

6
A-59
УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО МЕХАНИКЕ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
ИМЕНИ Л.Я.КАРПОВА

На правах рукописи

А.Д.БЕРНАЦКИЙ

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКИХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА
ПАРАМЕТРЫ ОБЩЕГО НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА
/ 02.076 - физика и механика полимеров /

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г. Москва - 1971 г.

УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО МЕХАНИКЕ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
имени Л.Я.КАРПОВА

На правах рукописи

А.Д.БЕРНАЦКИЙ

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКИХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА
ПАРАМЕТРЫ ОБОБЩЕННОГО НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

/ 02.076 - физика и механика полимеров /

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук

6

547-9

A 59

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте
Химической физики АН СССР

Научный руководитель - доктор техн. наук А.Л. Рабинович

Официальные оппоненты: доктор физ.мат.наук, проф.
Ю.С. Лазуркин и доктор техн. наук
проф. Н.И. Малинин

Ведущее предприятие: Научно-исследовательский институт
пластических масс

Автореферат разослан "6" августа 1971 г.

Защита диссертации состоится в мае - июне 1971 г.
на заседании Ученого Совета по механике и материаловедению
полимеров при Ордена Трудового Красного Знамени научно-иссле-
довательском физико-химическом институте им. Л.Н. Карпова
/г. Москва, ул. Обуха, д. 10 /.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Ученый секретарь Совета
доктор химич. наук В.А. БЕРЕСТНЕВ

В В Е Д Е Н И Е

Успехи химии высокомолекулярных соединений и развитие химической промышленности привели к созданию многих видов новых полимерных материалов, имеющих большое значение в современной технике. Благодаря ряду весьма ценных химических и физических характеристик полимерные материалы применяются в различных областях народного хозяйства, в том числе и как конструкционные.

Среди конструкционных пластмасс особое место занимают стеклопластики, обладающие высокой удельной прочностью. Наиболее полное использование прочности и жесткости стеклянных волокон достигается в ориентированных стеклопластике типа СВМ. Принцип получения этих стеклопластиков разработан А.К. Буровым и Г.Д. Андреевской, а в разработке конкретных методов и технологии их получения принимал участие автор.

В ориентированных стеклопластике стеклянные волокна объединяются в монолитную систему при помощи полимерного связующего. В монографии А.Л. Рабиновича показано, что упругие и релаксационные характеристики ориентированных стеклопластиков определяются свойствами компонентов - стеклянных волокон и полимерных связующих. Поэтому, для расчета характеристик стеклопластиков, а также для рационального выбора полимерных связующих с целью получения новых типов высокопрочных стеклопластиков, большое значение приобретает изучение закономерностей деформации полимерных связующих, в качестве которых обычно используются жесткие сетчатые полимеры.

Отличительными особенностями этих полимеров являются относительно небольшие деформации при растяжении ϵ_{max} , как



правило, меньше 10% / и почти полное отсутствие необратимой /остаточной/ составляющей суммарной деформации. При изучении закономерностей деформации жестких сетчатых полимеров возникла необходимость в разработке способов измерения малых деформации, причем, из-за наличия хрупкого разрушения оказались малоприменимыми образцы и методики, применявшиеся ранее для металлов и механически перенесенные на полимеры. Кроме того, новые полимерные связующие получают первоначально в ограниченном количестве, поэтому применение в этом случае образцов больших размеров оказывается невозможным.

Указанные причины обусловили необходимость разработки конфигурации полимерных образцов малых размеров и способа закрепления их в захватах испытательной машины, обеспечивающих достаточно простой и надежный метод измерения деформации образца.

Для измерения релаксационных характеристик полимеров необходимо проводить испытания образцов при различных режимах нагружения /нагружение с постоянной скоростью деформации, ползучесть, релаксация деформаций и релаксация напряжений/. Поэтому большое внимание в работе уделено разработке новой аппаратуры для испытания полимерных образцов малых размеров.

В работах, проведенных в лаборатории армированных пластиков ИХТ АН СССР, на большом числе жестких сетчатых полимеров было показано, что напряженное и деформированное состояние этих полимеров удовлетворительно описывается при помощи обобщенного нелинейного уравнения Максвелла - уравнения, связывающего напряжения, деформацию, время и температуру. В указанных работах это уравнение применяли в форме, предложенной

Г.И.Гуревичем. При выводе уравнения Г.И.Гуревич использовал представления С.Пуассона, Л.Навье и Д.Максвелла о деформации сплошных конденсированных сред как о процессе непрерывного перехода упругих деформаций в неупругие. Аналитические выражения констант уравнения обосновываются результатами исследований, содержащимися в работах крупнейших советских и зарубежных ученых: А.П.Александрова, Г.М.Гартенева, С.Н.Дуркова, В.А.Каргина, П.П.Кубеко, Ю.С.Лавуркина, Г.Л.Слонимского, И.Н.Тренкеля, Т.Алфрей, Е.Гута, Х.Джемса, В.Кюна, Х.Марка, А.Тобольского, Л.Трелоара и др., которые занимались изучением полимеров и заложили основы представлений о природе деформации полимеров. Однако схема вывода уравнения, принятая Г.И.Гуревичем, не дает возможности вычислять константы уравнения непосредственно из молекулярных постоянных материала - константы уравнения должны определяться из макроскопического эксперимента.

Несмотря на значительное количество работ, в которых проверялась пригодность обобщенного нелинейного уравнения Максвелла для описания деформаций жестких сетчатых полимеров и определялись их упругие и релаксационные постоянные, вопрос о влиянии структуры полимеров на параметры этого уравнения остается малоизученным.

Так как обобщенное нелинейное уравнение Максвелла основывается на физических представлениях о природе деформации полимеров, то мы предположили, что константы этого уравнения должны быть тесно связаны со структурой и химическим строением исследуемых материалов. Для выяснения этого вопроса в настоящей работе исследовалось влияние химической структуры и режима

отверждения жестких сетчатых полимеров на величины релаксационных констант, являющихся параметрами указанного уравнения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена краткому обзору литературных данных по изучению влияния структуры полимеров на их физико-механические характеристики. Во второй, четвертой и пятой главах излагаются разработанные нами методики экспериментального исследования жестких сетчатых полимеров при одноосном нагружении. Третья глава содержит результаты экспериментального исследования процесса растяжения жестких сетчатых и некоторых линейных полимеров в широком диапазоне скоростей деформации, а в шестой приводятся результаты исследования влияния структуры жестких сетчатых полимеров на их релаксационные характеристики.

В первой главе изложены общие положения о структуре полимеров и методах ее исследования. Подчеркивается, что для линейных полимеров изучение структуры включает в себя исследование как химической, так и надмолекулярной структуры. Методы исследования последней подробно изложены в работах В.А.Каргина и Т.И.Соголовой с сотр. В то же время для сетчатых полимеров изучение структуры ограничивается, в основном, лишь исследованием химического строения и глубины отверждения. Исследование надмолекулярных структур жестких сетчатых полимеров только начинается.

Вопросы влияния структуры на физические и механические характеристики аморфных полимеров в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию рассматрива-

ются на основании теоретических представлений и фундаментальных исследований, изложенных в работах А.П.Александрова, Г.М.Бартенева, Г.И.Гуревича, В.А.Каргина, П.П.Кобеко, Е.В.Кувшинского, Ю.С.Лавуркина, Г.Л.Слонимского.

Влиянию структуры полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, на их физико-механические характеристики посвящено весьма большое число исследований. В связи с этим упоминаются монографии Т.Алфрея, Г.М.Бартенева, В.Е.Гуля, Д.Ферри, а также работы Т.И.Соголовой с сотр. В большинстве работ исследуется влияние структуры и технологических факторов, обуславливающих ее изменение, на результирующие физико-механические характеристики /такие как пределы прочности при растяжении, сжатии и изгибе и др./. Подчеркивается, что чаще всего подобными исследованиями ограничивались и при изучении структуры и режимов отверждения жестких сетчатых полимеров.

Другая часть работ, среди которых особое место занимает работа Ю.С.Лавуркина, С.Н.Журкова, А.Тобольского и Г.Л.Слонимского с сотр., посвящена изучению влияния структуры полимеров на их релаксационные характеристики. Отмечается, что релаксационные параметры зависят от вида уравнений, связывающих напряжение, деформации, время и температуру /уравнений связи/, поэтому, в силу большего различия применявшихся уравнений, сопоставление результатов отдельных работ между собой затруднено. Так, в работах А.Тобольского используются уравнения теории линейной вязко-упругости, для этой же цели в работах Г.Л.Слонимского, А.А.Аскадского и Ю.И.Корзеновой при изучении структуры полиэфирных смол определяли параметры уравнения Кольрауша, удовлетворительно описывающего процесс релаксации напряжений в этих полимерах, и т.д.

Физическая теория вынужденной высокоэластической деформации и уравнение связи, подобное применяемому в настоящей работе, использовались Ю.С. Лавуркиным с сотр. при изучении ряда линейных полимеров, причем было показано влияние структуры этих полимеров на параметры указанного уравнения.

Анализ литературных данных показывает, что при изучении влияния структуры жестких пространственных полимеров, релаксационные характеристики и структура которых пока еще недостаточно изучены, целесообразно применять физическое уравнение связи /обобщенное нелинейное уравнение Максвелла/, поскольку это уравнение удовлетворительно описывает напряженное и деформированное состояние таких полимеров при всех режимах нагружения.

На основании обзора и анализа литературных данных сформулированы задачи исследования: 1/изучение релаксационных характеристик, являющихся параметрами обобщенного нелинейного уравнения Максвелла, для жестких сетчатых полимеров различной химической структуры с целью получения способа оценки глубины структурирования и 2/выбор оптимальных режимов отверждения образцов жестких сетчатых полимеров на основании измерения релаксационных параметров при различных режимах нагружения.

Методика эксперимента

Во второй главе приводятся результаты исследований, проведенных с целью выбора формы и размеров образца для испытаний на растяжение, для чего решался ряд задач. Во-первых, конфигурация образца должна отвечать условиям, обеспечивающим выполнение гипотезы Сен-Венана и гипотезы плоских сечений на базе, лежащей внутри рабочего участка образца. Во-вторых, размеры образца

выбирались достаточно малыми для того, чтобы образцы изучаемой конфигурации можно было применять при исследовании вновь разрабатываемых материалов. И, наконец, желательно, чтобы конфигурация и способ закрепления образца в захватах испытательной машины обеспечивали достаточно простой и надежный способ измерения деформаций.

Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований показал, что выполнение указанных выше задач принципиально возможно. Однако, учитывая особенности деформации и разрушения полимеров, необходимо было экспериментально проверить предварительно выбранные конфигурации образцов полимерных материалов.

В процессе экспериментальных исследований, проведенных на широком круге полимеров, были выбраны конфигурация малого образца с цилиндрическим рабочим участком и способ закрепления образца в захватах испытательной машины, вполне отвечающие двум первым требованиям и приблизительно обеспечивающие выполнение третьего. Последнее обстоятельство в значительной мере облегчило задачу проектирования машин и приспособлений для испытания полимерных образцов выбранной конфигурации при различных режимах нагружения. Результаты этих исследований послужили основой для разработки ГОСТ'а И262-65, регламентирующего испытания на растяжение полимерных материалов.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию деформированного состояния жестких сетчатых полимеров и методике определения параметров уравнения связи по экспериментальным кривым, получаемым при одноосном нагружении полимерных образцов.

Количественное измерение отдельных составляющих суммарной деформации жестких сетчатых полимеров проводили в процессе записи циклических диаграмм нагрузка-разгрузка. Нагружение осуществлялось с постоянной скоростью деформации, а затем образец выдерживали при постоянном напряжении. Показано, что суммарная деформация исследованных жестких сетчатых полимеров имеет практически лишь обратимые составляющие: упругую ϵ и высокоэластическую ϵ^* . Это наглядно иллюстрируется киносъемкой процесса сжатия полимерных образцов, которые полностью восстанавливают свои начальные размеры даже после появления в них макроскопических трещин.

Известно, что упругая составляющая ϵ связана с изменением межатомных и межмолекулярных расстояний, а высокоэластическая ϵ^* - с изменением конформации полимерных цепочек, которое в стеклообразном состоянии в значительной мере затруднено в силу наличия межмолекулярного взаимодействия цепей. Поэтому высокоэластическая деформация полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, развивается и исчезает несинхронно с напряжением.

Без учета спектра времен релаксации в случае одноосного изотермического нагружения обобщенное нелинейное уравнение Максвелла можно записать в следующей форме:

$$\frac{d\epsilon_x}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_x}{dt} + \frac{f_{xx}^*}{\eta_0^*} \exp\left\{\frac{1}{m^*} \left[\frac{r^* \sigma_x}{3} + |f_{xx}^*|\right]\right\}, \quad (1)$$

где $f_{xx}^* = \sigma_x - E_\infty \epsilon_x^*$, а модуль упругости E и 4 постоянные высокоэластической деформации (E_∞, η_0^*, m^* и r^*) должны определяться из макроскопических экспериментов. Поэтому в четвертой главе и излагается методика определения постоянных упругой и высокоэластической деформации по результатам испытаний по-

лимеров при одноосном изотермическом нагружении в режимах постоянной скорости деформации, ползучести, релаксации деформаций после разгрузки и релаксации напряжений. Там же показано влияние величин этих постоянных на характер соответствующих кривых.

С целью реализации указанных выше режимов нагружения со степенью точности, обеспечивающей получение достаточно надежных количественных результатов эксперимента, нами были созданы установки, приборы и приспособления для испытаний полимерных образцов при одноосном растяжении /сжатии/. Соответствующие схемы и конструкции установок описаны в пятой главе.

На основании экспериментальных результатов, изложенных во второй главе, контроль выполнения режимов нагружения и регулирование в установках для испытаний на растяжение осуществлялись по изменению расстояния между захватами. Однако во всех случаях, независимо от способа контроля и регулировки, измерение деформации образцов производилось на базе, лежащей внутри рабочего участка образца.

Для испытаний при постоянной скорости деформации использовалась машина, снабженная жестким силоизмерителем и коробкой скоростей, которая позволяла изменять скорость смещения нижнего захвата приблизительно на 5 порядков /в 10.000 раз /.

Для тех случаев, когда смещение верхнего захвата образца, связанного с деформацией жесткого силоизмерителя, оказывает значительное влияние на скорость деформации предлагается электро-механическая схема регулировки, обеспечивающая неподвижность верхнего захвата образца в процессе испытания образца на растяжение. Подобные схемы использовались и при проектирова-

нии установок для испытаний малых полимерных образцов с цилиндрическим рабочим участком в режимах ползучести и релаксации деформаций.

Для испытаний на ползучесть при растяжении разработана рычажная установка. Поддержание постоянного напряжения в процессе испытания обеспечивается регулировкой положения каретки с грузом на рычаге. Быстрое нагружение образца в начале испытания обеспечивается кулачковым приспособлением, освобождающим рычаг с грузом.

Спроектированная установка для измерения релаксации напряжений состоит из рычага, обеспечивающего быстрое нагружение образца, и привода, поддерживающего за счет смещения динамометра постоянное расстояние между захватами образца.

Тарировочные графики и результаты испытаний, приведенные в пятой главе, показывают, что разработанные установки обеспечивали выполнение заданных режимов нагружения с достаточной степенью точности в продолжении всего испытания. При этом длительность испытаний достигала 2-3 суток.

При записи диаграмм релаксации деформации после разгрузки применяли захваты облегченного типа с тем, чтобы вес их не влиял на процесс релаксации. При "мгновенной" разгрузке переключали тягу, связывающую захват образцов с нагрузочным приспособлением.

Для испытаний на сжатие использовали цилиндрические образцы, обеспечивающие в процессе нагружения распределение усилий на торцах, симметричное относительно оси цилиндра. Показано, что при использовании самоцентрирующей пяты из-за наличия зазоров в силовых измерителях стандартных испытательных машин

возможны перекосы образца в области больших напряжений. Поэтому для испытаний на сжатие нами разработано специальное приспособление, обеспечивающее центральное приложение нагрузки и параллельное сближение сжимающих плоскостей.

При испытаниях на сжатие применяли стандартные испытательные машины. С целью обеспечения необходимых режимов нагружения машины снабжались регулирующими устройствами и регистрирующими приборами, обеспечивающими необходимую точность измерения деформации.

Как и в установках для испытаний на растяжение, применялись электро-механические схемы регулирования, отличающиеся от электронных большей надежностью, особенно при длительных испытаниях. Во всех случаях для расширения диапазона скоростей деформации и увеличения плавности регулировки использовали упомянутую выше коробку скоростей, подсоединяемую к приводу машины.

Для фиксации показаний приборов в случае процессов, протекающих с большими скоростями использовали киносъемку. Так, при записи диаграмм релаксации деформаций, момент окончания разгрузки регистрировался по размыканию контакта между пуансоном машины и приспособлением для испытания образца на сжатие, после чего показания электросекундомера и индикаторов записывались на киноплёнку.

В процессе испытаний на растяжение и сжатие по достижении высоких уровней напряжений в образцах полимерных материалов часто наблюдается нарушение однородности поля деформаций. При исследовании процесса сжатия /растяжения/ весьма важно оценить начало образования "бочки" /"шейки"/. Для этой цели была разработана оптическая схема, позволяющая измерять

поперечную деформацию по высоте образца в процессе испытаний. Сопоставление поперечной деформации в месте появления неоднородности с продольной дает возможность с достаточной точностью определить начало возникновения неоднородности поля деформации.

В заключение отметим, что разработанные методики установки, приборы и приспособления обеспечивают требуемую точность измерений и достаточно надежное выполнение режимов нагружения, и поэтому они нашли применение в ряде научно-исследовательских учреждений как в Советском Союзе, так и за рубежом.

Результаты испытаний при постоянной скорости деформации.
Эксперименты по установлению влияния структуры полимеров на параметры уравнения связи

В третьей главе изложены результаты изучения изотермического процесса растяжения образцов сетчатых и некоторых линейных полимеров в режиме постоянной скорости деформации $v_d = const$. Исследования проводили в широком диапазоне v_d от 1 до 2000%/мин./ При этом записывали диаграммы растяжения, производили киносъемку растягиваемого образца и изучали поверхности разрушения испытанных образцов.

По виду полученные диаграммы растяжения нами условно разделены на 1/ диаграммы с монотонным возрастанием напряжения и монотонным изменением $d\sigma/d\varepsilon$ 2/ диаграммы с монотонным возрастанием напряжения, имеющие точку перегиба и 3/ диаграммы с экстремальной точкой. При $v_d \approx 1$ /мин. диаграммы первого типа характерны для большинства изученных сетчатых полимеров, диаграммы второго типа - для образцов линейных

полимеров, однородно деформировавшихся вплоть до разрушения и имеющих в момент разрушения большие деформации $\varepsilon > 100\%$ а диаграммы третьего типа - для образцов, в которых в процессе испытания возникала "шейка".

Поддерживается предположение о том, что возникновение "шейки" связано с потерей устойчивости однородного поля деформаций и напряжений в образце, причем для полимеров этот процесс в значительной степени зависит от времени. Так при $v_d \approx 1$ /мин для образцов капрона были получены диаграммы второго типа, увеличение v_d в 10-100 раз приводило к возникновению "шейки".

На основании анализа диаграмм растяжения третьего типа показано, что с увеличением v_d отношение условного напряжения "холодной вытяжки" к пределу вынужденной эластичности растет.

В свете представлений, развитых Н.Н.Давиденковым, Р.Бриджменом, А.М.Жуковым и др., рассматривается вопрос о распределении напряжений и характере разрушения полимерных образцов в зоне "шейки". Наглядно показывается, что процесс разрушения начинается в зоне перехода от рабочего участка образца к шейке и вначале разрываются внутренние волокна образца, когда наружные слои материала сохраняют сплошность.

Весьма важно отметить, что появление экстремума на диаграммах растяжения связано с нарушением однородного поля деформаций в образце. После образования "шейки" в образце возникает сложное напряженное состояние и поэтому непосредственно обобщенное нелинейное уравнение Максвелла для одноосного нагружения можно применять лишь на начальном участке ди-

аграммы растяжения третьего типа, ограниченном справа экстремальной точкой.

Наличие в полимерах неоднородностей как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях сказывается на их физико-механических параметрах, что привело к необходимости учета спектра времен релаксации высокоэластической деформации. В монографии А.Л.Рабиновича показано, что в отличие от линейной теории высокоэластичности, где учитывается непрерывный спектр времен релаксации, при квазистатическом нагружении напряженное и деформированное состояние жестких сетчатых полимеров удовлетворительно описывается обобщенным уравнение Максвелла с учетом двух членов спектра времен релаксации высокоэластической деформации:

$$\epsilon_{i,x}^* = \epsilon_{1,x}^* + \epsilon_{2,x}^* \quad (2)$$

При этом скорость каждой из составляющих высокоэластической деформации описывается одинаковыми по форме выражениями, аналогичными второму слагаемому в уравнении (1).

На основании анализа экспериментальных данных было показано, что составляющие $\epsilon_{1,x}^*$ и $\epsilon_{2,x}^*$ заметно отличаются друг от друга по величинам двух констант: модуля высокоэластичности $E_{\infty,i}$ и коэффициента начальной релаксационной вязкости $\eta_{0,i}^*$ ($E_{\infty,1} > E_{\infty,2}$; $\eta_{0,1}^* < \eta_{0,2}^*$), а модули скорости отличаются мало: $m_1^* \approx m_2^*$. В соответствии с принятой терминологией $\epsilon_{1,x}^*$ носит название старшей, а $\epsilon_{2,x}^*$ - младшей составляющей спектра.

В шестой главе на основании имеющихся данных о структуре полимеров, нами высказано предположение, что каждая из составляющих связана с деформациями различных по величине единиц структуры. Подобные предположения высказывались ранее

при изучении линейных полимеров Ю.С.Лазуркиным, а также в работах Г.М.Бартечева с сотр.

Разделение суммарной высокоэластической деформации на составляющие и определение параметров каждой составляющей связано с проведением длительных и весьма трудоемких экспериментов, хотя бы для трех режимов нагружения при одноосном напряженном состоянии. При проведении нами таких исследований было отмечено, что в ряде случаев длительное хранение образцов после их изготовления по режимам, установленным физико-химическими методами, приводило к заметному изменению параметров отдельных составляющих. Так при изучении ползучести образцов полиэфирной смолы ПН-1, отвержденной по режиму, который был установлен методами экстракции и инфракрасной спектроскопии, выяснилось, что образцы, испытанные через 6 месяцев после изготовления, обнаруживали заметно меньшую ползучесть, чем образцы, испытанные сразу же после отверждения. Поэтому возникла необходимость в разработке упрощенного способа оценки режима отверждения, который позволил бы получать образцы со стабильными во времени свойствами.

Ранее было показано, что каждый отдельный режим нагружения /например, ползучесть, или режим релаксации деформаций/ может быть описан в известной степени точности нелинейным обобщенным уравнением Максвелла, не учитывающим наличие спектра времен релаксации. При этом формальными константами указанного уравнения служат параметры соответствующих кривых, близкие по значениям к константам той составляющей, которая играет преобладающую роль в соответствующих режимах нагружения. Поэтому

при оценке влияния структуры на релаксационные характеристики жестких пространственных полимеров принято, что каждый отдельный режим одноосного нагружения образца полимера можно описать при помощи нелинейного обобщенного уравнения Максвелла, содержащего выражение скорости высокоэластической деформации лишь одного, преобладающего в данном режиме, члена спектра.

Для оценки допускаемой при этом погрешности в диссертации рассмотрена приближенная методика разделения высокоэластической деформации на составляющие. Такое рассмотрение дало возможность установить условия испытаний, обеспечивающие получение сопоставимых результатов при испытании образцов с различной степенью структурирования при одном и том же режиме нагружения. Релаксационные параметры, определяемые без учета спектра времен релаксации высокоэластической деформации, названы нами приведенными, поскольку они позволяют с известной точностью описать соответствующие экспериментальные кривые лишь при одном режиме нагружения, из которого эти параметры определяются.

Режим нагружения с постоянной скоростью деформации ($v_d = const$) дает возможность определить значение модуля скорости m^* и оценить величину приведенного коэффициента начальной релаксационной вязкости η_0^* , характеризующую скорость младшей составляющей спектра ϵ_{2x}^* . Для этой цели записывали диаграммы растяжения полимерных образцов при 3-х постоянных скоростях деформации, отличавшихся между собой не меньше, чем на порядок /в 10 раз/. Число образцов, испытанных при каждой скорости деформации, было не меньше пяти и выбиралось таким образом, чтобы значение вариационного коэффициента для измеряемой характеристики было не больше 5%.

Так как в этом случае для оценки релаксационных параметров применяются испытания, приводящие к разрушению образцов, а обобщенное нелинейное уравнение Максвелла описывает деформацию без нарушения сплошности, то непосредственно применять это уравнение для анализа рассматриваемого режима нельзя. Дополнительным условием, позволяющим получить теоретические выражения для оценки величин приведенных релаксационных параметров, служил экспериментально установленный для жестких сетчатых полимеров факт о том, что деформация в момент разрушения не зависит от v_d . В тех случаях, когда это условие не соблюдается, мы применяли искусственный прием, оценивая величину предельного напряжения /вызывающего разрушение образца/ по величине напряжения на диаграмме растяжения /сжатия/ при фиксированной деформации, близкой к деформации в момент разрушения.

Коэффициент начальной релаксационной вязкости

$$\eta_0^* = 3G\tau_0^* (1 + G_\infty/G) \exp(u_0^*/k\vartheta) \quad (3)$$

пропорциональный времени релаксации τ_0^* и экспоненциально зависящий от энергии активации высокоэластической деформации должен в значительной степени зависеть от структуры полимера /в выражении (3) G - модуль сдвига, G_∞ - модуль высокоэластичности при сдвиге, k - постоянная Больцмана и ϑ - абсолютная температура/. К сожалению, уже упомянутая схема вывода уравнений связи не дает возможности связать модуль скорости m^* с характеристиками теплового движения и молекулярными характеристиками полимера. Можно лишь предположить, что m^* зависит от структуры слабее, чем u_0^* .

Для предварительной оценки влияния жесткости материала на значения m^* и η_0^* в диссертации сравниваются эти

величины, измеренные для армированных полимеров, с величинами, полученными для гомогенных полимеров. Сопоставление показало, что в случае армированных полимеров η_0^* на 2-3 порядка выше, чем для гомогенных, а значения m^* , отнесенные к прочности измеренной при фиксированной скорости, наоборот, уменьшаются с увеличением жесткости материала.

Подтверждение такого характера изменения m^* и η_0^* было получено при оценке из режима $v_2 = const$ приведенных релаксационных характеристик компаундов на основе эпоксидной смолы ЭД-5, модифицированной добавкой фенил-глицидного эфира /ЭГ/. В описываемом случае увеличение содержания ЭГ согласно химическим представлениям должно приводить к снижению жесткости полимера. Оказалось, что снижение жесткости /при изменении весового содержания ЭГ от I до 15%/ приводило к росту модуля скорости m^* и падению приведенного значения коэффициента начальной релаксационной вязкости η_0^* .

Эти результаты позволили предложить способ оценки режима отверждения по изменению m^* и η_0^* , который был проверен на 14 различных эпоксидных смолах и эпоксидных компаундах. Показано, что образцы, изготовленные по выбранным таким способом режимам отверждения, сохраняли исходные значения релаксационных характеристик в течение длительного времени. Данные испытаний при $v_2 = const$ коррелируют с результатами испытаний полимерных образцов на ползучесть. Однако в отличие от испытаний на ползучесть испытания при постоянной скорости деформации являются менее продолжительными и поэтому могут быть рекомендованы в качестве ускоренного способа оценки режима структурирования.

Для оценки приведенных релаксационных параметров, определяемых из диаграмм растяжения, которые записаны при фиксированной скорости деформации в широком интервале температур, использовались литературные данные. Оказалось, что произведение параметров $m^* \alpha^*$ оцениваемое по этому режиму и пропорциональное $m^* \omega_0^*$, растет с увеличением жесткости полимера /с уменьшением содержания пластификатора/.

Из режима ползучести определяли отношения E_∞ / m^* и η_0^* / E_∞ . На примере наполненных полимеров с различной степенью наполнения показано, что с увеличением жесткости системы растут оба отношения, но изменение отношения η_0^* / E_∞ заметно больше, чем E_∞ / m^* .

На основании полученных в литературе экспериментальных зависимостей параметров уравнений связи от температуры и аналитического выражения кривых ползучести в диссертации выводится уравнение термомеханической кривой $\varepsilon(\vartheta)$. Анализ полученного уравнения позволил получить следующее выражение:

$$\vartheta_n = \ln t_\vartheta + \frac{\varepsilon_n}{m^*} + D, \quad (4)$$

связывающее временную базу t_ϑ и величины достаточно малых напряжений σ ($\sigma \leq 0,5 m^*$), при которых обычно записывают термомеханическую кривую, с абсолютной температурой (ϑ_n) точки перегиба термомеханической кривой. Зависимость ϑ_n от t_ϑ оказывается аналогичной зависимостям, полученным ранее на основании линейной теории высокоэластичности.

Выражение (4) дает возможность оценить величину α , пропорциональную ω_0^* и чувствительную к структуре полимера. На примере эпоксидного компаунда ЭДТ-10 показано, что зависимость α от режима отверждения носит экстремальный характер, что

4. получены диаграммы растяжения большого числа /около 60 / жестких пространственных и некоторых линейных полимеров при 3-х постоянных скоростях деформации, различающихся между собой на 2-3 порядка. Установлена зависимость предельных характеристик этих материалов от скорости деформации;

5. исследовано влияние умической структуры некоторых пространственных полимеров на релаксационные параметры обобщенного нелинейного уравнения связи и установлено, что эти параметры заметно изменяются с изменением структуры полимеров;

6. на основании указанного в п.5 результата предложены способы приближенной оценки приведенных значений параметров уравнения связи с целью выбора режима изготовления образцов; сопоставление этих способов с широко распространенными физико-химическими методами исследования структуры показало, что предложенные способы позволяют более надежно выбирать режим получения образцов;

7. оценено влияние структуры полимеров на параметры отдельных составляющих спектра времен релаксации высокоэластической деформации.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих журналах и сборниках:

Высокомолекулярные соединения 6, 1060, 1964 /совместно с А.Л.Рабиновичем/; IIA, 1262, 1969 /с С.С.Епифановой/; IIA, 1336, 1969 / с Ву Ба Юемом, А.Л.Рабиновичем, А.С.Трейдиным, И.М.Гурман/; I2B, 776, 1970 /с И.М.Гурман, А.Б.Шолоховой, А.С.Трейдиным, Ву Ба Юемом, Л.А.Гриневской, М.С.Акутиным /.

Сб. "Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков". М., "Наука", 1967, стр. 116; /с А.А.Никишиным, А.Л.Рабиновичем, Э.П.Донцовой, Е.В.Заборовской, В.И.Николаичком / стр. 129.

Стандартизация, № 3, 46, 1965 /с А.Л.Рабиновичем/.

Сб. "Internationale Tagung über glasfaser-verstärkte Kunststoffe und Gießharze". Berlin, 1967, стр. E20 (с Ю.М.Сивергиным).

Сб. "Юбилейная конференция молодых ученых по теоретическим проблемам физической химии. Тезисы докладов: "М., НИТЭХИМ, 1968, стр. 73 /с Ву Ба Юемом и С.С.Епифановой/.

Известия на института по технической механике. /Журнал БАН, София /, 5, 95, 1968 /с Ж.Желязковым и А.Л.Рабиновичем/ Техническа мисъл /БАН/, 6, 57, 1968 /с Ж.Желязковым/.

Сб. "Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон", вып. 6, 50, 1968 /с Ву Ба Юемом, И.М.Гурман, И.Н. Сокольниковой, А.С.Трейдиным, М.С.Акутиным/.

Сб. "Применение стеклопластиков в народном хозяйстве", М., изд. МНТИ им. Ф.Э.Дзержинского, № 1, 1966, стр. 55.

"Наука и жизнь" № 2, 88, 1965; № 5, 102, 1965; № 9, 86, 1965 /с Я.Г.Муравиным, Э.С.Зеленским, А.А.Никишиным /.

По результатам диссертационной работы сделаны сообщения:

I/ на конференции по ориентированным стеклопластикам /Москва, 1965 /;

2/ на семинаре Московского дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского "Методика испытания полимерных материалов на растяжение" /Москва, 1965 /; 3/ на семинаре Ленинградского дома научно-технической пропаганды "Производство и применение стеклопластиков и изделий из них" /Ленинград, 1966/; 4/ на 2-ом международном съезде по стеклопластикам и литьевым смолам /Берлин, 1967 /; 5/ на юбилейной конференции молодых ученых по теоретическим проблемам физической химии. /Москва, НИХИ им. Л. Я. Карпова, 1968/; 6/ на ХУП конференции по высокомолекулярным соединениям /Москва, 1969/; 7/ на национальной конференции по теоретической и прикладной механике Болгарской АН /Варна, 1969/.

Методы изготовления и технология получения стеклопластиков защищены

авторскими свидетельствами № 132797, 39а, 19.07 с приоритетом от 5.08.60; № В 846 с приоритетом от 30.9.60 /совместно с Г. Д. Андреевской и Э. С. Зеленским/;

патентами США № 3467507, Великобритании № 1141823, Франции № 1494507 D 04h/C 03 и Италии № 792401 /с Г. Д. Андреевской, А. Е. Гудельманом, Э. М. Воловичем, А. И. Зекцером, Э. С. Зеленским, К. Н. Киселевым, Н. Ф. Ковловым, В. А. Кулаковским, С. М. Полищуком, В. П. Свешниковым и В. М. Шейнбломом/.

Под. в печ. 2.04.71г. Т-04975 Зак. 232. Тир. 170

Печатно-множ. произв. Упр. Мосгорснаббыта