

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА СКОРОСТЬ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА

*Иванов Ю. М.*

Экспериментальными исследованиями жесткоцепного полимера — природной целлюлозы на модельном материале (древесине) показано, что влияние пластификации на скорость развития вынужденной эластической деформации при стабильной энергии активации  $E_0$  проявляется в изменении коэффициента  $\delta$  в уравнении скорости деформации. Зависимость коэффициента  $\delta$  от содержания пластификатора и температуры аналогична соответствующей зависимости структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  в уравнении долговечности и может быть выражена эмпирической формулой одного вида.

При исследованиях вынужденной эластической деформации [1, 2], проводившихся в последнее время на ориентированных, преимущественно гибкоцепных полимерах [3—12], эффект пластификации подробно не рассматривали, хотя введение в полимер пластификатора (в условиях молекулярной пластификации [13]) существенно влияет на процесс деформирования. Представляло интерес рассмотреть этот вопрос применительно к жесткоцепному полимеру; моделью последнего служил композитный полимер (древесина), основной компонентом которого, ответственной за прочностные и деформационные свойства, является высокоориентированная природная целлюлоза при косвенном влиянии аморфной лигноуглеводной матрицы. Было установлено [14], что у этого жесткоцепного полимера вынужденная эластическая деформация контролируется конформационным механизмом и энергия активации  $E_0$  постоянна в области небольших деформаций ( $\varepsilon \sim 0,9\text{--}1,7\%$ ) и при умеренной пластификации, т. е. в случаях, практически важных для полимеров с равновесным содержанием пластификатора в обычной атмосферной среде.

При постоянных кинетических параметрах  $E_0$  и  $\dot{\varepsilon}_0$  процесса развития вынужденной эластической деформации, согласно уравнению [1, 2],

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\sigma}{RT}\right) \quad (1)$$

( $\sigma$  — напряжение;  $\dot{\varepsilon}_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $\delta$  — коэффициент, характеризующий объем кинетической единицы;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура), существенное влияние на  $\dot{\varepsilon}$  должен оказывать коэффициент  $\delta$ , определяемый степенью пластификации  $w$  (содержание связанной влаги) и температурой. Цель данной работы — выяснение зависимости  $\delta(w; T)$ .

Были проведены эксперименты с установившейся скоростью деформации на образцах древесины бука размерами  $20 \times 20 \times 40$  мм под сжимающим напряжением  $\sigma = \text{const}$  вдоль волокон при  $w \approx 8\text{--}30\%$  (рис. 1, *a*; 2, *a*, I). Измеряли деформации непосредственно древесины с точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  [14] и при действии  $\sigma = \text{const}$  в течение 10—240 мин значение  $\dot{\varepsilon}$  составляло  $0,15\text{--}1,5\%$ . Дополнительно были использованы данные испытаний возрастающей нагрузкой на сжатие таких же образцов в рычажном приборе ступенями в  $(1/15\text{--}1/20)$   $\sigma_{\max}$  с коротким выдерживанием их в течение 10—20 с (рис. 1, *b* и *c*; 2, *a*, II) и на растяжение образцов в виде лопатки древесины сосны (рис. 2, *b*) и буки (рис. 2, *c*) непрерывным нагружением; полученные диаграммы  $\dot{\varepsilon}(\sigma)$  графически дифференцировали для определения  $\dot{\varepsilon}$ .

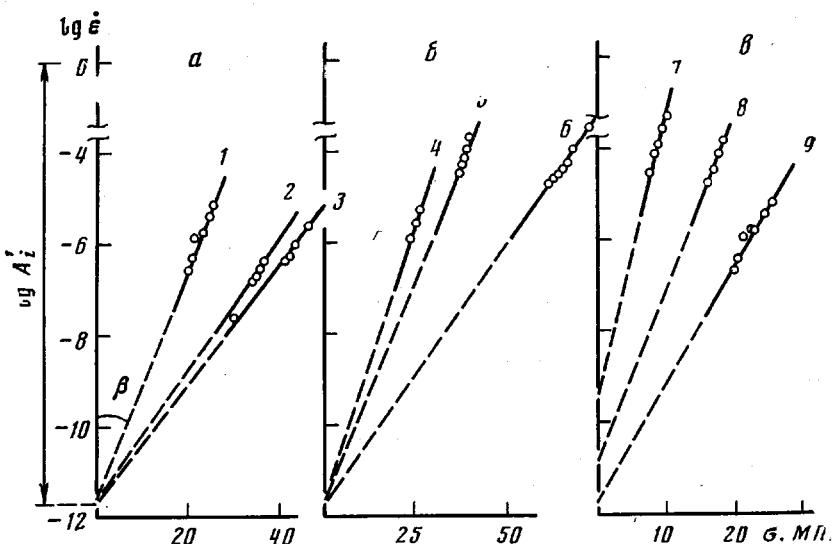


Рис. 1. Зависимость  $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$  древесины бука при сжатии вдоль волокон для разной степени пластификации  $w$  и  $293,7$  К (а, б) или для разной температуры и  $w=30\%$  (в): а — по опытам при  $\sigma=\text{const}$ ;  $w=30$  (1),  $12$  (2) и  $8\%$  (3); б и в — при испытании возрастающей нагрузкой; б —  $w=30$  (4),  $19$  (5) и  $8\%$  (6); в —  $333$  (7);  $309,5$  (8) и  $293,7$  К (9)

По результатам испытаний при  $\sigma=\text{const}$  и  $T=\text{const}$  (рис. 1, а) нашли, что зависимость  $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$  линейна, т. е. коэффициент  $\delta$  в уравнении (1) для заданных  $w$  и  $T$  постоянен и возрастает с повышением  $w$ ; для различных  $w$  при  $T=\text{const}$  зависимость  $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$  изображается пучком с полюсом на оси  $\lg \dot{\varepsilon}$  при абсциссе  $\lg A'$  (рис. 1, а).

Для  $T=\text{const}$  и разных значений  $w$  коэффициент  $\delta$ , найденный из уравнения (1) по величине скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$ , согласно опытам, при  $\sigma=\text{const}$  (рис. 2, а, точки I средних значений  $\delta$ ) располагается близко к средней прямой  $\delta(w)$ , что указывает на его линейную зависимость от  $w$ . Зависимость, подобную этой, имеет структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$  в уравнении долговечности при  $T=\text{const}$  для пластифицированного ориентированного полимера, а для непластифицированного, при  $w=0$ , сохраняет минимальное постоянное значение [15]. Можно ожидать, что и коэффициент  $\delta$ , наименьший при  $w=0$  (рис. 2, а, I), не будет изменяться с температурой. Тогда ордината  $\delta(0)$  на графике  $\delta, w$  будет ординатой полюса пучка  $\delta(w; T)$  с прямыми лучами для каждого значения  $T_i=\text{const}$ .

Из сходства результатов определения  $\dot{\varepsilon}$  в опытах при  $\sigma=\text{const}$  и возрастающей нагрузке (линейность зависимости  $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$  (рис. 1, а и б); равенство абсцисс  $\lg A'$  полюса пучков для одной температуры (рис. 1, а и б); расположение внутри интервала  $\pm 6,7\%$  (число измерений 36) с доверительной вероятностью 0,95 опытных точек для коэффициента  $\delta(w)$ , найденного по величине  $\dot{\varepsilon}$  на образцах одной древесины (рис. 2, а, I и II)) вытекает вывод о практическом совпадении скоростей деформации  $\dot{\varepsilon}$  по данным тех и других испытаний. Иначе, конечно, обстояло бы дело при определении величин самой деформации, являющейся интегральной характеристикой, на которую оказывает влияние «история» образца [16]. Этот вывод дает основание использовать данные испытаний при возрастающей нагрузке в дополнение к изложенным результатам опытов при  $\sigma=\text{const}$  для иллюстрации температурной зависимости коэффициента  $\delta(w)$ .

С повышением температуры (рис. 1, в) наблюдается быстрый рост связанныго с наклоном прямых  $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$  к оси  $\lg \dot{\varepsilon}$  коэффициента  $\delta$  у пластифицированного ориентированного полимера. Определив значение  $\delta(T)$  при  $w=30\%$  для лучей на рис. 1, в, можем в добавление к лучу I, II для  $293,7$  К (рис. 2, а) построить лучи также для  $309,5$  и  $333$  К (рис. 2, б) и оценить постоянную  $b''$ . Более подробные данные имеем для растяжения поперек волокон древесины сосны (образцы с длиной рабочей части  $80$  мм [17]). На рис. 2, в средние прямые проведены по опытным точкам через

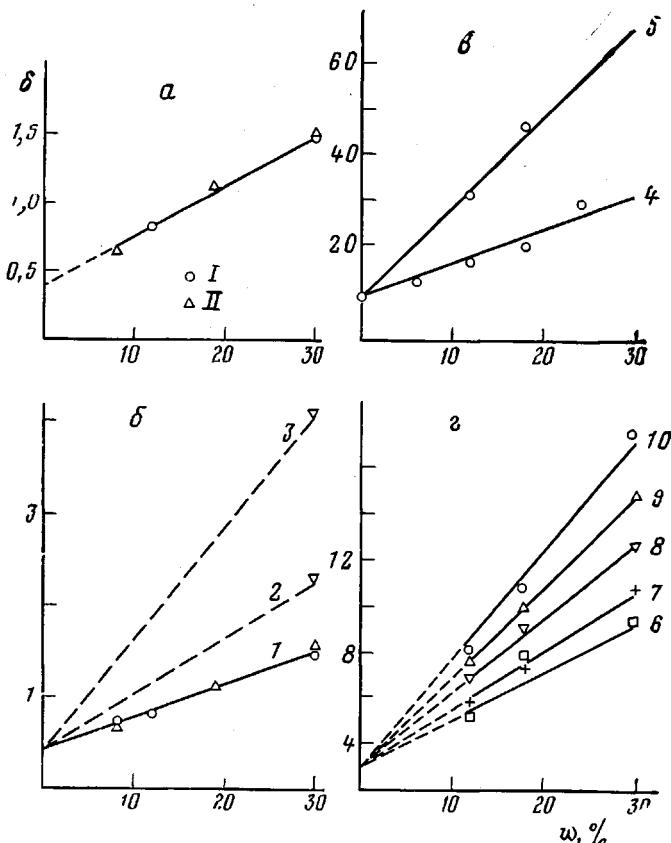


Рис. 2. Зависимости коэффициента  $\delta(w)$  при разной степени пластификации  $w$  и  $293,7 \text{ К}$  (а),  $\delta(w; T)$  для разной степени пластификации и различной температуры (б-г) при сжатии вдоль волокон древесины бук (а, б) и при растяжении поперек волокон сосны (г) и бук (г). а: I —  $\sigma = \text{const}$ , II — возрастающая нагрузка; б —  $293,7$  (1);  $309,5$  (2) и  $333 \text{ К}$  (3); г —  $333$  (4) и  $373 \text{ К}$  (5); г —  $300$  (6);  $311$  (7);  $322$  (8);  $333$  (9) и  $344 \text{ К}$  (10)

полюс при  $w=0$ , ордината которого  $\delta(0)$  определена непосредственно из испытаний абсолютно сухой древесины (при  $323 \text{ К}$ ). Для пяти температур по данным для растяжения поперек волокон древесины бук (образцы с длиной рабочей части  $50 \text{ мм}$  [18]) нами построен пучок  $\delta(w, T)$  (рис. 2, г); экстраполяцией лучей до  $w=0$  определим ординату полюса. Среднеквадратическое отклонение пучка на рис. 2, г от экспериментальных точек составляет  $\pm 5,2\%$ .

Поскольку влияние  $w$  и  $T$  на деформации древесины определяется свойствами основной ее компоненты — природной целлюлозы, то отношение  $\delta(w_i; T_i)/\delta(0)$  для разных пород и видов испытаний должно, очевидно, иметь одну и ту же величину при тех же  $w_i$  и  $T_i$ . Сопоставление величин этого отношения, например, для  $w_i=30\%$  и  $T_i=333 \text{ К}$  по опытам на сжатие вдоль волокон бук и растяжение поперек волокон сосны и бук показало довольно близкие результаты для столь различных серий: 4,09 (от  $-5,12\%$  до  $+18,6\%$  при колебаниях постоянной  $b''$  в пределах соответственно от  $-2\%$  до  $+7\%$ ).

Построенные графики (рис. 2, б-г) подобны полученному ранее для зависимости от  $w$  и  $T$  структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma(w, T)$  в уравнении долговечности [19], и зависимость  $\delta(w; T)$  может быть, очевидно, выражена аналогичной эмпирической формулой

$$\delta(w; T) = \delta(0) \left[ 1 + \frac{w}{a''} \exp(b'' T) \right], \quad (2)$$

где  $a''$  и  $b''$  — постоянные.

Постоянная  $b''$  в выражении (2), характеризующая влияние температуры на коэффициент  $\delta$  пластифицированного полимера, по полученным результатам составляет  $\sim 0,02-0,03$ , т. е. превышает величину постоянной  $b$  в той же формуле (2) для коэффициента  $\gamma$ ; при растяжении по оси ориентации вследствие ухудшения подвижности [20] величина  $b''$  должна быть, по-видимому, снижена (как и значение  $b$  [19]).

Таким образом, между зависимостями коэффициентов  $\delta$  и  $\gamma$  от  $w$  и  $T$  у исследованного полимера наблюдается аналогия, являющаяся, видимо, результатом определяющей роли релаксационных процессов, оказывающих непосредственное влияние на развитие вынужденной эластической деформации и косвенное (через изменения подвижности) — на кинетику разрывов химических связей, при сохранении неизменных значений кинетическими параметрами в уравнениях скорости деформации и долговечности; развитие нелинейной деформации, влияющее на подвижность полимера, должно сопровождаться некоторым повышением коэффициента  $\delta$  и увеличением постоянной  $b''$  в выражении (2) сравнительно с величиной  $b$  для коэффициента  $\gamma$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. П. В кн.: Тр. I и II конф. по высокомолек. соед. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
2. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Журн. техн. физики, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
3. Журков С. Н., Марихин В. А., Слуцкер А. И. Физика твердого тела, 1959, т. 1, № 7, с. 1159.
4. Регель В. Р., Черный Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 525.
5. Бобоев Т. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.—Душанбе: ФТИ АН СССР — Тадж. ГУ, 1969. 230.
6. Борсенко Б. Н., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 24.
7. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 43.
8. Калинина Н. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 10, с. 3086.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
10. Корсуков В. Е., Новак И. И., Паходов П. М. В кн.: Строение и свойства полимерных материалов. Рига: Зиннате, 1979, с. 193.
11. Степанов В. А. В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л.: Наука, 1979, с. 10.
12. Паходов П. М., Слуцкер Г. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1072.
13. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 660.
14. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 425.
15. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
16. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Журн. техн. физики, 1939, т. 9, № 14, с. 64.
17. Бывших М. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Ленингр. лесотехн. академия, 1963. 219 с.
18. Ellwood E. L. Properties of American Beech in Tension and Compression Perpendicular to the Grain and their Relation to Drying. New Haven: Yale University School of Forestry, 1954, № 61, p. 14.
19. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 189.
20. Журков С. Н., Егоров Е. Д. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
21. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 495.

Центральный научно-исследовательский  
институт строительных конструкций  
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию  
6.II.1984

#### EFFECT OF PLASTICIZATION ON THE RATE OF FORCED RUBBERY DEFORMATION OF RIGID-CHAIN POLYMER

*Ivanov Yu. M.*

Summary

It has been shown by experimental studies of natural cellulose for model material (wood) that the effect of plasticization on the rate of development of forced rubbery deformation at the stable activation energy  $E_0$  is manifested in the change of  $\delta$  coefficient in the kinetic equation of deformation. The dependence of  $\delta$  coefficient on the content of a plasticizer and temperature is analogous to the corresponding dependence of the structure-sensitive  $\gamma$  coefficient in the equation of durability and can be expressed by the empiric formula of the same type.