

**О СВЯЗИ СТАТИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ТВЕРДЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский

Для металлов и сплавов показано, что факторы, увеличивающие (или уменьшающие) скорость установившейся ползучести v , примерно в той же мере уменьшают (или увеличивают) механическую долговечность τ . Поэтому между τ и v существует закономерная связь, которую можно выразить эмпирическим уравнением (1)

$$\lg \tau + m \lg v = \lg c. \quad (1)$$

Постоянные m и $\lg c$ зависят от температуры и природы материала. В некоторых случаях [2] температурные зависимости разрушения и деформирования одинаковы, т. е. $m = 1$, а $\lg c$ зависит только от природы материала¹.

Цель настоящей работы — показать, как связаны деформирование и разрушение у твердых аморфных полимеров. Мы исследовали [5]: полиметилметакрилат (ПММА), полиметилметакрилат с 6% дибутилфталата (ПММА + 6% ДБФ), эбонит, ацетилцеллюлозу, полистирол и сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой (СММК). Образцы этих полимеров испытывали на ползучесть и длительную прочность при постоянных растягивающем напряжении σ и температуре θ . Длительность опытов (диапазон обследованных долговечностей) — от ~ 1 до 10^6 сек.

1. Выбор характеристик разрушения и деформирования

Сопротивление материала статическому разрушению характеризуется долговечностью τ — временем пребывания образца под нагрузкой до разрыва. Величину $1/\tau$ можно считать мерой средней скорости процесса разрушения в данных условиях.

Закономерности статического деформирования воспроизводятся кривыми ползучести — графиками зависимостей $\varepsilon = f(t)$ (ε — деформация, t — время). Закономерности разрушения воспроизводятся положением последней точки этой кривой по оси t . Поэтому необходимо особо остановиться на вопросе, как выбрать характеристику скорости деформирования, чтобы при сравнении ее с долговечностью можно было обоснованно судить о связи разрушения и деформирования².

Характер кривых ползучести для твердых аморфных полимеров подробно рассматривался ранее [5]. Поэтому отметим только основные их особенности. В общем случае кривая ползучести твердого полимера при постоянных σ и θ может быть представлена в координатах $\varepsilon - \lg t$ графиком S-образной формы (рис. 1).

¹ В [1, 2] предлагается при помощи (1) рассчитывать долговечности по данным испытаний на ползучесть. См. также [3, 4].

² В [1, 2] этот вопрос не обсуждался.

Мгновенная скорость деформирования $\dot{\epsilon}$ сложным образом меняется на протяжении всей кривой ползучести.

Накопление деформаций ползучести сопровождается постепенным разрушением материала. Поэтому полную S-образную кривую ползучести на опыте можно было воспроизвести далеко не всегда. Например, для ПММА, ПММА + 6% ДБФ, полистирола и СММК разрушение «обрывало» S-образную кривую на начальном, «вогнутом» участке. Для этих материалов можно было выделить участок экспоненциального роста деформации с логарифмом времени, т.е. линейного со временем ($\dot{\epsilon} = \text{const}$). Участок «установившейся» ползучести занимал по времени 60—80% от долговечности. У эбонита при больших напряжениях воспроизводился

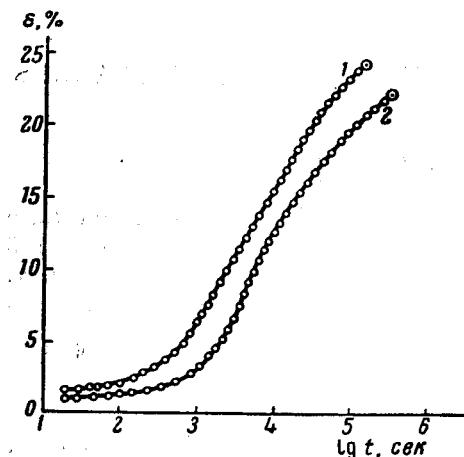


Рис. 1. «Полные» кривые ползучести для твердых аморфных полимеров:
1 — эбонит, $\sigma = 2,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $\Theta = 60^\circ$; 2 — ацетилцеллюлоза, $\sigma = 2,0 \text{ кг}/\text{мм}^2$, $\Theta = 60^\circ$. Значком ⊖ отмечен момент разрыва

также только вогнутый участок S-образной кривой. Однако по мере убыли напряжения начинали воспроизводиться «прямолинейный» ($\dot{\epsilon} \sim 1/t$) и «выпуклый» участки. Деформирование с постоянной скоростью постепенно переходит в деформирование с замедлением¹.

У ацетилцеллюлозы S-образная кривая ползучести, как правило, «успевала» воспроизвестись полностью до разрушения образца.

В настоящее время нет основания для разделения кривой ползучести твердого полимера на физически разные участки. У исследованных полимеров (кроме ацетилцеллюлозы) на каком бы участке S-образной кривой ни были накоплены деформации ползучести, они имели одну природу. Это было медленно устанавливавшиеся высокоэластические деформации. Для ацетилцеллюлозы наблюдались и пластические деформации. Однако, выделить участок кривой ползучести ацетилцеллюлозы, где накапливались бы деформации только одного типа, было невозможно.

Имея в виду все сказанное выше, можно считать, что для первичного анализа разрушения и деформирования твердых полимеров достаточно характеризовать скорость деформирования ее средним значением: $\bar{v} = (\epsilon_p - \epsilon_y)/\tau$, где ϵ_p — деформация при разрыве; ϵ_y — упругая деформация при нагружении. Этим мы отвлекаемся от сложной формы кривой ползучести и не отдаляем предпочтение одному ее участку перед остальными.

Можно показать, что другие достаточно произвольные характеристики деформирования, такие как τ_1 — время достижения заданной деформации ϵ_1 ; τ_2 — время, при котором «логарифмическая» скорость ползучести $d\epsilon/d \lg t$ равна заданному значению; v — скорость «установившейся» ползучести и т. д. примерно пропорциональны величине \bar{v} (и друг другу). Значит все эти характеристики более или менее равнозначны. Однако применение средней скорости \bar{v} имеет некоторые преимущества.

Пусть, например, кривые ползучести на последнем своем участке образуют семейство кривых вида:

$$\epsilon(\sigma, \Theta) = a(\sigma, \Theta) + b(\Theta) \ln t.$$

¹ Судя по работе [6], замедление деформирования можно наблюдать и для ПММА при напряжениях, соответствующих долговечности $\tau \geq 10^7$ сек.

В нашем случае нечто близкое можно было наблюдать для ацетилцеллюлозы [5] (см. также [7]). При графическом воспроизведении в координатах $\varepsilon - t$ может показаться, что на кривых имеется участок установившейся ползучести, так как кривизна логарифмического участка невелика и на нее можно не обратить должного внимания¹.

Определенная на этом участке скорость кажущейся установившейся ползучести будет равна $v \approx (d\varepsilon/dt)_{t=\tau} = b/\tau$. Отсюда сразу следует, что $\lg \tau + \lg v = \lg b$, т. е. что соотношение (1) выполняется. Однако в данном случае оно является формальным следствием закона ползучести и не служит доказательством существования физической связи между разрушением и деформированием. Действительно, уравнение (1) будет соблюдаться при любом законе изменения τ с напряжением и температурой, если только коэффициент b не будет меняться заметным образом.

Анализ связи разрушения и деформирования при помощи τ и \bar{v} указанных трудностей не встречает.

2. Сопоставление характеристик разрушения и деформирования

На рис. 2 приведены графики зависимости $\lg \tau = f(\lg 1/\bar{v})$ для эбонита при 20, 40 и 60°, для ацетилцеллюлозы при 60° и для полистирола и СММК при 20°. Аналогичные зависимости наблюдались и в других случаях: всегда экспериментальные точки укладывались вблизи прямых, воспроизводящих соотношение (1) в виде

$$\lg \tau = m \lg \frac{1}{\bar{v}} + \lg c. \quad (2)$$

Поскольку другие характеристики ползучести пропорциональны \bar{v} , их можно связать с τ близкими уравнениями. В таблице приводятся

Значения коэффициентов m и $\lg c$

Материал	Температура, °C	Диапазон напряжений, кГ/мм ²	m	$\lg c$
ПММА	20	8,0—5,0	1,27	-0,60
	40	7,0—4,0	1,18	-0,10
	60	6,0—3,0	1,11	+0,50
	80	4,0—2,0	1,09	+0,75
ПММА + + 6% ДБФ	20	7,0—4,0	1,27	-0,35
	40	5,8—3,0	1,19	+0,25
	60	5,0—2,0	1,10	+0,45
Эбонит	20	7,5—4,3	1,10	+0,25
	40	6,0—3,3	1,23	+0,40
	60	4,2—2,5	1,14	+0,90
Ацетилцеллю- лоза	20	7,8—4,0	1,00	+1,45
	40	6,3—3,0	0,96	+1,55
	60	5,2—2,0	0,89	+1,75
Полистирол	20	4,0—2,5	1,18	-1,15
СММК	20	8,7—5,0	1,31	-0,70

значения коэффициентов m и $\lg c$ для всех анализированных нами случаев. Из таблицы видно, что для ацетилцеллюлозы $m \leq 1$. Для остальных материалов $m > 1$. У эбонита m меняется с температурой нерегулярно. У других материалов m монотонно уменьшается при по-

¹ Чтобы надежно отличить в координатах $\varepsilon - t$ «логарифмическую» от прямой, точность измерения деформации должна быть не менее 2—3% от деформации, накопленной на рассматриваемом участке.

вышении температуры. Одновременно во всех случаях возрастает величина $\lg c$.

Неравенство $m \neq 1$ свидетельствует о том, что напряжение заметно неодинаково влияет на средние скорости разрушения и деформирования. Преобразуем уравнение (2) к виду:

$$\bar{\tau}v = \epsilon_p - \epsilon_y = c^{1/m} \tau^{(m-1)/m} \quad (3)$$

Из (3) видно, что при $m > 1$ деформации ползучести при разрыве $\epsilon_p - \epsilon_y$ возрастают с ростом τ , т. е. с убылью напряжения. Иными словами, процесс деформирования замедляется в меньшей степени, чем

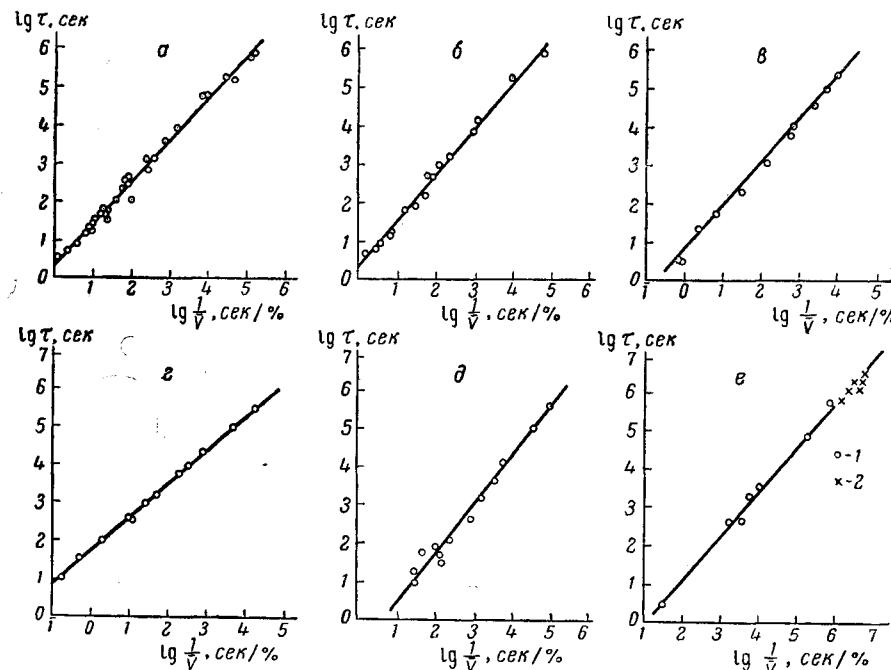


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau = f(\lg 1/\tau)$ для твердых аморфных полимеров:
а, б, в — эбонит 20, 40, 60° соответственно; г — ацетилцеллюлоза 60°, д — СММК — 20;
е — полистирол 20°; 1 — наши данные, 2 — данные [8]

разрушение. При $m < 1$ деформации при разрыве спадают с уменьшением напряжения. Деформирование «отстает» от разрушения. Наконец, при $m = 1$ деформации при разрыве одинаковы для всех напряжений: скорости разрушения и деформирования пропорциональны друг другу.

Для эбонита, например, при 20° ($m = 1,10$) убыли скорости разрушения $1/\tau$ от 10^{-1} до 10^{-6} 1/сек. соответствует убыль скорости деформирования v от $10^{-0,6}$ до $10^{-5,1}$ %/сек. Деформирование постепенно «обгоняет» разрушение. Итог «соревнования» двух процессов — деформация при разрыве монотонно возрастает от 4 до 8% [5]. Для ацетилцеллюлозы при 60° ($m = 0,89$) обратная картина. Уменьшение напряжения приводит к большему замедлению процесса деформирования (убыли $1/\tau$ на пять порядков соответствуют убыль v на 5,6 порядка). Деформации при разрыве убывают от ~40% до ~20% [5].

Аналогичным образом можно проследить влияние температуры. Когда повышение температуры приводит к уменьшению m от $m > 1$ до $m \approx 1$ (ПММА в таблице), можно говорить, что с ростом температуры постепенно пропадают различия во влиянии напряжения на средние скорости

разрушения и деформирования. Наоборот, если t убывает, от $t \approx 1$ до $t \approx 1$ (ацетилцеллюлоза в таблице), это значит, что с повышением температуры различия во влиянии напряжения усугубляются.

3. Обсуждение результатов и контрольные опыты

Выше мы показали, что между характеристиками скорости разрушения и деформирования твердых аморфных полимеров существует закономерная связь. Ее можно выразить при помощи эмпирических уравнений, аналогичных ранее установленным для металлов. Из этих уравнений следует, что такие факторы, как напряжение и температура, несколько различным образом сказываются на средних скоростях процессов разрушения и деформирования. Различия (в логарифмах величин) в общем не столь уж велики. Однако это не значит, что ими можно пренебречь.

Нельзя считать, что существование закономерной связи между τ и v непосредственно свидетельствует о близкой молекулярной природе процессов разрушения и деформирования [2]. Этому противоречат качественные отличия в развитии разрушения и ползучести, которые легко обнаружить на опыте.

Известно, что деформации ползучести многих полимеров в известном смысле обратимы. После отжига продеформированного образца при температуре выше температуры размягчения его начальные размеры полностью восстанавливаются [5, 9]. Кривые ползучести, снятые до и после отжига, накладываются друг на друга [10]: отжиг полностью ликвидирует «следы» процесса деформирования. В случае твердых полимеров следы «частичного» [11, 12] разрушения не могут быть ликвидированы путем отжига.

Опыты, проведенные нами на ПММА и ПММА + 6% ДБФ, заключались в следующем. Образец полимера нагружали, выдерживали под

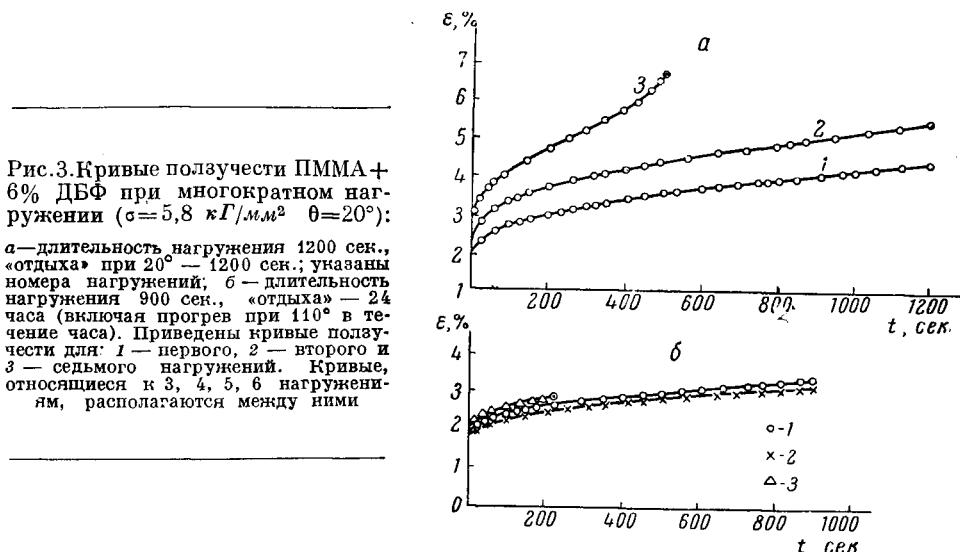


Рис. 3. Кривые ползучести ПММА + 6% ДБФ при многократном нагружении ($\sigma = 5,8 \text{ кГ/мм}^2, \theta = 20^\circ$):
а — длительность нагружения 1200 сек., «отдыха» при 20° — 1200 сек.; указаны номера нагрузок; б — длительность нагружения 900 сек., «отдыха» — 24 часа (включая прогрев при 110° в течение часа). Приведены кривые ползучести для: 1 — первого, 2 — второго и 3 — седьмого нагружений. Кривые, относящиеся к 3, 4, 5, 6 нагружениям, располагаются между ними

нагрузкой определенное время $t \sim \tau/5 \div \tau/3$, затем разгружали («отдыхали») снова нагружали на такое же время, разгружали и т. д. до разрыва. Регистрировали кривые ползучести при каждом нагружении. Для одной партии образцов «отдых» происходил при температуре опыта (20°), для другой — сопровождался отжигом при температуре на $15\text{--}20^\circ$ выше температуры размягчения.

Из рис. 3, а видно, что после отдыха при 20° при каждом последующем нагружении деформации ползучести накапливаются быстрее, чем в преды-

дущем. Постепенному накоплению разрушения соответствует постепенное ускорение деформирования. После «отдыха» с отжигом кривые ползучести всех нагрузок накладываются друг на друга. Процесс деформирования после отжига воспроизводится заново, начиная со своей первоначальной фазы. Если бы восстановлению деформационных свойств сопутствовала ликвидация последствий «частичного» разрушения, число нагрузок при «отдыхах» с отжигом было бы значительно больше, чем в опытах с «отдыхом» при 20° . На самом деле, в обеих случаях суммарные длительности пребывания образцов под нагрузкой были примерно одинаковы. Так, для двух партий образцов ПММА (по 10 шт. в каждой, испытывались при $6,6 \text{ кГ/мм}^2$ и 20°) в опытах с «отдыхом» при 20° суммарная длительность равнялась 1420 ± 420 сек., в опытах с «отжигом» — 1120 ± 500 сек. Долговечность образцов ПММА, определенная в обычных условиях (без «отдыхов») при $6,6 \text{ кГ/мм}^2$ и 20° составляет ~ 1800 сек. Прогрев полностью ликвидировал результаты процесса деформирования и никак не сказался на ходе процесса разрушения.

Конечно, нельзя считать, что обнаруженные различия в ходе разрушения и деформирования свидетельствуют о полной противоположности микроявлений, лежащих в их основе. Они говорят лишь о том, что для решения общей проблемы о связи разрушения и деформирования, по крайней мере по отношению к полимерам, недостаточно одного сопоставления таких грубых макроскопических характеристик, как τ , $\bar{\tau}$ и др. Необходимо более тонкое изучение этих процессов.

Все сказанное выше не умаляет практической ценности установленной эмпирической зависимости между τ и $\bar{\tau}$, вид которой одинаков и для полимеров, и для металлов. Распространение ее для полимеров на долговечности τ до $\tau \geq 10^7$ сек. может позволить оценивать срок службы постоянно нагруженных пластмассовых деталей по результатам испытаний на ползучесть.

Выводы

1. Установлено, что для твердых аморфных полимеров существует эмпирическая связь между характеристиками статического разрушения и деформирования, аналогичная найденной для металлов.

2. Анализ этой связи и контрольные опыты обнаружили ряд существенных различий в ходе процессов разрушения и деформирования твердых полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Monkman, N. J. Grant, Proc. ASTM, 56, 293, 1956.
2. С. Н. Журков, Т. П. Сифирова, Ж. техн. физики, 28, 1719, 1958.
3. В. С. Иванова, Заводск. лаборатория, 23, 601, 1957.
4. В. И. Геминов, Заводск. лаборатория, 23, 604, 1957.
5. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Сб.: Физика твердого тела (под ред. А. Ф. Иоффе), т. I, Изд. АН СССР, 1959, стр. 273.
6. I. Magin, John Harold Rao, Trans. ASME, 74, 1217, 1952.
7. Е. Е. Глухов, Высокомолек. соед., 1, 819, 1959.
8. J. Magin, G. Guff, Proc. ASTM, 49, 1158, 1949.
9. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Ин-т физ. проблем АН СССР, 1954.
10. O. D. Sherby, T. E. Dogn, J. Mech. Phys. Solids, 6, 145, 1958.
11. С. Н. Журков, Б. Н. Нарузлаев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
12. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб.: Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд. АН СССР, 1959, стр. 68.

**ON THE RELATION BETWEEN THE STATIC BREAKDOWN AND DEFORMATION
OF SOLID AMORPHOUS POLYMERS**

M. I. Bessonov, E. V. Kuvshinskii

S u m m a r y

It has been shown that the creep rate and breaking time of solid polymers may be correlated by means of empirical equations that, as in the case of metals, may be of practical importance.

A marked difference has been indicated between the effects of stress and temperature on the rate of deformation and of breaking and cases have been shown when in general there is no connection between the two.

It has been noted that to elucidate the physical nature of the relation between strain and breakdown other, more sensitive characteristics are required than the macroscopic rates of these processes.