

УДК 541.64:536.495

## О ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский*

Теплостойкость твердых (аморфных и кристаллических) полимеров определяется их способностью сохранять при повышенных температурах твердость, необходимую для работоспособности изготовленных из них изделий [1]. Этим понятие теплостойкости отличается от понятия термостойкости, поскольку последняя определяется способностью полимеров сохранять неизменное химическое строение при нагревании.

В общем случае [2] потеря работоспособности полимерного тела может произойти по двум различным причинам: 1) потеря целостности вследствие полного исчерпания долговечности (разрушение)\*; 2) быстрое развитие релаксационных процессов при сохранении целостности тела (размягчение). Процесс исчерпания долговечности полимерных тел подробно изучен в работах Журкова, Бартенева, Гуля, Бики и их сотрудников, а также в работах других исследователей [3—7].

В данной работе рассматривается потеря работоспособности полимерных тел вследствие размягчения. Этот вопрос изучен менее подробно, хотя размягчение для полимерных тел — возможно более опасный вид потери работоспособности, чем разрушение. В одних случаях по истечении определенного времени после приложения нагрузки наступает разрушение материала, в других — его размягчение. Схема хрупкого и пластического (металлы) или вынужденно-эластического (полимеры) разрушения различных материалов была рассмотрена Иоффе [8], а затем Александровым, Журковым и Лазуркиным [9—10]. Однако в цитированных работах в явной форме не учитывался временной фактор. Связывая потерю теплостойкости с размягчением полимерных материалов, обычно характеризуют это свойство температурой стеклования (для аморфных твердых пластиков), или температурой, близкой к точке плавления (для кристаллических полимеров), при которой первоначальная структура тела уже не может сохраняться. На практике теплостойкость характеризуют некоторыми температурами (например, теплостойкость по Вика или по Мартенсу), при которых в заданных условиях испытаний деформация полимеров развивается на строго определенную величину. При такой характеристике не всегда учитывается, что фактическое размягчение полимерного тела может произойти не только при температуре стеклования, определенной в некотором режиме механического воздействия, но и в любой точке температурного интервала, если приложить другие напряжения, или если существенно изменить длительность их действия. Рассматривая возможные причины потери теплостойкости, т. е. потери телом работоспособности, можно указать на два общих случая: 1) в заданном режиме напряжения и температуры развивается деформация, превышающая допустимую; 2) в заданном режиме деформации и температурного воздействия напряжение вследствие релаксации падает ниже требуемого.

\* Отдельно можно рассматривать случай потери работоспособности при очень малых нагрузках и высоких температурах вследствие термической деструкции, проходящей равномерно по всему объему образца (а не только в вершинах микротрещин).

Таким образом, в первом случае мы должны рассматривать процесс ползучести полимерных материалов, а во втором — общий процесс релаксации напряжения. Оба эти процессы определяются режимами воздействия. Частные случаи при  $\sigma = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  или  $\varepsilon = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  дают, соответственно, обычно изучаемые простейшие процессы ползучести и релаксации напряжения.

Требования к теплостойкости полимерных материалов, сформулированные выше, приводят к физически целесообразной характеристике теплостойкости, имеющей смысл интервала времени, в течение которого теплостойкость сохраняется. В первом случае — это время  $t_{\phi}$ , в течение которого деформация достигает заданной допустимой величины. Во втором — это время  $t_p$ , в течение которого напряжение, возрастаю или убывая, достигает заданной допустимой величины. Рассмотрим эти случаи более подробно.

1 -й случай. Условие, согласно которому деформация  $\varepsilon(t)$  не должна превышать заданную предельно допустимую величину  $\varepsilon_{\text{пр}}$ , может быть сформулировано в виде неравенства

$$\varepsilon(t) \leq \varepsilon_{\text{пр}} \quad (1)$$

Интервал времени, в течение которого это неравенство выполняется, определяет работоспособность твердых тел, поскольку они не должны изменять свою форму сверх заданных пределов при любом режиме механического и теплового воздействия. Следует заметить, что обратное неравенство

$$\varepsilon(t) \geq \varepsilon_{\text{пр}} \quad (2)$$

требует развития деформации, по крайней мере, на заданную величину. С таким требованием всегда приходится сталкиваться в процессе переработки материалов в изделия (например, холодное прессование, штамповка и др.). Следовательно, оно определяет способность материала к переработке его в изделия, поскольку за предоставленное режимом переработки время должно выполниться это неравенство.

Рассмотрим область допустимых значений деформации  $\varepsilon$ , в которой должны находиться величины  $\varepsilon_{\text{пр}}$ . Для этого обратимся к обычным кривым ползучести. Опыт показывает, что быстрое развитие деформации начинается лишь после некоторого периода ее очень замедленного развития и имеет вид скачкообразного изменения состояния тела [11, 12]. Известно, что в общем случае кривая ползучести может быть подразделена на три участка (рис. 1), последний из которых отражает быстрое развитие деформации, т. е. размягчение материала. Этот третий участок кривой ползучести, наступающий через определенное время действия напряжения, соответствует некоторой величине деформации, которую обозначим через  $\varepsilon_{\text{кр}}$  (рис. 1). Скачкообразное изменение деформации при прохождении ее через  $\varepsilon_{\text{кр}}$  наблюдается не только в частном случае изотермической ползучести при  $\sigma = \text{const}$ , но и в любом режиме механического и теплового воздействия. Естественно, что первым необходимым, но не всегда достаточным требованием к материалу с точки зрения его теплостойкости будет

$$\varepsilon_{\text{пр}} \leq \varepsilon_{\text{кр}}, \quad (3)$$

поскольку после достижения значения деформации, равного  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , форма материала быстро меняется и работоспособность полностью исчерпывается. Необходимое условие перерабатываемости, естественно, записывается в виде:

$$\varepsilon_{\text{пр}} \geq \varepsilon_{\text{кр}} \quad (4)$$

Поскольку деформация, большая чем  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , имеет вынужденно-эластический характер, то изделие после снятия нагрузки длительно сохраняет форму, приданную ему при изготовлении.

Оба эти условия (3) и (4), однако, могут оказаться недостаточными. Например, ряд изделий, в силу условий их использования, могут оказаться неработоспособными уже при меньших значениях деформации, чем  $\varepsilon_{\text{кр}}$ . В этих случаях допустимая величина деформации, а следовательно, и долговечность формы, определяется специальными требованиями к конкретному типу изделия. Также недостаточным может быть и необходимое требование (4), если для формования конкретного типа изделий требуется гораздо большая деформация, чем  $\varepsilon_{\text{кр}}$ .

В общем виде деформация является функционалом историй напряжения  $\sigma(t)$ , как показано в работе [17], а также температурного воздействия  $T(t)$  в интервале времен от 0 до  $t$  (предполагая, что до  $t = 0$  температура была постоянна, а механическое воздействие отсутствовало):

$$\varepsilon(t) = \Phi[\sigma(t); T(t)] \quad (5)$$

Поэтому долговечность формы  $t_\phi$  определяется из (1) условием, что  $\varepsilon(t_\phi) = \varepsilon_{\text{пр}}$ , т. е. согласно уравнению (5):

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \Phi[\sigma(t); T(t)] \quad (6)$$

Из (6) следует, что долговечность формы  $t_\phi$  также является функционалом от функций  $\sigma(t)$  и  $T(t)$ . Поясним это важным частным примером. Рассмотрим изотермическую ( $T = T_0$ ) деформацию и предположим, что функционал в уравнении (6) является линейным по напряжению. Тогда

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{\sigma(t_\phi)}{E(T_0)} + \int_0^{t_\phi} \varphi(t_\phi - \tau; T_0) \sigma(\tau) d\tau, \quad (7)$$

где  $E(t_0)$  и  $\varphi(\omega; T_0)$ , соответственно, мгновенный модуль упругости и учитывающая историю напряжений функция памяти, зависящая от  $\omega = (t_\phi - \tau)$ , взятые для температуры, равной  $T_0$ .

Из уравнения (7) видно, что для заданного материала, т. е. для известных  $E(T_0)$  и  $\varphi(\omega; T_0)$ , и для заданного значения  $\varepsilon_{\text{пр}}$  величина  $t_\phi$  полностью определяется историей напряжения  $\sigma(t)$ , т. е. она является функционалом от напряжения. Если бы процесс был неизотермическим, то  $t_\phi$  зависела бы не от значения  $T_0$ , а от всей термической истории.

Целесообразно оценить значение  $t_\phi$ , соответствующее минимальному времени, необходимому для развития предельно допустимой деформации  $\varepsilon_{\text{пр}}$ . Это можно сделать при рассмотрении любых возможных историй напряжения, при условии ограниченности его абсолютного значения, т. е.  $|\sigma(t)| \leq \sigma_m$ . Тогда, учитывая, что  $\varphi(\omega; T_0)$  положительная монотонно убывающая с ростом  $\omega$  функция, и заменяя  $\sigma(t)$  его максимальным значением  $\sigma_m$  (т. е. рассматривая ползучесть при постоянном напряжении  $\sigma_m$ ), получим

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{\sigma_m}{E(T_0)} + \int_0^{t_\phi} \varphi(t_\phi - \tau; T_0) \sigma_m d\tau, \quad (8)$$

или, обозначая  $t_\phi - \tau = \omega$ ,

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{\sigma_m}{E(T_0)} + \sigma_m \int_0^{t_\phi} \varphi(\omega; T_0) d\omega \quad (9)$$

Легко увидеть, что при замене  $\sigma(t)$  на  $\sigma_m$  значение  $t_\phi$  могло только уменьшиться. Поэтому  $t_\phi$ , определяемое из уравнения (9), является наименьшим из всех времен достижения деформации  $\varepsilon_{\text{пр}}$ , соответствующих любым изотермическим режимам напряжений, не превышающих величины  $\sigma_m$ . Таким образом, уравнение (9) дает значение времени  $t_\phi$ , в течение которого гарантирована работоспособность в смысле, определенном соотноше-

нием (1). Следует подчеркнуть также значение испытания на ползучесть при постоянном напряжении, вытекающее из изложенного.

Представляется возможным аналогичное рассмотрение случая произвольной термической истории ползучести, а также учета важного случая нелинейности зависимости деформации от напряжения, путем введения зависимости параметров функции памяти  $\varphi(\omega; \bar{T}_0)$  от напряжения и температуры.

Возвращаясь к способности материала перерабатываться в изделия, заметим, что соотношение (6) определяет время, требуемое для получения необходимой деформации  $\varepsilon_{\text{пр}}$ . Если заданы механический и температурный режимы, то отсюда определяется длительность процесса переработки, например, длительность изотермического прессования при некоторой температуре и при определенном давлении. Если же задана длительность процесса переработки, т. е.  $t_\Phi$ , а также значение  $\varepsilon_{\text{пр}}$ , то из соотношения (6) следует найти удовлетворяющие ему температурно-механические режимы, а затем выбрать наиболее удобный из них. Эта трудная в общем случае задача допускает решение при рассмотрении отдельных специальных частных случаев, например, соответствующих уравнению (7). Рассмотрение этого интересного вопроса выходит за рамки данной статьи.

**2-й случай.** Условие, согласно, которому релаксирующее в некотором режиме деформации и температурного воздействия напряжение не должно упасть ниже требуемого значения  $\sigma_{\text{пр}}$ , может быть записано в виде

$$\sigma(t) \geq \sigma_{\text{пр}} \quad (10)$$

При этом возможны два типа задач: 1) за время возбуждения  $t_v$  должно быть достигнуто значение напряжения, удовлетворяющее условию (10); 2) в течение времени сохранения  $t_p$  напряжение, превышающее  $\sigma_{\text{пр}}$ , остается больше его.

Примерами первой задачи являются все случаи, когда по условиям работы изделия развивающаяся в заданном режиме деформация должна обеспечить создание необходимого напряжения (в частности, передача усилия через вал, сделанный из полимера). Примером второй задачи являются все устройства, в которых обеспечивается герметичность за счет определенной силы прижатия герметика (в частности, резиновые манжеты поршневых устройств).

Следует заметить, что необходимость выполнения обратного неравенства

$$\sigma(t) \leq \sigma_{\text{пр}} \quad (11)$$

может встретиться при рассмотрении способности полимера к переработке в изделия (например, при оценке возможности штамповки полимерных изделий без создания в рабочем устройстве слишком высоких, разрушающих усилий).

Вернемся к рассмотрению условия (10). Рассмотрим область допустимых значений напряжения, в которой должны находиться величины  $\sigma_{\text{пр}}$ . Для этого обратимся к обычным кривым релаксации напряжения. Опыт показывает, что при приближении напряжения, создаваемого в начале процесса релаксации, к значению предела вынужденной высокоэластичности  $\sigma_{\text{вв}}$ , обнаруживается резкое ускорение релаксационных процессов, зачастую имеющее скачкообразный характер, например, вследствие развития «шепики» при деформации растяжения. Поэтому существует значение  $\sigma_{\text{кр}}$ , выше которого не может быть  $\sigma_{\text{пр}}$ . Заметим, что, например, при деформации растяжения с постоянной скоростью роль  $\sigma_{\text{кр}}$  выполняет соответствующий предел вынужденной высокоэластичности  $\sigma_{\text{вв}}$ .

Для получения общих зависимостей используем вытекающее из уравнения (5) соотношение

$$\sigma(t) = F[\varepsilon(t); T(t)] \quad (12)$$

Значение  $\sigma_{\text{пр}}$  будет связано с длительностью  $t_b$ , т. е. с периодом, необходимым для возбуждения в теле напряжения  $\sigma(t) = \sigma_{\text{пр}}$ , уравнением

$$\sigma_{\text{пр}} = F[\varepsilon(t); T(t)]_0^{t_b} \quad (13)$$

Совершенно очевидно, что период возбуждения напряжения  $t_b$  является функционалом от функции  $\varepsilon(t)$  и  $T(t)$ . Ограничивааясь изотермической деформацией ( $T = T_0$ ) и предполагая, что функционал в уравнении (13) линеен по деформации, имеем соотношение, аналогичное соотношению (7)

$$\sigma_{\text{пр}} = E(T_0)\varepsilon(t_b) - \int_0^{t_b} f(t_b - \tau; T_0)\varepsilon(\tau)d\tau, \quad (14)$$

где  $E(T_0)$  и  $f(\omega; T_0)$  — мгновенный модуль упругости и функция памяти, соответственно (учитывая историю деформации) взятые для температуры, равной  $T_0$ .

Как и следовало ожидать, из уравнения (14) ясно видно, что для конкретно выбранного материала, т. е. для определенных  $E(T_0)$  и  $f(\omega; T_0)$  и для заданного значения  $\sigma_{\text{пр}}$ , величина  $t_b$  полностью определяется историей деформации  $\varepsilon(t)$ , т. е. является функционалом от деформации. Целесообразно оценить величину периода  $t_b$ , требующегося для развития необходимого для работы изделия минимального напряжения  $\sigma_{\text{пр}}$ .

Если рассмотреть совокупность произвольных процессов деформации, характеризующихся только непрерывным ее возрастанием, то к моменту времени  $t_b$  значения деформации могут быть различными. Если, однако, совокупность такова, что существует наименьшая деформация из достигаемых к моменту времени  $t_b$ , равная  $[\varepsilon(t_b)]_{\min} = \varepsilon_0$ , то в этом случае можно утверждать, что напряжение в процессе его релаксации при постоянной деформации  $\varepsilon_0$  будет наименьшим из всех достигаемых к этому времени для любого из рассматриваемых режимов деформации. Это следует из того, что напряжение, релаксирующее при постоянной деформации, равной любому из достигаемых значений  $\varepsilon(t_b)$ , будет меньше \*, чем в любом дру-

\* Из уравнения Больцмана

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) - \int_0^t f(t - \tau)\varepsilon(\tau)d\tau \quad (a)$$

при условии  $\varepsilon(\tau) = \varepsilon_0 = \text{const}$ , имеем

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left[ E - \int_0^t f(t - \tau)d\tau \right]. \quad (b)$$

Уравнение (b) показывает, что при возрастании деформации  $\varepsilon$  напряжение всегда выше в любой момент, поскольку выражение в скобках не зависит от  $\varepsilon_0$ , но  $\sigma(t)$  возрастает с ростом значения  $\varepsilon_0$ . Для совокупности любых неубывающих деформаций  $\varepsilon(t)$ , достигающих к заданному моменту  $t = t_b$  определенного значения  $\varepsilon_0$ , наименьшее напряжение  $\sigma(t_b)$  будет получено в условиях режима деформации  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 = \text{const}$ . Действительно, из уравнения (a) следует для  $t = t_b$ :

$$\sigma(t_b) = E\varepsilon(t_b) - \int_0^{t_b} f(t_b - \tau)\varepsilon(\tau)d\tau \quad (b)$$

Первый член в уравнении (b) не зависит от режима деформации  $\varepsilon(t)$ , и поэтому имеет (по условию) постоянное значение  $\varepsilon(t_b) = \varepsilon_0$ . Очевидно, что наибольшая величина интеграла в этом уравнении будет достигнута при  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$ , поскольку все рассматриваемые деформации по условию неубывающие. Следовательно, в режиме  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$  напряжение через промежуток времени  $t_b$  от начала деформации будет наименьшим из всей совокупности неубывающих режимов деформации, достигающей к моменту  $t_b$  значения  $\varepsilon(t_b) = \varepsilon_0$ . Согласно уравнению (b), это утверждение сохраняет свою силу и для режимов неубывающих деформаций, достигающих к моменту времени  $t_b$  значений, превышающих  $\varepsilon_0$ .

том режиме, приводящем к той же деформации  $\varepsilon(t_B)$ . Однако эти наименьшие напряжения будут больше, чем напряжение, возникающее в процессе релаксации при  $[\varepsilon(t_B)]_{\text{мин}}$ , поскольку уменьшение величины деформации, при которой происходит релаксация, всегда снижает напряжение. Таким образом, если требуется создать за время  $t_B$  напряжение, равное или превышающее некоторое заданное значение  $\sigma_{\text{пр}}$ , то это будет выполнено, во всяком случае, если  $\varepsilon(t_B)$  окажется не менее, чем  $\varepsilon_0$ . Таким образом \*,

$$\sigma(t_B) \geq \sigma_{\text{пр}} = E\varepsilon_0 - \int_0^{t_B} f(t_B - \tau) \varepsilon_0 d\tau = \varepsilon_0 [E - \int_0^{t_B} f(\omega) d\omega] \quad (15)$$

и для  $\varepsilon_0$  имеем:

$$\varepsilon(t_B) \geq \varepsilon_0 = \frac{\sigma_{\text{пр}}}{E - \int_0^{t_B} f(\omega) d\omega} \quad (16)$$

Из уравнения (16) можно определить значение  $\varepsilon_0$ , если задано время возбуждения  $t_B$ , или определить время возбуждения  $t_B$ , если задано  $\varepsilon_0$ . Естественно, что при этом должны быть известны температура  $T$  и значение  $\sigma_{\text{пр}}$ .

Другой важной задачей является определение интервала времени сохранения релаксирующего напряжения  $t_p$ , в течение которого созданное в теле напряжение, убывая, остается выше некоторого предельно допустимого значения  $\sigma_{\text{пр}}$ . Рассмотрим один из возможных, достаточно общих случаев. Пусть начальное напряжение  $\sigma_n$ , большее  $\sigma_{\text{пр}}$ , задается практически мгновенно, т. е. положим время возбуждения  $t_B = 0$ . Тогда, согласно уравнению (6) необходимая для этого минимальная деформация

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_n}{E} \quad (17)$$

Значение  $\sigma_{\text{пр}}$  будет достигнуто не раньше, чем за время  $t_p$ , определяемое согласно уравнению (a) в списке на стр. 1165:

$$\sigma_{\text{пр}} = E\varepsilon_0 - \int_0^{t_p} f(t_p - \tau) \varepsilon_0 d\tau = \sigma_n - \varepsilon_0 \int_0^{t_p} f(\omega) d\omega, \quad (18)$$

или

$$\frac{1}{E} \int_0^{t_p} f(\omega) d\omega = \frac{\sigma_n - \sigma_{\text{пр}}}{\sigma_n} \quad (19)$$

Если, например,  $f(\omega) = E_1 \frac{k}{\theta} \left( \frac{\omega}{\theta} \right)^{k-1} e^{-\left( \frac{\omega}{\theta} \right)^k}$ , причем  $E_1 \ll E$ ,  $\sigma$  и  $k$  — константы, т. е. если рассматривается релаксирующее тело по Кольраушу [14—17], то:

$$E_1 [1 - e^{-\left( \frac{t_p}{\theta} \right)^k}] = \frac{\sigma_n - \sigma_{\text{пр}}}{\sigma_n} \quad (20)$$

или

$$t_p = \theta \ln^{1/k} \frac{\sigma_n E_1}{\sigma_n E_1 - E (\sigma_n - \sigma_{\text{пр}})} \quad (21)$$

\* Для сокращения записи здесь и в дальнейшем вместо  $f(\omega; T_0)$  пишется просто  $f(\omega)$ , поскольку повсюду речь идет только об изотермическом режиме деформации.

Из этого уравнения, зная константы релаксирующего материала  $\theta$ ,  $k$ ,  $E_1$  и  $E$ , а также заданные значения  $\sigma_h$  и  $\sigma_{pr}$ , легко определяется время сохранения релаксирующего напряжения  $t_p$ , в течение которого напряжение будет больше  $\sigma_{pr}$ , если при  $t = 0$  было задано напряжение  $\sigma_h$ .

Заметим также, что при  $E_1 = E$  получаем упруго-вязкое тело по Кольраушу, для которого

$$t_p = \theta \ln^{1/k} \left( \frac{\sigma_h}{\sigma_{pr}} \right), \quad (22)$$

а для упруго-вязкого тела по Максвеллу ( $k = 1; E_1 = E$ )

$$t_p = \theta \ln \frac{\sigma_h}{\sigma_{pr}} \quad (23)$$

Если время возбуждения  $t_b \neq 0$ , то в этом случае важно определить интервал времени  $t_p$ , в течение которого релаксирующее напряжение остается выше величины  $\sigma_{pr}$  после достижения исходного значения напряжения  $\sigma_h = \sigma(t_b)$ . В этом случае достаточно рассмотреть релаксацию напряжения  $\sigma(t)$  при  $t > t_b$  и при постоянном значении деформации  $\varepsilon_0$ , равном ее значению, достигнутому к моменту времени  $t_b$ . При этом, пока можно не делать никаких предположений о том, как возрастила деформация в период возбуждения напряжения.

Из вышеизложенного, используя уравнение Больцмана (уравнение (a) на стр. 1165), имеем:

$$\sigma_h = \sigma(t_b) = E\varepsilon_0 - \int_0^{t_b} f(t_b - \tau) \varepsilon(\tau) d\tau, \quad (24)$$

$$\sigma_{pr} = \sigma(t_b + t_p) = E\varepsilon_0 - \int_0^{t_b} f(t_b + t_p - \tau) \varepsilon(\tau) d\tau - \int_{t_b}^{t_b + t_p} f(t_b + t_p - \tau) \varepsilon_0 d\tau. \quad (25)$$

Вычитая последнее уравнение из предыдущего, находим:

$$\begin{aligned} \sigma_h - \sigma_{pr} = & - \int_0^{t_b} [f(t_b - \tau) - f(t_b + t_p - \tau)] \varepsilon(\tau) d\tau + \\ & + \varepsilon_0 \int_{t_b}^{t_b + t_p} f(t_b + t_p - \tau) d\tau, \end{aligned} \quad (26)$$

откуда, учитывая, что  $\int_{t_b}^{t_b + t_p} f(t_b + t_p - \tau) d\tau = \int_0^{t_p} f(\omega) d\omega$ ,

имеем:

$$\int_0^{t_p} f(\omega) d\omega = \frac{\sigma_h - \sigma_{pr}}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{t_b} [f(t_b - \tau) - f(t_b + t_p - \tau)] \varepsilon(\tau) d\tau \quad (27)$$

Заметим, что при  $t_b = 0$  (мгновенное возбуждение напряжения)  $\sigma_h = E\varepsilon_0$  и уравнение (27) преобразуется в уравнение (19). Стоящий в правой части уравнения (27) интеграл всегда положителен каким бы ни был режим развития неубывающей деформации  $\varepsilon(\tau)$  в период возбуждения (следует заметить, что  $f(t_b + t_p - \tau) < f(t_b - \tau)$ , поскольку функция памяти всегда убывает с ростом своего аргумента). Поэтому верхний предел  $t_p$  интеграла, стоящего в левой части уравнения, тем меньше, чем меньше правая часть

уравнения (27). Следовательно, можно утверждать, что время сохранения напряжения, определяемое из условия:

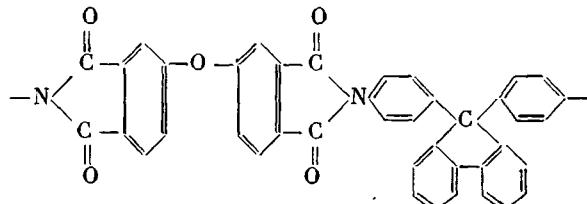
$$\int_0^{t_p} f(\omega) d\omega = \frac{\sigma_h - \sigma_{pr}}{\varepsilon_0} \quad (28)$$

будет минимальным. Таким образом, найденная отсюда величина  $t_p$  гарантирует длительность сохранения значения напряжения более высокого, чем  $\sigma_{pr}$ , как при возбуждении его любой деформацией, достигающей за время  $t_p$  значения  $\varepsilon_0$  и остающейся далее постоянной, так и при режимах возбуждения неубывающими деформациями, для которых  $\varepsilon(t_p) > \varepsilon_0$ , а также при деформациях, продолжающих возрастать любым образом после достижения напряжением значения  $\sigma_h$ .

Все вышеизложенное, естественно, может быть распространено на случай неизотермической деформации (уравнения (12) — (14)). Возвращаясь к общей проблеме теплостойкости, т. е. работоспособности полимерного тела в разных режимах механического и теплового воздействия, мы хотим подчеркнуть значение экспериментов по ползучести при  $\sigma = \text{const}$  и по релаксации напряжения при  $\varepsilon = \text{const}$ , ясно видимое из всего содержания проведенного нами анализа условий сохранения формы изделия или его напряженного состояния. Поэтому представлялось важным систематическое исследование этих основных типов релаксационных процессов в полимерах, особенно в связи с их структурой.

Во многих практических случаях напряжения и деформации такие, что соблюдается линейность релаксационных закономерностей, и в этих случаях должны быть применимы приведенные выше соотношения. Однако, как уже упоминалось, при достаточно высоких напряжениях возникают нелинейные явления (в частности, образование «шейки» при растяжении), связанные с изменением структуры напряженного тела. Невозможность превзойти ни при какой деформации некоторую величину напряжения ( $\sigma_{cr}$ ) также является ярким примером нелинейного поведения релаксирующих полимерных тел. Хотя, в принципе, возможно обобщить изложенные выше соотношения на нелинейный случай (используя нелинейные функционалы, введенные Вольтеррой [13] для описания механических релаксационных явлений), эта задача в настоящее время находится еще в начальной стадии решения, и поэтому представляется важным получить систематизированные фактические данные для этих условий.

В следующем разделе приведены и обсуждены некоторые экспериментальные данные по изотермической нелинейной релаксации напряжения для представителей трех классов стеклообразных полимеров: полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната на основе диана (ПК) и ароматического полиимиды (ПИ), имеющего [18] следующее строение повторяющегося звена



и обладающего очень широким интервалом стеклообразного состояния (до 400°)\*.

\* Этот полиимид был синтезирован и любезно предоставлен для испытаний В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой и Я. С. Выгодским, и мы пользуемся случаем выразить им нашу благодарность.

## Экспериментальная часть

Эксперименты по релаксации напряжения проводили в условиях одностороннего сжатия на монолитных образцах при отношении высоты к поперечнику 1,5 : 1 для ПММА и ПК, и 2,25 : 1 для ПИ. Период возбуждения напряжения составлял 3—7 сек., а величину деформации варьировали от опыта к опыту от 2 до 20%. При каждой температуре определяли серию

кривых релаксации напряжения, каждой из которых соответствовала определенная постоянная деформация. В качестве примера на рис. 2 показана такая серия для ПММА

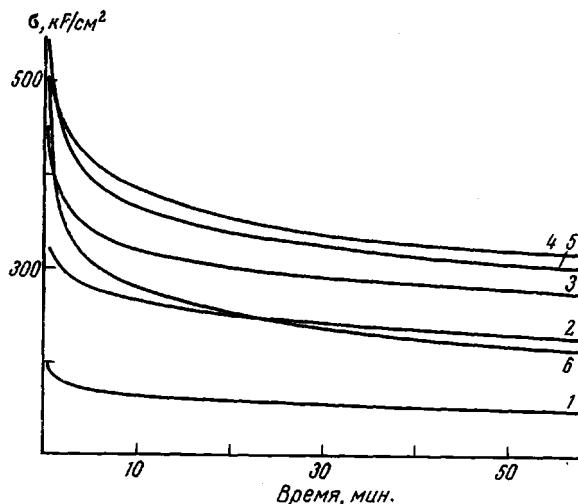


Рис. 2

Рис. 2. Серия кривых релаксации напряжения для ПММА при различных значениях деформации (50°):

1 — 1,3; 2 — 2,6; 3 — 3,4; 4 — 3,9; 5 — 4,5 и 6 — 5,5%

Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для ПММА при 50°. Каждая кривая соответствует определенной длительности релаксационного процесса: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 10 и 4 — 60 мин

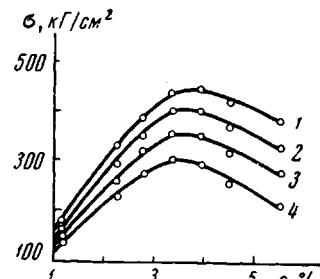


Рис. 3

при 50°. В области малых деформаций релаксационные кривые смещаются вверх при увеличении ε. В области больших деформаций релаксация напряжения проходит сильнее, и кривые начинают смещаться вниз, что является проявлением нелинейности релаксационных процессов. В каждой серии опытов, соответствующей определенной температуре, интервал деформации выбирался так, чтобы напряжения, взятые для одного и того же времени, в зависимости от деформации проходили через максимум. На рис. 3 изображены такие зависимости для ПММА при 50°. Каждая кривая соответствует строго определенной длительности процесса релаксации напряжения. Максимум на этой кривой характеризует наибольшее напряжение, которое способен выдержать полимерный материал в течение указанного времени при данной температуре, т. е. характеризует σ<sub>кр</sub>. В дальнейшем мы будем пользоваться только этими максимальными напряжениями, т. к. представляет интерес оценить период сохранения наиболее высокого возможного напряжения, а также роль нелинейности процесса. Особый интерес представляют зависимости равновесных напряжений σ<sub>∞</sub> от деформации, соответствующих длительности релаксации t<sub>р</sub> = ∞. Значение σ<sub>∞</sub> дает величину σ<sub>кр</sub> для неограниченно большого интервала времени. Чтобы определить величины σ<sub>∞</sub>, можно воспользоваться [16, 17] уравнением Кольрауша:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{t}{t_r}\right)^k} + \sigma_\infty, \quad (29)$$

где  $\sigma(t)$  — релаксирующее напряжение,  $\sigma_0$ ,  $k$ ,  $\theta$  — параметры кривой,  $\sigma_\infty$  — «равновесное» напряжение \*.

Для ускорения расчета кривых нами разработан графический метод определения величины  $\sigma_\infty$ , который дан в приложении. Определив максимальные напряжения  $\sigma_{kp}(t_p, T)$ , соответствующие определенной длительно-

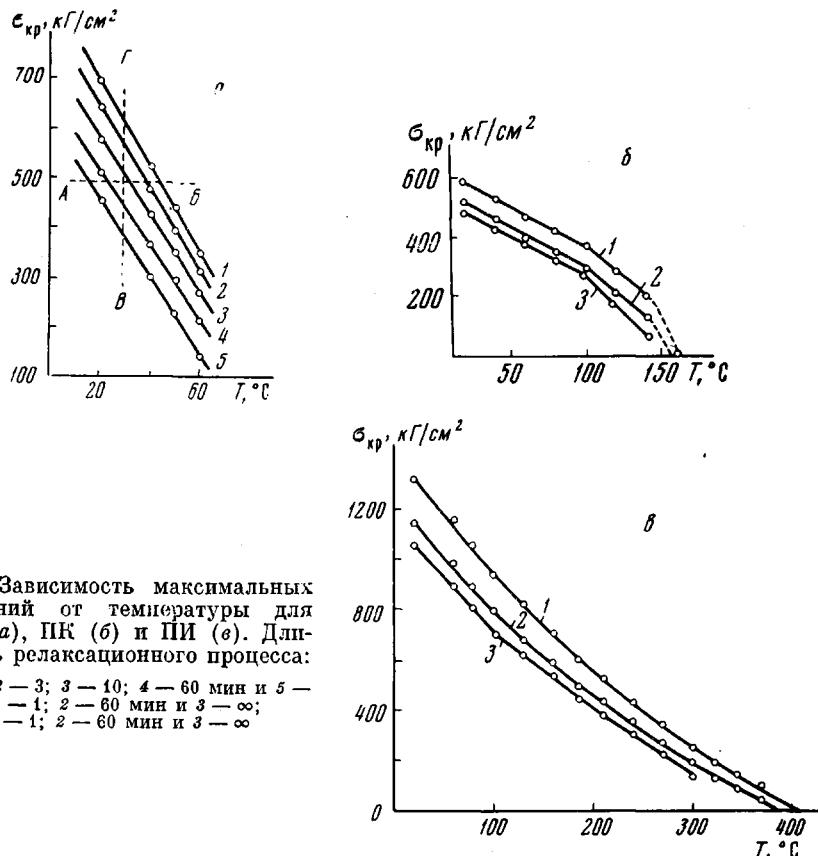


Рис. 4. Зависимость максимальных напряжений от температуры для ПММА (а), ПК (б) и ПИ (в). Длительность релаксационного процесса:

а: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 10; 4 — 60 мин и 5 —  $\infty$ ;  
б: 1 — 1; 2 — 60 мин и 3 —  $\infty$ ;  
в: 1 — 1; 2 — 60 мин и 3 —  $\infty$

сти релаксации  $t_p$  при температуре  $T$ , и проделав измерения во всем доступном интервале температур, вплоть до точки стеклования, можно построить зависимости этих критических напряжений от температуры при постоянных значениях времени  $t_p$ . Зависимости, полученные для ПММА, ПК и ПИ, представлены, соответственно на рис. 4а — в. Из этого рисунка видно, что чем больше необходимая длительность пребывания под нагрузкой и чем выше температура, тем меньшее напряжение будет сохранять полимерный материал. Двигаясь по прямой  $A — B$  на рис. 4, а, т. е. рассматривая состояние постоянного напряжения, можно проследить, как меняется длительность сохранения выбранного значения напряжения с температурой. Далее, рассматривая изотермические состояния (пря-

\* Согласно уравнению (29) величина  $\sigma_\infty$  характеризует то напряжение, которое устанавливается при времени наблюдения  $t \rightarrow \infty$ . Однако в действительности, как показали проведенные ранее эксперименты [19], через определенные промежутки времени на релаксационной кривой могут наблюдаться новые, обусловленные структурными превращениями, спады напряжения с последующими новыми замедлениями релаксации. Следовательно, величина  $\sigma_\infty$  может рассматриваться как условная характеристика равновесного напряжения, которое получается экстраполяцией к  $t = \infty$  по уравнению (29). Однако, определив величину  $\sigma_\infty$  и все другие параметры уравнения (29), можно рассчитать напряжение, которое будет иметь место за очень длительное время релаксации [19], естественно, в отсутствие дальнейших структурных превращений.

мая  $B - \Gamma$ ), легко определить, как меняется длительность сохранения критического (т. е. максимального) напряжения с его величиной. Если задан период сохранения напряжения определенной величины, можно всегда определить максимальную температуру, при которой эти требования будут выполнены.

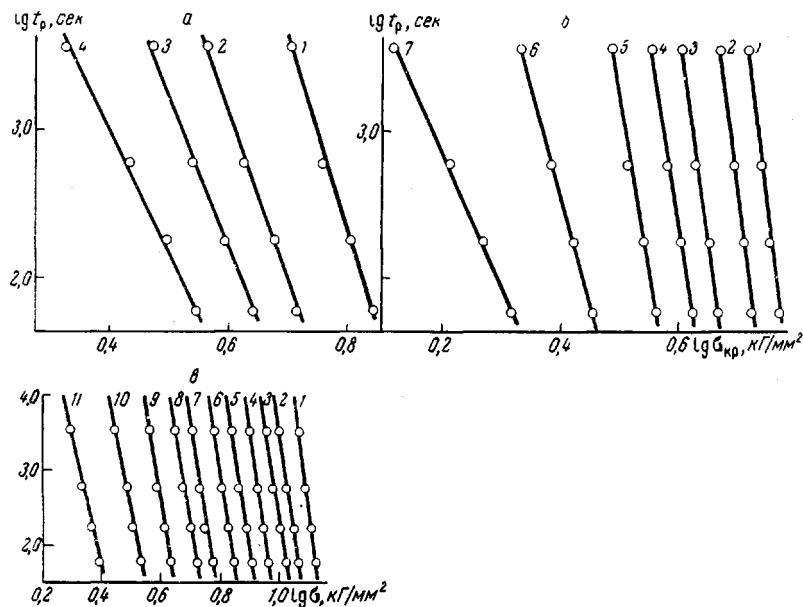


Рис. 5. Зависимости  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  для ПММА (α), ПК (β) и ПИ (γ) при разных температурах:

а: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 50 и 4 — 60; б: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80; 5 — 100;  
6 — 120 и 7 — 140°; г: 1 — 20; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100; 5 — 130; 6 — 160;  
7 — 185; 8 — 210; 9 — 240; 10 — 270 и 11 — 300°

Полученные данные дают основания для попытки определения количественных соотношений между  $\sigma_{kp}$ ,  $t_p$  и  $T$ . Чтобы найти соотношение между  $t_p$ , температурой и критическим напряжением, построим графики зависимостей  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  для каждого материала (рис. 5а — г). Они пред-

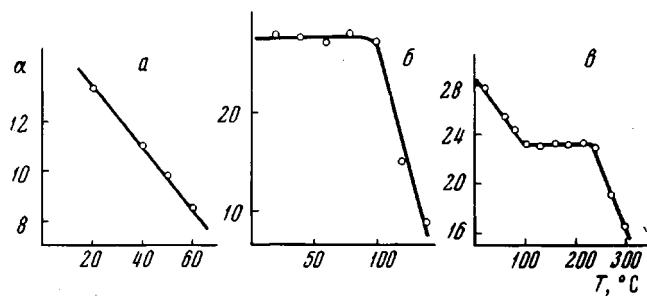


Рис. 6. Зависимость  $\alpha$  от температуры для ПММА (α), ПК (β) и ПИ (γ)

ставляют собой прямые линии в интервале значений  $t_p$  от 1 мин до  $10^4$  сек, для всех исследованных нами материалов. Обозначим абсолютное значение тангенса угла наклона прямой через  $\alpha$  и построим зависимости  $\alpha$  от температуры, которые оказываются весьма характерными (рис. 6а — г). Своебразная форма графиков этих зависимостей позволяет формально представить их в форме ломаных прямых. В общем случае (для ПИ) эта ломаная

прямая состоит из трех участков, т. е. существуют три температурных интервала, в которых зависимость  $\alpha$  от  $T$  различна (рис. 6,  $a$ ). Оставаясь на каждом из участков линейной,  $\alpha$  от  $T$  убывает на первом участке, не зависит от температуры на втором и вновь убывает на третьем участке (наиболее близком к температуре стеклования). Для ПК имеются два таких участка, а для ПММА — только один, последний участок. Таким образом, характерный вид зависимости  $\alpha$  от  $T$  показывает, что в общем случае область стеклообразного состояния еще до перехода к хрупкости\* может быть подразделена на подсостояния, в которых различны механизмы релаксационных процессов. Между этими подсостояниями, естественно, обнаруживаются переходные области. Для ПИ эти области соответствуют температурам  $\sim 100$  и  $\sim 210^\circ$ . В случае ПК можно выделить два подсостояния с одной переходной областью между ними ( $\sim 100^\circ$ ), а в случае ПММА — только одно подсостояние. Поскольку зависимости  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  представляют собой прямые линии (рис. 5,  $a$  —  $e$ ), можно записать, что в условиях  $T = \text{const}$

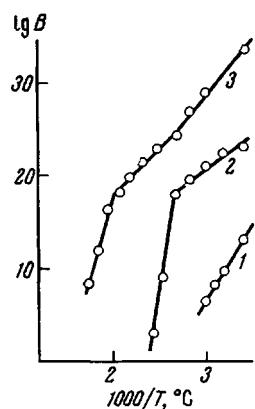


Рис. 7. Зависимость  $\lg B$  от  $1/T$ : 1 — ПММА, 2 — ПК и 3 — ПИ

$$t_p = B \sigma_{kp}^{-\alpha}, \quad (30)$$

где  $t_p$  — время, выраженное в секундах, в течение которого сохраняется необходимое напряжение, т. е. теплостойкость тела, сжатого до заданного значения деформации,  $\sigma_{kp}$  — постоянное напряжение, выраженное в  $\text{kG/mm}^2$ ,  $B$  и  $\alpha$  — параметры, зависящие от температуры.

Зависимости  $\alpha$  от температуры уже были рассмотрены выше (рис. 6,  $a$  —  $e$ ) и могут быть достаточно точно описаны в каждом из подсостояний соотношением:

$$\alpha = \alpha_0 - \kappa T, \quad (31)$$

причем на втором участке  $\kappa = 0$ .

Полученные экспериментальные данные показывают (рис. 7), что зависимости  $\lg B$  от  $1/T$  также имеют линейный характер, и поэтому

$$B = A e^{U/RT}, \quad (32)$$

где  $A$  и  $U$  — параметры материала,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Тогда уравнение (30) с учетом (31) и (32) запишется как

$$t_p = A \sigma_{kp}^{-(\alpha_0 - \kappa T)} e^{U/RT} \quad (33) **$$

В случае  $\kappa = 0$  уравнение (33) приобретает вид

$$t_p = A \sigma_{kp}^{-\alpha_0} e^{U/RT} \quad (34)$$

Следует заметить, что аналогичное соотношение было получено ранее для долговечности резин [20] и для описания «индукционного периода» обра-

\* Температура хрупкости для ароматических полиимидов лежит ниже исследованного нами интервала температур.

\*\* Заметим, что формула (33) точнее должна быть записана в виде  $\frac{t_p}{t_0} = A \left( \frac{\sigma_{kp}}{\sigma_0} \right)^{-(\alpha_0 - \kappa T)} e^{U/RT}$ , где  $t_0$  и  $\sigma_0$  — некоторые постоянные; параметры  $A$  и  $\alpha_0$  — безразмерные величины;  $\kappa$  имеет размерность обратной абсолютной температуры. Если выбрать  $t_0 = 1$  сек., и  $\sigma_0 = 1 \text{ kG/mm}^2$ , то для упрощения записи можно пользоваться уравнением (33).

зования шейки при действии постоянного напряжения [11]. Этот «индукционный период» есть не что иное, как долговечность формы полимерного материала, т. е. его теплостойкость в условиях действия постоянного растягивающего напряжения. Численные значения параметров  $A$ ,  $\alpha_0$  и  $U$  приведены в табл. 1.

Казалось бы весьма естественным придать величине  $U$  смысл энергии активации, как это сделано в работах [11, 20], тем более, что для  $U$  получены разумные значения (табл. 1). Однако мы воздержимся от такой интерпретации, поскольку в нашем распоряжении нет достаточного количества экспериментальных данных, позволяющих выяснить механизм описываемого процесса.

Как было отмечено выше, зависимости  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  представляют собой прямые в ограниченном интервале времени  $t_p$ . При больших временах, как показывают наши опыты, зависимости  $\lg t_p$  от  $\lg \sigma_{kp}$  отклоняются от линейных в сторону увеличения\* времени сохранения напряжения  $t_p$ . Поэтому представляет интерес найти зависимость между  $\sigma_{kp}$ ,  $t_p$  и  $T$  в возможно более широком интервале изменения  $t_p$ . Для этого можно построить зависимости критических напряжений  $\sigma_{kp}$  от времени  $t_p$  при каждой постоянной температуре. В качестве примера такая зависимость показана на рис. 8 для ПММА при  $T = 50^\circ$ . Как видно из рисунка, эта зависимость имеет монотонно убывающий характер.

Таблица 1

Значения параметров уравнения (33) для интервала температур, в котором  $x=0$

Полимер	Параметры		
	$\lg A$ ( $t_p$ , сек $\sigma_{kp}$ , кГ/м $^2$ )	$U$ , ккал/ моль	$\alpha_0$
Поликарбонат	-2	34	27,5
Полиимид	-2	46	23,2

мальным напряжением  $\sigma_{kp}$  и временем  $t_p$ , за которое оно достигается. Эксперименты и расчеты показывают, что зависимости  $\sigma_0^*$ ,  $k^*$  и  $\sigma_\infty^*$  от температуры линейны в каждом из упомянутых ранее стеклообразных подсостояний, но могут иметь разные наклоны. Температурные зависимости  $\theta^*$  линейны в координатах  $\lg \theta^* - 1/T$ . В общем случае температурные зависимости  $\sigma_0^*$ ,  $k^*$ ,  $\sigma_\infty^*$  и  $\theta^*$  внутри каждого подсостояния имеют вид:

$$k^*(T) = k_0 - k_t T \quad (36)$$

$$\sigma_0^*(T) = \sigma_{0,0} + \sigma_{0,t} T \quad (37)$$

$$\sigma_\infty^*(T) = \sigma_{\infty,0} - \sigma_{\infty,t} T \quad (38)$$

$$\theta^* = A^* e^{U^*/RT} \quad (39)$$

Значения параметров  $k_0$ ,  $k_t$ ,  $\sigma_{0,0}$ ,  $\sigma_{0,t}$ ,  $\sigma_{\infty,0}$ ,  $\sigma_{\infty,t}$ ,  $A^*$  и  $U^*$  представлены в табл. 2.

Пользуясь этими параметрами, можно описать теплостойкость поли-

\* Аналогичный эффект характерен и при исследованиях прочности [6].

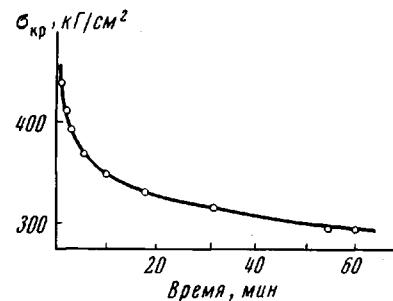


Рис. 8. Зависимость максимальных напряжений от времени ( $t_p$ ) для ПММА при  $50^\circ$

Оказалось, что подобно обычным кривым релаксации напряжения, они хорошо описываются уравнением Кольрауша, которое в данном случае в переменных  $\sigma_{kp}$  и  $t_p$  принимает вид:

$$\sigma_{kp}(t_p) = \sigma_0^* e^{-\left(\frac{t_p}{\theta^*}\right)^{k^*}} + \sigma_\infty^* \quad (35)$$

Параметры уравнения (35) отмечены звездочкой, поскольку они используются не для описания классических кривых релаксации напряжения, а для передачи связи между макси-

мера (в рассмотренном в начале статьи смысле) во всем интервале стеклообразного состояния. Для этого преобразуем уравнение (35), решив его относительно времени

$$\ln t_p = \frac{1}{k^*(T)} \ln \ln \frac{\sigma^*(T)}{\sigma_{kp} - \sigma_\infty^*(T)} + \ln \theta^*(T), \quad (40)$$

где температурные зависимости всех параметров даны соотношениями (36)–(39). Уравнение (40) совместно с уравнениями (36)–(39) показывает, как меняется теплостойкость полимера, т. е. длительность сохранения напряжения, превышающего  $\sigma_{kp}$ , в зависимости от температуры  $T$ .

Таблица 2  
Численные значения параметров уравнений (36–39)

Параметры	Полимеры					
	ПММА	ПК		ПИ		
	Temperatura, °C					
	20–60	20–100	100–140	20–100	100–210	210–300
$k_0$	0,69	0,47	0,47	0,487	0,487	0,487
$k_T \cdot 10^3$	1,67	0,787	0,787	0,683	0,683	0,683
$\sigma_{0,0}, \text{ кГ/см}^2$	–65	–93	–1780	450	450	450
$\sigma_{0,T}, \text{ кГ/см}^2 \text{град}$	2,75	1,0	5,25	0	0	0
$\sigma_{\infty,0}, \text{ кГ/см}^2$	2680	1300	2160	2320	1850	1540
$\sigma_{\infty,T}, \text{ кГ/см}^2 \text{град}$	7,62	2,75	4,8	4,32	3,06	2,43
$\lg A^*$ , сек	–6,4	–4,05	–7,76	+0,42	–2	–4,75
$U^*, \text{ ккал/моль}$	10,8	4,6	14,3	3,6	7,8	13,8

Это соотношение справедливо во всем интервале стеклообразного состояния, но его параметры в общем случае могут меняться при переходе из одного подсостояния в другое. Как показала проверка, уравнение (40) справедливо для больших времен, по крайней мере, в интервале до  $10^5$  сек.

**О подсостояниях стеклообразного полимерного тела.** Выведено показано, что область стеклообразного состояния следует подразделить на несколько подсостояний (не считая хрупкого), поскольку наблюдается несколько переходов в интервале  $T_{xp} < T < T_c$ , где  $T_{xp}$  и  $T_c$  — температуры хрупкости и стеклования. В случае ароматического ПИ обнаруживаются три подсостояния и соответственно два перехода между ними, в случае ПК — два подсостояния, и в случае ПММА — одно подсостояние, целиком совпадающее с интервалом температур ( $T_c - T_{xp}$ ).

Определение температур этих переходов статическими методами, по нашему мнению, очень важно с научной и практической точек зрения. Дело в том, что эти переходы в ряде случаев не обнаруживаются динамическими (механическими и электрическими) методами исследования. С практической точки зрения эти переходы важны тем, что полимерный материал начинает быстро менять свои механические характеристики как раз при температурах этих переходов, и поэтому может, например, стать неработоспособным задолго до достижения температуры стеклования. Внутри каждого подсостояния полимерный материал работает стабильно, особенно во втором подсостоянии (рис. 6). Следовательно, представляет интерес найти простой и быстрый способ определения всех подсостояний стеклообразного тела. Оказывается, что для этого можно воспользоваться такой характеристикой, как обратная величина относительного спада напряжения  $\beta$  за строго определенное время изотермического релаксационного процесса, введенная в работах [21, 22]:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sigma_h}{\sigma_h - \sigma_l}, \quad (41)$$

где  $\sigma_n$  — напряжение в момент окончания деформирования или через очень короткий, строго заданный промежуток времени после него,  $\sigma_1$  — напряжение, соответствующее конечному времени наблюдения за процессом (в нашем случае  $\sigma_n$  соответствует одной минуте, а  $\sigma_1$  — одному часу). В качестве примера на рис. 9 приведены температурные зависимости  $1/\beta$  для ПИ при трех постоянных деформациях. Эти зависимости аналогичны рассмотренным выше зависимостям  $a$  от температуры (рис. 6). Они показывают, что релаксационный процесс проходит различно в каждом из подсостояний. Заметим, что во втором подсостоянии (пологий участок) относительная релаксация напряжения оказывается почти нечувствительной

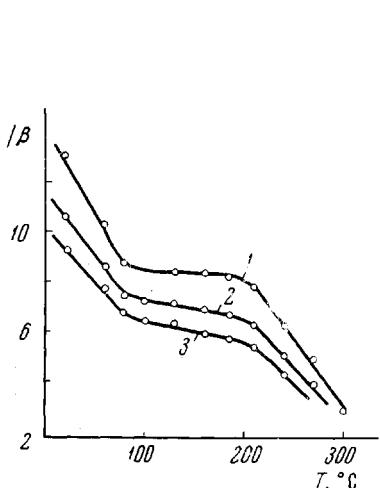


Рис. 9. Температурные зависимости  $1/\beta$  для ПИ при разных деформациях: 1 — 4, 2 — 6 и 3 — 8%

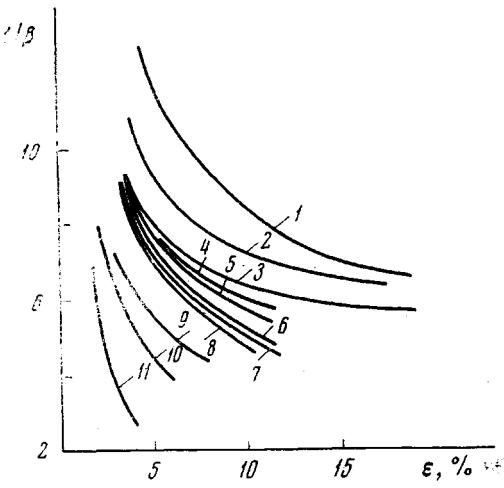


Рис. 10. Зависимости  $1/\beta$  от деформации при разных температурах для ПИ (Обозначения те же, что на рис. 5, б)

к температуре. При дальнейшем повышении температуры релаксация напряжения начинает ускоряться и при  $T \rightarrow T_c$  проходит полностью (величина  $1/\beta$  приближается к единице). Таким образом, ряд переходов внутри стеклообразного состояния может быть сравнительно легко обнаружен путем проведения несложной серии опытов по релаксации напряжения (при одной и той же деформации) при разных температурах в области стеклообразного состояния. Построение температурной зависимости относительно спада напряжения позволяет сразу же найти точки этих переходов, которые, как показывает рис. 9, практически не зависят от выбранной деформации.

В связи с рассмотрением нелинейных релаксационных явлений представляет интерес проследить, как меняется относительный спад напряжения от деформации. Обратная величина этого спада, как видно из рис. 10, уменьшается с ростом  $\epsilon$ , при всех температурах. Это показывает отклонение от линейного поведения полимерного тела, поскольку в противоположном случае относительная релаксация напряжения не зависела бы от деформации. Заметим, что исследованные значения деформации, несмотря на их малое абсолютное значение, следует считать большими, поскольку они таковы, что вызывают напряжения, близкие к критическим.

В заключение следует заметить, что изложенные представления о теплостойкости твердых полимерных тел в разных условиях внешних механических и температурных воздействий следует учитывать при оценке работоспособности полимерных изделий. Ясно, что твердое изделие работоспособно, пока оно цело, т. е. пока не превзойдена его долговечность [3—7], и пока оно сохраняет необходимую форму или требуемое напряжение, т. е. пока не превзойдена долговечность формы  $t_f$  (уравнения (8) — (9)),

а также (11)) или период сохранения напряжения  $t_p$  (уравнения (18), (19), (33), (40)). При этом нелинейность релаксационных явлений выражена у реальных полимеров очень ярко и должна учитываться при оценке теплостойкости. Кроме того, необходимо учитывать различные подсостояния стеклообразного тела, лежащие в интервале температур между температурами стеклования и хрупкости. Заметим, кстати, что наличие подсостояний стеклообразного состояния, отчетливо выявленных при исследовании теплостойкости релаксационными механическими методами, обнаруживалось также и в работах по прочности стеклообразных полимеров [4, 23] и по вынужденной высокоэластичности [10].

## Выводы

1. Развит общий подход к характеристике теплостойкости полимеров. Вводится и обосновывается понятие о физически целесообразных характеристиках теплостойкости полимера — долговечности формы, периоде возбуждения напряжения и периоде сохранения напряжения. Эти новые временные характеристики теплостойкости так же, как и долговечность при разрушении, зависят от температуры и механического напряжения.

2. Разработана методика определения временных характеристик теплостойкости по измерению ползучести и релаксации напряжения в широком интервале температур и деформаций. Даны уравнения температурно-временных зависимостей теплостойкости. Обращено внимание на существенную роль нелинейности релаксационных процессов.

3. Показано, что область стеклообразного состояния полимеров следует подразделить на ряд подсостояний с различными параметрами температурно-временной зависимости теплостойкости.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Метод расчета параметров уравнения Кольрауша

Изложенный в работе [24] способ расчета параметров уравнения Кольрауша (уравнение (22) требует подбора величины  $\sigma_\infty$  по соотношению

$$\lg \frac{\sigma_1 - \sigma_\infty}{\sigma_2 - \sigma_\infty} / \lg \frac{\sigma_2 - \sigma_\infty}{\sigma_3 - \sigma_\infty} = \lg \frac{\sigma_2 - \sigma_\infty}{\sigma_3 - \sigma_\infty} / \lg \frac{\sigma_3 - \sigma_\infty}{\sigma_4 - \sigma_\infty}, \quad (III)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$  — напряжения, соответствующие временам релаксации  $t_1, t_2, t_3, t_4$ . Величина  $t_1$  выбирается произвольно, а остальные значения времен определяются по соотношениям

$$t_2 = at_1; \quad t_3 = a^2t_1; \quad t_4 = a^3t_1, \quad (II)$$

где  $a$  — произвольная величина.

Трудоемкая процедура подбора величины  $\sigma_\infty$  была облегчена методикой, предложенной в [17], однако все же требовала некоторых усилий в процессе подбора с помощью nomogramмы и вспомогательного графика. Можно применить, однако, такой метод отыскания  $\sigma_\infty$ , который вообще не требует процедуры подбора.

Перед тем, как изложить существа этого способа расчета, сделаем несколько предварительных замечаний. Во-первых, для расчета величины  $\sigma_\infty$  воспользуемся тремя разностями

$$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_2; \quad \Delta\sigma_2 = \sigma_2 - \sigma_3; \quad \Delta\sigma_3 = \sigma_3 - \sigma_4 \quad (III)$$

и абсолютным значением  $\sigma_4$ .

С помощью этих трех разностей можно определить приращение релаксирующей части напряжения от  $\sigma_4$  до  $\sigma_\infty$ . Действительно, используя (III), можно записать

$$\sigma_4 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_4 \quad (IV)$$

$$\sigma_3 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_4 \quad (V)$$

$$\sigma_2 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_4 \quad (VI)$$

$$\sigma_1 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_\infty = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3 + \Delta\sigma_4 \quad (VII)$$

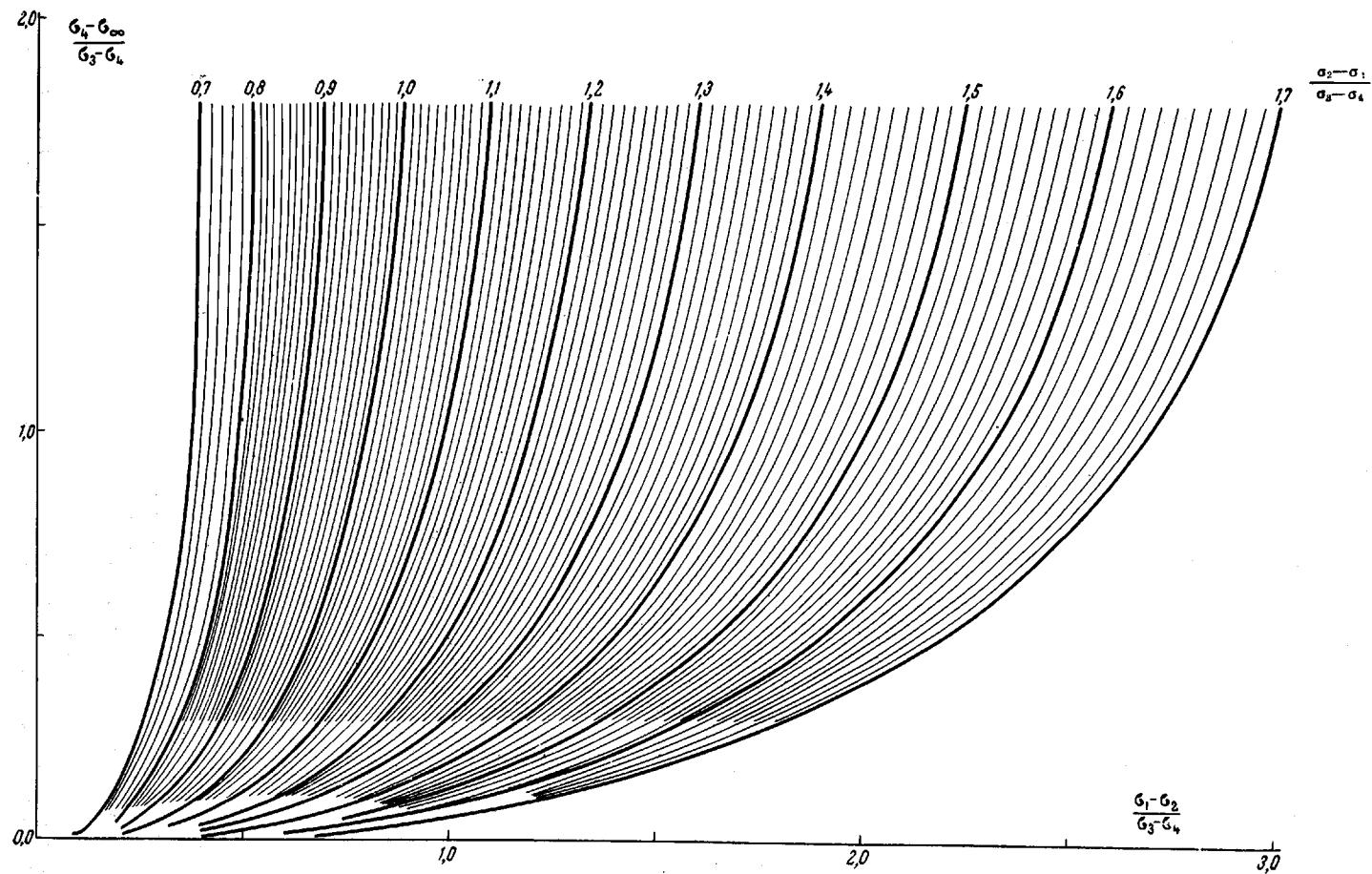


Рис. 11. Номограмма для отыскания равновесного напряжения  $\sigma_\infty$ . Пояснения см. в тексте

Тогда, с учетом (4II), (5II), (6II) и (7II) исходное уравнение (III) для расчета  $\sigma_\infty$  можно переписать в виде

$$\lg \frac{\sum_1^4 \Delta\sigma_n}{\sum_2^4 \Delta\sigma_n} / \lg \frac{\sum_2^4 \Delta\sigma_n}{\sum_3^4 \Delta\sigma_n} = \lg \frac{\sum_2^4 \Delta\sigma_n}{\sum_3^4 \Delta\sigma_n} / \lg \frac{\sum_3^4 \Delta\sigma_n}{\Delta\sigma_4} \quad (8.II)$$

Таким образом, действительно, для отыскания величины  $\Delta\sigma_4 = \sigma_4 - \sigma_\infty$  (а следовательно, зная  $\sigma_4$  и  $\sigma_\infty$ ) можно ввести в уравнение (III) или (8II) только три исходных параметра ( $\Delta\sigma_1$ ,  $\Delta\sigma_2$  и  $\Delta\sigma_3$ ).

Второе замечание касается следующего. Из уравнения (III) хорошо видно, что если значения всех исходных напряжений разделить или умножить на какое-либо число, то получаемая в результате расчета величина  $\sigma_\infty$  будет также отличаться от первоначальной во столько же раз. То же самое можно сказать относительно уравнения (8II). Это, в свою очередь, приводит к важному для нас следствию: если каждую из величин  $\Delta\sigma_n$  разделить, допустим, на  $\Delta\sigma_3$ , то тогда в уравнении (8II) останется только два параметра, от которых будет зависеть величина  $\sigma_\infty$ . Этими параметрами

$$\text{являются } \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_3} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_3 - \sigma_4} \text{ и } \frac{\Delta\sigma_2}{\Delta\sigma_3} = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_3 - \sigma_4}, \quad \text{а искомая величина } \sigma_\infty \text{ легко}$$

найдется из уравнения

$$\frac{\Delta\sigma_4}{\Delta\sigma_3} = \frac{\sigma_4 - \sigma_\infty}{\sigma_3 - \sigma_4} \quad (9.II)$$

Таким образом, задача сводится к отысканию отношения  $\Delta\sigma_4 / \Delta\sigma_3$ . Для этого с учетом уравнения (8II) построена номограмма в приведенных координатах ( $\Delta\sigma_4 / \Delta\sigma_3 - \Delta\sigma_1 / \Delta\sigma_3$ ), причем каждая ветка кривой на этой номограмме рис. 11 соответствует определенному значению  $\Delta\sigma_2 / \Delta\sigma_3$ , приведенному на рисунке. Для определения величины  $\Delta\sigma_4 / \Delta\sigma_3$  нужно сначала рассчитать из экспериментальных данных отношения  $\Delta\sigma_1 / \Delta\sigma_3$  и  $\Delta\sigma_2 / \Delta\sigma_3$ , а затем восстановить перпендикуляр к оси абсцисс на номограмме в точке, соответствующей найденной величине  $\Delta\sigma_1 / \Delta\sigma_3$ . Из точки пересечения этого перпендикуляра с ветвью кривой, соответствующей предварительно найденному значению  $\Delta\sigma_2 / \Delta\sigma_3$ , нужно опустить перпендикуляр на ось ординат и определить таким образом отношение  $\Delta\sigma_4 / \Delta\sigma_3$ . Затем величина  $\sigma_\infty$  легко найдется из уравнения (9II).

Релаксирующую часть напряжения  $\sigma_0$  и остальные параметры легко рассчитать по методике, предложенной в работе [17].

**Пример расчета.** Рассмотрим расчет кривой «релаксации» максимального напряжения в ПММА при  $50^\circ$  (рис. 8). Для расчета найдем по экспериментальным данным четыре значения максимального напряжения  $\sigma_n$ , соответствующих длительностям «релаксационного процесса» — 2, 6, 18 и 54 мили. (при этом  $a = 3$ ). Значения этих напряжений — 413, 370, 330, 295  $\text{kG/cm}^2$ , соответственно. Затем определим величинам  $(\sigma_1 - \sigma_2) / (\sigma_3 - \sigma_4)$  и  $(\sigma_2 - \sigma_3) / (\sigma_3 - \sigma_4)$

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_3 - \sigma_4} = \frac{413 - 370}{330 - 295} = 1,23; \quad \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_3 - \sigma_4} = \frac{370 - 330}{330 - 295} = 1,15$$

С помощью номограммы определим отношение  $\frac{\sigma_4 - \sigma_\infty}{\sigma_3 - \sigma_4} = 1,85$ , а затем рассчи-

таем величину равновесного напряжения  $\sigma_\infty$ :  $\sigma_\infty = \sigma_4 - 1,85(\sigma_3 - \sigma_4) = 295 - 1,85 \times (330 - 295) = 230$ .

Для проверки правильности вычислений воспользуемся соотношением (III), подставляя в него значения  $\sigma_1$ ;  $\sigma_2$ ;  $\sigma_3$ ;  $\sigma_4$  и  $\sigma_\infty$ . Расчет показывает, что равенство (III) соблюдается хорошо, т. е. величина  $\sigma_\infty$  найдена достаточно точно\*. Определение остальных параметров ( $\sigma_0$ ;  $\theta$ ;  $k$ ) производится так, как описано в работе [17], и дает  $\sigma_0 = 825 \text{ kG/cm}^2$ ;  $k = 0,149$ ;  $\theta = 7,35$  сек.

Проверка правильности расчета может быть проведена сопоставлением кривой, соответствующей найденному уравнению, с экспериментальными данными. Такая проверка, как можно видеть из рис. 8, показывает, что расчет проведен с удовлетворительной точностью.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 IV 1969

\* Проверку правильности вычислений можно не проводить, так как номограмма на рис. 11 фактически построена на основании уравнения (III), по которому и производится проверка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Краткая химич. энциклопедия, 5, 75, 1967.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 4, 89.
3. S. N. Zhurkov, Internat. J. of Fracture Mech., 1, 311, 1965.
4. Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700.
5. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
6. М. И. Бессонов, Успехи физ. наук, 83, 107, 1964.
7. А. А. Аскадский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 141.
8. А. Ф. Иоффе, М. В. Кирпичева, М. А. Левицкая, ЖРФХО, 56, 489, 1924.
9. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва. Гостехиздат, 1933.
10. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн. Высокомолек. соед., А9, 288, 1967.
12. В. Н. Борисенко, А. В. Синани, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1968, 787.
13. V. Volterra, Theory of functionals and of integral and integro-differential equations, London and Glasgow, 1931.
14. F. Kohlbausch, Pogg Ann., 119, 337, 1963.
15. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
16. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 219, 2046, 1966.
17. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
18. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
19. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 107.
20. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
21. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 1342, 1966.
22. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
23. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.
24. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 620, 1964.

## ABOUT HEAT RESISTANCE OF POLYMERS

*G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, A. I. Mzhel'skii*

### Summary

On the basis of the developed approach to polymer heat resistance its characteristics such as durability of the shape of the polymeric material, period of excitation and preservation of the stress have been introduced. The characteristics depend on temperature, stress and the relations are expressed by certain simple equations.