

УДК 678.01:53

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ПО РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ
ПРИ ПОСТОЯННОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина

Известно [1—3], что релаксация напряжения в полимерных телах при постоянной деформации не описывается обычной экспоненциальной зависимостью, но с удивительной точностью передается более сложной формулой:

$$\sigma(t) = E_{\infty} \varepsilon_0 + E_0 \varepsilon_0 e^{-at^k} \quad (1)$$

или

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E_{\infty} + E_0 e^{-at^k} = E_{\infty} + E_0 e^{(-t/\tau)^k}, \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ — напряжение в момент времени t ; $E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$ — модуль упругости в момент времени t ; ε_0 — деформация, при которой происходит релаксация напряжения; E_{∞} , E_0 , a , k и $\tau = 1/a^{1/k}$ — константы, характеризующие полимер [4].

В качестве примера на рисунке *a*, *b* и *v* приведены данные для нескольких полимеров.

Знание констант E_0 , E_{∞} , a и k позволяет анализировать процесс релаксации и влияние на него различных факторов. В частности, удалось исследовать изменения структуры кристаллического полипропилена при помощи кривых релаксации напряжения [3]. Однако расчет этих констант из экспериментальных данных не очень прост, поэтому нам представляется полезным дать одну из схем их определения.

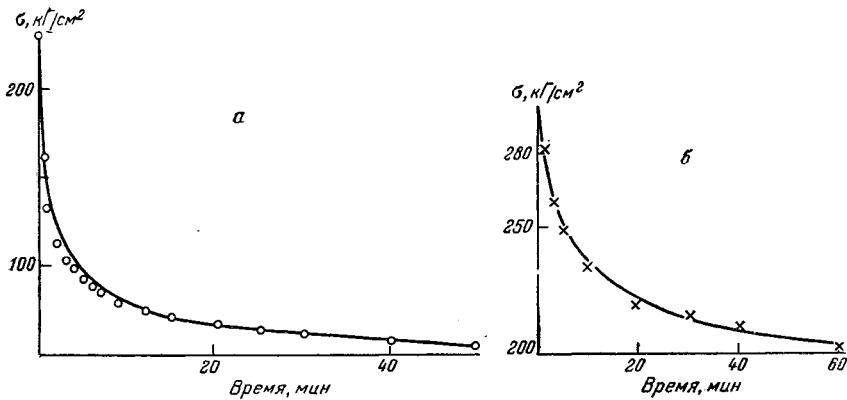
Прежде всего определяются константы E_0 и E_{∞} . Для этой цели по экспериментальным точкам строится кривая релаксации напряжения (по оси абсцисс — время t , по оси ординат — модуль упругости $E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$). На этой кривой выбираются четыре точки, соответствующие значениям времени t_1 , t_2 , t_3 и t_4 . Времена t_1 и t_4 выбираются произвольно на краях экспериментально изученного интервала времени, но так, чтобы влияние начального режима растяжения практически не играло роли. Времена t_2 и t_3 выбираются при помощи следующих уравнений:

$$t_2 = at_1, \quad (3)$$

$$t_3 = a^2 t_1, \quad (4)$$

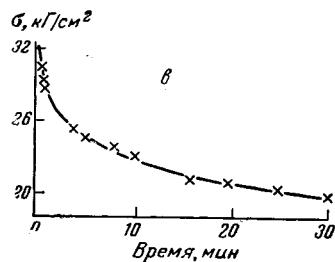
$$t_4 = a^3 t_1. \quad (5)$$

Для выбранных значений t по кривой определяются четыре значения модулей упругости E_1 , E_2 , E_3 и E_4 . Для этих значений легко можно полу-



Соотношение между экспериментальной и расчетной кривыми релаксации напряжения

Кружками и крестиками указаны экспериментальные величины напряжений; *a* — кристаллический полипропилен, 50°; *b* — аморфный стеклообразный полистиролентефталат, 40°; *c* — натуральный каучук, 20°



чить уравнение, определяющее E_∞ , после чего из любой тройки значений E_1, E_2, E_3 или E_2, E_3, E_4 вычисляется E_0 . Действительно, если заметить (см. уравнение (2)), что

$$\lg \frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty} / \lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty} = \frac{t_2^k - t_1^k}{t_3^k - t_2^k}, \quad (6)$$

$$\lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty} / \lg \frac{E_3 - E_\infty}{E_4 - E_\infty} = \frac{t_3^k - t_2^k}{t_4^k - t_3^k} \quad (7)$$

и что вследствие уравнений (3).—(5) правые части уравнений (6) и (7) равны, то получим:

$$\lg \frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty} / \lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty} = \lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty} / \lg \frac{E_3 - E_\infty}{E_4 - E_\infty}. \quad (8)$$

Уравнение (8) содержит только одну неизвестную величину E_∞ . Это уравнение можно приближенно решить любым методом. Например, введя функции $\varphi(E_\infty)$ и $f(E_\infty)$, согласно уравнениям:

$$\varphi(E_\infty) = \lg \frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty} / \lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty}, \quad (9)$$

$$f(E_\infty) = \lg \frac{E_2 - E_\infty}{E_3 - E_\infty} / \lg \frac{E_3 - E_\infty}{E_4 - E_\infty} \quad (10)$$

и придавая E_∞ различные значения, можно с требуемой степенью точности найти то значение, при котором

$$\varphi(E_\infty) = f(E_\infty), \quad (11)$$

т. е. удовлетворяется уравнение (8).

Тот же результат можно получить, строя графики функций $\varphi(E_\infty)$ и $f(E_\infty)$ и определяя точку их пересечения, в которой E_∞ удовлетворяет уравнению (11), тождественному с уравнением (8).

Найдя значение E_∞ , вычисляем E_0 из уравнения:

$$\lg E_0 = \frac{\lg^2(E_2 - E_\infty) - \lg(E_1 - E_\infty) \cdot \lg(E_3 - E_\infty)}{2\lg(E_2 - E_\infty) - \lg(E_1 - E_\infty) - \lg(E_3 - E_\infty)}. \quad (12)$$

Уравнение (12) нетрудно вывести из уравнения (2) при помощи уравнений (3) и (4) (или уравнений (4) и (5) для тройки значений E_2 , E_3 и E_4). Действительно, замечая (см. уравнение (2)), что

$$\lg E_0 - \lg(E - E_\infty) = at^k \lg e \quad (13)$$

и что (см. уравнения (3) и (4))

$$(at_2^k)^2 = at_1^k \cdot at_3^k, \quad (14)$$

имеем

$$\begin{aligned} [\lg E_0 - \lg(E_2 - E_\infty)]^2 &= [\lg E_0 - \lg(E_1 - E_\infty)] \times \\ &\times [\lg E_0 - \lg(E_3 - E_\infty)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Решая уравнение (15) относительно $\lg E_0$, получим уравнение (12).

После определения значений E_∞ и E_0 можно обычными приемами определить значения a и k . Для этого необходимо преобразовать уравнение (2) следующим образом:

$$\lg \frac{E_0}{E - E_\infty} = a \lg e \cdot t^k \quad (16)$$

и еще раз его прологарифмировать:

$$\lg \lg \frac{E_0}{E - E_\infty} = \lg(a \lg e) + k \lg t. \quad (17)$$

Обозначая $\lg \lg E_0 / (E - E_\infty)$ через y , $\lg t$ через x и $\lg(a \lg e)$ через A , получаем

$$y = A + kx. \quad (18)$$

Таким образом, неизвестные величины A и k входят в уравнение линейно и их можно определить любым методом (например, при помощи метода наименьших квадратов или метода средних арифметических).

Во втором (более простом) случае необходимо иметь $2n$ экспериментально определенных значений E_i для $2n$ значений t_i ($i = 1, 2, \dots, 2n$)*. Возрастание номера соответствует возрастающим значениям времени.

Предполагая, что каждая пара (x_i, y_i) удовлетворяет уравнению (18), имеем

$$y_i = A + kx_i. \quad (19)$$

Суммируя y_i по i один раз от $i = 1$ до $i = n$, а другой раз от $i = n + 1$ до $i = 2n$, получаем два уравнения для определения A и K :

$$\sum_1^n y_i = nA + k \sum_1^n x_i, \quad (20)$$

$$\sum_{n+1}^{2n} y_i = nA + k \sum_{n+1}^{2n} x_i, \quad (21)$$

* Если имеется нечетное число $(2n + 1)$ экспериментально найденных значений, то либо одно из них отбрасывается, либо одно из них $((n + 1)$ -е) учитывается дважды.

откуда

$$k = \left(\sum_1^n y_i - \sum_{n+1}^{2n} y_i \right) / \left(\sum_1^n x_i - \sum_{n+1}^{2n} x_i \right), \quad (22)$$

$$A = \lg (a \lg e) = \frac{1}{n} \left(\sum_1^n y_i - k \sum_1^n x_i \right). \quad (23)$$

По найденным из уравнений (8), (12), (22) и (23) значениям E_∞ , E_0 , a и k вычисляем по уравнению (1) значения $\sigma(t)$ для значений t_i . Сравнением вычисленных и экспериментально измеренных величин проверяем пригодность полученной формулы.

Если проверка подтверждает в первом приближении применимость уравнения (1), то можно уточнить значения E_∞ и E_0 . Для этого пользуясь найденными значениями a и k и определенными экспериментально величинами $E(t)$ для разных t , можно из уравнения (2) найти новые значения E_∞ и E_0 по методу средних арифметических (или, если желательно, по методу наименьших квадратов), так как уравнение (2) линейно относительно этих неизвестных постоянных.

Естественно, что возможны разные методы расчета величин E_∞ , E_0 , k и $\tau = 1/a^{1/k}$, но мы считали целесообразным указать хотя бы один из них.

В заключение подчеркнем, что определение этих характеристик механических свойств релаксирующего материала позволяет решать разные научные вопросы.

Прежде всего, изучая зависимость этих констант от тех или иных факторов (строения и состава макромолекул, состояния упорядоченности макромолекул в полимерном веществе, например, глубины кристаллизации, механической предыстории, степени ориентации, пластификации, наполнения и пр.), можно получить важные количественные данные, характеризующие их влияние. В качестве примера упомянем [3].

Кроме того, знание этих констант дает возможность (при помощи теории Больцмана) предвычисления поведения материала в разных режимах деформации [2].

Выводы

1. Изложен способ расчета данных по релаксации напряжения при постоянной деформации.

2. Высказаны соображения о возможностях использования констант полимерного материала, вычисляемых из данных о релаксации напряжения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kohlrausch. Pogg. Ann., 119, 337, 1863.
2. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
3. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 314, 1964.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 11, 341, 1941.

DETERMINATION OF THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER MATERIALS BY MEANS OF STRESS RELAXATIONS AT CONSTANT STRAIN

G. L. Slonimskii, L. Z. Rogovina

Summary

Procedures for calculating the constants characterizing the mechanical properties of relaxing bodies have been described and the possibilities of utilizing these constants for investigating the structure of polymers and its change under the influence of various factors have been discussed.