

## 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.*

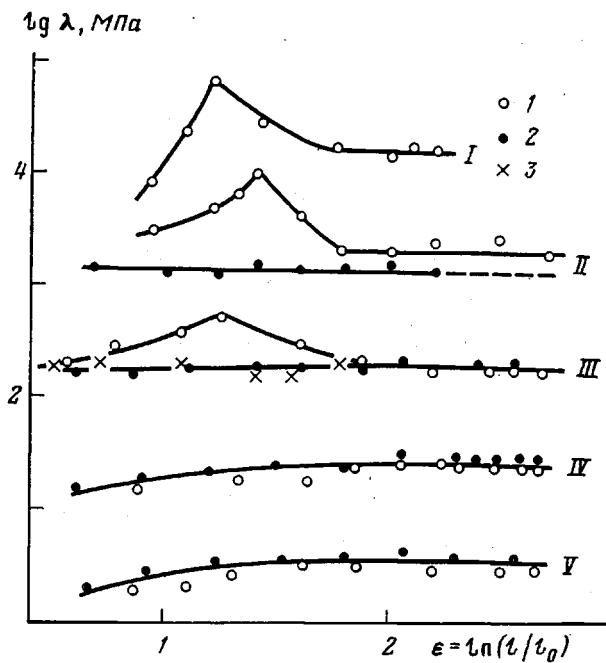
Исследование поведения линейных полимеров выше их температуры стеклования в условиях одноосного растяжения, начатое Каргиным и Соловьевой [1], в последнее время привлекает внимание многих ученых, что связано как с принципиальной важностью этой проблемы для механики полимеров, так и с рассмотрением одноосного 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  $\lambda$ , 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  $\lambda$  в предстационарной стадии деформирования с последующим выходом на режим установившегося течения, т. е.  $\lambda$  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.

Эксперимент состоял в том, что образцы ПБМА с  $T_c \sim 300$  К и  $M = 4,7 \cdot 10^4$  растягивали в режиме постоянных истинных напряжений ( $\sigma = \text{const}$ ) в области температур от 313 до 353 К, т. е. выше  $T_c$ . В различные моменты времени образец обрезали и измеряли обратимую и необратимую составляющие полной деформации, как это впервые было предложено в работе [1] и впоследствии делалось в работах [2, 4]. Опыты проводили на установке, аналогичной описанной в работах [2, 4]. По скорости натекания необратимой деформации  $\dot{\epsilon}_f$ , рассчитывали  $\lambda$  как  $\sigma/\dot{\epsilon}_f$ . В этих экспериментах нагрузка изменялась пропорционально полному уменьшению поперечного сечения образца, а не ее необратимой составляющей, как это было сделано в работе [5], где в таком режиме наблюдалось постоянство продольной вязкости.

Сравнивали две серии образцов: 1) струи, сформованные путем выдавливания расплава через капилляр при 403 К и затем через некоторое время после этого подвергаемые одноосному растяжению; 2) образцы, отожженные при 353 К в течение 5–6 ч и лишь затем испытываемые в условиях одноосного растяжения также при  $\sigma = \text{const}$ .

Результаты измерений зависимости  $\lambda$  от деформации  $\epsilon$  для серий 1 и 2 представлены на рисунке, из которого видна существенная разница в поведении образцов при одноосном растяжении. Для образцов серии 1 наблюдается возрастание  $\lambda$ , завершающееся достижением максимума с послед-



Зависимость логарифма продольной вязкости от степени деформации (в шкале Генки) для полибутилметакрилата в режиме  $\sigma = \text{const}$  и температуре 313 (I), 323 (II), 333 (III), 343 (IV), 353 К (V): 1 – без предварительного отжига, 2 – с отжигом, 3 – режим  $\dot{\epsilon} = \text{const}$  и  $T = 333$  К

дующим снижением  $\lambda$  и выходом на режим установившегося течения с постоянной вязкостью. В то же время при достаточно длительном предварительном отжиге максимум  $\lambda$  не образуется. Максимум  $\lambda$  не наблюдается также при повышении температуры опыта; чем выше температура, при которой проводится одноосное растяжение, тем отчетливее выражен этот эффект.

Таким образом, экстремальное изменение  $\lambda$  в предстационарной стадии одноосного растяжения текучих полимеров может быть связано с сохранением в образце структурных изменений, возникших в процессе его формирования. Наблюдаемая при этом нелинейность поведения материала при сохранении линейности (в смысле постоянства вязкости) поведения

при стационарном течении [4] может быть следствием не столько внутренних свойств самого материала, сколько следствием влияния предшествующего деформирования, свойственного полимерам. Стоит лишь отметить необходимость очень длительного отжига выше  $T_c$  для снятия обсуждаемого эффекта, т. е. наблюданную в данном случае сильно выраженную долговременную «структурную» память материала, проявляемую при одностороннем растяжении, такая «память» в расплавах полимеров, сохраняющаяся после завершения релаксации макроскопических напряжений, проявляется и в других экспериментах (см., например, работу [6]). В каком-то смысле это память о сохраняющихся в материале внутренних напряжениях. Однако они действуют в столь малых микрообъемах, что обнаружить их прямыми методами вряд ли возможно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. техн. физ., 1949, т. 23, вып. 5, с. 551.
2. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V. Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, p. 47.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
4. Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Raduschkevich B. V., Malkin A. Ya. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 657.
5. Гуль Б. Е., Геллер Т. И. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, № 2, с. 85.
6. Andrianova G. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys., Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 95.

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

### РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Барменев Г. М., Сидорова Т. Н.

Согласно современным представлениям о строении и механических свойствах полимеров в высокоэластическом состоянии, при температурах, превышающих температуру стеклования, на непрерывном спектре времен релаксации наблюдается мультиплетный процесс  $\lambda$ -релаксации, обусловленный подвижностью связанных сегментов, входящих в микроблоки надсегментальных структур, играющих роль физических узлов молекулярной сетки эластомера [1]. Мультиплетность  $\lambda$ -процессов различна для разных полимеров, но наиболее вероятным является существование трех  $\lambda$ -переходов с временами релаксации  $\tau_\lambda$ ,  $\tau_{\lambda_2}$ ,  $\tau_{\lambda_3}$ .

Идентифицировать те или иные релаксационные механизмы помогают спектры внутреннего трения [1, 2]. Прецизионные исследования механических потерь в эластомерах [3] позволили сопоставить данные по температурной зависимости фактора потерь  $\operatorname{tg} \delta$  или коэффициента механических потерь  $\alpha$  для наполненных и ненаполненных эластомеров с релаксационными спектрами, полученными изотерм релаксации напряжения, и, таким образом, экспериментально доказать существование в высокоэластическом состоянии группы  $\lambda$ -процессов релаксации, обладающих малой интенсивностью по сравнению с  $\alpha$ -процессом (стеклованием). Крылья максимумов механических потерь  $\lambda$ -переходов перекрываются; следовательно, дискретность процессов проявляется слабо. Поэтому возникает во-