

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что обработка под высоким давлением смесей полимеров с различного рода модифицирующими примесями, вводимыми, в частности, для улучшения электрофизических свойств, позволит резко увеличить эффективность их использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская Л. М., Эйдельнант М. П., Койков С. Н. Электрические свойства полимеров. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1977.
2. Колесов С. Н. Электричество, 1968, № 9, с. 80.
3. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
4. Жорин В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 22 с.
5. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
6. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.
7. Жорин В. А., Нефедьев А. В., Линский В. А., Новиков Ю. Н., Стукан Р. А., Вольпин М. Е., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
8. Дзамукашвили В. Г., Чистотина Н. П., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 215, № 1, с. 127.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.V.1981

УДК 541.64:539.3

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ, В СЛОЖНЫХ РЕЖИМАХ НАГРУЖЕНИЯ

*Курбаналиев М.К., Борисенкова Е.К., Виноградов Г.В.,
Малкин А.Я.*

Концепция долговечности является одним из фундаментальных принципов в современной теории разрушения материалов, в частности полимеров. Ее классические приложения относятся, однако, преимущественно к твердым жестким материалам [1, 2] или к резинам [3], которые не релаксируют во временной шкале нагрузления, приводящего к разрушению образца. Именно это обстоятельство, на наш взгляд, позволяет расширить концепцию долговечности и предложить простые формулы для ее расчета при различных режимах, основанные на линейном правиле суммирования повреждений по Бейли [1–3].

В последнее время было выполнено значительное число работ, посвященных разрушению линейных полимеров выше их температуры стеклования [4–7]. Показано, что зависимость долговечности t^* линейных полимеров выше их температуры стеклования от напряжения растяжения σ , как и для резин, имеет вид

$$t^* = K\sigma^{-\alpha}, \quad (1)$$

где при испытаниях в режиме $\sigma = \text{const}$ значение $\alpha \approx 3,0$. В связи с изложенным интересно выяснить, отвечает ли принцип линейного суммирования повреждений условиям разрушения несплошных полимеров, способных к релаксации в экспериментальной шкале времени.

Некоторые расчетные данные, приводимые в первой публикации [4], очень ограничены и показывают, что, например, в испытаниях по режиму $\dot{\epsilon}=\text{const}$ (постоянная скорость деформации) имеется полуколичественное соответствие расчетных (по критерию Бейли) и экспериментальных значений долговечности. В то же время при рассмотрении долговечности гелей [8] была показана неприменимость в общем случае этого подхода. Поэтому задачей данной работы явилось экспериментальное изучение долговечности при использовании различных режимов нагружения и анализ возможности обобщения этих данных с помощью правила линейного суммирования повреждений по Бейли.

Эксперименты выполнялись на линейном аморфном 1,2-полибутадиене (ПБ), имеющем следующие характеристики: степень полидисперсности 1,75, содержание звеньев в 1,2-положении 84%, $T_c=-18^\circ$ и $M_w=1,35 \cdot 10^5$. Образцы цилиндрической формы изготавливали из расплава в пресс-форме с рабочей длиной канала 30 и диаметром 5 мм. Были использованы следующие режимы нагружения: одноосное растяжение

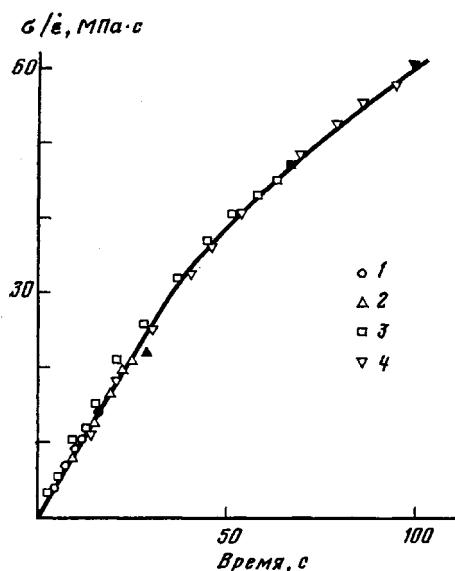


Рис. 1

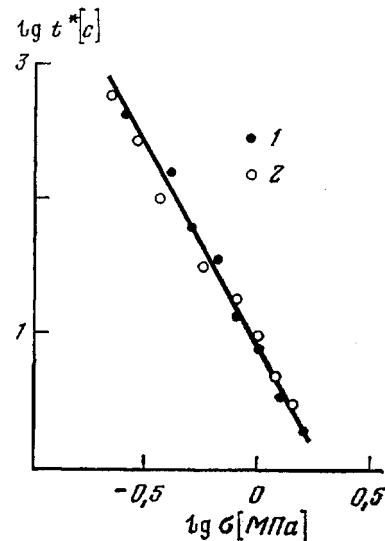


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения напряжения к скорости деформации от времени растяжения при 298 К и $\dot{\epsilon}=1 \cdot 10^{-1}$ (1), $0,5 \cdot 10^{-2}$ (2), $2 \cdot 10^{-2}$ (3) и $5 \cdot 10^{-3}$ (4) с^{-1}

Рис. 2. Зависимость долговечности от напряжения разрыва при 298 К в режимах $\sigma=\text{const}$ (1) и $\dot{\epsilon}=\text{const}$ (2)

жение с постоянными скоростями деформации, постоянные напряжение и усилие, и также ступенчатый режим нагружения, прерываемого релаксацией. Измерения проводили на приборах, описанных в работах [4, 7].

Разрушение при растяжении в условиях постоянной скорости деформации ($\dot{\epsilon}=\text{const}$). Рассмотрим, к каким выводам приводит применение критерия Бейли к данным по разрушению при $\dot{\epsilon}=\text{const}$. Прежде всего обсудим исходные экспериментальные данные. Зависимость $\sigma(t)$ при $\dot{\epsilon}=\text{const}$ при деформировании в линейной области механического поведения должна описываться формулой

$$\sigma(t)=3\dot{\epsilon}\int_0^t F(\theta)[1-e^{-t/\theta}]d\theta, \quad (2)$$

где величина, стоящая под интегралом, определяется вязкоупругими свойствами исследуемого материала. Применимость этой формулы для расти-

жения, исходя из релаксационной функции $F(\theta)$, измеренной при сдвиговых гармонических колебаниях, была подтверждена прямым экспериментом [4, 5]. Для целей настоящего рассмотрения существенно, что в линейной области зависимости $\sigma/\dot{\varepsilon}$ от t , полученные для различных $\dot{\varepsilon}$, должны образовывать единую кривую. Справедливость этого предположения показана на рис. 1, построенном в координатах $\sigma/\dot{\varepsilon}-t$, где последние зачерненные точки на каждой серии измерения отвечают условиям разрушения. Таким образом, обсуждаемые ниже экспериментальные данные относятся вплоть до точки разрыва к линейной области механического поведения материала.

Из рис. 1 видно, что зависимость $\sigma(t)$ для меньших скоростей деформации является практически линейной, а для больших скоростей деформации может быть представлена ломаной линией в виде двух отрезков прямых. Еще более удобно представление этих данных в двойных логарифмических координатах, которое показывает, что в основном временном диапазоне (т. е. при высоких напряжениях, дающих основной вклад в долговечность) зависимость $\sigma(t)$ неплохо описывается удобной для дальнейших расчетов формулой

$$\sigma/\dot{\varepsilon} = At^n, \quad (3)$$

где A – константа, $n \approx 0,8$. Критерий долговечности запишем в обычной форме

$$\int_0^t \frac{dt}{t^{1/\sigma(t)}} = 1 \quad (4)$$

Отсюда при подстановке выражения (2) и формулы (3) в (4) для режимов растяжения $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ имеем

$$\frac{1}{k} \int_0^t (A \dot{\varepsilon} t^n)^{1/(3n+1)} dt = 1 \quad (5)$$

Соответствующие вычисления дают следующую формулу для t^* :

$$t^* = \left[\frac{k(n+1)}{(A \dot{\varepsilon})^3} \right]^{1/(3n+1)} \quad (6)$$

Заменяя $A \dot{\varepsilon}$ на σ/t^{*n} , согласно формуле (3), получим

$$t^* = \frac{k(3n+1)}{\sigma^3} \quad (7)$$

Так как $n \approx 0,8$, то из соотношения (7) следует, что зависимость $t^*(\sigma)$, найденная при $\dot{\varepsilon}=\text{const}$, должна быть параллельна зависимости $t^*(\sigma)$, найденной для $\sigma=\text{const}$, но сдвинута относительно последней в сторону больших значений t^* в $\sim 3-4$ раза. Чтобы перейти от зависимости $t^*(\sigma)$ при $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ к зависимости $t^*(\dot{\varepsilon})$ при $\sigma=\text{const}$, необходимо сместить каждую точку первой зависимости на $\sim 0,5$ единиц в логарифмической шкале. Соответствующая операция проделана на рис. 2. Очевидно, что имеет место весьма хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. При этом общая закономерность состоит в том, что материал, испытываемый в режиме $\dot{\varepsilon}=\text{const}$, оказывается существенно более долговечным, чем при нагружении в режиме $\sigma=\text{const}$. Такой эффект был в работе [4] и объяснен большой «мягкостью» режима $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ по сравнению с $\sigma=\text{const}$. Количественно он удовлетворительно описывается критерием Бейли.

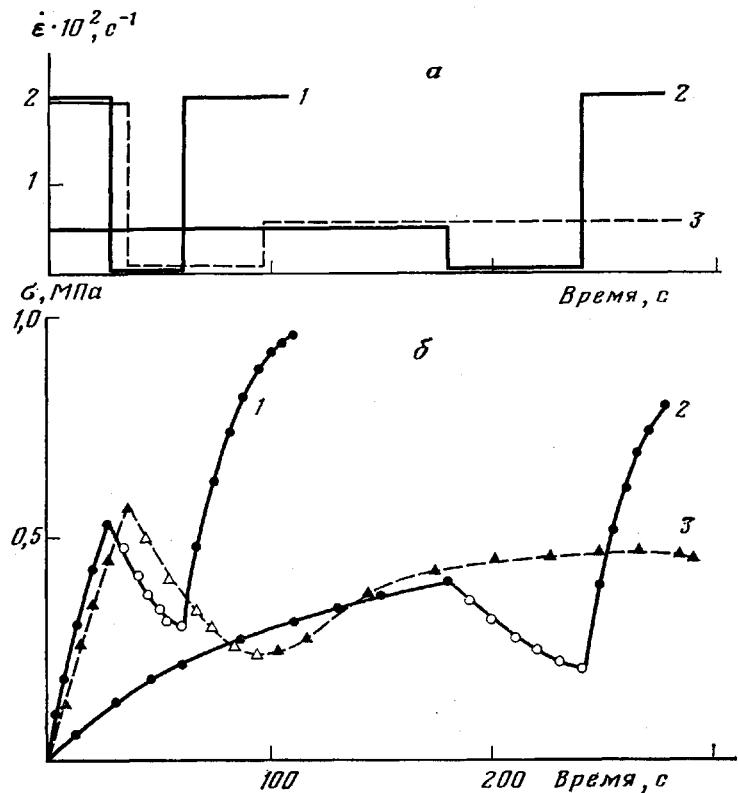


Рис. 3. Схема ступенчатого нагружения с различной скоростью деформации (а) и характер изменения напряжения от времени, соответствующий этим режимам нагружения при 298 К (б): 1 – растяжение с $\dot{\varepsilon}_1=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 30 с; релаксация 30 с при $\varepsilon=\text{const}$; повторное нагружение с $\dot{\varepsilon}=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до разрыва; 2 – $\dot{\varepsilon}_1=5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в течение 180 с; релаксация 60 с при $\varepsilon=\text{const}$; $\dot{\varepsilon}_2=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до разрыва; 3 – $\dot{\varepsilon}_1=2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 35 с; релаксация 60 с при $\varepsilon=\text{const}$; $\dot{\varepsilon}_2=5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до разрыва

Растяжение, прерываемое релаксацией. Рассмотрим теперь результаты испытаний, выполненных в режиме, показанном на рис. 3. Там же представлен характер изменения напряжений, отвечающих этому режиму

$$\text{нагружения. По зависимостям } \sigma(t) \text{ были вычислены величины } I = \frac{1}{k} \int_0^t \sigma^3 dt$$

для трех экспериментально изученных условий деформирования. При этом получены результаты, обобщенные в табл. 1, где t_1 – время растяжения

Таблица 1

Ступенчатое нагружение с постоянной скоростью деформации

$\dot{\varepsilon}_1, \text{с}^{-1}$	t_1, s	t_2, s	$\dot{\varepsilon}_2, \text{с}^{-1}$	t_3, s	I_1	I_2	I_3	I
0,020	26	30	0,02	50	0,25	0,37	2,34	2,97
0,020	30	75	0,005	185	0,24	0,40	1,84	2,48
0,005	180	60	0,02	40	0,57	0,20	1,01	1,78

со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}_1$; t_2 – время релаксации напряжения («отдых») при $\varepsilon=\text{const}$; t_3 – время растяжения со скоростью $\dot{\varepsilon}_2$ до разрыва образца; I_1 , I_2 и I_3 – значения I для соответствующих временных областей t_1 , t_2 , t_3 . Как видно, во всех случаях значения I значительно превосходят единицу..

Более того, даже значения части этого интеграла I_3 , относящиеся ко второй стадии нагружения (после «отдыха»), превышают единицу. Это означает, что поведение материала в рассматриваемом случае совершенно не отвечает принципу линейного суммирования повреждений. Напротив, предварительная вытяжка с последующей частичной релаксацией приводит к упрочнению полимера.

Ступенчатое нагружение различными постоянными напряжениями
 Прямы способом проверки предположения об аддитивности накопления повреждений является ступенчатое нагружение образца различными постоянными напряжениями σ_i в течение различного времени t_i и экспериментальное нахождение величины $A = \sum t_i / t^*(\sigma_i)$, где каждое слагаемое $t_i / t^*(\sigma_i)$ представляет собой «долю» снижения долговечности под действием напряжения σ_i . Величина t_i — это время действия напряжения σ_i , а t^* — долговечность при этом напряжении. Опыты проводили по двум схемам нагружения: 1) второе напряжение σ_2 прикладывалось скачком после некоторого времени t_1 действия первого напряжения σ_1 ; 2) напряжение $\sigma_2 = \sigma_1$ прикладывалось после некоторого (различного) времени «отдыха» $t_{\text{отд}}$. Результаты этой серии наблюдений суммированы в табл. 2

Таблица 2
Ступенчатое нагружение с постоянным истинным напряжением

Режим	σ	σ_1	σ_2	Время отдыха, ч	I_1	I_2	I_3
	МПа						
1	—	0,38	0,70	—	0,64	0,36	1,00
	—	0,40	0,78	—	0,83	0,17	1,00
	—	0,36	0,76	—	0,48	0,78	1,26
2	0,28	—	—	0,5	0,90	0,73	1,63
	0,28	—	—	3,0	0,90	0,61	1,51
	0,28	—	—	22,0	0,75	1,77	2,52
	0,28	—	—	46,0	0,75	1,80	2,55
	0,79	—	—	0,5	0,48	1,24	1,71
	1,26	—	—	0,01	0,50	0,95	1,45
	1,26	—	—	1,0	0,63	1,31	1,74

и очень наглядно делятся на две группы, отвечающие режимам 1 и 2, тем самым, на наш взгляд, объясняя экспериментальные данные предыдущих разделов. Смысл полученных результатов сводится к тому, что если нагружение осуществляется возрастающей нагрузкой, то во всех случаях выполняется правило линейного суммирования повреждений. Если при нагружении имел место «отдых» (с релаксацией напряжений), то долговечность материала всегда оказывалась выше рассчитанной по критерию Бейли. Этот результат имеет общее значение для всех экспериментов и является основным выводом из проделанной работы. По-видимому, из проведенных исследований и из более ранних публикаций [4–7], посвященных разрушению линейных эластомеров выше их температуры стеклования, следует также, что разрушение этих полимеров происходит по релаксационному механизму (т. е. путем проскальзывания макромолекул друг относительно друга) и (в отличие от разрушения жестких предельно ориентированных полимеров [1]) не связано с механодеструкцией цепей.

Этот механизм разрушения (т. е. разрушение путем разрыва межмолекулярных связей) неоднократно рассматривался в литературе [2]. Здесь, как и в ранних публикациях [4–7], он распространен на линейные полимеры, находящиеся выше их температуры стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.
2. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров, 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, 327 с.
3. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964. 387 с.
4. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., Shatalov V. P., Yudin V. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
6. Курбаналиев М., Акобирова М. Докл. АН ТаджССР, 1979, т. 22, № 11, с. 663.
7. Волосевич В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева, 1976. 161 с.
8. Сабсай О. Ю., Лукьянова Л. П., Малкин А. Я., Виноградов Г. В., Чочуа К. А., Азовцев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 384.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
20.V.1981

УДК 541.64:539(3+55)

О РОСТЕ ВЯЗКОСТИ В ПРЕДСТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Курбаналиев М. К., Малкин А. Я., Виноградов Г. В.

Исследование поведения линейных полимеров выше их температуры стеклования в условиях одноосного растяжения, начатое Каргиным и Соловьевой [1], в последнее время привлекает внимание многих ученых, что связано как с принципиальной важностью этой проблемы для механики полимеров, так и с рассмотрением одноосного растяжения в строго контролируемых условиях как модели процесса ориентационной вытяжки при формировании волокон. Если механизм одноосного растяжения при малых скоростях деформации и низких напряжениях хорошо понятен и в целом может трактоваться в терминах линейной теории вязкоупругости [2], то деформирование в нелинейной области приводит к возникновению многочисленных своеобразных эффектов, специфических для одноосного растяжения и далеко не всегда укладываемых в рамки существующих теоретических представлений. Многие из этих эффектов рассмотрены в монографии [3]. Одним из весьма интересных явлений, связанных с одноосным растяжением, является рост продольной вязкости λ , описанный уже в работе [1] и впоследствии наблюдавшийся на другом объекте в работе [4].

В наших исследованиях одноосного растяжения полибутилметакрилата (ПМБА) — материала, ранее никогда не исследованного в этих условиях, — также был обнаружен рост λ в предстационарной стадии деформирования с последующим выходом на режим установившегося течения, т. е. λ изменялась экстремально (в частности так, как это было описано в работе [4] для ПС). Однако детальное исследование одноосного растяжения ПБМА позволило выявить новые аспекты этого явления, возможно, имеющие общее значение для одноосного растяжения расплавов других полимеров и эластомеров в нелинейной области. Эти новые аспекты связаны с ролью отжига образцов, предшествующего одноосному растяжению.