов	160
<i>Литература</i>	160
Глава 8. Экспериментальные методы объемных измерений	162
§ 1. Объемные измерения в случае неустановившихся процессов	162
§ 2. Объемные динамические измерения	164
§ 3. Распространение продольных волн в объеме	165
<i>Литература</i>	168
Глава 9. Экспериментальные методы исследования волокон	170
§ 1. Ползучесть и релаксация напряжения	171
§ 2. Динамические измерения	171
<i>Литература</i>	174
Глава 10. Молекулярная теория	176
§ 1. Теория, основанная на броуновском движении изолированных гибких цепей	177
1. Общие положения (177). 2. Теория Рауза; спектры времен релаксации и запаздывания (180). 3. Использование вязкости при установившемся течении (182). 4. Предельные формы при умеренно малых промежутках времени или высоких частотах (183). 5. Влияние гидродинамического взаимодействия; теория Зимма (184). 6. Сравнение теории с экспериментом для разбавленных растворов (185). 7. Распространение теории разбавленных растворов на неразбавленные полимеры (187). 8. Применение теории к концентрированным растворам полимеров (193).	
§ 2. Эквивалентные формулировки теории гибких цепей	193
§ 3. Свойства линейных систем в конечной зоне	197
1. Влияние распределения по молекулярным весам (197).	
2. Влияние разветвленности (202). 3. Конечная зона для линейных полимеров высокого молекулярного веса (203).	
4. Сравнение с экспериментальными данными в конечной зоне (205). 5. Практические аспекты поведения полимеров в конечной зоне (208).	
§ 4. Свойства полимеров в области стеклообразного состояния и вблизи нее	209
1. Предельные свойства при высоких частотах (210). 2. Отклонения углового коэффициента от $1/2$ в переходной зоне (212).	

3. Сохранение спектров релаксации и запаздывания в области стеклообразного состояния (213). 4. Вторичные максимумы спектров в области стеклообразного состояния (214).	
§ 5. Свойства шитых систем	214
1. Теория (215). 2. Сравнение теории с экспериментом (218).	
3. Влияние распределения по длинам цепей сетки (219).	
4. Свойства шитых систем в псевдоравновесной зоне (220).	
§ 6. Свойства линейных систем в зоне плато	221
1. Зацепления цепей (221). 2. Модификация теории гибких цепей для зоны плато (225). 3. Оценка значения M_e по данным, полученным при исследовании вязкоупругих свойств (229).	
4. Присутствие аномально медленных механизмов релаксации (231).	
<i>Литература</i>	231
Глава 11. Температурная зависимость вязкоупругих свойств	234
§ 1. Основы метода приведенных переменных	235
1. Вывод из теории гибких цепей (236). 2. Эмпирическое развитие метода приведенных переменных (240). 3. Приведенные переменные, выраженные через вязкость при установившемся течении (242). 4. Применение метода приведенных переменных к полимерам высокого молекулярного веса (243).	
5. Применение метода приведенных переменных вблизи области стеклообразного состояния (243).	
§ 2. Метод приведенных переменных и критерии его применимости	244
§ 3. Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри и связь температурной зависимости времен релаксации и запаздывания со свободным объемом	249
1. Приведение к температуре стеклования (249). 2. Стеклование и свободный объем (254). 3. Связь подвижности молекул со свободным объемом (259). 4. Дальнейшие следствия истолкования с помощью свободного объема (263). 5. Различные способы представления индивидуальных различий полимерных систем (265). 6. Влияние молекулярного веса (269).	
7. Влияние высокого давления (269).	
§ 4. Примеры более ограниченной применимости метода приведенных переменных	272
1. Стеклообразные и высококристаллические полимеры (273).	
2. Сложные вязкоупругие механизмы с различными температурными зависимостями (274). 3. Изменения внутренней структуры, обусловленные кристаллическостью (277). 4. Изменения степени зацепления (277).	
§ 5. Использование данных для постоянной частоты или времени и переменной температуры	281
<i>Литература</i>	282

Глава 12. Переходная зона из высокоэластического в стеклообразное состояние	286
§ 1. Положение переходной зоны на оси времени	286
§ 2. Мономерный коэффициент трения	294
1. Сравнение данных при постоянной температуре (296).	
2. Соотношение между коэффициентом трения и свободным объемом в ряде метакрилатов (298). 3. Мономерный коэффициент трения при температуре T_g (300). 4. Корреляция между ζ_0 и данными по диффузии молекул низкомолекулярного компонента (302).	
§ 3. Форма спектров и вязкоупругих функций в переходной зоне	305
1. Спектры релаксации, приведенные к соответственным состояниям (305). 2. Аналитические выражения для спектра релаксации и других вязкоупругих функций (308). 3. Связь между формой H и формой других вязкоупругих функций (310). 4. Свойства сополимеров и смесей полимеров (312).	
<i>Литература</i>	314
Глава 13. Высокоэластическое состояние	316
§ 1. Максимумы податливости потерь и спектра времен запаздывания	319
1. Сравнение сшитых полимеров (320). 2. Сравнение линейных полимеров (322).	
§ 2. Другие проявления зацеплений в линейных полимерах	324
1. Спектр релаксации в зоне плато (325). 2. Оценка среднего молекулярного веса отрезка цепи в сетке, образованной зацеплениями (328). 3. Влияние смещения полимеров различного молекулярного веса (331).	
§ 3. Свойства сеток при очень больших промежутках времени	332
1. Сетки, образованные поперечными химическими связями (332). 2. Сетки, образованные зацеплениями (334). 3. Молекулярное объяснение свойств при очень больших промежутках времени (336).	
§ 4. Нелинейное поведение	337
1. Нелинейная упругость при равновесии (337). 2. Небольшие динамические деформации, накладывающиеся на большие статические деформации (338). 3. Большие деформации, развивающиеся во времени (341). 4. Нелинейность кривых напряжения — деформация (343).	
§ 5. Временные механические явления, возникающие вследствие химических изменений	345
§ 6. Практические аспекты поведения полимеров в области высокоэластического состояния	346
<i>Литература</i>	347
Глава 14. Стеклообразное состояние	350
§ 1. Аморфные твердые тела низкого молекулярного веса	351

§ 2. Полимеры в зоне стеклообразного состояния	353
1. Вязкоупругие функции при постоянной температуре (354).	
2. Изохронные или квазизохронные измерения вязкоупругих свойств (360).	
§ 3. Нелинейное поведение стеклообразных полимеров	362
1. Зависимость вязкоупругих свойств от напряжения (363).	
2. Анизотропные системы (364).	
<i>Литература</i>	364
Глава 15. Кристаллические и наполненные полимеры	366
§ 1. Область перехода от эластического к стеклообразному состоянию и псевдоравновесная зона	367
1. Плотно сшитые полимеры (368). 2. Наполненные, или загруженные, полимеры (369). 3. Сильно закристаллизованные полимеры: вязкоупругие функции (373). 4. Сильно закристаллизованные полимеры: изохронные измерения вязкоупругих свойств (376). 5. Сильно закристаллизованные полимеры: псевдоравновесный модуль (379).	
§ 2. Стеклообразное состояние	382
1. Сильно структурированные и наполненные полимеры (382).	
2. Полимеры с высокой степенью кристалличности (382).	
§ 3. Резонансная дисперсия	386
§ 4. Поведение при очень больших временах наблюдения	389
1. Ползучесть Андраде (389). 2. Неустановившиеся эффекты, обусловленные анизотропной кристаллизацией (392).	
§ 5. Ориентационные эффекты и нелинейные свойства	392
1. Влияние ориентации (392). 2. Конечные динамические деформации (396). 3. Конечные неустановившиеся деформации (398).	
<i>Литература</i>	402
Глава 16. Концентрированные растворы и пластифицированные полимеры	404
§ 1. Переходная зона из высокоэластического в стеклообразное состояние	405
1. Температурная зависимость времен релаксации и времен запаздывания (405). 2. Расположение переходной зоны на шкале времени или частоты; мономерный коэффициент трения (408). 3. Форма вязкоупругих функций (414). 4. Изохронные и квазизохронные измерения вязкоупругих свойств (417). 5. Приведенные переменные для концентрационной зависимости (418).	
§ 2. Каучукоподобная (плато) и конечная зоны	419
1. Максимумы податливости потерь и спектра времен запаздывания (419). 2. Приведенные переменные для зоны плато и конечной зоны (423). 3. Концентрационная зависи-	

мость вязкости при установившемся течении (428). 4. Форма вязкоупругих функций (432).	
§ 3. Стеклообразное состояние	438
<i>Литература</i>	440
Глава 17. Гели и пространственно структурированные растворы	442
§ 1. Псевдоравновесные механические свойства	442
1. Эффекты старения (443). 2. Зависимость псевдоравновесного модуля от температуры и концентрации (445).	
§ 2. Переходная зона из каучукоподобного в стеклообразное состояние	449
1. Температурная зависимость времен релаксации и запаздывания (449). 2. Положение переходной зоны на временной или частотной шкале (450). 3. Вид вязкоупругих функций (451). 4. Изохронные измерения вязкоупругих характеристик (453).	
§ 3. Проявление вязкоупругих свойств сетки геля	455
1. Максимумы на кривой мнимой составляющей податливости и в спектре времен запаздывания (455). 2. Поведение при очень больших промежутках времени (457).	
<i>Литература</i>	459
Глава 18. Вязкоупругие свойства полимеров при деформации всестороннего сжатия	461
§ 1. Вязкоупругие свойства при всестороннем сжатии	461
1. Анализ изотермического уменьшения объема (463). 2. Получение динамических функций всестороннего сжатия из измерений распространения продольных и сдвиговых волн (467). 3. Прямые измерения динамических функций при всестороннем сжатии (468).	
§ 2. Вязкоупругие свойства при продольном сжатии	471
1. Частотная зависимость вязкоупругих функций (472). 2. Изохронные измерения (472).	
<i>Литература</i>	476
Глава 19. Примеры прикладных расчетов	478
§ 1. Предсказание вязкоупругих свойств при определенных условиях	478
1. Динамические свойства и неньютоновская вязкость из данных для вязкости при установившемся течении (479). 2. Упругий модуль в переходной зоне (480). 3. Влияние пластификатора на механические потери (481). 4. Различие между вязкостью при установившемся течении и динамической вязкостью при высоких частотах (482).	
§ 2. Вязкоупругие свойства при более сложных условиях нагружения	484

1. Связь между релаксацией напряжения и деформацией при постоянной скорости растяжения (484). 2. Релаксация напряжения после растяжения с постоянной скоростью (485). 3. Запасенная энергия, рассеянная энергия и работа деформации при неравновесном нагружении (485). 4. Запасенная и рассеянная энергии при периодическом (синусоидальном) нагружении (486). 5. Циклические деформации при постоянной скорости растяжения (487). 6. Отскок жесткой сферы от вязкоупругой пластины (489). 7. Трение качения по вязкоупругой поверхности (489).	
§ 3. Различные приложения вязкоупругих свойств	490
1. Выделение тепла при быстрых колебательных деформациях (490). 2. Демпфирование колебаний и ослабление шумов (491). 3. Трение и клейкость (492).	
§ 4. Анализ напряжений в вязкоупругих телах	493
§ 5. Предельные механические свойства	493
1. Разрыв выше температуры стеклования (494). 2. Разрыв ниже температуры стеклования (498).	
<i>Литература</i>	499
Приложение А. Список обозначений	501
Приложение Б. Применимость различных динамических методов для измерения вязкоупругих свойств	508
Приложение В. Формфакторы и максимальные напряжения и деформации для различных типов деформации (только для малых деформаций)	511
Приложение Г. Примеры численных значений динамического и релаксационного модулей	513
Приложение Д. Теоретические приведенные вязкоупругие функции в безразмерном виде	518
Приложение Е. Использование механических моделей для представления вязкоупругих свойств материалов и для описания свойств экспериментальных установок	522

Д ж . Ф е р р и

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ**

Редактор Н. Л. Телеснин
Переплет художника Л. Г. Ларского
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор М. А. Белева

Сдано в производство 20/V 1963 г.
Подписано к печати 27/XI 1963 г.
Бумага 60×90^{1/16} = 16,75 бум. л.
33,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 30,10. Изд. № 2/1718
Цена 2 р. 81 к. Зак. № 1418

* * *

~~ИЗДАТЕЛЬСТВО~~
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1-й Рижский пер., 2

* * *

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УЦБ и ПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29