

УДК 678.01:53+678.55

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

Ф. А. Ахмедов, М. А. Колтунов, П. В. Козлов

Исследование механических свойств кристаллических полимеров представляет особый интерес. Некоторые свойства ряда кристаллических полимеров изучены на пленках.

Здесь исследованы зависимости деформаций от напряжений при одностороннем растяжении полиформальдегида в условиях разных температур и режимов деформирования ($i_1 = 25$, $\varepsilon_2 = 250$, $\varepsilon_3 = 1250$ 1/мин, при 20, 50, 100, 150°). Характеристики образцов и методика испытаний приведе-

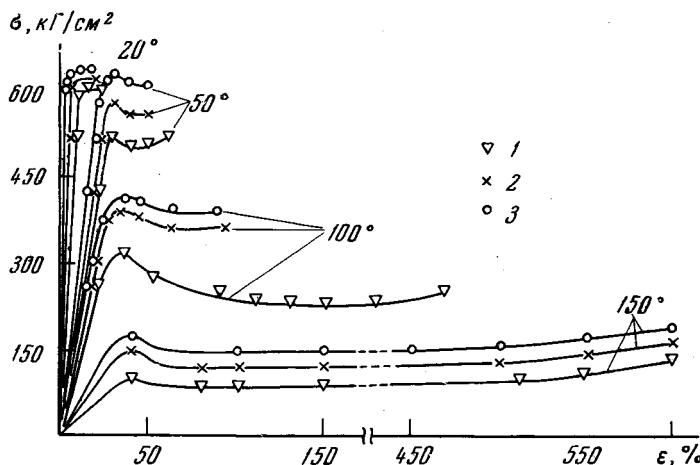


Рис. 1. Кривые простого растяжения при разных скоростях деформаций и температур:

1 — 25 1/мин, 2 — 250 1/мин, 3 — 1250 1/мин

ны в [2]. Полученные экспериментальные кривые представлены на рис. 1 (каждая кривая получена усреднением семи — восьми кривых). У каждого полимера существует определенная температура [1], ниже которой образец разрушается без образования «шейки», так как процесс разрушения образца наступает раньше, чем возникает процесс рекристаллизации. Например, как видно из рис. 1, при 20° при всех исследованных скоростях деформаций образец разрушался в начале образования «шейки», а при 50° разрушение образцов происходило в процессе рекристаллизации.

Процесс рекристаллизации при определенных температурах происходит при некоторых напряженных состояниях, зависящих от температуры и скорости деформирования. Напряжение рекристаллизации, достигнутое при скорости деформирования $\varepsilon_1 = 25$ 1/мин при 50°, равно 495 кГ/см², при 100° — 225 кГ/см², а при 150° — 90—95 кГ/см². Зависимость напряже-

ния рекристаллизации от температуры проявляется и при других скоростях деформации, причем чем выше скорость деформирования, тем выше напряжение рекристаллизации при одной и той же температуре. Таким образом, величина напряжения рекристаллизации для данного полимера зависит не только от температуры, но и от режима нагружения. Так, величина напряжения рекристаллизации при 50° в зависимости от скорости деформации принимает следующие значения: при $\dot{\varepsilon}_1 = 25 \text{ 1/мин}$, $\sigma_{\text{рек}} = 495 \text{ кГ/см}^2$, при $\dot{\varepsilon}_2 = 250 \text{ 1/мин}$, $\sigma_{\text{рек}} = 555 \text{ кГ/см}^2$, при $\dot{\varepsilon}_3 = 1250 \text{ 1/мин}$, $\sigma_{\text{рек}} = 600 \text{ кГ/см}^2$. Изменения этой величины и ряда других характеристик для полиформальдегида в зависимости от скорости деформации и температуры даны в таблице.

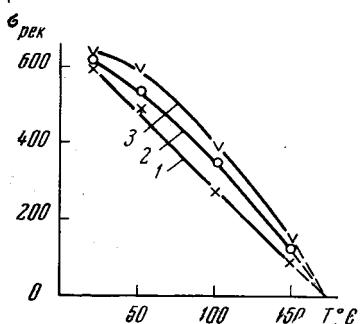


Рис. 2. Зависимость напряжения рекристаллизации от температуры:

1 — $\dot{\varepsilon}_1$, 2 — $\dot{\varepsilon}_2$, 3 — $\dot{\varepsilon}_3$

ции от температуры появляется постоянство этой величины не наблюдается, что естественно при одном и том же фазовом состоянии. Эти зависимости напряжения рекристаллизации от температуры иллюстрируются на рис. 2. Если продолжить кривые на ось

В работах [3, 5, 6] указано, что напряжение рекристаллизации в области температур, соответствующих большим скоростям кристаллизации, с понижением температуры не уменьшается, и на кривой зависимости напряжения рекристаллизации «ступенька». В нашем исследовании

Изменение некоторых характеристик полиформальдегида в зависимости от скорости деформации и температуры

Температура, °C	Скорость деформирования, 1/мин	$E, \text{кГ/см}^2$	$\sigma_{\text{рек}}, \text{кГ/см}^2$	$\sigma_p^2, \text{кГ/см}^2$	$\sigma_{\text{пп}}, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon_{\text{пп}}$	ε_p
20	$\dot{\varepsilon}_1 = 25$	$2,5 \cdot 10^4$	600	600	365	2,5	25
	$\dot{\varepsilon}_2 = 250$	$6,3 \cdot 10^4$	620	620	395	0,55	20
	$\dot{\varepsilon}_3 = 1250$	$12,0 \cdot 10^4$	630	630	435	0,2	17
50	$\dot{\varepsilon}_1 = 25$	$3,0 \cdot 10^3$	495	520	330	11	62
	$\dot{\varepsilon}_2 = 250$	$4,6 \cdot 10^3$	555	560	365	8,55	51
	$\dot{\varepsilon}_3 = 1250$	$6,8 \cdot 10^3$	600	615	400	6	48
100	$\dot{\varepsilon}_1 = 25$	$1,2 \cdot 10^3$	225	245	240	19	220
	$\dot{\varepsilon}_2 = 250$	$1,4 \cdot 10^3$	360	365	315	22	94
	$\dot{\varepsilon}_3 = 1250$	$1,7 \cdot 10^3$	390	390	360	23	87
150	$\dot{\varepsilon}_1 = 25$	$3,3 \cdot 10^2$	90	130	63	21	—
	$\dot{\varepsilon}_2 = 250$	$4,5 \cdot 10^2$	120	160	110	24	—
	$\dot{\varepsilon}_3 = 1250$	$5,7 \cdot 10^2$	145	180	140	25	—

абсцисс, то получается, что эти кривые пересекаются в одной точке [3], соответствующей температуре 173° , что несколько ниже температуры плавления полиформальдегида ($T_{\text{пл}} = 175-181^\circ$ [7]). Отсюда вытекает, что после такого режима испытания образец выше температуры 173° переходит в вязко-текущее состояние.

Из изложенных выше фактов следует, что напряжение рекристаллизации надо рассматривать как функцию от температуры и скорости деформации: $\sigma_{\text{рек}} = \Phi(T, \dot{\varepsilon})$.

В зависимости от скорости деформации «горбы» на кривых изменяют свои формы: с повышением скорости деформации их кривизна увеличив-

вается. Это объясняется [11—13] релаксационными свойствами материала. Действительно, при больших скоростях деформаций [3, 4] перегрупировка молекулярных образований под воздействием внешних сил происходит в меньшей степени, чем при медленных скоростях. Другая особенность этих кривых заключается в том, что вершины «горбов» смещаются вправо с повышением температуры.

При 150° образцы не доводились до разрушения. Для всех кривых характерно, что резкой границы раздела между второй и третьей стадиями деформирования нет (это имеет место при деформации пленок кристаллических полимеров [1]). Кривые переходят в третью стадию плавно. Зна-

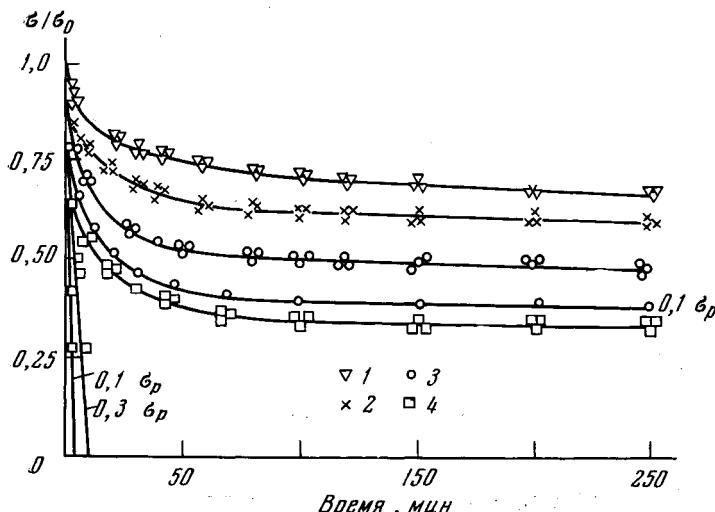


Рис. 3. Кривые релаксации напряжения при разных температурах (°C):

1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80°

чит, процесс упрочнения протекает совместно с перегруппировкой молекулярных образований, у которых протекание релаксационных процессов замедлено. Отсюда следует, что при этой температуре и режиме деформаций в некоторых областях материала происходит плавление кристаллов, неблагоприятно ориентированных относительно оси растяжения. Как показано в [8], это явление при некоторых условиях имеет место даже при температурах, значительно ниже температуры плавления. При остальных температурах, за исключением 20°, образцы разрушались в начале третьей стадии, т. е. в начале деформации самой «шейки». Эти особенности, по-видимому, объясняются высокой жесткостью макромолекул и высокой кристалличностью полиформальдегида.

Изучение релаксации напряжения в образцах, растянутых до разных значений начальной деформации и в условиях разных температур, показало (рис. 3), что кривые релаксации в начальный момент после процесса нагружения до заданной постоянной деформации ε_0 обладают слабовыраженной особенностью (каждая кривая получена усреднением пяти экспериментальных кривых; описание приборов и методика работы для исследования релаксации напряжения даны в работе [9]).

Ниже приведены значения начальных напряжений и соответствующие им значения начальных деформаций при разных температурах:

σ/σ_0	0,1	0,3	0,5	0,7
20°	0,0017	0,006	0,0148	0,0195
40°	0,0025	0,0075	0,02	0,026
60°	0,0034	0,011	0,028	0,043
80°	0,0045	0,016	0,038	0,054

Как видно из рис. 3, кривые релаксации при всех температурах в координатах $(\sigma / \sigma_0) \sim t$ совпадают; имеющийся разброс экспериментальных данных незначителен, исключение составляют кривые релаксации малых напряжений (порядка $0,1 \sigma_p$) при 80° . Этот факт позволяет применить для описания процесса релаксации напряжений линейную теорию «наследственности»:

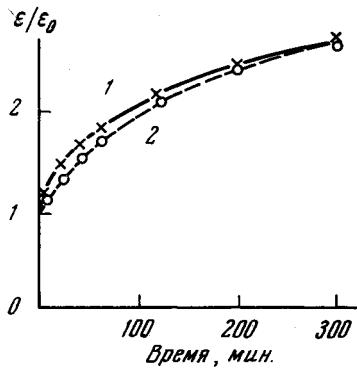


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (1) и теоретической (2) кривых:

$$\sigma_0 = 0,7 \sigma_p, T = 20^\circ$$

горизонтальной асимптоты за время опыта, ядро релаксации следует взять в виде [10]:

$$R(t-s) = \frac{\sqrt{5}+2}{\sqrt{5}} e^{-\frac{3+\sqrt{5}}{2\tau_0}(t-s)} + \frac{\sqrt{5}-2}{\sqrt{5}} e^{-\frac{3-\sqrt{5}}{2\tau_0}(t-s)}. \quad (3)$$

Внося это ядро в (2) и учитя, что $E\epsilon_0 = \sigma_0$, после интегрирования получим:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \left\{ 1 - \left[\frac{2(\sqrt{5}+2)}{\sqrt{5}(3+\sqrt{5})} e^{-\frac{3+\sqrt{5}}{2\tau_0}t} + \frac{2(\sqrt{5}-2)}{\sqrt{5}(3-\sqrt{5})} e^{-\frac{3-\sqrt{5}}{2\tau_0}t} \right] \right\}. \quad (4)$$

Резольвента такого ядра имеет следующий вид [10]:

$$K(t-s) = 1 + e^{-(1/\tau_0)(t-s)}. \quad (5)$$

Если уравнение (1) решать относительно $\epsilon(t)$, где R взято в виде (3), после интегрирования при $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$ можно получить [10]:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \left[2t \frac{t}{\tau_0} - e^{-t/\tau_0} \right]. \quad (6)$$

Таким образом, зная ядро релаксации, можно теоретически построить кривые ползучести.

На рис. 4 представлены теоретическая и экспериментальная кривые ползучести при комнатной (20°) температуре для $\sigma_0 = 0,7 \sigma_p$. Как видно из рисунка, эти кривые хорошо согласуются при больших временах, а при начальной стадии процесса наблюдается расхождение. Это объясняется тем, что выбранное ядро не отражает особенности процесса. Иначе можно аппроксимировать экспериментальные кривые с помощью ядра Абеля со слабой особенностью и функции Работнова.

Выводы

1. Комплекс свойств полиформальдегида, в частности модуль упругости, напряжение рекристаллизации разрушающее напряжение, предел пропорциональности, разрывное удлинение зависят от температуры и скорости деформации.

2. В зависимости от скорости деформации и температуры кривые обнаруживают зону течения (рекристаллизации).

3. Экспериментальные кривые релаксации напряжений при одноосном растяжении в начальный период времени обнаруживают особенность при всех температурах испытаний.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953; Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
2. Ф. А. Ахмедов, М. А. Колтунов, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 7, 650, 1965.
3. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959.
4. K. B. Goldblum, J. Appl. Polymer Sci., 8, 111, 1964.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, П. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
6. Г. Л. Слонимский, В. А. Ершова, Высокомолек. соед., 1, 240, 1959.
7. Н. С. Ениколопян, М. С. Варданян, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 194, 1962.
8. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., 5, 1843, 1963.
9. Ф. А. Ахмедов, М. А. Колтунов, Пласт. массы, 1965, № 10, 28.
10. А. П. Бронский, М. А. Колтунов, Механика полимеров, 1965, № 4, 35.
11. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, серия физич., 1937, 329.
12. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1249, 1939.
13. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1261, 1939.

TO THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYFORMALDEHYDE

F. A. Akhmedov, M. A. Koltunov, P. V. Kozlov

Summary

Study of stress-deformation relation at uniaxial elongation was performed at different deformation rates and temperatures. The data obtained show that the complex of polyformaldehyde mechanical properties depends on temperature and loadening regime. In particular it is given the dependance of the recrystallization stress on temperature and deformation velocity. Stress relaxation was studied at different values of initial stress and temperatures. Coming from heredity theory the experimental curves were approximated without taking into account the peculiarity.