

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ*E. E. Глухов, A. V. Шелион*

Если полимер находится в равновесном состоянии и на него не действуют внешние силы, то он сохранит свою форму сколь угодно долго при любой температуре, не вызывающей химических превращений [1, 2]. Под действием температуры может меняться только объем.

Внешнее воздействие, оцениваемое напряжением сдвига, вызывает деформирование, развивающееся во времени и сопровождающееся в общем случае разрушением, течением и упрочнением. Под разрушением понимают процесс развития дефектов, заканчивающийся делением тела на части [3, 4]. Под течением понимают необратимое деформирование [1], вследствие которого изменение формы обычно не приводит к изменению прочностных и деформационных свойств. При истинном течении сохраняется равновесное состояние. Деформации, приводящие к упрочнению, нарушают равновесное состояние. Они обратимы, т. е. при возвращении к равновесному состоянию тело принимает первоначальную форму.

Все три процесса протекают одновременно. Однако в случае кратковременных нагружений застеклованных полимеров заметно проявляются только деформации упрочнения ε , развитие которых во времени τ при постоянной температуре T и напряжении σ описывается уравнением [5],

$$\varepsilon = \varepsilon_e \cdot \ln \frac{\tau + \tau_0}{\tau_0}, \quad (1)$$

где τ_0 — постоянная, характеризующая устойчивость структуры к кратковременным механическим воздействиям и зависящая как от напряжения, так и от температуры; ε_e — постоянная величина (коэффициент деформации), связанная с напряжением ($T = \text{const}$) уравнением, аналогичным предыдущему

$$\sigma = \sigma_e \cdot \ln \frac{\varepsilon_e + \varepsilon_0}{\varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε_0 — постоянная, характеризующая равномерность упаковки элементарных частиц и зависящая только от температуры; σ_e — постоянная величина (коэффициент жесткости), связанная с температурой следующим уравнением:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} \cdot \ln \frac{\sigma_e}{\sigma_0}, \quad (3)$$

где T_0 и σ_0 — постоянные для данного равновесного состояния полимера, не зависящие от условий опыта.

Уравнения (1); (2) и (3) установлены путем исследования ряда полимеров в условиях однородного чистого сдвига на специальном приборе-сдвигомере [5], записывающим кривые «деформация-время» для заданных температур и напряжений. Однако чувствительность прибора и точность терmostатирования образцов были недостаточны для исследования не-

которых полимеров. Это стало возможно после значительного усовершенствования сдвигомера.

В данной работе представлены результаты исследований на усовершенствованном приборе [6]: 1) блочного полистирола, 2) полипропилена и 3) пластифицированного поливинилхлорида.

Деформации в блочном полистироле так малы, что их удалось записать на сдвигомере только при повышенных температурах, когда начинает проявляться течение. Кривые «деформация-время» после небольшого криволинейного участка переходят в прямые с постоянным углом наклона. Начальные участки кривых были преобразованы нами так, что из общей величины деформации вычиталась та часть, которая развивается с постоянной скоростью. Преобразованные кривые укладывались на прямые в координатах ε ; $\ln \tau$, т. е. описывались уравнением (1), при помощи которого подсчитаны величины, приведенные в табл. 1. Постоянные уравнения (2) σ_e и ε_0 рассчитаны по результатам испытаний при двух различных напряжениях. Постоянная уравнения (1) τ_0 меняется с изменением напряжения, поэтому в табл. 1 представлены значения $\ln \tau'_0$, приведенные к напряжению σ_e , и величины $\Delta \ln \tau'_0$, показывающие изменение $\ln \tau_0$ при изменении напряжения в интервале $\sigma_{II} - \sigma_I = \sigma_e$. Расчетные формулы для этих величин приводились нами ранее [6].

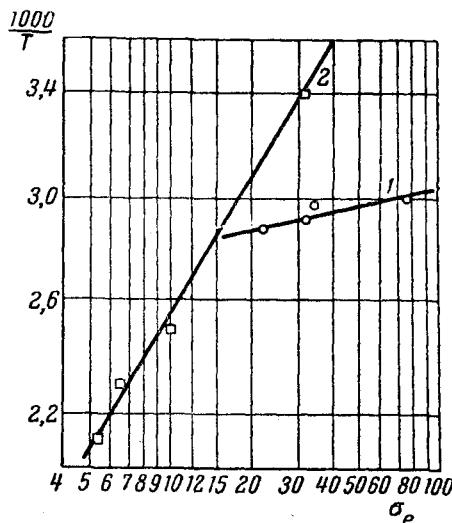


Рис. 1. Зависимость коэффициента жесткости σ_e от температуры
1 — блочный полистирол; 2 — фторопласт-4

Постоянная уравнения (1) τ_0 меняется с изменением напряжения, поэтому в табл. 1 представлены значения $\ln \tau'_0$, приведенные к напряжению σ_e , и величины $\Delta \ln \tau'_0$, показывающие изменение $\ln \tau_0$ при изменении напряжения в интервале $\sigma_{II} - \sigma_I = \sigma_e$. Расчетные формулы для этих величин приводились нами ранее [6].

Таблица 1
Результаты исследований блочного полистирола

Температура испытания, °С	σ_e , кГ/см ²	$\varepsilon_0 \cdot 10^3$	$\ln \tau'_0$	$\Delta \ln \tau'_0$
60,3	76,5	0,232	-41	-3,1
64,3	34,5	0,079	-36	15,0
70	32,0	0,110	-45	6,0
75	22,0	0,080	-48	5,0

¹ τ_0 в секундах.

Для проверки применимости уравнения (3) результаты исследований блочного полистирола представлены на рис. 1 в координатах $1/T - \ln \sigma_e$, где для сравнения нанесены также подобные данные по фторопласту-4.

Различные образцы полипропилена исследованы в более широком температурном интервале. В этом полимере развиваются значительные деформации без заметного течения или разрушения. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Усовершенствованный прибор имел достаточно высокую чувствительность, чтобы можно было провести испытания полипропилена при небольших напряжениях, когда коэффициент деформации ε_e имел значения, близкие к значениям постоянной ε_0 уравнения (2).

Таблица 2

Результаты исследований полипропилена различных партий

№ образца	Молекулярный вес	Температура испытания, °C	$\sigma_e \cdot 10^3$, кГ/см ²	$\varepsilon_e \cdot 10^3$	$\ln \tau_0$	$\Delta \ln \tau_0$	Значения $\varepsilon_e \cdot 10^3$ при малых σ	
							опытное	расчетное
1		20	25,0	0,91	-4,7	1,4	0,87	1,02
		50	17,5	1,97	-4,6	1,9	2,08	2,08
		70	7,5	0,75	-8,0	3,2	0,65	0,71
		95	5,4	0,92	-4,3	1,3	1,15	0,93
2	89 400	20	31,0	0,81	-4,5	0,8	1,08	1,01
		50	17,8	0,71	-6,8	2,8	2,26	2,20
		70	9,8	0,72	-4,1	3,4		
		95	5,4	0,67	-4,0	0,1		
3	316 000	20	35,6	0,33	-15,5	6,0		
		55	21,9	0,84	-10,1	4,1		
		90	16,3	1,45	-8,0	1,2		

Результаты таких испытаний одной партии полипропилена изображены на рис. 2 в координатах $\sigma - \ln \varepsilon_e$. Прямая, имеющая место при больших напряжениях, на участке малых напряжений должна изгибаться из-за слагаемого ε_0 в числителе правой части уравнения (2). Экспериментальные точки на рис. 2 образуют кривые, соответствующие указанному требованию.

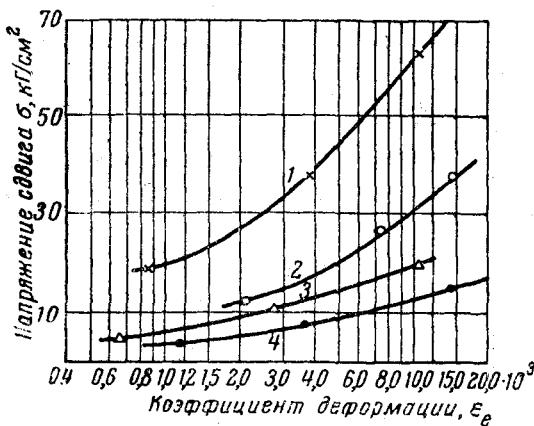


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента деформации полипропилена (образец 1) от напряжения и температуры:

1 — 20°; 2 — 50°; 3 — 70°; 4 — 95°

Рис. 3. Зависимость коэффициента жесткости σ_e различных образцов (1, 2, 3) полипропилена от температуры:

1 — партия 9; 2 — партия 65; 3 — партия 59

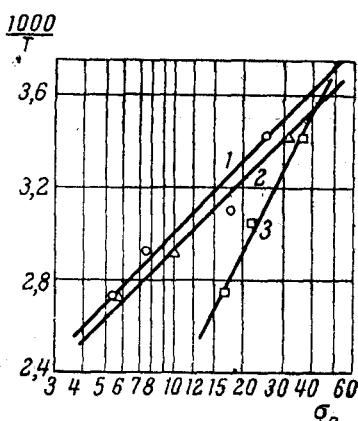


Рис. 3

Величины σ_e и ε_0 , представленные в табл. 2, были подсчитаны по результатам испытаний под действием повышенных напряжений. Слагаемое ε_0 в числителе правой части уравнения (2) при этом не учитывалось. В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (2) значения ε_e для малых напряжений. Слагаемое ε_0 в числителе правой части уравнения (2) в этом случае учитывалось. Экспериментальные значения ε_e близки к расчетным, что подтверждает справедливость уравнения (2).

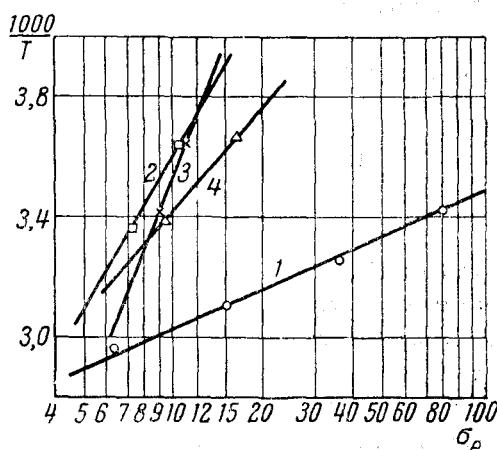
На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициента жест-

кости σ_e для различных партий полипропилена, подтверждающая применимость уравнения (3).

Исследования поливинилхлоридных композиций показали большое влияние на деформационные свойства тех воздействий, которые имеют место в процессе приготовления композиции. Если в поливинилхлорид вводится пластификатор при комнатной температуре путем ручного перемешивания, то в результате получается композиция с меньшим значением ε_0 , т. е. с более равномерной упаковкой элементарных частиц [7]. Ес-

Рис. 4. Зависимость коэффициента жесткости σ_e поливинилхлоридных композиций от температуры

1 — поливинилхлорид + 13% диоктилфталата, перемешан при 65°; 2 — пластикат, перемешан при 75°; 3 — пластикат после горячего вальцевания; 4 — пластикат английский



ли же перемешивание проводить в мешателе при повышенных температурах, то ε_0 начинает возрастать, как показано в табл. 3.

Поливинилхлоридные композиции приобретают нужные механические свойства за счет увеличения ε_0 , т. е. за счет ухудшения равномерности

Таблица 3
Результаты исследований поливинилхлоридных композиций

Характеристика композиции	Температура испытания, °C	$\sigma_e, \text{kг/см}^2$	$\varepsilon_0 \cdot 10^6$	$\ln \tau'$	$\Delta \ln \tau'$
Поливинилхлорид + 13% диоктилфталата; перемешано в мешателе при 65°	20, 35, 50, 65	82,0, 38,2, 15,3, 6,4	0,5, 0,6, 11,0, 11,4	-28,8, -5,6, -1,5, -2,6	-20,4, +2,4, -0,15, +0,1
Поливинилхлоридный пластикат после мешателя при 75°	2, 24,5	10,5, 7,3	9,2, 17,2	+1,0, -2,9	+0,3, 0,00
Поливинилхлоридный пластикат после горячего вальцевания	2, 21,5	10,5, 8,9	11,6, 21,7	+1,0, -2,3	+1,0, -0,06
Поливинилхлоридный пластикат английский	0, 23	16,3, 9,36	40, 18,7	-0,09, -7,0	+1,6, +3

упаковки, затрудняющего получение изделий. Последнее резко выделяет поливинилхлоридные композиции среди других исследованных нами полимеров.

Температурная зависимость σ_e в координатах $1/T - \ln \sigma_e$ для поливинилхлоридных композиций, представленная на рис. 4, указывает на применимость уравнения (3).

Обсуждение результатов исследования

Данные исследования подтверждают справедливость уравнений (2) и (3). Однако для величин τ и ε_0 , оценивающих структуру полимеров, нельзя подметить какую-либо закономерность при изменении температуры.

Постоянные уравнения (3) T_0 и σ_0 , подсчитанные для исследованных материалов, приведены в табл. 4. Каждая пара величин подсчитана по результатам испытания при двух различных температурах. При каждой температуре проводили испытания с двумя различными напряжениями. Таким образом, T_0 и σ_0 получаются путем испытаний в некоторой области температур и напряжений.

Таблица 4
Значения постоянных уравнения (3) T_0 и σ_0 для исследованных материалов

Наименование материала	T_0	$\sigma_0, \text{ кГ/см}^2$	Энергия активации, кал/моль
Фторопласт-4	1390	0,29	2780
Полистирол блочный	9800	$0,114 \cdot 10^{-10}$	19 600
Полипропилен, партия 9	2200	0,0136	4400
Полипропилен, партия 65; молек. вес 89 400	2520	0,0059	5040
Полипропилен, партия 59; молек. вес 319 000	1240	0,315	2480
Поливинилхлорид + 13% диоктилфталата, перемешан при 65°	6000	$0,126 \cdot 10^{-6}$	12 000
Поливинилхлоридный пластикат, перемешан при 75°	1350	0,079	2700
Поливинилхлоридный пластикат, после горячего вальцевания	700	0,835	1400
Поливинилхлоридный пластикат английский	1950	0,013	3900

Для выявления роли констант T_0 и σ_0 в процессе деформирования, найдем функцию $\varepsilon = f(\tau, \sigma, T)$ путем совместного решения уравнений (1); (2) и (3). Сделав соответствующие преобразования, найдем:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (e^n - 1) \cdot \ln \frac{\tau + \tau_0}{\tau_0}, \quad (4)$$

где

$$n = \frac{\sigma}{\sigma_0} \cdot e^{-T_0/T}.$$

Из найденных выражений следует очень слабая зависимость деформации от времени, поскольку время входит под знаком \ln . От напряжения σ зависимость выражается резко, так как оно входит в показатель степени n . Очень резкая зависимость деформаций от температуры видна из того, что последняя входит в показатель степени n как показатель степени.

Выражение $e^{T_0/T}$ можно представить в виде $e^{-u/RT}$, где u кал/моль — энергия активации процесса ползучести, $R \approx 2$ кал/град·моль — универсальная газовая постоянная. Таким образом, константа T_0 представляет собой

$$T_0 = \frac{u}{R} = \frac{u}{2},$$

т. е. численно будет равна половина энергии активации в калориях на один моль.

Полимер только тогда способен сохранять свою форму, когда энергия активации, оцениваемая величиной T_0 , значительно больше кинетической энергии теплового движения, оцениваемого температурой T . Этим объясняется то, что значения T_0 всегда намного превышают опытные значения температур. Отношение T_0 к температуре показывает способность полимера сохранять свою форму. Чем больше это отношение, тем труднее осуществить перемещение частиц при помощи внешнего воздействия, оцениваемого напряжением σ .

Эффективность внешнего воздействия зависит также от значения σ_0 . Чем больше σ_0 , тем меньшую роль играет напряжение σ при заданном отношении T_0/T , поэтому величина σ_0 как бы указывает на способность полимера к упрочнению с точки зрения его деформируемости.

Таким образом, величина T_0 сопоставляется с кинетической энергией теплового движения, а σ_0 — с внешним воздействием. Совместно обе величины оценивают теплостойкость полимера с точки зрения деформируемости. Зная их, можно путем решения уравнения (4) относительно T вычислить температуру, при которой разовьется заданная деформация за установленное время воздействия приложенного напряжения. Сделав необходимые преобразования, получим

$$T = \frac{T_0}{\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} - \ln \ln \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 \cdot \ln(\tau + \tau_0)/\tau_0} + 1 \right)}. \quad (5)$$

Величины ε_0 и τ_0 могут оцениваться ориентировочно по имеющимся опытным данным. Возможные ошибки в оценке ε_0 и τ_0 существенной роли играть не будут, поскольку они подвергаются многократному логарифмированию. Значения для ε , τ и σ должны задаваться согласно целевому назначению оценки теплостойкости. Если оценивается полимер, применяемый в жестком виде для деталей, несущих нагрузки, то ε принимается минимальным, а τ и σ , наоборот, — максимальным. При оценке эластомеров имеет место обратное, поэтому в этом случае температурный предел применимости полимера называют морозостойкостью. В эластомере должны развиваться большие деформации ε за кратковременный период и при небольших напряжениях. Понижение температуры, т. е. замораживание, делает эластомер жестким, непригодным для эксплуатации.

Для того чтобы пользоваться формулой (5), необходимо накопить опытные данные, сопоставляя поведение полимеров в рабочих условиях с соответствующими результатами испытания их, выражаемыми величинами τ_0 , ε_0 , T_0 и σ_0 .

Оценку теплостойкости и морозостойкости можно производить помимо формулы (5), пользуясь непосредственно уравнением (3), приведенным к виду

$$T = \frac{T_0}{\ln \sigma_e / \sigma_0}, \quad (6)$$

где σ_e придается значение, обеспечивающее необходимые эксплуатационные свойства. Для установления этого значения требуются соответствующие опытные данные.

Сравнивая формулы (5) и (6), заметим, что первая приводится ко второй, если пренебречь дважды логарифмируемым слагаемым в знаменателе. Напряжение σ в этом случае приравнивается к коэффициенту σ_e уравнения (2). На основании уже имеющегося опыта можно сказать, что при $\sigma_e > 50 \text{ кГ/см}^2$ полимер является достаточно жестким, чтобы быть пригодным для изделий, работающих с напряжениями $\sigma < 50 \text{ кГ/см}^2$.

Выводы

1. Исследования деформационных свойств в условиях чистого сдвига подтвердили применимость предложенных нами ранее уравнений (1), (2) и (3) для описания деформаций упрочнения в блочном полистироле, в полипропилене и в различных поливинилхлоридных композициях.

2. Резкое отличие структуры поливинилхлоридных композиций от структуры других полимеров характеризуется повышенными значениями величины ε_0 , указывающими на неравномерную упаковку элементарных частиц, что затрудняет получение изделий.

3. Показана роль констант σ_0 и T_0 , оценивающих поведение полимера при деформировании. Постоянная T_0 численно равна половине энергии активации процесса ползучести. Величина σ_0 характеризует полимер с точки зрения упрочнения его в процессе деформирования.

4. Показана возможность оценки теплостойкости и морозостойкости полимеров с точки зрения их деформируемости. Основная роль в этой оценке принадлежит константам T_0 и σ_0 .

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
29 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960.
2. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд. ин. лит., 1952.
3. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физ., 23, 1677, 1955.
4. С. Н. Журков, Т. П. Саифирова, Докл. АН СССР, 101, 237, 1953.
5. Е. Е. Глухов, Высокомолек. соед., 1, 819, 1959.
6. Е. Е. Глухов. Прибор для исследования деформационных свойств пластмасс, Филиал ВИНИТИ ГНТК, СССР, Москва, 1960.
7. Е. Е. Глухов, А. А. Горина, А. В. Шелион, Высокомолек. соед., 2, 38, 1960.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STRESS-STRAIN RELATIONS OF POLYMERS

E. E. Glukhov, A. V. Shelton

S u m m a r y

The stress-strain properties of block polystyrene, of polypropylene and of polyvinylchloride compositions have been investigated under pure shear conditions. It has been shown that the earlier expressed equations for hardening deformation are applicable in this case. The part played by the constants of the equations has been elucidated. This has made possible an estimation of the thermal stability and frost resistance of the polymers in terms of their deformability.