

Б. М. Зуев, Е. М. Зуева, М. П. Данилаев

ЭМПИРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ НА МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ МИНИМАЛЬНОГО ВЕСА

Ключевые слова: опико-механические характеристики полимерных тел, вязкоупругость, концентрация, ползучесть.

Для определения опико-механических характеристик полимерных тел предлагается модель диска, которая позволяет при минимальном весе (~1 гр.) определить все вязкоупругие константы, необходимые для оценки качества вновь синтезированных полимеров. Разработана методика вычисления текущего коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) во время длительной ползучести плосконапряженной модели в интервале температур упругого, вязкоупругого и высокоэластического состояний.

Keywords: optomechanical characteristics of polymers, viscoelasticity, concentration, creep.

A disc model for determination of optomechanical characteristics of polymers is proposed. The model allows to determine at minimal weight (~1 gr.) all viscoelastic constants, which are required for quality estimation of newly synthesized polymers. A method for estimation of the current coefficient of the transverse strain (Poisson's coefficient) during the long-term creep of the plane-stressed model at the temperature range of the elastic, viscoelastic and highly elastic states is developed.

Введение

Если полимерное тело находится под нагрузкой, то его форма меняется во времени. Этот процесс в литературе получил название ползучесть [1]. Исследования ползучести полимеров позволяют путем сравнительного анализа изменения их структуры познать механизмы упругой, вязкоупругой и высокоэластической деформаций. В этих опытах обычно используют образцы несложной формы, напряженное состояние которых определяется простыми уравнениями чистого растяжения, сжатия или изгиба. Однако даже такие простые формы образцов требуют довольно большого расхода материала. Если речь идет об изучении или сравнении физико-механических свойств полимеров, выпускаемых промышленностью, то вопрос о количестве материала не возникает. Сложнее дело обстоит в опытном производстве. Синтез новых высокомолекулярных соединений с заданными физико-механическими и химическими свойствами немислим без предварительных лабораторных разработок. В лабораторном синтезе в реакцию вводят небольшое количество реагентов. Поэтому в опытах, позволяющих получить необходимые сведения о структуре и свойствах вновь синтезированных веществ, желателно использовать образцы по возможности минимального веса. Целью настоящей работы является разработка подхода к определению упругих характеристик полимеров на образцах минимального веса.

При оценке качества используемых в лабораторной практике образцов по этому признаку наиболее подходящей оказалась тарировочная модель диска, которая используется в фотомеханике для вычисления коэффициента пропорциональности в уравнении главного закона фотоупругости [2]:

$$\delta = \tilde{N}_\sigma b(\sigma_1 - \sigma_2), \quad (1)$$

где δ – разность хода, $\sigma_{1,2}$ – главные напряжения в центре диска, b – толщина образца, а \tilde{N}_σ –

коэффициент опической чувствительности к напряжению:

$$C_\sigma = \frac{\delta}{b(\sigma_1 - \sigma_2)} = \frac{\pi d \delta}{8P}. \quad (2)$$

Здесь d – диаметр диска, P – нагрузка.

Известно также и теоретическое решение [3], связывающее \tilde{N}_σ с анизотропией поляризуемости полимерного материала соотношением:

$$C_\sigma = \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{2\pi}{45kT} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

где \bar{n} – усредненный коэффициент преломления, k – постоянная Больцмана, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – анизотропия поляризуемости, а T – абсолютная температура.

К сожалению, в литературе утвердилось мнение, что уравнение (3) не дает возможности привлечь расчетные данные $(\alpha_1 - \alpha_2)$ к вычислению структурных особенностей полимера и характеризует только анизотропию мономерного звена [3]. Однако в отдельных опытах такая зависимость прослеживается. По всей видимости, исследования в этом направлении могут расширить наши представления о структуре реальных сеток и, несомненно, представляют как теоретический, так и практический интерес.

Экспериментальная часть

Измерения δ и \tilde{N}_σ обычно выполняются на диске, сжатом сосредоточенными силами P вдоль его вертикального диаметра. Такое нагружение создает в полимере плоское напряженное состояние с известным из теории упругости решением [4]. Последнее позволяет конкретнее объяснять и оценивать полученные экспериментальные результаты. При этом неодноосное напряженное состояние не осложняет процедуру вычисления константы \tilde{N}_σ как функции главных напряжений.

Иначе обстоит дело, когда необходимо иметь представление о физико-химическом

строении полимера. Решение этой задачи требует исследования деформационного состояния данной области тела, причем для количественной оценки деформаций необходимо знать текущие значения вязкоупругих модулей первого E_t и второго G_t рода, а также коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) ν_t . Поэтому экспериментальное изучение деформационных свойств полимеров в связи с их молекулярным строением оказывается более сложным по сравнению с описанным выше определением фотоупругих характеристик этих материалов. Примером тому служит основной закон фотоупругости [1], если его представить как функцию главных деформаций:

$$\delta = C_\varepsilon b(\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \quad (4)$$

Здесь C_ε – коэффициент оптической чувствительности к деформации, который связан с N_σ соотношением:

$$C_\varepsilon = \frac{C_\sigma E}{1 + \nu}. \quad (5)$$

В фотомеханике этот коэффициент характеризует качество материала, и чем он меньше, тем меньшая деформация создает в модели разность хода в одну полосу [2]. Уравнение (5) позволяет также оценить характер изменения конформаций боковых (неактивных) цепей сетчатого полимера в области температур высокоэластического состояния.

Учитывая сказанное, обсудим теперь пути применения дисковых образцов для изучения механического поведения полимерных материалов в условиях ползучести. В этих исследованиях, прежде всего, необходимо проследить за деформируемостью образца под действием нагрузок различного уровня в достаточно широком интервале времен в области температур стеклообразного, вязкоупругого и высокоэластического состояний.

Экспериментально деформируемость плосконапряженного диска удобно оценивать суммой приращений упругой и вязкоупругой деформаций его горизонтального диаметра (в опытах Δd не превышало 1.5%):

$$\Delta d = \Delta d_0 + \Delta d_\infty. \quad (6)$$

Деформацию (6) можно выразить и через коэффициенты упругости. Для этого, используя теоретическое решение, приведенное в [4], следует вычислить главные напряжения σ_1 и σ_2 , действующие вдоль горизонтального диаметра. Согласно обобщенному закону Гука, эти напряжения создают деформацию [2]:

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\sigma_1 - \nu \sigma_2}{E}. \quad (7)$$

Интегрирование (7) в пределах $\left[-\frac{d}{2}; \frac{d}{2}\right]$

приводит к равенству [5]:

$$\Delta d = \frac{P(\nu + 0.275)}{Eb}. \quad (8)$$

Уравнение (8) справедливо и для решения задач вязкоупругости. В этом случае коэффициенты

упругости заменяются текущими значениями E_t и ν_t [1]. Таким образом, приращение суммарной деформации во время прямой ползучести определяются приложенной нагрузкой P и двумя текущими коэффициентами упругости E_t и ν_t . Принимая во внимание уравнение (8), перейдем к обобщению результатов наблюдения прямой ползучести конкретных полимеров.

Объектами экспериментальных исследований служили полимер поликонденсационной группы (ЭД-ТАМ) на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного 6% триэтанолamina ($n_D^{20} = 1.4852$, $d_4^{20} = 1.1242$, $T_{г\bar{e}} = 21^\circ\text{C}$, $T_{\bar{e}\bar{e}i} = 277\text{--}288^\circ\text{C} / 150 \text{ мм}$) и густосетчатая система полимеризационной группы, полученная отверждением диаллилового эфира ортофосфорной кислоты ($n_D^{20} = 1.5197$, $d_4^{20} = 1.1192$, бромное число 130) 2% перекиси третичного бутила (ПДОФ). Мономеры объемом 60 см³ отверждали во фторопластовых ампулах диаметром 26 мм по ступенчатому температурно-временному режиму: 60°C – 24 ч., 80°C – 24 ч. и далее через 10°C до 120°C с выдержкой по времени 6 ч.

Из отвержденных блоков, с целью определения коэффициента Пуассона, фрезерованием изготавливали четырехгранные призмы 10×2×2 см. Такой размер заготовок позволяет выполнить условие Сен-Венана и получить в зоне измерения деформаций сжатия однородное напряженное состояние. В опытах определения коэффициента Пуассона использовали фольговые тензометры с базой 10 мм, которые для измерения соответствующих деформаций наклеивали вдоль и поперек плоскостей граней призмы. В результате «мгновенных» нагружений при 290 К среднеарифметические значения ν_0 оказались равными 0.36 (ЭД-ТАМ) и 0.34 (ПДОФ). Максимальное отклонение от среднеарифметического трех измерений не превышало 2%.

После проведенных измерений ν_0 призмы протачивали до диаметра 1.8 см, разрезали на диски толщиной ~0.25 см и шлифованием доводили до $b = 0.2 \pm 0.01$ см. Вес готовых образцов не превышал 0.9 – 1 гр., а количество после отбора качественных дисков достигало ~30 шт. Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием в растворе «иодистый метил» ($d_4^{20} = 3.325 \times 10^{-3}$ кг/м³ – компонент А) – «дибутилфталат» ($d_4^{20} = 1.048\text{--}1.05 \times 10^{-3}$ кг/м³ – компонент В). Кювету с раствором предварительного состава (9_Асм³ – 91_Всм³) устанавливали в круговом полярископе с темным полем, в нее погружали отожженный образец и путем прикапывания соответствующего компонента приводили его во взвешенное состояние. Плотности d_4^{20} итоговых растворов определяли с помощью пикнометра, и они были равны: 1.2262×10^{-3} кг/м³ для ЭД-ТАМ и 1.2635×10^{-3} кг/м³ для ПДОФ.

Ползучесть и фотоползучесть наблюдали в изотермических условиях ($\Delta T = \pm 0.1^\circ$) по методике [6]. Цена деления регистрирующих устройств деформации и разности хода составляла 200 и 1 мкм соответственно. Испытания каждого образца повторяли 2–3 раза, а результаты измерения усредняли. Во всех опытах отклонения от среднеарифметического не превышали ~3% для Δd и ~1.5% для δ^* . Здесь и далее звездочка символизирует тот факт, что линейная взаимосвязь между разностью хода и деформацией позволяет рассматривать физические характеристики полимера как функции не деформации, а разности хода. Такая замена аргумента дает возможность корректировать результаты измерения деформаций, поскольку цена деления компенсатора разности хода на два порядка больше цены деления устройства для измерения деформаций [7].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны графики $\Delta d/d = f(t)_T$ (кривые 1, 2) и $\delta = f(t)_T$ (кривые 1', 2'), полученные при исследовании образца ЭД-ТАМ (модуль высокоэластичности E_∞ при 450 К равен 39.3 МПа) по программе: нагружение – прямая ползучесть – охлаждение до температуры 293 К – разгрузка. Испытания на прямую ползучесть выполняли при 358 К (на 10° выше температуры стеклования: $T_c + 10^\circ$). Напряжения в образце создавали нагружением силой P в 12 (кривые 1, 1') и 30 Н (кривые 2, 2').

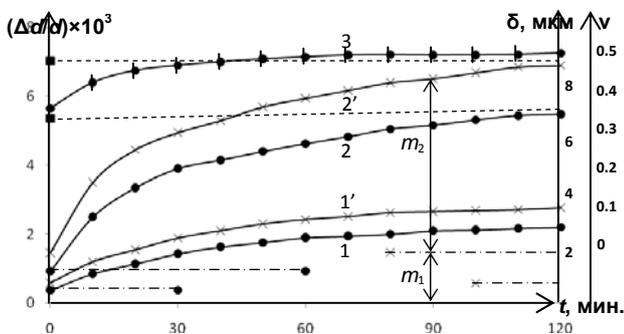


Рис. 1 - Кривые изменения деформации $\Delta d/d$ (1, 2), разности хода δ (1', 2') и коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) ν (3) в условиях прямой ползучести образца ЭД-ТАМ

При анализе формы кривых предполагалось, что мгновенное деформирование развивалось по главным площадкам как результат искажения валентных углов и изменения длин физических и химических связей. Упругая деформация сопровождалась ротационными колебаниями ординарных связей в пределах потенциальных ям и тепловыми колебаниями межузловых цепей и узлов полимерной сетки. Далее процесс деформирования развивался, главным образом, путем конформационных преобразований цепей сетки. При этом происходило перераспределение связей

межмолекулярных взаимодействий. Силовое поле снижало потенциальные барьеры и тем самым облегчало поворотную изомерию макроцепей и их ориентацию в направлении действия напряжений. Как видно из кривых на рис. 1, увеличение нагрузки повышало скорость процесса ориентирования (кривые 2 и 2').

Двойное лучепреломление (ДЛП), возникающее при мгновенной деформации, связано также с искажением валентных углов и деформацией ковалентных связей. При нагружении, возможно, некоторый вклад вносила и анизотропия поляризуемости, вызванная деформацией межмолекулярных связей. В процессе ползучести увеличение ДЛП, очевидно, обязано ориентации межузловых цепей в направлении действующих усилий и искажению углов между цепями в узлах сетки. Наблюдение за прямой ползучестью прекращали, когда приращение разности хода за 15 мин. не превышало 0.01% от текущего значения. Затем нагруженный образец охлаждали до 293 ± 5 К по ступенчатой программе с температурным интервалом в 10° . На каждом этапе охлаждения полимер термостатировали до стабильной картины полос, на что требовалось ~10 мин. На первой стадии охлаждения, по мере приближения к T_c , снижалась тепловая энергия колебаний системы, уменьшалась осевая упругость межузловых цепей, а их ориентация в направлении действия усилий возрастала. Дальнейшее охлаждение ниже T_c приводило к постепенному снижению кинетической энергии системы, цепи теряли подвижность, и приращение ДЛП за счет ориентации при данных граничных условиях практически прекращалось. Изменение ДЛП и деформации Δd показаны на рис. 1 штриховыми линиями*. Результат конечного приращения отмечен черными квадратами. Приращение ДЛП и Δd в результате охлаждения не превышало ~2%. Пренебрежение этой величиной практически не должно сказываться на результатах анализа процесса прямой ползучести, если в конкретных расчетах использовать значения текущих ординат кривых $\Delta d/d = f(t)_T$ и $\delta = f(t)_T$.

На этапе «охлаждение – разгрузка» предполагалось выяснить, насколько стабильна «замороженная» картина полос прямой ползучести в вязкоупругой зоне по сравнению с картиной полос, «замороженной» в высокоэластическом состоянии ($T = 423$ К, $P = 30$ Н, $E_\infty = 39.0$ МПа). Кроме того, представлялось целесообразным сравнить результаты измерения «мгновенного деформирования» при стартовом нагружении в опытах на прямую ползучесть ($T_c + 10^\circ$) и «мгновенное восстановление» при разгрузке «замороженного образца»* при температурах на 75 – 80° ниже T_c .

Параллельно с этим на двух образцах измеряли Δd_0 и δ_0 после мгновенной разгрузки до начала развития обратной ползучести при температуре $T_c + 10^\circ$. Значения этих упругих

характеристик практически не отличались от рассмотренных выше (разница не превышала 3%). Такой результат позволял допустить, что при заданных граничных условиях уровень упругой деформации сетки во время прямой ползучести оставался неизменным. При количественном сравнении данных всех измерений Δd_0 и δ_0 наименьшие значения наблюдались при $T = 295$ К. Эти значения упругих характеристик, отмеченные на рис. 1 штрихпунктирными линиями, использовали в последующих расчетах.

Как известно [1], в основу теории пластичности положена гипотеза о несжимаемости материала при его вязкоупругом деформировании. В связи с этим важно было выяснить, изменяется ли объем дисков (ЭД-ТАМ) во время испытаний на ползучесть. Оценить изменение объема моделей наиболее просто сравнением показателей плотности исходного и «замороженного» образцов. Плотности измеряли по описанной выше методике. Оказалось, что плотность «замороженных» деформированных образцов не отличалась от плотности недеформированного диска (1.2262×10^{-3} кг/м³) независимо от числа замороженных полос. Эта характеристика не изменялась и когда в образцах дополнительной серии происходила релаксация полос, т.е. дезориентация межузловых цепей.

Все это позволяет заключить, что ориентация межузловых цепей во время прямой ползучести и их дезориентация при обратной ползучести развивались без изменения объема материала и, следовательно, коэффициент Пуассона в этом процессе имел постоянное значение, равное $\nu_\infty = 0.5$. Таким образом, деформированное состояние образца во время ползучести можно оценивать суммой упругой и ориентационной долями деформаций. В начальный момент нагружения возникает мгновенная деформация. С развитием процесса концентрация этой доли остается постоянной, а доля ориентационной деформации увеличивается. Поскольку для доли упругой деформации $\nu_0 = 0.36$, а для ориентационной $\nu_\infty = 0.5$, при вычислении текущих значений ν_t во время прямой ползучести допустимо использовать известный способ выражения концентраций соотношением [8]:

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} \nu_0 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \nu_\infty = \nu_t. \quad (9)$$

Здесь m_1 – ордината доли упругой, а m_2 – ориентационной деформаций.

На рис. 1 аналитическая положительная кривая 3 передает среднеарифметический результат расчета ν_t по формуле (9) для всех четырех диаграмм ползучести $\Delta d/d = f(t)_T$ и $\delta = f(t)_T$. В точке 90 абсциссы показана схема определения m_1 и m_2 . В расчетах текущих значений ν_t возможные ошибки измерения ординат m_1 и m_2 не превышали 3%. Эти отклонения от среднеарифметических значений ν_t показаны на рис. 1 вертикальными

штрихами. Следовательно, представляя деформированный полимер как твердый раствор упругих и ориентационных компонент, можно определить текущие значения коэффициента Пуассона в любое время развития ползучести.

Рассмотрев частный случай ползучести с вариацией нагрузки при постоянной температуре ($T_c + 10^\circ$), используем предложенную методику вычисления ν_t в более широкой области температур стеклообразного и вязкоупругого состояний. С целью обобщения задачи для исследований был выбран материал полимеризационной группы – полидиаллилортофталат (ПДОФ). На рис. 2 показаны графики прямой ползучести $\Delta d = f(t)_T$, полученные при исследовании образца ПДОФ при температурах 372, 394, 403, 407, 415, 420 К (рис. 2а), 423 (T_c), 426, 433.6, 438.5, 443.4, 448.5, 453.6 и 458.5 К (рис. 2б). Температуры соответствуют порядковым номерам кривых на рис. 2. Во всех опытах нагрузка была постоянной ($P = 70.8$ Н). Штрихпунктирными линиями указаны среднеарифметические деформации «мгновенных» нагрузки и разгрузки образцов (Δd_0).

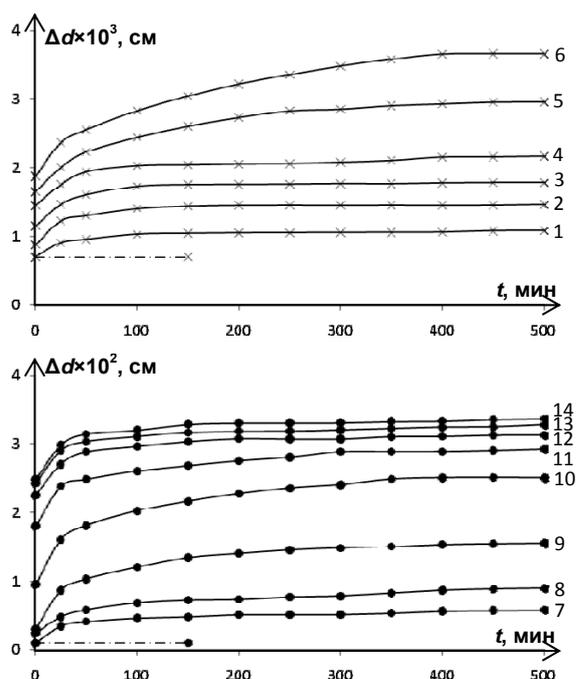


Рис. 2 - Кривые изменения деформаций образца ПДОФ в условиях прямой ползучести при температуре вязкоупругого состояния

Результаты вычисления ν_t по формуле (9) приведены на рис. 3 в виде кривых $\nu = f(t)_T$, нумерация которых та же, что и на рис. 2. Как видно из графиков $\nu = f(t)_T$, и для ПДОФ кривые аналитической концентрации упругой и ориентированной долей деформаций имеют положительную форму и обращены выпуклостью вверх. Из расчетных данных рис. 1 и 3 следует также, что коэффициент Пуассона на первой стадии (в течение 25–50 мин.) быстро возрастает

относительно начальных значений v_0 и составляет 85–95% от величины конечных наблюдений (120 мин. для ЭД-ТАМ и 500 мин. для ПДОФ). Поскольку далее в образце концентрация ориентационной доли деформации увеличивалась незначительно и примерно с постоянной скоростью, коэффициент Пуассона на второй стадии монотонно возрастает на небольшую величину, причем в области температур, близких к высокоэластическому состоянию, эта характеристика практически сохраняется постоянной и не превышает 0.496 (кривая 14 на рис. 3). Здесь уместно также подчеркнуть, судя по данным рис. 1, что зависимость v_t от нагрузки не проявлялась столь явно, как от температуры. Так, увеличение нагрузки в 2.5 раза в опытах с ЭД-ТАМ не привело к заметному увеличению v_t и, если оно имело место, то не превышало 2.5–3% от среднеарифметического, т.е. было сравнимо с величиной погрешности эксперимента и процедуры расчета.

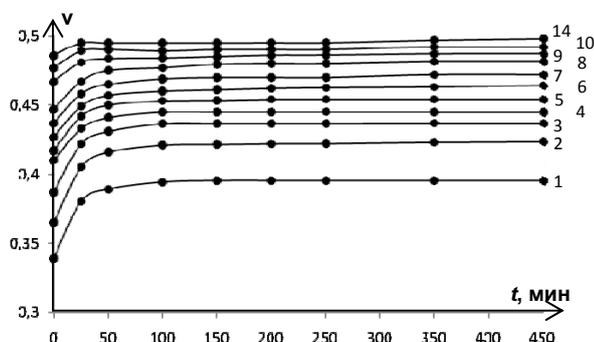


Рис. 3 - Кривые изменения коэффициента поперечной деформации во время ползучести, вычисленные согласно концепции

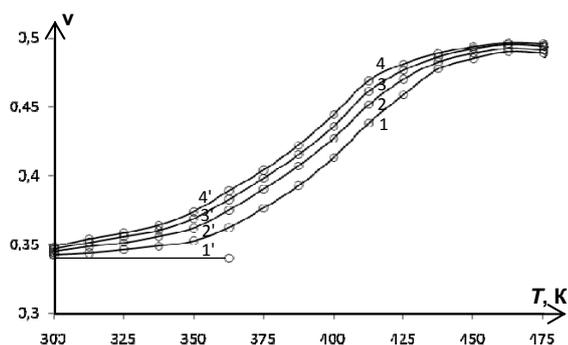


Рис. 4 - Изохронные кривые зависимости коэффициента поперечной деформации от температуры для образца ПДОФ

Определенный интерес представляют исследования зависимости коэффициента Пуассона от температуры. В данной работе термомеханическая функция $v = f(T)_t$ строилась по точкам изохронных сечений кривых $v = f(t)_T$ (рис. 3). На рис. 4 представлены зависимости для дискретных времен оси абсцисс на рис. 3: 12.5, 25, 50 и 450 мин. Порядковые номера кривых на рис. 4

соответствуют указанным выше значениям времен. Кривые 1', 2', 3', 4' получены экстраполяцией графиков 1, 2, 3 и 4 на горизонтальную прямую $v_0 = 0.34$.

Как видно из рис. 4, кривые $v = f(T)_t$ имеют типичный для полимеров S-образный вид и, поскольку сформированы с определенной долей упругой деформации, они не достигают предельных значений $v_\infty = 0.5$. Выше было показано, что это значение наблюдается только после разгрузки «замороженного» образца.

Обратив внимание на некоторые особенности хода изохронных кривых на рис. 4, обсудим теперь поведение $v = f(T)_t$ в области температур высокоэластического состояния. Значения этой характеристики вычислены по предложенной выше схеме для дискретных температур 450, 475 и 500 К. Необходимую для расчета суммарную деформацию горизонтального диаметра диска (Δd) создавали нагружением образца в изотермических условиях ранее выбранной силой ($P = 70.8$ Н). В результате трех измерений среднеарифметические значения коэффициентов Пуассона для выбранных температур оказались равными 0.493, 0.490 и 0.488 и укладывались на линию, монотонно убывающую с ростом температуры. Экстраполяция этой прямой в сторону семейства изохронных кривых на рис. 4 привела к относительно плавной стыковке только с кривой 1, построенной по данным наблюдения за ползучестью в течение 12.5 мин. Графики более продолжительного по времени процесса ползучести располагаются заметно выше кривой 1. Последнее, по-видимому, объясняется нарушением структуры полимерной сетки по механизму, предложенному в работах школы Журкова [9].

Резюмируя изложенное выше, отметим, что концепция концентраций долей упругой и ориентационной деформаций в напряженном полимере значительно упрощает определение упругоэластического коэффициента поперечной деформации как функции температуры.

Для решения задачи определения упругоэластических постоянных в полном объеме на дисковом образце следует, прежде всего, вычислить текущее значение модуля упругости по формуле (8), используя данные экспериментальных графиков $v = f(t)_T$ и $\Delta d = f(t)_T$ в выбранном интервале времен и температур. Полученные значения E_t и v_t позволяют дальнейшим расчетом определить по известным зависимостям [1] и все остальные упругоэластические характеристики материала: модули сдвига G и всестороннего сжатия K , постоянные Ляме и др.

Заключение

Таким образом, предлагаемая методика дает возможность выявить взаимосвязь между структурой сетчатого полимера и его физико-химическими свойствами и, тем самым, оценить

качество вновь синтезированного материала, используя при этом небольшие количества продукта.

В описанных выше опытах на ползучесть часто процесс заканчивался разрушением образца вдоль вертикального диаметра. Как известно из теории упругости [4], по площади вертикального сечения по линии действия сжимающей диск силы возникают горизонтально направленные постоянные растягивающие напряжения:

$$\sigma_1 = \frac{2P}{\pi bd}. \quad (10)$$

Примечательно, что действующие напряжения сжатия на горизонтальных площадках существенно больше напряжений растяжения (10). Например, напряжения сжатия в центре диска по абсолютной величине в три раза больше σ_1 и становятся «бесконечными» в контурных точках диаметра [4]. Однако если судить по форме разрыва дисковых образцов, то именно напряжения растяжения, снижая потенциальные барьеры энергетической кривой $u = f(r)$ на $\gamma\sigma_1$, облегчают поворотную изомерию межузловых цепей и, тем самым, повышают их степень ориентации. Последнее способствует разрыву макромолекул под действием мгновенных сил, вызванных тепловыми колебаниями узлов и всех атомов, составляющих межузловую цепь сетки полимера [9].

В данной работе длительная прочность исследованных полимеров не изучалась, однако во время процесса ползучести велось наблюдение за характером изменения интерференционной картины полос в дисках, вплоть до их разрушения. Кроме того, на пяти образцах ПДОФ определяли количество цепей в единице объема (N) деформированных дисков. Для этого на определенной стадии ползучести при температуре $T_c + 10^\circ$ образцы разгружали, переводили их в высокоэластическое состояние ($T_\infty = 490$ К, $\gamma\sigma_1 = 0$), выдерживали до установления оптической изотропии, затем нагружали силой 30 Н, измеряли Δd и вычисляли модуль высокоэластичности [3]:

$$E_\infty = (3NkT)_T. \quad (11)$$

Как оказалось, за суммарное время повторных испытаний одного и того же диска на ползучесть (~ 16 ч.) число цепей в образце, в результате разрыва, уменьшалось на 11–13%.

Выше уже отмечалось, что во время испытаний на ползучесть все образцы просвечивали в круговом поляризованном свете. Поляризационно-оптический метод выявляет общую картину распределения напряжений и очень чувствителен к дефектам, вызывающим разрыв непрерывности материала. В опытах с диском каких-либо отклонений от теоретической картины полос не наблюдали. Поэтому можно полагать, что разрывы межузловых цепей только увеличивают степень разветвленности структуры и не сопровождаются непосредственно образованием трещин.

В любой реальной полимерной сетчатой структуре, вследствие случайности характера

процесса сшивания, межузловые цепи различаются молекулярным весом. Если полимер нагружен внешними силами, то цепи должны находиться в условно равновесном состоянии с неравномерно распределенными по объему тела усилиями, уровень которых зависит от граничных условий нагружения. Сопротивление цепей возникающему усилию обеспечивают внутренняя вязкость и ротационные колебания данного поворотного изомера в энергетически выгодных потенциальных ямах до перехода его в другую устойчивую конформацию (процесс ползучести). Воспринимая ориентирующие напряжения, узлы и цепи полимера испытывают еще и тепловые колебания. Из геометрических условий для узлов цепей сетки свойственно пространство с большим (по сравнению с линейными участками структуры) «свободным объемом». Это позволяет узлу колебаться с большим размахом и создавать мгновенные напряжения в межузловых цепях, которые существенно больше ориентационных усилий и являются причиной разрыва этих цепей. Разрушаются, в первую очередь, ковалентные связи цепей с максимальным отношением мгновенных расстояний между узлами к их провесу l^2/f [10].

Термин «мгновенный» введен, поскольку время, соответствующее длительности одного теплового колебания, примерно сравнимо со временем удара двух тел [11]. Очевидно, что при этом происходит перераспределение конформаций межузловых цепей и внутренних напряжений, а также изменение удельной энергии когезии системы. Внешне на образце это проявляется приращением деформации горизонтального диаметра Δd и увеличением разности хода δ в центре диска, что, разумеется, связано с дальнейшим увеличением степени ориентации цепей в направлении действия усилий путем поворотной изомерии. При этом, естественно, цепи становятся длиннее, их число в единице объема уменьшается, а количество цепей с максимальным отношением l^2/f возрастает.

Очевидно, что каждый последующий разрыв приближает систему к критическому состоянию, когда число цепей оказывается минимально возможным, а отношение мгновенных расстояний между узлами к их провесу по максимуму выравнивается. В этой ситуации скорость разрыва становится настолько большой, что очередной разрыв провоцирует цепную реакцию разрушения наличных цепей в сечении вертикального диаметра образца. При этом кинетическая энергия системы становится больше удельной энергии когезии, обуславливающей агрегацию макромолекул в тело, и приводит к быстрому образованию трещин в зоне вертикального диаметра и разрыву образца вдоль этого диаметра. Разрыв происходит по 2–3 сечениям вертикального диаметра, образуя при этом 2–3 тяжа в виде ремешков. В целом, картина разрушения выглядит настолько похоже на описанную в [9], что позволяет рекомендовать дисковые модели в качестве образцов для исследования длительной прочности полимерных материалов.

В заключение следует отметить, что при оценке приведенных выше результатов нельзя забывать об эмпирической основе рассуждений. Поэтому отмеченные погрешности в экспериментальных замерах вполне естественны. Здесь важно, что эти погрешности не искажают общую картину наблюдений, а графики рассматриваемых зависимостей в рамках эксперимента соответствуют действительности. Это проверялось сопоставлением экспериментальных кривых ползучести образцов при одноосном и неосном напряженных состояниях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ №12-08-97035-р_поволжье_а), задания №11.34.214/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

Литература

1. Н.Н. Малинин, *Прикладная теория пластичности и ползучести*. М.: «Машиностроение», Москва, 271 с. (1968)

2. М.М. Фрохт, *Фотоупругость, Т1* / Пер. с англ. под ред. Н.И. Пригоровского, М.: ОГИЗ, Москва, 432 с. (1948)
3. Л. Трелоар, *Физика упругости каучука* / Пер. с англ. под ред. Е.В. Кувшинского, М.: ИЛ., 244 с. (1953)
4. М.М. Фрохт, *Фотоупругость, Т2* / Пер. с англ. под ред. Н.И. Пригоровского, М.: ОГИЗ, 456 с. (1950)
5. И.М. Рыжик, И.С. Градштейн, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений* М.Л.: ГИТТЛ, 145 с. (1951)
6. Б.М. Зуев, С.Т. Степанов, А.А. Коргов, *Исследования по теории пластин и оболочек* / Под ред. Галимова К.З., Казань: Из-во Казанского ун-та, Вып. 4, 550 с. (1966)
7. Б.М. Зуев, Н.М. Салихова, О.С. Архиреев, Э.Ф. Губанов, *Высокомолек. соед. А*, Т. 36, № 3, С. 402 (1994)
8. В.Я. Аносов, С.А. Погодин, *Основные начала физико-химического анализа* М.Л.: Изд. АН СССР, Москва, 876 с. (1947)
9. С.Н. Журков, Б.Н. Нарзулаев, *ЖТФ*, Т 23, № 10, С. 1677 (1953)
10. Н.М. Беляев, *Сопротивление материалов* М.Л.: ОГИЗ, Москва, 120 с. (1945)
11. Е.Л. Николаи, *Теоретическая механика, Ч. II. Динамика*. М.Л.: ГИТ-ТЛ., Москва, 303 с. (1952)

© **Б. М. Зуев** – к.т.н., в.н.с. ИОФХ им. А. Е. Арбузова; **Е. М. Зуева** – к.х.н., доц. каф. неорганической химии КНИТУ, zueva_ekaterina@mail.ru; **М. П. Данилаев** – д.т.н., проф. каф. радиоэлектронных и квантовых устройств КНИТУ-КАИ, danilaev@mail.ru.

© **B. M. Zuev** – Dr, leading researcher, A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry; **E. M. Zueva** – Dr, associate professor, department of inorganic chemistry, Kazan National Research Technological University, zueva_ekaterina@mail.ru; **M. P. Danilaev** – Dr, professor, department of radio-electronic and quantum devices, Kazan National Research Technical University (KAI), danilaev@mail.ru