

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 2

1963

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ СПАДОВ НАПРЯЖЕНИЙ
НА КРИВЫХ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

B. Регель, Дин Шу Шень

Известно, что на кривых деформации стеклообразных полимеров часто появляются спады напряжения после перехода через предел вынужденной эластичности [1]. По поводу причин появления этих спадов в литературе высказывались различные предположения. Лазуркин [1] считал, что этот эффект может быть связан с явлением образования шейки. Кувшинский и Лебедев [2] отметили, что на обычных испытательных машинах, задающих постоянную скорость движения одного из зажимов, не выполняется условие постоянства относительной скорости деформирования. Это и является причиной образования максимумов на кривых растяжения.

Легко видеть, однако, что указанные причины могут объяснить образование максимумов только на кривых растяжения, если напряжение рассчитывается на исходное сечение, а деформация на исходную длину. При испытаниях на сжатие те же причины должны вести не к спаду, а к подъему напряжения после перехода через предел вынужденной эластичности. Между тем, на кривых сжатия полимеров также наблюдаются спады напряжения, хотя и несколько меньшие, чем при растяжении.

Спады напряжения, наблюдаемые на кривых сжатия, должны объясняться какими-то иными причинами. Можно полагать, например, что они связаны с тепловыми эффектами деформации или с нарушением упругой устойчивости образца. Появление максимумов можно связывать также с нарушениями исходной структуры образца в процессе его деформирования. В последнем случае исследование этого явления приобретает особенный интерес. Его можно сопоставить с явлением зуба текучести и старения некоторых металлов.

Для выяснения указанных вопросов в настоящей работе были поставлены опыты, в которых проводилось несколько последовательных испытаний одного и того же образца на сжатие с промежуточными отжигами деформированных образцов при температуре выше температуры стеклования. Можно было ожидать следующих результатов этих опытов. Если эффект спада напряжения после начала течения связан с выделением тепла при деформировании или с нарушением упругой устойчивости образца, то после отжига образца и восстановления его исходных размеров и свойств эти эффекты должны были бы полностью восстанавливаться. Если же эффект связан с изменением структуры, происходящим при первом деформировании, то форма кривой сжатия при повторном деформировании после промежуточного отжига может изменить свой вид.

Подобные опыты по повторному деформированию образцов после их промежуточного отжига удобно проводить на образцах из таких полимеров как полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС), так как после отжига деформированные образцы из этих полимеров практически полностью восстанавливают свою исходную форму и размеры настолько, что по внешнему виду нельзя отличить образцы, проходившие испытания, от исходных. Каждый образец может быть использован для повторных испытаний несколько раз.

Рис. 1 иллюстрирует основной результат подобных опытов. На этом рисунке приведены кривые деформации, полученные при двух последовательных испытаниях на сжатие одного и того же образца из ПММА с 30% дибутилфталата (ДБФ). Оба испытания проводили при комнатной температуре, при скорости деформирования $3,75 \cdot 10^{-3}$ мм/сек.

Видно, что кривая 1 исходного образца имеет явно выраженный максимум, а кривая 2, полученная при повторном испытании того же образца после его отжига при 110° и полного восстановления исходных размеров и формы, почти не имеет максимума.

Результаты этого опыта исключают возможность объяснения появления максимума на кривых сжатия за счет тепловых эффектов деформирования или за счет нарушения упругой устойчивости образцов. Следовательно, можно думать, что это явление объясняется нарушением исходной структуры материала в процессе первого деформирования. Для выяснения природы тех нарушений в структуре образца, которые вызывают наблюдаемое изменение формы кривых сжатия, необходимо детальное изучение структуры полимера до и после деформации прямыми физическими методами. В настоящей работе такие исследования не производились. Однако, поскольку предполагаемые изменения структуры вызывают заметное

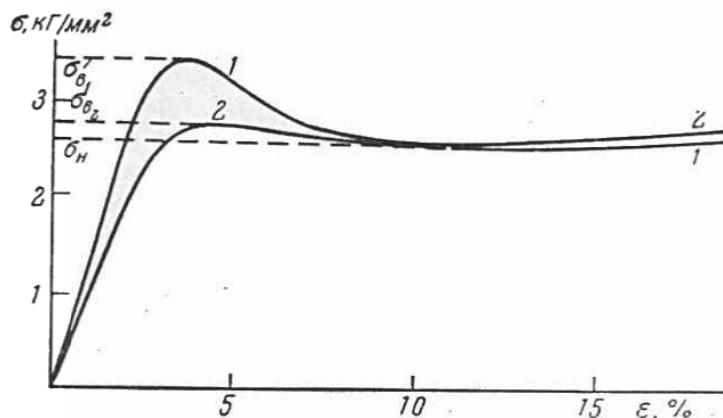


Рис. 1. Кривые сжатия ПММА с 30% ДБФ:
1 — исходный образец; 2 — тот же образец при вторичном испытании после предварительного отжига

изменение формы кривой сжатия, этим обстоятельством можно воспользоваться для получения косвенным методом характеристик обратимости явления и его кинетики. В связи с этим были проведены две серии опытов.

В первой серии опытов на одном и том же образце было проведено несколько последовательных циклов деформирования и отжига, с целью выяснить, не накапливается ли эффект нарушения структуры по мере увеличения числа циклов. Опыт показал, что кривые сжатия после 2-го и 3-го циклов мало отличаются от кривой после 1-го цикла. Как и на рис. 1, отличие кривой исходного образца от кривых, полученных после 1-го, 2-го и 3-го циклов, состоит в изменении только параметров $E = (d\sigma/d\varepsilon)_{\varepsilon \rightarrow 0}$ и σ_0 , параметр же σ_n остается неизменным. Дальнейшее увеличение числа циклов мало изменяет форму кривых, однако имеется тенденция к некоторому повышению уровня кривой. Так, после 15 циклов σ_n возрастает примерно на 30 %. Форма же начального участка кривой остается фактически такой же, как после 1-го цикла. Результаты этих опытов показывают, что разрушение исходной структуры образца, необходимое для развития дальнейшего течения, происходит главным образом при первом деформировании.

Об обратимости эффекта можно судить по второй серии опытов, в которой определяли влияние времени выдерживания образцов при ком-

натной температуре после отжига (время отдыха t) на параметры и форму кривых сжатия. Опыт показал, что увеличение времени отдыха после отжига приводит к постепенному восстановлению максимума на кривых сжатия ПММА*.

Если ввести условное определение относительной высоты максимума $h = (\sigma_b - \sigma_h)/\sigma_b$, то кинетику восстановления максимума при отдыхе можно характеризовать кривой зависимости отношения $\theta = h(t)/h_{\text{исходн}}$ от времени отдыха t . Для ПММА с 30% ДБФ такая кривая приведена на рис. 2. Видно, что с увеличением времени отдыха высота максимума на кривых сжатия постепенно восстанавливается, достигая в пределе исходной. Это означает, что для ПММА с 30% ДБФ деформационные

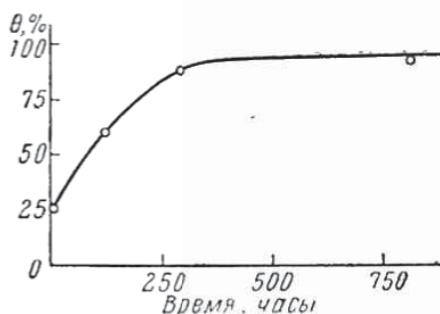


Рис. 2. Восстановление исходной высоты максимума со временем при комнатной температуре для ПММА с 30% ДБФ

нарушения исходной структуры, возникающие при первом деформировании, могут восстанавливаться со временем при комнатной температуре, т. е. эти нарушения оказываются обратимыми. Для других материалов и, в частности для ПММА с меньшим содержанием ДБФ, деформационные нарушения восстанавливаются не так легко. Так для ПС деформирование, как и в ПММА, понижает максимум на кривых сжатия, однако восстановление исходной его высоты при комнатной температуре либо совсем не имеет места, либо происходит весьма медленно.

Перечисленные выше опыты показывают, что по изменению параметров кривых деформации можно судить о сравнительно сложных структурных изменениях, происходящих в процессе деформирования и отдыха полимеров. В чем состоит нарушение исходной структуры при деформировании и каковы ее особенности в исходном состоянии без специальных исследований, сказать нельзя. Ясно, однако, что появление максимумов текучести, их уменьшение и постепенное восстановление, хорошо регистрируемые механическими методами, отражает специфические особенности процессов упрочнения, разупрочнения и деформационного старения стеклообразных полимеров. Анализ этого явления и дальнейшее его исследование могут способствовать развитию представлений об элементарных процессах деформирования и разрушения полимеров.

Выводы

1. Появление спадов напряжения на кривых сжатия стеклообразных полимеров не может быть объяснено ни геометрическими, ни тепловыми эффектами, ни нарушением упругой устойчивости.

2. Спад напряжения вызывается тем, что в начальной стадии деформации в образце изменяется исходная структура и устанавливается новая структура, более благоприятная для дальнейшего развития деформации.

3. При отжиге деформированных образцов восстановление их исходных размеров не всегда сопровождается восстановлением исходных свойств. Для восстановления исходной структуры и свойств требуется в некоторых случаях, помимо отжига, еще и длительный отдых при комнатной температуре.

Физико-технический институт
АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1961

* Следует заметить, что увеличение времени отжига, а также длительное выдерживание деформированных образцов перед отжигом также ведет к некоторому восстановлению максимума на кривых сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии, Докторская диссертация, Москва, 1954 г.
 2. Е. В. Кувшинский, Г. А. Лебедев, Физика твердого тела, 2, 96, 1960.
 3. В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Г. А. Дубов, Заводск. лабор., 25, 101, 1959.
-

ON THE CAUSES FOR THE APPEARANCE OF STRESS RECESSIONS IN THE STRESS-STRAIN CURVES OF GLASS POLYMERS

V. R. Regel, Din Shu Shen

S u m m a r y

The causes for the peaks in the stress-strain curves of glass polymers have been examined. The appearance of the peaks on compression curves cannot be explained by the same causes as for stretching curves. The appearance of stress recessions on the compression curves is not due to geometric effects but indicates changes in structure of the specimens in the course of their deformation.
