

ПОЛЗУЧЕСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ
В ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ

Н. И. Малинин

(Новосибирск)

Исследовалась ползучесть пластифицированного поливинилхлорида при постоянной нагрузке и релаксация напряжений при постоянной деформации. Из опытов на ползучесть и релаксацию, а также из кривых растяжения, полученных при постоянной скорости деформации, подтверждена применимость линейной наследственной теории, описываемой интегральными уравнениями Вольтерра, для высокополимеров в переходном состоянии при степенях растяжения до $\lambda = 2$.

На практике находят широкое применение пластмассы, занимающие промежуточное положение по своим физическим свойствам между резинами и пластиками в стеклообразном состоянии (например полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид и др.). Деформационное поведение такого рода полимеров существенным образом отличается от поведения резин и стеклообразных пластиков. У резин высокоэластическая деформация развивается практически мгновенно [1], релаксация, обусловленная молекулярной деструкцией [2,3], бывает обычно ничтожна. У стеклообразных пластмасс релаксационные эффекты выражены относительно слабо, так как при этом время релаксации, обусловленное развитием высокоэластической деформации, во много раз превышает время испытания образца или срок службы изделия.

Деформационные свойства полимеров в переходном состоянии отличаются большой сложностью и не описаны математически. Попытки математического описания механических свойств таких полимеров наталкиваются на ряд трудностей. Во-первых, такие материалы испытывают обычно весьма большие деформации, во много раз превышающие деформации металлов, бетона, древесины и др. Во-вторых, у полимеров в переходном состоянии особенно ярко проявляются релаксационные эффекты.

Для описания механического поведения высокополимеров (а также других материалов) разработана весьма изящная теория линейной вязкоупругости [4], пригодная, однако, лишь для весьма малых деформаций. В одномерном случае законы линейной вязкоупругости записываются при помощи интегральных уравнений Вольтерра [5], имеющих вид

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\sigma(u)}{du} J(t-u) du \quad (1)$$

или

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\varepsilon(u)}{du} E(t-u) du \quad (2)$$

где ε — деформация, σ — напряжение, t — время, $J(t)$ и $E(t)$ — особые функции, связанные между собой. Интегральные уравнения наследст-

венности Вольтерра могут быть записаны иначе. Действительно, интегрируя уравнения (1) и (2) по частям, получаем

$$\varepsilon(t) = J_0 \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \sigma(u) J_1(t-u) du \quad (3)$$

$$\sigma(t) = E_0 \varepsilon(t) - \int_{-\infty}^t \varepsilon(u) E_1(t-u) du \quad (4)$$

Здесь

$$J_0 = J(0), \quad J_1 = \frac{dJ(x)}{dx}, \quad E_0 = E(0), \quad E_1(x) = -\frac{dE(x)}{dx}$$

Если материал не подвергался действию напряжений вплоть до момента $t = 0$, нижний предел в уравнениях (1) — (4) можно заменить нулем.

Законы наследственности в виде уравнений (3) и (4) широко используются в работах Г. Л. Слонимского [6], А. П. Бронского [7], Ю. Н. Работнова [8].

Значения ε в уравнениях (1) — (4) однозначно определяются лишь при бесконечно малых деформациях. Понятие конечной деформации до сего времени является неопределенным. Так, например, следуя Грину [9], конечную деформацию $\varepsilon_{\alpha\beta}^{[G]}$ можно определить из соотношения [10]

$$ds_+^2 - ds^2 = 2\varepsilon_{\alpha\beta}^{[G]} dx^\alpha dx^\beta \quad (5)$$

где ds и ds_+ — длина линейного элемента тела до деформации и после деформации с проекциями на координатные оси в недеформированном состоянии dx^1, dx^2, dx^3 . Компоненты $\varepsilon_{\alpha\beta}^{[G]}$ определяют тензор деформаций в лагранжевых переменных [10]. Для одноосного растяжения в направлении оси r_1 конечная деформация по Грину определяется уравнением

$$\varepsilon_{11}^{[G]} = \frac{1}{2}(\lambda^2 - 1) = (\lambda - 1) + \frac{1}{2}(\lambda - 1)^2 \quad (6)$$

где $\lambda = l/l_0$ — степень растяжения, l_0 и l — длина образца до деформации и после деформации. Следуя Алманси [10], конечную деформацию $\varepsilon_{\alpha\beta}^{[A]}$ можно определить из уравнения

$$ds_+^2 - ds^2 = 2\varepsilon_{\alpha\beta}^{[A]} dy^\alpha dy^\beta \quad (7)$$

где dy^1, dy^2, dy^3 — проекции элемента ds_+ на координатные оси после деформации. Компоненты $\varepsilon_{\alpha\beta}^{[A]}$ определяют тензор деформации в эйлеровых переменных [10]. Для одноосного растяжения в направлении оси r_1 конечная деформация по Алманси определяется уравнением [9]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{[A]} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\lambda^2} \right) = (\lambda - 1) - \frac{3}{2}(\lambda - 1)^2 + \dots \quad (8)$$

Рейнер считает [11], что любая функция от λ может рассматриваться как мера упругой деформации, если она: а) равна нулю при $\lambda = 1$ и $l = l_0$; б) вырождается в меру деформации Коши $\varepsilon^{[C]} = \lambda - 1$, когда $\lambda \rightarrow 1$, и в) является безразмерной величиной. Деформация по Коши, обобщенная на случай больших деформаций, также может рассматриваться как мера конечной деформации. Таким образом, наряду с мерами конечной деформации по Коши, Грину и Алманси может быть предложено весьма большое количество различных функций от λ , удовлетворяющих трем

перечисленным выше требованиям, причем эти функции могут рассматриваться нами как меры конечных деформаций. Такова, например, мера Генки

$$\varepsilon^{[H]} = \ln \frac{l}{l_0} = (\lambda - 1) - \frac{(\lambda - 1)^2}{2} + \dots$$

Для оценки различий, возникающих в случае применения этих мер, рассмотрим стержень, удлинившийся вдвое; различные меры при этом дадут

$$\varepsilon^{[C]} = 100 \%, \quad \varepsilon^{[G]} = 150 \%, \quad \varepsilon^{[H]} = 66 \%, \quad \varepsilon^{[A]} = 37.5 \%$$

Кроме рассмотренных четырех мер конечной деформации, можно сконструировать бесчисленное множество иных мер, которые будут удовлетворять трем перечисленным выше требованиям. Такова, например, мера Свейнгера

$$\varepsilon^{[S]} = \frac{l - l_0}{l} = 1 - \frac{1}{\lambda} = (\lambda - 1) - (\lambda - 1)^2 + \dots \quad (9)$$

К числу возможных мер конечной деформации можно предложить такую меру, которая будет удовлетворять уравнению, определяющему упругий потенциал каучукоподобного материала по Куну [12]. Такая мера, которую назовем мерой Куна $\varepsilon^{[K]}$, определится уравнением

$$\varepsilon^{[K]} = \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) = (\lambda - 1) + \frac{1}{3} (\lambda - 1)^3 - \dots \quad (10)$$

До настоящего времени имеется весьма мало работ, посвященных исследованиям упруго-кинетических свойств высокополимеров в переходном состоянии. Нет единой точки зрения о том, какую меру деформации целесообразно применять для описания их линейных вязко-упругих свойств. Так, А. П. Бронский [7] применяет меру деформации по Генки, Г. Л. Слонимский [6] высказывал мысль о том, что теория линейной вязкоупругости применима при деформациях до 200—250%, причем за меру деформации им принимается деформация по Коши.

Г. М. Бартеневым [13] развита молекулярно-кинетическая теория «механической поляризации» высокополимеров, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными до значений $\lambda = 5 \div 6$. Зависимость между напряжением на деформированное сечение σ и степенью растяжения λ приближенно записывается в виде

$$\sigma = a_1 (\lambda - 1) = a_1 \varepsilon^{[C]} \quad (11)$$

где a_1 — постоянная. Отклонения от уравнения (11) невелики и отброшенный член третьего порядка $a_3 \sigma^3$ при напряжениях $\sigma = 20 \text{ кг/см}^2$ составляет величину менее 1% величины члена первого порядка. Как нетрудно показать, линейность зависимости напряжений от деформаций для равновесной деформации при условии неизменности времен последдействия или времен релаксации материала соблюдается только в случае линейной вязкоупругости. Поэтому следует ожидать, что при степенях растяжения, не превышающих $\lambda = 4 \div 5$, законы линейной вязкоупругости будут оправдываться для одномерного растяжения резин и пластиков в переходном состоянии, причем за меру конечной деформации можно будет брать меру Коши.

Для описания релаксационного поведения при $\varepsilon^{[H]} = \text{const}$ пластифицированных полиметилметакрилатов Ноулс и Диц [14] вместо линейного уравнения (4) использовали нелинейную зависимость

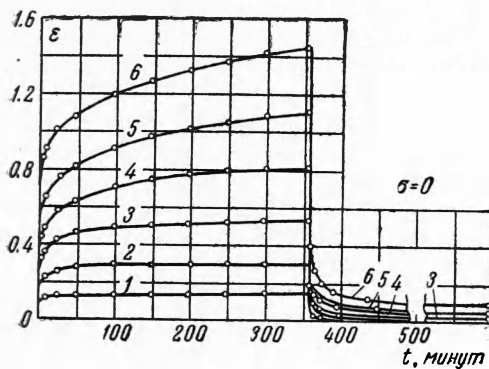
$$\sigma(t) = F(\varepsilon^{[H]}) \left[1 - \int_0^t \varphi(\tau) d\tau \right] \quad (12)$$

где $\varphi(\tau)$ — ядро интегрального оператора, которое было выбрано ими

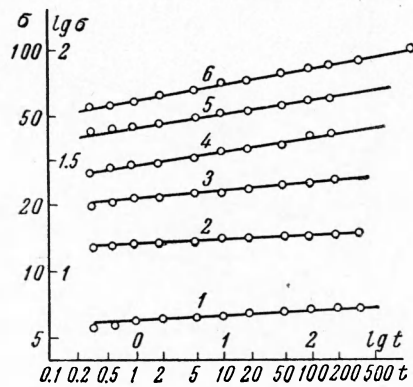
по Г. Л. Слонимскому [15]

$$\varphi(\tau) = \frac{K}{\tau^{1-k}} \exp(-a\tau^k) \quad (13)$$

где k и K — постоянные. Ядро (13) является обобщением ядра А. П. Бронского, для которого $a = 1$. Вообще говоря, использование ядер Бронского и Слонимского затруднено, так как отыскание резольвенты для них связано с весьма большими математическими трудностями. Методы решения нелинейных задач ползучести, для которых напряжение рассматривается как произведение двух переменных, причем одна переменная есть функция только напряжения, а другая — функция времени, предложены Ю. Н. Работновым [16]. Им впервые также предложено уравнение ползучести в виде, сходном с (12).



Фиг. 1



Фиг. 2

Если принять представления Рейнера о геометрической нелинейности и мерах конечных деформаций, обсуждавшиеся выше, то любую функцию $F(\epsilon)$ можно представить как $E_0 \epsilon^*$, где величина ϵ^* может рассматриваться как мера конечной деформации, так как она удовлетворяет всем перечисленным выше условиям. Функция $F(\epsilon^{[H]})$ выбрана авторами работы [14] в виде

$$F(\epsilon^{[H]}) = \alpha_1 \epsilon^{[H]} + \alpha_2 (\epsilon^{[H]})^2, \quad \alpha_1, \alpha_2 = \text{const} \quad (14)$$

Здесь следует отметить следующее. Если бы деформация измерялась авторами работы [14] по Коши, то функция, соответствующая уравнению (14) для $\epsilon^{[C]}$, лучше бы приближалась к прямой линии, чем функция $F(\epsilon^{[H]})$.

Имеются работы (например [17]), в которых применимость принципа суперпозиции Больцмана — Вольтерра, исключая область весьма малых деформаций (0.1% и менее), вообще ставится под сомнение.

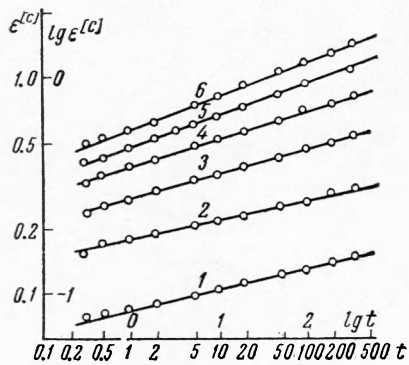
В настоящей работе предпринята попытка проверки применимости теории линейной вязкоупругости для больших деформаций полимеров в переходном состоянии. Исследовался листовой пластифицированный дибутилфталатом полихлорвиниловый пластикат по ТУ МХП № 1374-46 (пластикат I) и ТУ № 57-40 (пластикат II) производства Новосибирского химического завода. Кривые ползучести в координатах $\epsilon^{[C]}$ и t снимались при помощи машины ЦМГи-250, оборудованной специальным программным устройством для поддержания постоянной нагрузки. Кривые релаксации также были получены на машине ЦМГи-250, причем перемещение верхнего зажима машины, связанного с маятниковым динамометром, не превышало 2% абсолютной деформации образца. Все опыты проводились при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Образцы имели форму двойной

лопатки, рабочая часть имела размеры $20 \times 110 \text{ мм}$ и $20 \times 100 \text{ мм}$. Листы имели толщину 3 и 5 мм.

На фиг. 1—3 представлены кривые кинетики развития деформации и напряжений в зависимости от t в мин для полихлорвинилового пластика I при постоянном напряжении σ_0 на начальном (недеформированном) сечении; на этих фигурах номера кривых соответствуют следующим значениям σ_0

Кривые	1	2	3	4	5	6
$\sigma_0 =$	5.7	11.1	16.9	22.7	29.2	35.3 [кг/см ²]

Кривые, представленные на фиг. 1, не могут еще использоваться для отыскания функций $J(t)$ и $E(t)$, а также для проверки применимости уравнений (1)—(4) для описания деформационного поведения высокополимеров, так как напряжение на протяжении опыта, рассчитанное на начальное сечение, менялось. Для оценки изменения напряжения при проведении испытаний на ползучесть были поставлены специальные опыты, в которых измерялись не только осевые, но и боковые деформации образца. При этом было установлено, что величина объемного сжатия материала была пренебрежимо мала и величина коэффициента Пуассона была близка к 0.5. Обычно изменения напряжения σ в процессе ползучести образца подсчитывались из условия постоянства объема материала.



Фиг. 3

На фиг. 2 представлены в логарифмических координатах кривые изменения напряжения σ [кг/см²] со временем t [мин] в опытах по исследованию ползучести полихлорвинилового пластика I. Зависимости $\sigma = \sigma(t)$, как это видно из фиг. 2, удовлетворительно аппроксимируются степенными функциями вида

$$\sigma = \sigma_* \left(\frac{t}{t_*} \right)^m \quad (15)$$

где σ_* , t_* , m — постоянные. Из фиг. 2 видно, что графики в координатах $\lg \sigma$ и $\lg t$, полученные для различных значений σ_0 , представляют собой прямые. В частном случае, когда нагрузка прикладывается внезапно и сохраняется далее постоянной, $m = 0$. Функции $\epsilon^{[C]}(t)$ также хорошо аппроксимируются степенными функциями (это видно из фиг. 3), где в логарифмических координатах их графики представляют собой прямые

$$\epsilon^{[C]}(t) = \epsilon_* \left(\frac{t}{t_*} \right)^n \quad (16)$$

Вид функции $J(t)$ может быть получен в результате решения интегрального уравнения Вольтерра в форме (1), где время u и t исчисляется с момента приложения нагрузки. При этом

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{m\sigma_*}{t_*^m} u^{m-1} = \sigma'$$

Решением уравнения (1) будет выражение [18] вида (ξ — любое большое вещественное число)

$$J(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\xi-i\infty}^{\xi+i\infty} e^{st} \Phi(s) ds, \quad \Phi(s) = \frac{F(s)}{F_1(s)} \quad (17)$$

Здесь

$$\begin{aligned} F(s) &= L_1(\varepsilon^{[C]}), & L_1(y) &= \int_0^\infty e^{-sx} y(x) dx & (\text{преобразование Лапласа}) & (18) \\ F_1(s) &= L_1(\sigma'), \end{aligned}$$

Для $F(s)$ и $F_1(s)$ вычисления приводят к выражениям

$$F(s) = \frac{\varepsilon_*}{t_*^n} \int_0^\infty e^{-st} t^n dt = \frac{\varepsilon_*}{t_*^n} \frac{\Gamma(n+1)}{s^{n+1}} \quad (19)$$

$$F_1(s) = \frac{m\sigma_*}{t_*^m} \int_0^\infty e^{-st} t^{m-1} dt = \frac{m\sigma_*}{t_*^m} \frac{\Gamma(m)}{s^m} \quad (20)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция, таблицы которой приведены в [19]; далее имеем

$$\Phi(s) = \frac{\varepsilon_*}{m\sigma_* t_*^{n-m}} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(m)} s^{m-n-1} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} J(t) &= \frac{\varepsilon_*}{m\sigma_* t_*^{n-m}} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(m)} \frac{1}{2\pi i} \int_{\xi-i\infty}^{\xi+i\infty} e^{st} s^{m-n-1} dt = \\ &= \frac{\varepsilon_* \Gamma(n+1) t^{n-m}}{m\sigma_* t_*^{n-m} \Gamma(m) \Gamma(n-m+1)} = \frac{\varepsilon_* \Gamma(n+1)}{\sigma_* \Gamma(m+1) \Gamma(n-m+1)} \left(\frac{t}{t_*}\right)^{n-m} = J_* \left(\frac{t}{t_*}\right)^k \quad (22) \end{aligned}$$

Следует отметить, что степенное ядро, по-видимому, впервые применялось Дюффингом (цитируется по [8]). В частном случае при $m=0$

$$J(t) = \frac{\varepsilon_*}{\sigma_*} \left(\frac{t}{t_*}\right)^n$$

как и следовало ожидать. Функция $E(t)$ может быть определена [1] следующим образом

$$E(t) = \frac{m\sigma_* \sin[(n-m)\pi] \Gamma(m) \Gamma(n-m+1)}{\pi \varepsilon_* (n-m) \Gamma(n+1)} \left(\frac{t}{t_*}\right)^{m-n} \quad (23)$$

Функции $J(t)$ и $E(t)$ могут быть найдены также и из опытов на релаксацию. Кривые релаксации напряжений полихлорвинилового пластика II приведены на фиг. 4, где нумерация кривых соответствует следующим значениям деформаций:

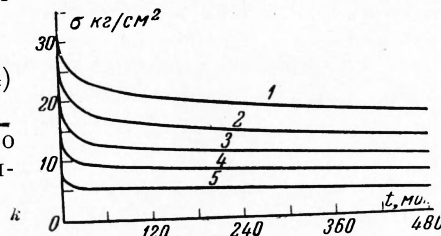
кривые	1	2	3	4	5
$\varepsilon^{[C]}$	0.245	0.190	0.162	0.103	0.059

Если построить эти кривые релаксации в логарифмических координатах $\lg \sigma$ и $\lg t$, то они изобразятся прямыми линиями; в связи с этим

$$\sigma(t) = \sigma_* \left(\frac{t}{t_*}\right)^{-k} \quad (k = \text{const}) \quad (24)$$

Функция $E(t)$ может быть легко получена из кривых релаксации напряжений. Она имеет вид

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon^{[C]}} = \frac{\sigma_*}{\varepsilon^{[C]}} \left(\frac{t}{t_*}\right)^{-k} = E_* \left(\frac{t}{t_*}\right)^{-k} \quad (25)$$



Фиг. 4

Из функции релаксации $E(t)$ при помощи преобразования Лапласа легко может быть найдена функция ползучести $J(t)$.

Для данного случая $J(t)$ определится уравнением

$$J(t) = \frac{\varepsilon^{[C]} \sin k\pi}{\sigma_0 k \pi} \left(\frac{t}{t_*}\right)^k \quad (26)$$

Таблица

Числовые значения параметров J_* , E_* , k для пластифицированного полихлорвинила, полученных из опытов на ползучесть и релаксацию ($t_* = 1$ мин)

Характер опыта	J_* , см ² /кг	E_* , кг/см ²	k	
<i>Полихлорвиниловый пластикат I</i>				
Ползучесть при значениях $\sigma_0 =$ [в кг/см ²]	5.7	143·10 ⁴	75.0	0.078
	11.1	141·10 ⁴	70.6	0.079
	16.9	138·10 ⁴	72.6	0.081
	22.7	131·10 ⁴	76.5	0.082
	29.2	132·10 ⁴	76.0	0.080
	35.3	134·10 ⁴	74.5	0.080
Релаксация при $\epsilon^{[C]} =$	0.125	131·10 ⁴	76.2	0.079
	0.24	138·10 ⁴	72.6	0.081
	0.36	138·10 ⁴	72.6	0.076
	0.46	134·10 ⁴	74.4	0.075
	0.56	140·10 ⁴	71.4	0.078
<i>Полихлорвиниловый пластикат II</i>				
Ползучесть при значениях $\sigma_0 =$ [в кг/см ²]	13.0	78·10 ⁴	128	0.076
	23.6	82·10 ⁴	122	0.073
	34.0	83·10 ⁴	119	0.077
	44.0	77.5·10 ⁴	129	0.075
	54.0	71.5·10 ⁴	140	0.078
	67.5	73.7·10 ⁴	151	0.073
Релаксация при $\epsilon^{[C]} =$	0.059	84·10 ⁴	119	0.077
	0.103	87·10 ⁴	115	0.079
	0.162	88·10 ⁴	114	0.075
	0.190	93.5·10 ⁴	107	0.080
	0.245	81.5·10 ⁴	122	0.074

В таблице приведены значения постоянных J_* , E_* и k для полихлорвиниловых пластикатов, подсчитанных по результатам опытов на ползучесть и релаксацию. Из таблицы видно, что значения J_* , E_* и k мало зависят от напряжений и деформаций при умеренных деформациях до $\epsilon^{[C]} = 1$. При деформациях $\epsilon^{[C]} > 1$ для пластиката II наблюдаются заметные отклонения от законов линейной вязкоупругости, обусловленные, по-видимому, эффектом упрочнения при ориентации.

Проверка принципа суперпозиции проводилась также при помощи сравнения кривых растяжения, полученных экспериментально при постоянной скорости деформации $d\epsilon^{[C]}/dt = \text{const}$ с учетом несжимаемости материала, а также построенных по результатам решения интегрального уравнения наследственности Вольтерра со степенным ядром, параметры которого заимствованы из таблицы.

Решаем уравнения Вольтерра (1) для случая, когда

$$\frac{d\epsilon^{[C]}}{dt} = C \quad (C = \text{const}), \quad J(t-u) = J_* \left(\frac{t-u}{t_*} \right)^k$$

При этом

$$\Phi(s) = L_1(\sigma') = \frac{F(s)}{L(s)} = \frac{L_1(\epsilon^{[C]})}{L_1(J)}$$

$$F(s) = c \int_0^{\infty} e^{-st} dt = \frac{c}{s}$$

$$L(s) = \frac{J_*}{t_*^k} \int_0^{\infty} e^{-st} t^k dt = \frac{J_*}{t_*^k} \frac{\Gamma(k+1)}{s^{k+1}}$$

$$\Phi(s) = \frac{ct_*^k s^{k+1}}{s^2 J_* \Gamma(k+1)} = \frac{ct_*^k}{J_* \Gamma(k+1)} s^{k-1}$$

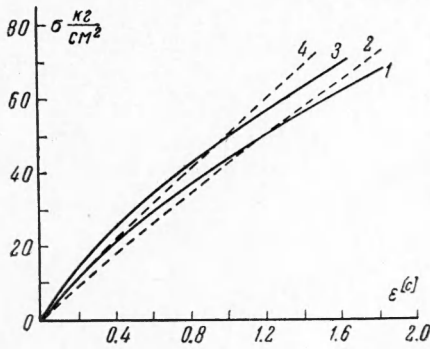
$$\sigma'(t) = \frac{ct_*^k}{J_* \Gamma(k+1)} \frac{t^{-k}}{\Gamma(1-k)}$$

$$\sigma(t) = \frac{ct_*^k t^{1-k}}{J_* (1-k) \Gamma(k+1) \Gamma(1-k)} = \frac{ct_*^k t^{1-k}}{J_* \Gamma(k+1) \Gamma(2-k)} =$$

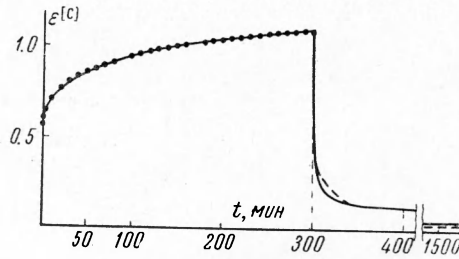
$$= \frac{c^k t_*^k e^{1-k}}{J_* \Gamma(k+1) \Gamma(2-k)} \quad (27)$$

так как $\sigma'(0)$ полагается равной нулю.

На фиг. 5 представлены кривые зависимости напряжений $\sigma = \sigma(\epsilon^{[C]})$ для ПХВ пластика I. Сплошными линиями изображены кривые, полученные из опытных кривых растяжения и пересчитанные на действитель-



Фиг. 5



Фиг. 6

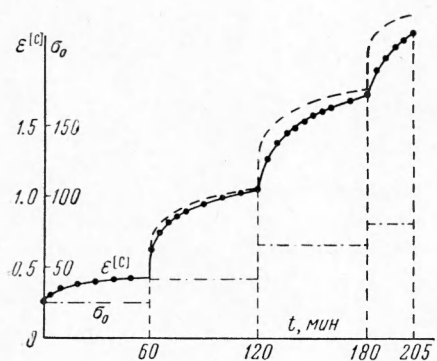
ное сечение образца в деформированном состоянии. Пунктирными линиями изображены кривые, построенные по уравнению (27). Кривые 1 и 2 соответствуют значению скорости $d\epsilon^{[C]}/dt = 0.5 \text{ мин}^{-1}$, а кривые 3 и 4 — значению $d\epsilon^{[C]}/dt = 5 \text{ мин}^{-1}$. Из фиг. 5 видно, что кривые, полученные из экспериментов на простое растяжение при $d\epsilon^{[C]}/dt = \text{const}$ и из кривых ползучести при $\sigma_0 = \text{const}$, удовлетворительно накладываются одна на другую. Средние расхождения составляют величину порядка $\pm 4-5\%$.

Была проведена также проверка применимости законов линейной вязкоупругости для обратного упругого последействия при разгрузке. К сожалению, для данного случая уравнения наследственности проинтегрировать не удалось. Поэтому деформация $\epsilon(t)$ на кривой кинетики спада деформации определялась по формуле

$$\epsilon^{[C]}(t) = \epsilon_*^{[C]} \left(\frac{t}{t_0}\right)^n - \sigma(t_1) J_* \left(\frac{t-t_1}{t_*}\right)^k - \sum_{i=2}^q [\sigma_i - \sigma(t_1)] J_* \left(\frac{t-t_i}{t_*}\right)^k \quad (28)$$

Здесь $\sigma_i = \sigma_*(t/t_*)^m$, t_1 — момент разгрузки. Правая часть уравнения (28) тем лучше приближается к точному значению интеграла (1), чем меньше величина наибольшего отрезка времени $t_i - t_{i-1}$. Однако в связи с тем, что разность $\sigma_i - \sigma(t_1)$ значительно меньше $\sigma(t_1)$, достаточно разбить промежуток времени $t - t_1$ на небольшое число отрезков. На фиг. 6 представлены кривые кинетики развития и спада деформации (изображены сплошными линиями) для пластика ПХВ II. Пунктиром изображены кривые кинетики спада деформации, построенные на основании уравнения (28). Из фиг. 6 видно, что расхождения между экспериментальными и расчетными кривыми не слишком велики, если их отнести к величине максимальной деформации, достигнутой в процессе опыта $\epsilon(t_1)$.

На фиг. 7 представлены кривые упругого последствия при ступенчатом возрастании нагрузки для пластика II (изображены сплошными линиями). Пунктиром изображены кривые ползучести для идеально вязкоупругого материала, закон линейной вязкоупругости которого определяется кривой ползучести, соответствующей первой ступени нагрузки.



Фиг. 7

При этом в соответствии с принципом суперпозиции полагается, что полная деформация $\varepsilon = \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_q$, где ε_i — деформация от ступени нагрузки $\sigma_i(t)$. При этом каждая ступень аппроксимируется параболической функцией от времени, т. е.

$$\sigma_i(t) = \sigma_* \left(\frac{t - t_{i-1}}{t_*} \right)^{m_i}$$

где t_{i-1} — момент, когда прикладывается i -я ступень нагрузки, $t_0 = 0$.

Таким образом, полное напряжение

$$\sigma = \sum_{i=1}^q \sigma_* \left(\frac{t - t_{i-1}}{t_*} \right)^{m_i}$$

а полная деформация, определяемая законами линейной вязкоупругости, в соответствии с уравнением (22)

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^q \varepsilon_* i \left(\frac{t - t_{i-1}}{t_*} \right)^{m_i + k} = \sum_{i=1}^q J_* \sigma_* \frac{\Gamma(m_i + 1) \Gamma(n - m_i + 1)}{\Gamma(n + 1)} \left(\frac{t - t_{i-1}}{t_*} \right)^{m_i + k} \quad (29)$$

Из фиг. 7 видно, что для второй ступени нагрузки наблюдается удовлетворительное согласование между экспериментальной кривой и кривой, полученной на основании уравнения (29). Для третьей ступени, когда $\varepsilon^{[C]} > 1$, наблюдаются отступления, достигающие 15% величины полной деформации. При этом экспериментальная кривая располагается ниже расчетной. Упрочнение при вытяжке вызвано, по-видимому, эффектом ориентации полимерных молекул.

Следует иметь в виду, что законы линейной вязкоупругости основываются на представлении о том, что времена релаксации материала суть константы, независимые от напряжений. Однако, как показали исследования Ю. С. Лазуркина и др. [20], время релаксации τ у полимеров зависит от величины напряжения, следуя уравнению

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U - \alpha \sigma}{kT} \quad (30)$$

где T — абсолютная температура, τ_0 , U , α , k — постоянные. При относительно небольших напряжениях величиной $\alpha \sigma$ можно пренебречь по сравнению с U и считать времена τ постоянными. Но при высоких напряжениях, превосходящих 2–3 кг/мм², член $\alpha \sigma$ становится соизмеримым с U и теория линейной вязкоупругости становится уже неприменимой для расчета деформаций высокополимеров.

Из полученных результатов следует, что при степенях одноосного растяжения до $\lambda = 2$ меру деформации Коши можно рассматривать как меру конечной деформации; величиной мгновенно упругой деформации для пластиков в переходном состоянии можно пренебречь по сравне-

нию с эластической деформацией; применение ядер Дюффинга при описании интегральными уравнениями линейного вязко-упругого поведения пластифицированного полихлорвинила дает удовлетворительные результаты.

Поступила 20 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Leaderman H. Viscoelasticity phenomena in amorphous high polymeric systems. Eirich F. (Editor), Rheology. Theory and applications, N. Y., Academic Press, 1958, 2, 1.
2. Tobolsky A. V. Stress relaxation studies Eirich F. (Editor). Rheology. Theory and applications, N. Y., Academic Press, 1958, 2, 63.
3. Догадкин Б. А. Вулканизационные структуры и их изменение при вулканизации, термомеханическом воздействии и утомлении вулканизатов. Химическая наука и промышленность, 1959, 4, № 1, 55.
4. Gross V. The mathematical structure of the theories of viscoelasticity. Paris, Hermann Cie, 1953.
5. Leaderman H. Proposed nomenclature for linear viscoelastic behavior. Transactions Society Rheology, 1957, I, 213.
6. Слонимский Г. Л. О законах деформации реальных материалов, I. Журн. техн. физ., 1939, 9, № 20, 1791.
7. Бронский А. П. Явление последействия в твердом теле. ПММ, 1941, т. V, № 1.
8. Работнов Ю. Н. Равновесие упругой среды с последействием. ПММ, 1948, т. 12, № 1.
9. Reiner M. Rheology. Handbuch der Physik, Berlin — Heidelberg — Göttingen, Springer Verlag, 1958, 6, 434.
10. Кутилин Д. И. Теория конечных деформаций. М.—Л., Гостехиздат, 1947.
11. Reiner M. Phenomenological macrorheology. Eirich F. (Editor). Rheology. Theory and applications, N. Y., Academic Press, 1956, I, 9.
12. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., ИИЛ, 1953.
13. Бартенев Г. М. Приближенная теория высокоэластической деформации резины. Журн. техн. физ., 1950, т. XX, № 4, 461.
14. Kowles J. K., Dietz A. G. H. Viscoelasticity of polymethyl methacrylate-an experimental and analytical study, Transactions ASME, 1955, 77, No 2, 177.
15. Слонимский Г. Л. Acta physicochimica URSS, 1944, 12, № 1, 99.
16. Работнов Ю. Н. Расчет деталей машин на ползучесть. Изв. АН СССР, ОТН, 1948, № 6, 789.
17. Venbow J. J. The recovery behavior of polythene at large strains. Rheol. Elastomers, London — N. Y.— Paris — Los Angeles, Pergamon. Press, 1958, 164.
18. Смирнов В. И. Курс высшей математики. М., Гостехтеоретиздат, 1957, т. 4.
19. Янке Е. и Эмде Ф. Таблицы функций с формулами и кривыми. М., Физматгиз, 1959.
20. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. О природе больших деформаций высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии. Журн. техн. физ., 1951, т. XXI, № 3, 267.