

УДК 678.01:53+678.01:54

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ДВОЙНЫМ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕМ И ДЕСТРУКЦИЕЙ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ**

*И. И. Бугаков*

Как известно, двойное лучепреломление, возникающее при деформации первоначально изотропных сред, связано с анизотропией, вызываемой в свою очередь анизотропией напряженного состояния (существованием главных осей). Одной из особенностей полимеров является значительная роль «скрытой энергии деформации», т. е. микроскопических внутренних напряжений, не учитываемых полем тензора напряжений, который определяется в теле, как в сплошной среде. Благодаря этому двойное лучепреломление зависит не только от упомянутого тензора, но и от некоторых других переменных, в качестве которых могут быть взяты компоненты деформации. Последние при неупругом поведении однозначно не выражаются через напряжение, и потому введение их наряду с компонентами макроскопического напряжения в состав параметров, определяющих состояние деформируемой среды, эквивалентно введению «скрытой энергии деформации».

Многочисленными опытами установлено, что оптическая разность хода  $\delta$  выражается суммой

$$\delta = \delta_\sigma + \delta_\varepsilon$$

где  $\delta_\sigma$  связана только с макроскопическим напряжением, а  $\delta_\varepsilon$  — только с макроскопической деформацией. Так, при одноосной ползучести целлULOида  $\delta_\sigma$  является однозначной линейной функцией мгновенного значения напряжения  $\sigma$  [1, 2]

$$\delta_\sigma = C\sigma$$

Значение коэффициента  $C$  может быть определено, например, по данным испытаний при постоянных напряжениях. Величина  $\delta_\sigma \equiv \delta - C\sigma$  для целлULOида есть функция главного сдвига  $\gamma$ , действующего в плоскости образца. Когда  $\gamma$  изменяется монотонно, в частности в случае постоянных напряжений,  $\delta$  — однозначная плавная функция мгновенного значения  $\gamma$

$$\delta_\varepsilon = F(\gamma)$$

При немонотонном изменении  $\gamma$  разность хода  $\delta_\varepsilon$  связана с  $\gamma$  неоднозначной зависимостью, в случае процесса, замкнутого по деформации, на плоскости  $\delta_\varepsilon$   $\gamma$ , образуется петля [1]. Петля обладает вполне определенным свойством: ее нижняя ветвь имеет ту же форму, что и верхняя ветвь, так что поворотом вокруг середины наибольшей хорды верхняя ветвь совмещается с нижней. Это обстоятельство характерно, в частности, для опытов на ползучесть и последующее восстановление. Однако для таких опытов над полимерными материалами характерно также другое обстоятельство, на котором мы и сосредоточим внимание.

Рассмотрим результаты следующих испытаний целлULOида при температуре  $20 \pm 0,5^\circ$ . Образцы деформировались под действием постоянных напряжений  $\sigma^0 = 160, 200$  и  $240 \text{ кГ} / \text{см}^2$  в течение  $t^* = 25$  час. и  $\sigma^0 = 120 \text{ кГ} / \text{см}^2$  в течение  $t^* = 45$  час., затем напряжения снимались и наблюдалось восстановление. Описание методики испытаний и аппаратуры дано в работах [2, 3]. Оптическая разность хода и деформация измерялись практически одновременно. Наблюдаемые изменения  $\delta$  были аналогичны изменениям  $\gamma$ . Экспериментальные точки, полученные в процессе ползучести, располагались в координатах  $\delta_\varepsilon$ ,  $\gamma$  на кривой  $F(\gamma)$ , обозначенной на рис. 1 тонкой сплошной линией.

Результаты измерения величин  $\delta_e$  и  $\gamma$  при восстановлении даны на рис. 1 (отметим, что при восстановлении  $\delta_e = \delta$ ). Там же штриховыми линиями показаны нижние ветви петель для испытания при  $\sigma^o = 200$  и  $240 \text{ кГ/см}^2$ , способ их построения ясен из изложенного выше. Для испытаний при  $\sigma^o = 120$  и  $160 \text{ кГ/см}^2$  максимальные достигнутые в опыте деформации не превышали предела пропорциональности  $F(\gamma)$ , поэтому петли выродились в прямые линии, совпадающие по направлению с начальным участком  $F(\gamma)$ .

Из рис. 1 видно, что имеется определенная неправильность связи между двойным лучепреломлением и деформацией при восстановлении. Неправильность заключается в том, что экспериментальные точки в координатах  $\delta_e$ ,  $\gamma$  при восстановлении располагаются выше нижних ветвей соответствующих петель гистерезиса. Это смещение экспериментальных точек не может быть объяснено погрешностью измерений оптической разности хода и деформации, поскольку погрешность измерений была сравнительно мала [2, 3], а характер смещений был устойчивым.

Нетрудно видеть, что каждая из линий, соединяющих экспериментальные точки, при перемещении ее вниз параллельно самой себе совмещается с расположенным под ней участком нижней ветви соответствующей петли гистерезиса. В частности, линии, соединяющие точки для  $\sigma^o = 120$  и  $160 \text{ кГ/см}^2$ , совмещаются с начальным участком линии  $F(\gamma)$ . Следовательно, экспериментальные точки смещены вверх относительно нижней ветви соответствующей петли гистерезиса на одну и ту же для данного значения параметра  $\sigma^o$  величину, которую будем обозначать через  $\delta^*$ . Таким образом, оптическая разность хода при восстановлении состоит из двух частей (рис. 1):

$$\delta_e = \delta'_e + \delta^*.$$

Разность хода  $\delta'_e$  связана с деформацией  $\gamma$ , разность хода  $\delta^*$ , как видно из рис. 1, от деформации  $\gamma$  не зависит. При снятии деформации, оставшейся в образцах после полной разгрузки, длительной выдержкой или небольшим прогревом образцов (до  $30^\circ$ ) разность хода  $\delta'_e$  исчезает, а  $\delta^*$  остается.

Были проведены также такие опыты. Через 25 час. после разгрузки образцов оставшаяся в них деформация снималась прогревом образцов до  $30^\circ$ , затем образцы охлаждались до  $20^\circ$  и нагружались прежней нагрузкой. Через 25 час. после второй разгрузки вся процедура повторялась еще раз. Было установлено, что после второго нагружения величина  $\delta^*$  оказывается большей, чем после первого. Тем не менее экспериментальные точки, полученные при втором и третьем нагружении, ложатся на плоскости  $\delta_e$ ,  $\gamma$  на ту же кривую

$$\delta = C\sigma^o + F(\gamma),$$

что и точки, полученные при первом нагружении (рис. 2). Отсюда можно сделать вывод, что когда действует напряжение, разность хода  $\delta^*$  не проявляется; она проявляется при разгрузке и исчезает при повторном нагружении.

Зависимость  $\delta^*$  от  $\sigma^0$ , построенная по данным рис. 1, приведена на рис. 3. Видно, что  $\delta^*$  зависит от уровня действовавшего напряжения и времени выдержки материала под нагрузкой (напомним, что при напряжении 120 кГ/см<sup>2</sup> целлULOид деформировался в течение 45 час.).

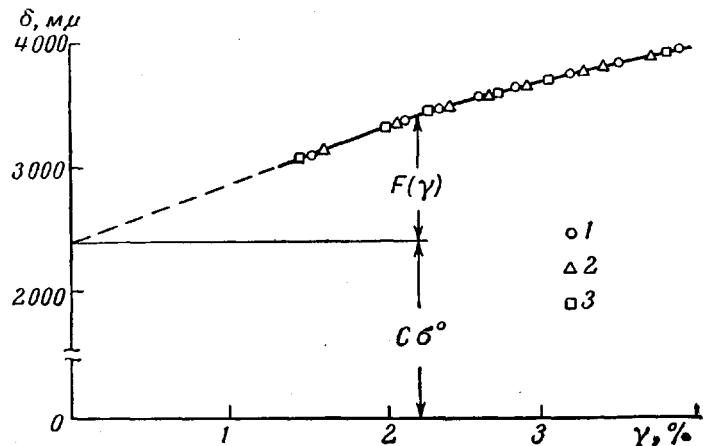


Рис. 2. Связь между разностью хода и деформацией сдвига:

1 — при первом нагружении, 2 — при втором нагружении, 3 — при третьем нагружении;  $\sigma^0 = 240$  кГ/см<sup>2</sup>

Из изложенного выше следует, что анизотропия, вызывающая разность хода  $\delta^*$ , обусловлена такими структурными изменениями, которые не исчезают вместе с макроскопическими напряжением и деформацией.

Известно, что в некотором смысле необратимое изменение свойств полимеров под влиянием механических и других внешних воздействий связано с разрывом цепных молекул, который приводит к деструкции или структурированию материала. Измерения вязкости растворов деформированного и недеформированного целлULOида показали, что при ползучести целлULOида имела место деструкция. Измерения проводили на вискозиметре Оствальда в термостате при 21,1° и повторяли для каждого раствора по 5–15 раз\*. Результаты измерений даны в таблице. Образец 1 не деформировался, образец 2 деформировался при напряжении 240 кГ/см<sup>2</sup>, образец 3 — при напряжении 400 кГ/см<sup>2</sup>.

Из таблицы видно, что хотя разница между средними значениями вязкости растворов для различных образцов невелика, тем не менее имеется определенная тенденция к уменьшению вязкости раствора, приготовленного из материала образца, подвергнутого более интенсивному деформированию. Значения вязкости растворов, приготовленных из материала образца 3, оказались во всех случаях меньше значений вязкости растворов, приготовленных из материала образца 1.

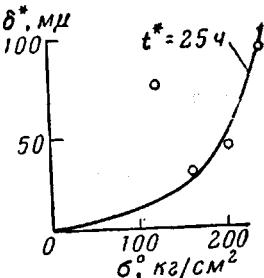


Рис. 3. Связь между разностью хода  $\delta^*$  и напряжением

\* Автор пользуется случаем, чтобы поблагодарить Э. В. Фриксман за любезно предоставленную возможность провести исследование вязкости растворов целлULOида и М. В. Котцову за выполнение этого исследования.

**Значения относительной вязкости 0,25%-ных растворов целлULOида в ацетоне**

№ раствора	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Средние значения вязкости		
	минимальное	максимальное	минимальное	максимальное	минимальное	максимальное	образец 1	образец 2	образец 3
1	1,300	1,330	1,280	1,310	1,270	1,280	1,310	1,290	1,275
2	1,290	1,315	1,290	1,300	1,285	1,285	1,300	1,295	1,285
3	1,290	1,305	—	—	1,270	1,280	1,300	—	1,275
4	1,290	1,305	—	—	1,270	1,275	1,295	—	1,270

**Выводы**

- Ползучесть целлULOида сопровождается разрывом цепных молекул, приводящим к деструкции.
- Деструкция является причиной дополнительной оптической разности хода, возникающей после разгрузки образцов.
- Сравнение данных, приведенных на рис. 3 и в таблице, показывает, что поляризационно-оптический метод является значительно более чувствительным средством обнаружения механической деструкции, чем метод вискозиметрии. Отметим, что измерение оптической разности хода, например методом Сенармона, может проводиться с точностью 3—4 мк [1].
- При наличии корреляции между величиной оптической разности хода и степенью деструкции поляризационно-оптический метод может быть применен для исследования закономерностей деструкции, причем для такого исследования не требуется разрушения образцов: достаточно разгрузить образцы и определить разность хода  $\delta^*$  способом, изложенным выше.

Научно-исследовательский институт

математики и механики

Ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию

7 II 1962

**ЛИТЕРАТУРА**

- И. И. Бугаков, Сб. Исследования по упругости и пластичности, вып. 3, Изд. Ленинградск. гос. университета, 1963, стр. 123.
- И. И. Бугаков, Сб. Исследования по упругости и пластичности, вып. 1, Изд. Ленинградск. гос. университета, 1961, стр. 107.
- И. И. Бугаков, Сб. Исследования по упругости и пластичности, вып. 1, Изд. Ленинградского гос. университета, 1961, стр. 213.

**RELATION BETWEEN BIREFRINGENCE AND DEGRADATION OF POLYMERIC MATERIALS UNDER CREEP**

*I. I. Bugakov*

*Summary*

A number of phenomena accompanying creep and recovery of celluloid have been described. It has been found by viscometric determinations that the chain molecules in the material break down under comparatively low load, resulting in mechanical degradation. At the same time it has been found that on recovery following removal of the load, part of the birefringence is not associated with the residual deformation in the substance after complete unloading. This part of the birefringence has been shown to be due to mechanical degradation. It has been pointed out that this circumstance makes it possible to study the kinetics of degradation of polymeric materials by means of optical polarization methods.