

УДК 541.64 : 532.135

**ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ  
НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

***Жорин В. А., Малкин А. Я., Ениколопян Н. С.***

Изучено поведение полиэтилена, полипропилена, поливинилциклогексана в условиях высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига. Исследование проводилось при давлениях от 10 до 80 кбар и температурах от 20 до 120°. Показано, что в выбранных условиях полимеры находятся в состоянии пластического течения. Особенностью процессов деформирования полимеров является независимость напряжения сдвига от молекулярной массы полимера и скорости деформирования. Высказано предположение о надмолекулярном механизме течения полимеров в выбранных условиях. Рассчитанная энергия активации пластического течения составляет 3 ккал/моль.

Твердые полимеры (т. е. кристаллические полимеры ниже температуры плавления и аморфные полимеры ниже температуры стеклования) способны к большим деформациям, развивающимся после перехода через предел текучести. Такие деформации, характеризуемые как вынужденно-эластические или пластические, накапливаются при постоянном напряжении, что напоминает пластическое течение металлов. Явление перехода через предел текучести в большинстве случаев изучается при одноосном растяжении, где оно может быть связано с механизмом увеличения свободного объема при деформировании [1]. Однако существенно, что сходная картина развития деформаций наблюдается и при сдвиге, когда изменения объема в принципе отсутствуют. Тем не менее, именно существование свободного объема и его доминирующая роль в любых деформационных процессах полимеров предопределяет известный факт сильного, по сравнению с другими материалами, влияния гидростатического давления на механические свойства полимеров вообще и величину напряжения, при котором осуществляется пластическое течение [2].

Следует, однако, заметить, что вопрос о влиянии высокого давления на поведение пластмасс при больших деформациях сдвига изучен явно недостаточно, несмотря на его принципиальную важность и возможные прикладные аспекты, связанные с применением полимеров в качестве твердых смазочных покрытий [3]. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния высокого давления на поведение ряда полиолефинов при сдвиговом деформировании.

Были исследованы полиэтилен, полипропилен и поливинилциклогексан. Ранее были изучены структурные изменения, происходящие в этих полимерах при совместном воздействии высоких давлений и деформаций сдвига [4].

Работу проводили на установке типа наковален Бриджмена, описанной в работе [5], позволяющей создавать давления до 100 кбар.

Исходные образцы готовили в виде пленок или порошков. Предварительные опыты показали, что результаты измерений не зависят от исходного состояния образцов, т. е. при воздействии высокого давления происходит достаточная монолитизация порошкообразного полимера. Кроме того, было установлено, что результаты

измерений не зависит от степени ориентации исходного образца. Однако критическим фактором является толщина пленки (или слоя образца). Уменьшение толщины пленки до определенного предела не влияет на величину измеряемого напряжения сдвига. При переходе через этот предел (разный для разных полимеров) происходит резкое увеличение напряжения сдвига с уменьшением толщины исходного образца. По-видимому, это связано с изменением характера распределения давления в образце. Как было показано в работе [6], распределение давления сильно зависит от толщины образца: в толстом образце максимум давления находится в центре, а в тонком — на краю при одном и том же давлении. При уменьшении толщины образца максимум давления смещается от центра к краю, что и приводит к возрастанию измеряемого напряжения сдвига. Все обсуждаемые ниже результаты были получены в таких условиях, когда толщина исходного образца не влияла на результаты измерений.

**Роль молекулярной массы полимера.** Основным измеряемым параметром в настоящей работе является напряжение сдвига  $\tau^*$ , отвечающее области пластического течения. При сдвиговом деформировании образца в начальный момент напряжение сдвига резко возрастало и далее оставалось

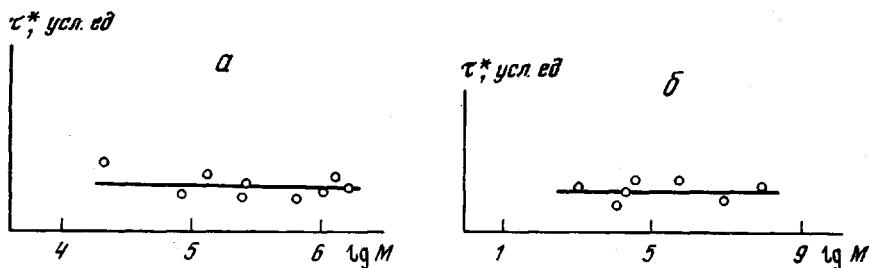


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига  $\tau^*$  от молекулярной массы полиэтилена (а) и полипропилена (б) при давлении 20 кбар

постоянным вплоть до максимально реализованных углов поворота наковален, составляющих  $2000^\circ$ . В силу неоднородности сдвига в образце нельзя сказать каким деформациям отвечает угол поворота. Во всяком случае при значениях радиуса, больших расстояния между наковальнями, речь действительно идет о пластическом течении при деформациях сдвига (диаметр наковален составлял 5 и 10 мм, а толщины образцов были 20 и 40 мкм соответственно).

Ранее [4] было показано, что при воздействии на полимеры высокого давления и деформации сдвига происходит падение молекулярной массы полимеров при углах поворота наковален, превышающих  $100^\circ$ . Наблюданное постоянство  $\tau^*$  при деформациях, на десятичный порядок больших этой величины, свидетельствует о том, что изменение молекулярной массы при заданном давлении не оказывает влияния на величину  $\tau^*$ . Для того чтобы получить надежное подтверждение независимости  $\tau^*$  от молекулярной массы полимера, были проведены измерения  $\tau^*$  для полиэтилена и полипропилена в зависимости от величины молекулярной массы, которую варьировали в диапазоне нескольких десятичных порядков. При этом  $\tau^*$  измеряли в диапазоне углов  $20\text{--}30^\circ$ , т. е. углы были достаточно большие, чтобы имело место пластическое течение, но не достаточно большие, чтобы началась интенсивная механодеструкция. Результаты этих измерений показаны на рис. 1 и с достоверностью подтверждают независимость  $\tau^*$  для выбранных полимеров от молекулярной массы, а также позволяют связать зависимость  $\tau^*$  от давления непосредственно с природой полимера, но не с длиной цепи.

Обнаруженная независимость  $\tau^*$  от молекулярной массы невозможна для вязкого течения полимеров, когда наблюдается очень сильная зависимость вязкости от длины полимерной цепи [7], но типична для вынужденно-эластических деформаций при одноосном растяжении (хотя, по-видимому, даже для таких экспериментов данные в широком интервале моле-

кулярных масс неизвестны). Полученные результаты дают возможность сделать весьма общий вывод о независимости предела текучести твердых полимеров от их молекулярной массы. Это свидетельствует об отсутствии сегментального смещения цепи и позволяет предположить, что пластическое течение осуществляется на надмолекулярном уровне путем взаимного скольжения тех или иных структурных элементов твердого тела, в этом случае роль молекулярной массы, естественно, несущественна.

**Зависимость предела текучести от давления.** Центральное значение для рассматриваемой проблемы имеет зависимость  $\tau^*(p)$ , которую определя-

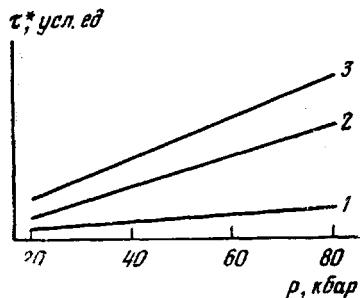


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига  $\tau^*$  от давления для полистирола (1), полипропилена (2) и поливинилциклогексана (3)

Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига  $\tau^*$  от угловой скорости для полистирола (а) и поливинилциклогексана (б) при давлениях 13 (1), 26 (2), 50 (3) и 80 кбар (4)

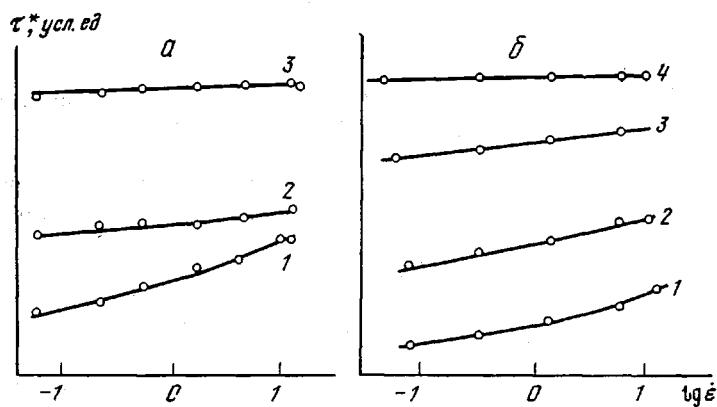


Рис. 3

ли в диапазоне давлений 20–80 кбар (рис. 2). Очевидно, что эти результаты для каждого полимера выражены линейным законом

$$\tau^* = \tau_0 + \mu p, \quad (1)$$

где  $\mu$  зависит от природы полимера, а  $\tau_0 = \tau^*$  при  $p=0$ .

Линейный характер зависимости предела текучести от давления хорошо известен для деформации одноосного растяжения, причем критерием достижения критического состояния служит условие Кулона – Моора, записываемого для среднего касательного напряжения в форме, вполне эквивалентной уравнению (1) (см., например, работу [8]). Представляет интерес сравнить значения  $\mu$ , приведенные в литературе (полученные на основании опытов по растяжению) и полученные в настоящей работе.

Полимер	ПЭ	ПП	ПВЧГ *
$\mu$ (литературные данные)	0,049	0,114	—
$\mu$ (данные настоящей работы)	0,024	0,276	0,428

\* Поливинилциклогексан.

**Зависимость предела текучести от скорости деформирования.** Для выяснения природы обсуждаемого явления существенна зависимость  $\tau^*$  от скорости деформирования (в принятой схеме эксперимента — от скорости поворота наковален). Существование такой зависимости позволило бы точно так же, как это делается при обсуждении механизма образования шейки при растяжении твердых полимеров, связать достижение  $\tau^*$  с релаксационным переходом, описываемым формулой типа

$$\tau^* = A \operatorname{arcsh}(\theta \dot{\varepsilon}), \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — скорость деформации,  $A$  — константа, зависящая от температуры и давления, а  $\theta$  — характерное время релаксации, также зависящее от термодинамических параметров. Обычно вместо уравнения (2) удобно рассматривать практически эквивалентную ей экспоненциальную зависимость

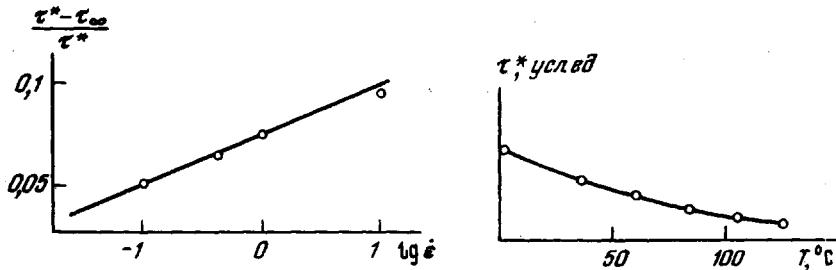


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости падения напряжения сдвига от скорости деформирования для поливинилциклогексана ( $p=13$  кбар)

Рис. 5. Изменение напряжения сдвига  $\tau^*$  полиэтилена в зависимости от температуры ( $p=20$  кбар)

$\tau^* \sim \exp(\theta \dot{\epsilon})$ . Из рис. 3 видно, что зависимость  $\tau^*(\dot{\epsilon})$  действительно может быть описана экспоненциальной формулой. При этом обращает на себя внимание вырождение зависимости  $\tau^*(\dot{\epsilon})$  при давлении 50 кбар для поливинилциклогексана и 80 кбар для полиэтилена (в этом случае  $\tau^*$  остается постоянным при изменении скорости в 100 раз). По данным рис. 2 судить о зависимости  $\theta(p)$  нельзя, так как давление в сильной степени влияет на предэкспоненциальный множитель (через зависимость энергии активации от давления).

Заметим, что качественно характер зависимости  $\tau^*$  от скорости, наблюдаемый для исследованных полимеров, ничем не отличается от аналогичных результатов, впервые описанных Бриджменом для металлов [9]. Для полимеров, однако, удалось наблюдать полное вырождение зависимости  $\tau^*(\dot{\epsilon})$  при высоких давлениях ( $p > 50$  кбар).

**Релаксация напряжения сдвига.** Увеличение скорости поворота наковален способствует возникновению неравновесного состояния деформированного материала, о чем можно судить по скорости падения напряжения сдвига относительно  $\tau^*$  после прекращения деформации в зависимости от  $\dot{\varepsilon}$ . Эти данные представлены на рис. 4 в виде зависимости  $(\tau^* - \tau_\infty)/\tau^*$  от  $\lg \dot{\varepsilon}$ , где  $\tau_\infty$  — условноравновесное значение напряжения сдвига, достигаемое через 2 мин. после прекращения вращения наковален. Следует заметить, что скорость падения напряжения также возрастает с ростом скорости предварительной деформации. Подобно тому, как это наблюдалось для расплавов полимеров [10], увеличение скорости релаксации (и глубины релаксации) с повышением скорости деформирования свидетельствует об усилении разрушения структуры полимера по мере роста  $\dot{\varepsilon}$ , что облегчает и ускоряет последующую релаксацию.

**Роль температуры.** Исследование влияния температуры на  $\tau^*$  было про- ведено в ограниченном объеме. Это связано с серьезными методическими

трудностями, поскольку при повышении температуры имело место вытекание полимера из-под наковален, искажающее результаты эксперимента. Тем не менее по полученным данным можно сказать, что с ростом температуры  $\tau^*$  несколько снижается (рис. 5). Если описывать зависимость  $\tau^*(T)$  экспоненциальной функцией, то полученные данные отвечают весьма низкой энергии активации — не выше 3 ккал/моль. Такая температурная зависимость характерна как для процессов внешнего трения, так и для предела текучести. Поэтому полученные данные по температурной зависимости  $\tau^*$  не противоречат предлагаемому механизму обсуждаемого явления как перехода через предел текучести с последующими деформациями, осуществляемыми через взаимное скольжение структурных элементов твердого полимера.

Таким образом, в выбранных условиях полимеры находятся в состоянии пластического течения. Этот процесс осуществляется на надмолекулярном уровне. Особенностью протекания процесса в условиях высокого давления и деформации сдвига является слабая зависимость напряжения сдвига от молекулярной массы полимера и скорости деформирования. Расчитанная энергия активации пластического течения в этих условиях составляет 3 ккал/моль.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 3, 1970.
2. L. C. Towle, J. Appl. Phys. 44, 1611, 1973.
3. R. C. Bowers, W. C. Clinton, K. Zisman, Lubricat. Engng., 9, 204, 1953.
4. В. А. Жорин, Ю. В. Киссин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
5. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.
6. В. А. Жорин, А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, П. А. Ямпольский, Н. С. Ениколопян, Прикл. мех. и техн. физика, 1974, № 1, 143.
7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
8. Г. П. Андрианова, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 162.
9. П. В. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., 1955.
10. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Прикл. мех. и техн. физика, 1964, № 5, 66.

---

#### THE DEPENDENCE OF YIELD LIMIT PRESSURE OF CERTAIN SOLID POLYOLEFINS

Zhorin V. A., Malkin A. Ya., Enikolopyan N. S.

#### Summary

The behavior of polyethylene, polypropylene and polyvinylcyclohexane is studied under the conditions of high pressures in combination with shear strains. The study has been carried out at pressures from 10 to 80 kbars and temperatures from 20 to 120°. It is shown that under the chosen conditions the polymers are in a plastic flow state. A peculiarity of the processes of the deformation of polymers is that shear stress is independent of a molecular mass of polymer and strain rate. It is supposed that under the chosen conditions the flow of polymers is characterized by a supermolecular mechanism. The calculated activation energy of plastic flow consists of 3 kkal/mole.

---