

О ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

A. B. Долгов, Н. И. Малинин

(*Новосибирск, Москва*)

Теория линейной наследственности (вязко-упругости) широко использовалась для описания деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии, а также в области перехода от стеклообразного к высокоэластическому состоянию [1–5].

При достаточно высоких уровнях напряжений ползучесть полимеров и пластмасс проявляется и в стеклообразном состоянии [6–8]. Однако, как отмечено в работе [6] (стр. 126), теория линейной наследственности не дает удовлетворительных результатов при описании поведения стеклообразных полимеров.

К сожалению, до настоящего времени, по-видимому, не было попыток применения теорий нелинейной наследственности для описания ползучести аморфных стеклообразных полимеров и пластмасс на их основе. Имеется однако несколько работ, в которых нелинейные теории вязко-упругости успешно применялись для кристаллических полимеров (капрон [9], моноволокно полипропилен [10]), а также для аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии (пластифицированный поливинилхлорид [11, 12]).

Из числа работ, посвященных разработке теорий нелинейной наследственности, пригодных в той или иной мере для стеклообразных полимеров, заслуживают упоминания следующие. Ю. Н. Работнов [13] предложил обобщение линейного интегрального уравнения Вольтерра для нелинейной наследственной материала в виде

$$\varphi(\varepsilon) = \sigma + E \int_0^t \sigma(\theta) J(t - \theta) d\theta \quad (1)$$

Здесь σ — напряжение, ε — деформация, t — время, E — модуль упругости, J — ядро уравнения наследственности, $\varphi(\varepsilon)$ — некоторая нелинейная функция, определяемая экспериментально. Для тела, деформационные свойства которого описываются уравнением (1), изохронные кривые деформирования, получаемые из семейства кривых ползучести, снятых при разных напряжениях, должны быть подобны кривой «мгновенного» деформирования. По данным работы [9], этот принцип с достаточной степенью точности удовлетворяется и для некоторых пластмасс, в частности капрона.

Лидерман [14] записал уравнение нелинейной наследственности в виде

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \int_0^t \frac{df[\sigma(\theta)]}{d\theta} J_0(t - \theta) d\theta \quad (2)$$

Здесь J_0 — ядро и $f(\sigma)$ — нелинейная функция напряжений, определяемая опытным путем. Лидерман применял уравнение (2) для описания ползучести волокон и других полимерных материалов. М. И. Розовским в работе [15] предложено соотношение нелинейной теории наследственности в виде

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \int_0^t f[\sigma(\theta)] J^*(t - \theta) d\theta \quad (3)$$

Нетрудно показать, что уравнение (3) интегрированием по частям может быть получено из соотношения (2), если положить $J_*(x) = dJ_0/dx$.

Для материала, время упругого последствия (или симбатное ему время релаксации) которого зависит от напряжений, М. И. Розовским предложено уравнение [15]

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \int_0^t J(t - \theta; \sigma) \sigma(\theta) d\theta \quad (4)$$

Предположение о существовании зависимости времени релаксации полимеров от величины действующего напряжения было высказано А. П. Александровым [16].

Этой гипотезой пользовался Ю. С. Лазуркин для объяснения явления «вынужденной эластичности» полимеров [7]. Непосредственно зависимость времени релаксации полимеров от величины действующего напряжения наблюдалась Б. А. Догадкиным, Г. М. Бартеневым и М. М. Резниковским для смокед-шилса натурального каучука [8]. Представлениями о зависимости времени релаксации полимеров от напряжения пользуются в своих исследованиях А. Л. Рабинович [9], П. М. Огibalov [20]. Следует заметить, что зависимость такого рода может быть получена из схематического рассмотрения молекулярного процесса деформирования полимеров, когда под действием приложенных к телу напряжений каждая молекулярная цепочка полимера совершает постепенный переход от начальной неравновесной к конечной равновесной конфигурации. Этот переход представляет собой совокупность актов поворота молекулярных сегментов цепи относительно своих соседей, причем отдельный акт совершается под действием флуктуаций теплового движения и сопровождается переходом через энергетический барьер, который обусловлен влиянием примыкающих групп.

Возможность построения функциональной зависимости общего вида представлением в виде суммы интегральных операторов первой и высших степеней по аналогии с разложением обычной функции в степенной ряд по формуле Тейлора отмечалась в монографии В. Вольтерра [21] (стр. 19—21). Эта возможность для нелинейных наследственных сред была реализована Накадой [22], получившим уравнение

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \int_0^t \sigma(\theta_1) J_1(t - \theta_1) d\theta_1 + \int_0^t \int_0^t \sigma(\theta_1) \sigma(\theta_2) J_2(t - \theta_1, t - \theta_2) d\theta_1 d\theta_2 + \\ & + \int_0^t \int_0^t \int_0^t \sigma(\theta_1) \sigma(\theta_2) \sigma(\theta_3) J_3(t - \theta_1, t - \theta_2, t - \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь J_1, J_2, J_3 и т. д.—симметричные относительно своих аргументов функции¹, определяемые экспериментально (предполагается, что до момента $t = 0$ напряжение $\sigma = 0$). Возможность весьма точного описания деформационного поведения высокополимеров при помощи уравнения (5) подтверждена в работах [10, 12], авторы которых удерживали члены до третьего порядка включительно. Следует, однако, заметить, что зависимость (5) сложнее всех предыдущих. Это обстоятельство может вызвать в некоторых случаях непреодолимые трудности математического характера при решении конкретных задач с использованием уравнения (5); трудности возникают и при отыскании функций J_1, J_2, J_3 и т. д. из экспериментальных данных.

В настоящей работе предпринята попытка описания деформационных свойств аморфного стеклообразного полимера (непластифицированный поливинилхлорид при температуре $T = 19^\circ\text{C}$) при одноосном растяжении при помощи уравнения (4).

Наследственные среды отличаются от «ненаследственных» тем, что их деформации зависят от всей истории напряженно-деформированного состояния тела вплоть до рассматриваемого момента времени t . Представим себе, что история напряжено-деформированного состояния тела началась в момент времени t_0 , когда тело впервые подверглось действию нагрузки. Промежуток времени $t - t_0$ точками θ_i на оси времени разобъем на периоды $\Delta\theta_i = \theta_i - \theta_{i-1}$. Для линейного тела можно предположить, следя Вольтерра [21] (стр. 194), что на протяжении периода $\Delta\theta_i$ напряжения σ вносят вклад в величину деформации $\varepsilon(t)$, равный

$$\Delta\varepsilon_i = \sigma J(t - \theta) \Delta\theta_i, \quad \theta_{i-1} < \theta < \theta_i \quad (6)$$

Устремляя $\Delta\theta_i$ к 0 и интегрируя в пределах от t_0 до t , получаем уравнение Вольтерра теории линейной наследственности.

Для нелинейного тела принцип, описываемый выражением (6), уже не удовлетворяется. Вместо (6) сформулируем новый принцип, определяемый соотношением

$$\Delta\varepsilon_i = K(\sigma, t - \theta) \Delta\theta_i \quad (7)$$

¹ Функции J_1, J_2 и т. д. могут иметь сильные особенности, например, в виде δ -функции Дирака; эти особенности и будут определять «мгновенные» деформации.

Заметим, что, в силу принципа инвариантности относительно начала отсчета, время в качестве аргумента функций J и K может фигурировать лишь в виде разности $t - \theta$. Устремляя $\Delta\theta_i$ к нулю и интегрируя в пределах от t_0 до t , получаем уравнение зависимости деформаций от напряжений в виде

$$\varepsilon = F(\sigma) + \int_{t_0}^t K(\sigma, t - \theta) d\theta \quad (8)$$

где $F(\sigma)$ — функция, определяющая «мгновенную» деформацию.

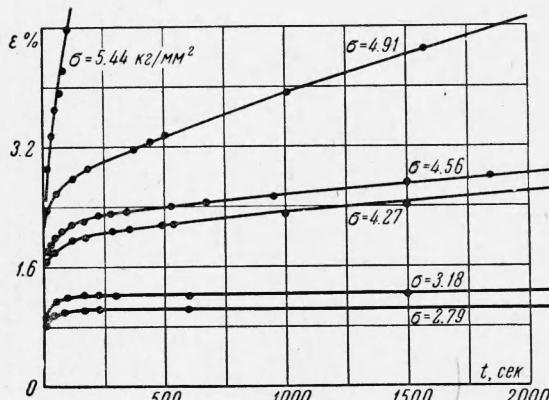
Следует заметить, что принцип, описываемый соотношением (7), не обладает достаточной для вывода уравнения (5) общностью.

По поводу выбора вида функции $F(\sigma)$ необходимо заметить следующее. Деформация $F(\sigma)$ развивается практически мгновенно (точнее — со скоростью звука). Если время наблюдений много больше времени прохождения упругих волн через образец, то величину $F(\sigma)$ можно считать не зависимой от предыстории напряженно-деформированного состояния тела. Величина мгновенно-упругой деформации полимеров связана с изменением межатомных расстояний и валентных углов [1] (стр. 117), [23] (стр. 149—150).

Мгновенно-упругий модуль, определяемый отношением действующего напряжения к величине условно-мгновенной деформации, не зависит от температуры [23] (стр. 150), или незначительно падает с ростом температуры [1] (стр. 118). Таким образом, вид функции $F(\sigma)$ можно определить или по кривой деформирования, снимаемой при низких температурах, когда материал «заморожен» и высокоэластическая деформация практически не развивается, или при достаточно быстром воздействии.

В книге Т. Алфрея [1] (стр. 537) приведены кривые деформирования образцов полиметилметакрилата, представляющего собой линейный аморфный полимер (как и поливинилхлорид), при температурах до -40°C . При $T = -40^\circ\text{C}$ диаграмма растяжения представляла собой прямую линию вплоть до разрушения. Принимая во внимание эти данные, можно считать, что «мгновенная» деформация подчиняется закону Гука, т. е. $F(\sigma) = \sigma/E$. Этот вывод подтверждается также результатами А. Л. Рабиновича¹, установившего независимость модуля E от напряжения для ряда полимеров при весьма быстрой разгрузке. Таким образом, уравнение (8) запишется в виде

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \int_{t_0}^t K(\sigma, t - \theta) d\theta \quad (9)$$



Фиг. 1. Кривые ползучести ПВХ при температуре $T = 19^\circ\text{C}$

Зависимость (9) представляет собой нелинейное уравнение Вольтерра [24] (стр. 61—68) и совпадает с уравнением М. И. Розовского (4), предложенным для материала, времена релаксации которого зависят от напряжения, так как всегда можно положить что $K(\sigma; t - \theta) = \sigma(\theta)J(\sigma; t - \theta)$.

В настоящей работе исследовался непластифицированный поливинилхлорид (ПВХ) при температуре $T = 19^\circ\text{C}$. Материал находился в стекло-

¹ Доклад на Втором Всесоюзном съезде по теоретической и прикладной механике. 4 февраля, 1964, Москва.

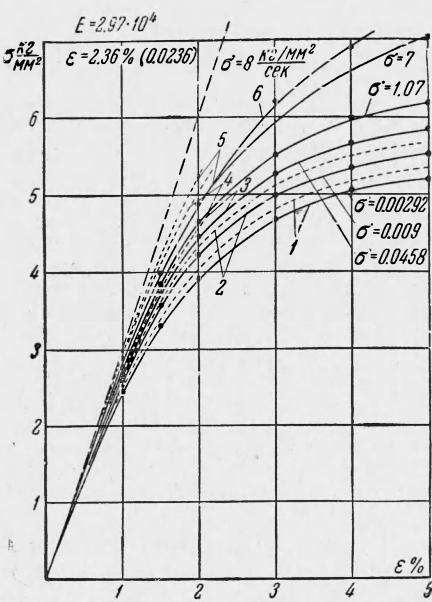
образном состоянии, так как его температура стеклования равна 80°C (но данным [6] (стр. 18)). По результатам исследований кратковременной (до 2500 сек) ползучести определены модуль E и вид функции $K(\sigma, t - \theta)$. Затем при помощи уравнения (9) предсказано поведение материала при

других программах деформирования, когда, например, нагрузка возрастает по линейному закону с течением времени или изменяется скачкообразно. Полученные результаты сравнивались с соответствующими экспериментальными данными.

Испытания проводились на программной машине с магнитным нагружением, описанной в статье [25]. Деформации измерялись на рабочей части образца на базе 60 мм. Каждый опыт из числа описанных ниже повторялся 3—4 раза, отклонения в результатах повторных опытов не превышали 3—4%.

На фиг. 1 представлены кривые ползучести ПВХ, записанные в координатах $\varepsilon - t$. Мгновенная деформация $\varepsilon^{[el]}$ определялась в соответствии с вышеизложенным, законом Гука.

Модуль «мгновенной» упругости вычислялся тремя способами. Его можно было определить по величине «мгновенной» деформации при испытаниях на ползучесть, проводимых при не слишком высоких нагрузках. При высоких нагрузках деформации ползучести нарастали очень быстро и отделение «мгновенно-упругой» деформации от деформации ползучести было затруднительным. По второму способу модуль E определялся как тангенс угла наклона начального линейного участка кривой деформирования (сплошные



Фиг. 2. Кривые растяжения ПВХ, $E = 2.97 \cdot 10^4$; 1 — $\sigma = 2.92 \cdot 10^{-3}$ $\text{kg} / \text{мм}^2 \text{сек}$, 2 — $\sigma = 9 \cdot 10^{-3}$ $\text{kg} / \text{мм}^2 \text{сек}$, 3 — $\sigma = 4.58 \cdot 10^{-2}$ $\text{kg} / \text{мм}^2 \text{сек}$, 4 — $\sigma = 1.07 \text{ кг} / \text{мм}^2 \text{сек}$, 5 — $\sigma = 7 \text{ кг} / \text{мм}^2 \text{сек}$, 6 — $\sigma = 8 \text{ кг} / \text{мм}^2 \text{сек}$; $T = 19^{\circ}\text{C}$

кривые, представленные на фиг. 2), снятой при постоянной скорости нагружения. И, наконец, модуль E можно было определить по величине «мгновенного» возврата при разгрузке. Все эти три способа давали одно и то же значение модуля E .

На фиг. 3 приведены кривые деформирования ПВХ при нагружении с постоянной скоростью σ и последующей разгрузке, снятые при температуре 15°C .

Разгрузка производилась в течение 0.03 сек, т. е. практически мгновенно. После разгрузки снималась кривая возврата в координатах $\varepsilon - t$ (диаграмма записывалась на ленте осциллографа Н-700) до тех пор, пока скорость возврата не уменьшалась до весьма малой, почти неуловимой величины. На фиг. 3 возврат представлен жирными линиями, идущими по оси абсцисс. Для образца № 82 возврат зафиксирован в течение 0.1 сек, для образцов 49 и 80 — в течение 0.5 и 2 сек соответственно. Из фиг. 3 видно, что прямая, соответствующая «мгновенному» возврату, параллельна начальному линейному участку кривой нагружения, что подтверждает высказанные выше положения, а также результаты, полученные А. Л. Рабиновичем. Из диаграмм, представленных на фиг. 3, получено значение модуля упругости $E = 3 \cdot 10^4 \text{ кг}/\text{см}^2$ при $T = 15^{\circ}\text{C}$, практически не отличающееся от модуля $E = 2.97 \cdot 10^4 \text{ кг}/\text{см}^2$ при $T = 19^{\circ}\text{C}$. Нелинейные участки диаграмм на фиг. 2 и 3 отличались значительно, что обусловлено более высокой ползучестью при $T = 19^{\circ}\text{C}$.

Деформации ползучести $\varepsilon^{[el]}$ определялись разностью полной и «мгновенно-упругой» деформаций. На фиг. 4 кривые ползучести (те же, что и на фиг. 1) изображены в логарифмических координатах $\lg \varepsilon^{[el]} - \lg t$ (за начало отсчета времени принят, как обычно, момент приложения нагрузки). В этих координатах диаграммы ползучести хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Этот результат согласуется с данными работы Финдли [8], у которого графики $\lg \varepsilon^{[el]} - \lg t$ также очень хорошо укладывались на прямые линии вплоть до времени $t = 100000$ час и более.

Здесь следует заметить, что в некоторых случаях, когда на кривых ползучести ПВХ наблюдался третий участок, диаграммы $\lg \varepsilon^{[c]} - \lg t$ в конце резко отклонялись от первоначально прямолинейной зависимости. При высоких нагрузках и малых временах третий период ползучести заканчивался хрупким разрывом образца, при меньших нагрузках и достаточно больших длительностях — образованием шейки в соответствии с механизмом «вынужденной эластичности». Оба эти механизма подробно изучены для аморфных полимеров в работе [7]. На фиг. 1 и 4 участки, соответствующие третьему периоду ползучести, отсутствуют. Теория, уравнения которой приведены ниже, не описывает ползучесть материала на третьем участке.

Эмпирическая формула, соответствующая прямолинейной в координатах $\lg \varepsilon^{[c]}$, $\lg t$ диаграмм (фиг. 4), имеет вид

$$\varepsilon^{[c]} = A_1 t^n \quad (10)$$

где A_1 и n — функции напряжения σ . Последнее на протяжении опыта сохранялось на постоянном (если пренебречь незначительным поперечным сжатием образца) уровне и поэтому может рассматриваться как параметр. Для удобства можно положить $n = 1 - f_2(\sigma)$, $A_1 = f_1(\sigma) / 1 - f_2(\sigma)$; уравнение (9) примет вид

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \int_{t_0}^{\infty} \frac{f_1(\sigma)}{(t - \theta)^{f_2(\sigma)}} d\theta \quad (11)$$

На фиг. 5 крестиками представлены результаты экспериментального определения функции $f_1(\sigma)$, точками — соответствующие результаты для $f_2(\sigma)$. Зависимость $f_1(\sigma)$ довольно хорошо аппроксимируется функцией

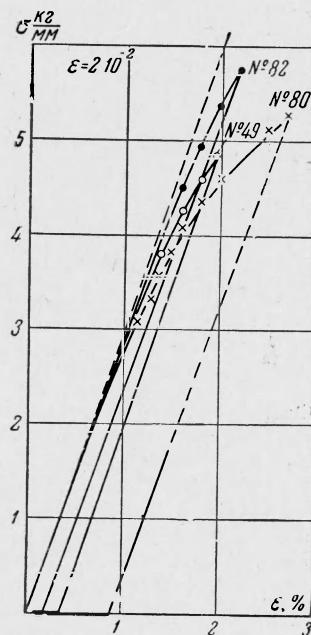
$$f_1(\sigma) = A_2 \operatorname{sh} \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (12)$$

где A_2 и σ_0 — параметры. Это хорошо видно на фиг. 5, где штриховой линией изображена функция (12), причем $A_2 = 1.64 \cdot 10^5$ и $\sigma_0 = 1.086 \text{ кг}/\text{мм}^2$. Значения f_2 при напряжениях ниже $\sigma = 2.79 \text{ кг}/\text{мм}^2$ не определялись, так как при таких низких σ ползучесть была ничтожной, а точность определения величины f_2 недостаточной. Для напряжений $\sigma = 2.79$, 3.18 и $4.27 \text{ кг}/\text{мм}^2$ получено одно и то же значение f_2 , равное 0.8. Для того чтобы оценить ход функции $f_2(\sigma)$ при более низких напряжениях, примем во внимание экспериментальные данные Финдли [8], полученные им для большого числа полимерных материалов, в том числе — и поливинилхлорида. Финдли установил, что, по крайней мере, при не слишком высоких напряжениях, не вызывающих разрушения или холодной вытяжки образца в течение $\sim 10^5$ час, прямые, аппроксимирующие диаграммы ползучести в координатах $\lg \varepsilon^{[c]} - \lg t$, параллельны между собой. На основании этих результатов Финдли считал параметр n в предположенном им эмпирическом уравнении семейства кривых ползучести вида

$$\varepsilon^{[c]} = A_3 t^n \operatorname{sh} \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (13)$$

постоянной величиной. В самом деле, при напряжениях $\sigma = 2.79$, 3.18 и $4.27 \text{ кг}/\text{мм}^2$ функция $f_2(\sigma)$, а следовательно, и величина n практически не меняются с изменением напряжения. В связи с изложенным выше будем считать, что $f_2(\sigma)$ при напряжениях ниже $2.79 \text{ кг}/\text{мм}^2$ будет сохранять постоянное значение.

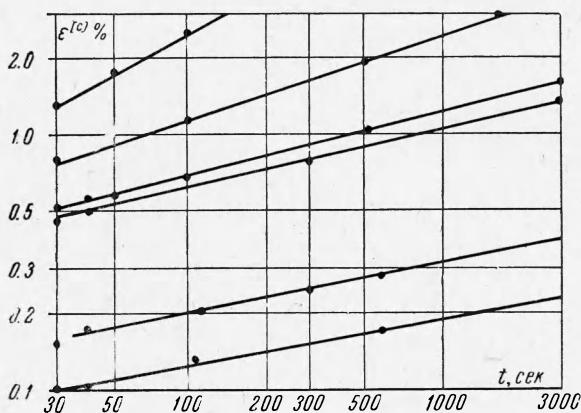
Таким образом, область напряжений от $\sigma = 0$ до некоторого критического напряжения, вызывающего разрушение или «холодную вытяжку» образца, можно разбить на три подобласти. При самых низких напряжениях, когда $\operatorname{sh}(\sigma/\sigma_0) \approx \sigma/\sigma_0$, имеем линейную подобласть. Этот результат совпадает с данными работы Г. И. Брызгалина [26], установившего, что при достаточно низких напряжениях пластмассы на основе стеклообразных полимеров ведут себя как линейные наследственные тела. В этой подобласти для определения деформаций ползучести пластмасс и полимеров можно пользоваться теориями линейной ползучести. Для кривых ползучести, соответствующих второй подобласти, следует учитывать нелинейность зависимости деформаций $\varepsilon^{[c]}$ от напряжений, но можно пользоваться зависимостью Финдли (13) и считать величину n постоянной. Если в этой подобласти удовлетво-



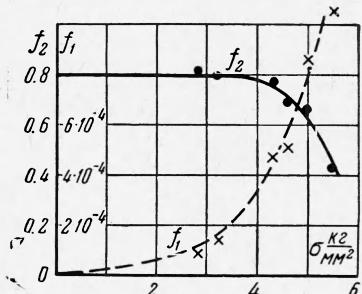
Фиг. 3. Кривые нагружения и разгрузки ПВХ при $T = 15^\circ\text{C}$ для образцов № 49, 80 и 82 соответственно: $\sigma = 8.6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{мм}^2 \text{ сек}$, $\sigma = 3.86 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{мм}^2 \text{ сек}$, $\sigma = 6.6 \text{ кг}/\text{мм}^2 \text{ сек}$

ряется принцип, описываемый уравнением (7), то можно показать, что для расчета деформаций пластмасс можно пользоваться теорией, описываемой уравнением М. И. Розовского (3)¹. И, наконец, в подобласти еще более высоких напряжений необходимо принимать во внимание зависимость времен релаксации от действующего напряжения, а для расчетов деформаций ползучести пользоваться соотношениями (4) или (9). Проверка применимости уравнения (11) для описания процессов ползучести при других программах изменения напряжений во времени проводилась в опытах, освещенных ниже.

На фиг. 2 сплошными линиями изображены кривые деформирования ПВХ, полученные при постоян-

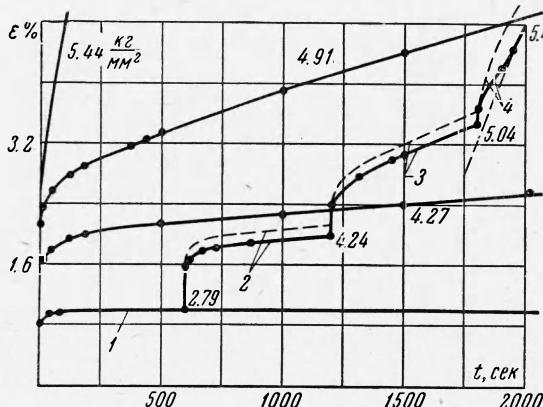


Фиг. 4. Кривые ползучести ПВХ (те же, что и на фиг. 1) в координатах $\lg \epsilon^{[c]} - \lg t$



Фиг. 5. Графики функций $f_1(\sigma)$ и $f_2(\sigma)$

ных скоростях нагружения. Пунктиром представлены расчетные кривые, построенные по уравнению (11) с использованием функций $f_1(\sigma)$ и $f_2(\sigma)$, изображенных на фиг. 5. Построение расчетных кривых было связано с вычислением величины интеграла в правой части уравнения (11). При определении величины интеграла, которое проводилось численными методами, принималось во внимание то обстоятельство, что подынтегральное выражение имело слабую особенность в точке $t = 0$. Пунктирные кривые идут лишь до напряжений $\sigma = 5.5 \text{ кг}/\text{мм}^2$. При более высоких напряжениях обычно начинались процессы, связанные с третьей стадией ползучести, освещенные выше. Эти процессы, как отмечалось ранее, не описываются рассматриваемыми здесь теориями. Из фиг. 2 видно, что при низких скоростях нагружения $\sigma = 4.58 \cdot 10^{-2}, 9 \cdot 10^{-3}, 2.92 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{мм}^2 \text{ сек}$ отклонения экспериментальных кривых от расчетных не превышают 3%, если считать отклонения по напряжениям.



Фиг. 6. Кривая ползучести при ступенчатой нагрузке:
1 — $\sigma = 2.79 \text{ кг}/\text{мм}^2$, 2 — $\sigma = 4.24 \text{ кг}/\text{мм}^2$, 3 — $\sigma = 5.04 \text{ кг}/\text{мм}^2$, 4 — $\sigma = 5.4 \text{ кг}/\text{мм}^2$; $T = 19^\circ\text{C}$

¹ Финдли считает, что «мгновенные» деформации меняются с изменением напряжения по нелинейному закону. Учитывая высказанные выше соображения, данные работы А. Л. Рабиновича и наши данные, представленные на фиг. 3, можно сделать вывод, что для «мгновенных» деформаций удовлетворяется закон Гука. Нелинейность диаграмм «мгновенного» деформирования, полученных Финдли, была, по-видимому, обусловлена тем, что нагрузка прикладывалась не мгновенно, и деформации ползучести проявлялись в процессе нагружения, как, например, в наших опытах, представленных на фиг. 2 и 3.

Если же эти отклонения считать по деформациям, то они будут иногда несколько выше, так как кривые деформирования идут в конце довольно полого. При высоких скоростях нагружения ($\sigma = 1,07, 7, 8 \text{ кг/мм}^2\text{сек}$) отклонения расчетных кривых от экспериментальных несколько выше и достигают 8%, если определять их по напряжениям. Но если отклонения для деформации, то они оказываются несколько ниже.

Более высокие отклонения расчетных кривых от определенных экспериментально при высоких скоростях нагружения, можно объяснить следующим обстоятельством. Зависимости (10) и (12) построены по точкам, соответствующим значениям $t \gg 1 \text{ сек}$ (например $t = 10 \text{ сек}$ и более).

Следует ожидать, что зависимость (11), в которую вошли эти данные, будет с достаточной степенью точности удовлетворяться лишь для достаточно больших значений времени. Но нет никаких оснований экстраполировать эту зависимость на времена, измеряемые десятками долей секунды и менее, для которых точных значений $e^{[c]}$ и σ по вполне понятным причинам, связанным с инерционностью машины, в опытах на ползучесть получено не было. Более того, экстраполяция прямолинейных участков диаграмм ползучести, представленных на фиг. 4, на область более низких значений t приведет к противоречию, так как эти прямые пересекутся, что невероятно. Поэтому хорошего совпадения расчетных кривых с экспериментальными можно ожидать лишь при достаточно больших t , например, при $t > 10 \text{ сек}$.

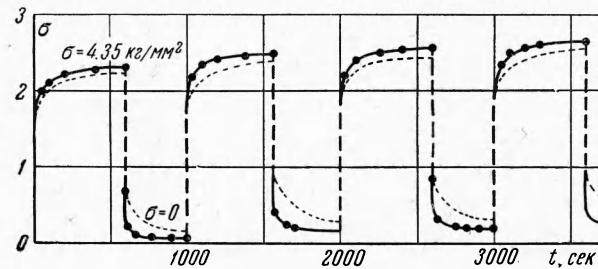
На фиг. 6 представлена кривая ползучести в координатах e , t , полученная при ступенчато возрастающей нагрузке. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — расчет по уравнению (11) с учетом (10) и (12). Для ступенчато изменяющейся нагрузки уравнение (11) интегрируется легко. Пусть начальная ступень (которую в дальнейшем будем считать для простоты нулевой) была приложена в момент времени $t_0 = 0$, i -я ступень — в момент $t = t_i$. Деформация на k -й ступени напряжения равна

$$e(t) = \frac{\sigma_k}{E} + \sum_{i=0}^{i=k} \frac{f_1(\sigma_i)}{1-f_2(\sigma_i)} \left[(t - t_i)^{f_2(\sigma_i)} - (t - t_{i+1})^{f_2(\sigma_i)} \right] \quad (14)$$

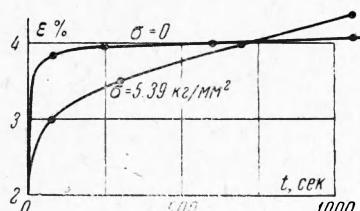
где будем считать $t - t_{k+1} = 0$. На начальном участке, соответствующем напряжению $\sigma = 2.79 \text{ кг/мм}^2$, экспериментальная и расчетная кривые совпали. Из фиг. 6 видно, что расчетные кривые в пределах полосы разброса располагаются вблизи экспериментальных.

На фиг. 7 представлены кривые деформирования ПВХ при повторных циклах нагружка — разгрузка. Величина нагрузки составляла 4.35 кг/мм^2 . При нагрузке деформация возрастила, при разгрузке — падала. Вычисления проводились по формуле (14), пригодной для рассматриваемого случая. Сплошная линия — эксперимент, пунктир — расчетная кривая. Как видно из фиг. 7, при нагрузке в течение первого цикла деформации, соответствующие расчетной кривой, ниже соответствующих экспериментальных величин приблизительно на 4%. Это небольшое расхождение вполне объясняется разбросом опытных данных, так как расчетная кривая построена по данным основного эксперимента, результаты которого с точностью до величины разброса могут уклоняться от данных контрольного эксперимента, представленного на фиг. 7. В дальнейшем на участках кривой (фиг. 7), где нагрузка действовала, расчетная кривая отклоняется от экспериментальной также незначительно.

Расчетные кривые, соответствующие возврату (когда нагрузка снята), значительно более уклоняются от экспериментальных кривых. Однако при расчете конструкций на ползучесть и прочность этот экспериментальный факт не



Фиг. 7. Кривые ползучести ПВХ при циклическом деформировании в координатах $e\%$ — t ; $T = 19^\circ \text{C}$



Фиг. 8. 1 — кривая ползучести ПВХ, $\sigma = 5.39 \text{ кг/мм}^2$, 2 — кривая возврата после эксперимента на ползучесть продолжительностью 1060 сек типа, представленного на фиг. 1; $T = 16^\circ \text{C}$

может иметь большого значения, так как в течение периода, когда нагрузка на конструкцию не действует, опасность ее разрушения отсутствует.

Если воспользоваться представлениями, развитыми в работах [10–12], то можно построить кривые ползучести и возврата. Они будут иметь вид, представленный на фиг. 8. Возврат вначале протекает быстрее, чем ползучесть, а затем деформации ползучести превышают деформации возврата. Теория, описываемая уравнениями (4), (8) и (9), этот эффект не объясняет. Как показано в работах [10, 12], теория, описываемая уравнением (5), обладает достаточной для предсказания такого рода эффектов общностью.

В заключение следует заметить, что решение нелинейного интегрального уравнения Вольтерра (9), важное для приложений, может быть получено методом последовательных приближений, описанным в монографии Ф. Трикоми [24] (стр. 61–68).

Поступила 10.VI.1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А л ф р е й Т. Механические свойства высокополимеров. Изд. иностр. лит., М., 1952.
2. Ф е р р и Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Изд. иностр. лит., М., 1963.
3. С л о н и м с к и й Г. Л. О законах деформации реальных материалов. И. Ж. техн. физ., 1939, т. 9, № 20, стр. 1791.
4. Б р о н с к и й А. П. Явление последействия в твердом теле. ПММ, 1941, т. 5, вып. 1.
5. М а л и н и н Н. И. Ползучесть и релаксация полимеров в переходном состоянии. ПМТФ, 1961, № 4, стр. 56.
6. S t u a r t H. (Redakteur). Die Physik der Hochpolymeren. Bd. IV, Berlin, Springer-Verlag, 1956.
7. M a r i n J., P a o Y. H., C u f f G. Creep properties of lucite and plexiglas for tension, compression, bending and torsion. Trans. ASME, 1951, vol. 73, No. 5, p. 705.
8. F i n d l e y W. N. Creep and relaxation of plastics. Machine Derigh, 1960, vol. 32, No. 10, p. 205.
9. К о л т у н о в М. А., Б е з у х о в В. Н. О термомеханическом поведении капрона. Вестн. Моск. ун-та, 1962, № 6, стр. 51.
10. W a r d I. M., O n a t E. T. Non-linear mechanical behavior of oriented polypropylene. J. Mech. and Phys. Solids, 1963, vol. 11, No. 4, p. 217.
11. L e a d e r m a n H. Large longitudinal retarded elastic deformation of rubberlike network polymers. Trans. Soc. Rheol., 1962, vol. 6, p. 361.
12. L e a d e r m a n H., M c C r a c k i n F., N a k a d a O. Large longitudinal retarded elastic deformation of rubberlike network polymers. II. Application of a general formulation of nonlinear response. Trans. Soc. Rheol., 1963, vol. 7, p. 111.
13. Р а б о т н о в Ю. Н. Некоторые вопросы теории ползучести. Вестн. Моск. ун-та, 1948, № 10, стр. 81.
14. L e a d e r m a n H. Elastic and creep properties of filamentous and other high polymers. Washington, Textile Foundation, 1943.
15. Р о з о в с к и й М. И. Ползучесть и длительное разрушение материалов. Ж. техн. физ., 1951, т. 21, № 11, стр. 1311.
16. А л е к с а н д р о в А. П. Морозостойкость высокомолекулярных соединений. Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 49.
17. Л а з у р к и н Ю. С., Ф о г е л ь с о н Р. Л. О природе больших деформаций высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии. Ж. техн. физ., 1951, т. 21, № 3, стр. 267.
18. Д о г а д к и н Б. А., Б а р т е н е в Г. М., Р е з н и к о в с к и й М. М. Исследование роли молекулярных сил в механизме высокозластической деформации. I. Молекулярный механизм и уравнение кинетики высокозластической деформации. Колloidн. ж., 1949, т. 11, № 5.
19. Р а б и н о в ч А. Л., Т у р а з я н А. В. Влияние скорости деформации на величину деформации и прочность ориентированных стеклопластиков. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6, стр. 1350.
20. О г и б а л о в П. М., Т ю н е е в а И. М. Теоретическая обработка экспериментальных данных об упругом последействии стеклопластиков. Вестн. Моск. ун-та, 1964, № 2, стр. 58.
21. V o l t e r r a V. Theory of functionals and of integral and integro-differential equations. London and Glasgow, Blackie & Son Limited, 1931.
22. N a k a d a O. Theory of non-linear responses. J. Phys. Soc. Japan, 1960, vol. 15, No. 12, p. 2280.
23. К о б е к о П. П. Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, М., 1952.
24. Т р и к о м и Ф. Интегральные уравнения. Изд. иностр. лит., М., 1960.
25. М и л е й к о С. Т., Т е л е н к о в В. И. Кратковременная ползучесть алюминиевых сплавов. ПМТФ, 1962, № 5, стр. 168.
26. Б р ы з г а л и н Г. И. К описанию анизотропной ползучести стеклопластиков. ПМТФ, 1963, № 6, стр. 117.