

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ
НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
ПРИ СДВИГЕ**

O. E. Ольховик

Приведены результаты исследования ползучести ПТФЭ при сдвиге с наложением гидростатического давления при различных температурах. Показано, что обобщенные кривые ползучести, полученные приведением по давлению и температуре, совпадают. Экспериментами по ползучести и сдвиговому деформированию при постоянном объеме полимера установлено отклонение вязкоупругих свойств от закономерностей, предсказываемых принципом эквивалентности действия температуры и давления.

Исследования свойств полимерных материалов при сложном напряженном состоянии [1–5] показали сильное влияние среднего напряжения (гидростатического давления) на их прочностные и деформационные характеристики. Экспериментальные трудности и большой объем исследований при наложении к простым деформациям (растяжение, сжатие и кручение) гидростатического давления заставляют исследователей искать упрощенные методы прогнозирования свойств при различных видах напряженного состояния. В этом смысле наибольший интерес представляют метод многопараметрового прогнозирования (метод аналогий) [6] и принцип эквивалентного действия давления и температуры [7]. Метод аналогий основан на использовании различных факторов, влияющих на релаксационные процессы; принцип эквивалентного действия давления и температуры предполагает еще шире прогнозировать различные свойства при изменении температуры или гидростатического давления. Однако экспериментальных данных, доказывающих правомерность теоретических предпосылок, в настоящее время недостаточно.

Цель работы – дальнейшее расширение представлений о баро-временной аналогии [4, 5] и о принципе эквивалентного действия давления и температуры при сдвиге. Преимущество опытов при сдвиге по отношению к другим деформациям, например растяжению или сжатию, заключается в том, что при сдвиговом деформировании объем полимера остается постоянным. Изучали деформирование ПТФЭ при сдвиге с постоянной скоростью нагружения и ползучесть при различных значениях температуры и гидростатического давления. Методика исследований и образцы описаны в работах [4, 5, 8]. Эксперименты проводили по трем программам: а) деформирование при различных температурах, б) влияние гидростатического давления на сдвиговое деформирование и ползучесть и в) деформирование и ползучесть при различных значениях давления и температуры, отвечающих условию постоянства объема полимера. Первые две программы позволяют ответить на вопрос о правомерности введения в расчетную практику аналогии по давлению. В настоящее время считается доказанным применение температурно-временной аналогии (ТВА) как для реологически простых, так и сложных сред. Однако эксперименталь-

ные трудности не позволяют провести длительный контрольный опыт в течение 5000–8000 час., как это рекомендуется в [6] при наложении гидростатического давления на простые деформации. В этом случае в качестве контрольного опыта может быть использован либо сложный режим нагружения, либо необходимо совпадение двух обобщенных кривых ползучести, полученных приведением по давлению и температуре.

В основу принципа эквивалентного действия давления и температуры положена гипотеза о зависимости свойств полимера от удельного объема. Последний можно варьировать изменением температуры или давления. В первом случае элементарное относительное изменение объема dV равно $\alpha_v \cdot dT$, во втором выражается величиной dP/K . Если предположить, что коэффициент объемного расширения α_v не зависит от давления P , а объемный модуль упругости K от температуры, тогда условие эквивалентности действия давления и температуры выражается следующим образом

$$\alpha_v \cdot dT = \frac{dP}{K} \quad (1)$$

Следовательно, зависимость между давлением и температурой (коэффициент термического давления) dP/dT , при котором свойства будут идентичны, находится так

$$\frac{dP}{dT} = \alpha_v K \quad (2)$$

Представляет интерес с практической точки зрения, установить численное значение dP/dT из данных зависимости коэффициентов редукции, учитывающих влияние давления и температуры на величину времени релаксации. В работе [4] при изучении объемной ползучести ПТФЭ показано, что численные значения dP/dT , найденные при изохорном нагревании и из кривых объемной ползучести, близки по величине с предсказанием теоретической зависимости (2). Тогда, располагая данными по ползучести при различных температурах при атмосферном давлении и вычислив dP/dT по уравнению (2), возможно прогнозирование релаксационных свойств при наложении гидростатического давления.

Вначале рассмотрим экспериментальные данные, необходимые для подтверждения постулата эквивалентности действия давления и температуры. Этим исследованиям предшествовали опыты по изохорному нагреванию, из которых устанавливалась зависимость dP/dT (рис. 1, кривая 1). На рис. 2 приведены диаграммы при различных температурах и давлениях. Диаграммы получали при $20-110^\circ$ с интервалом в 10° . Начиная с 30° и выше накладывалось гидростатическое давление, с помощью которого поддерживался постоянный объем, равный объему полимера при 20° . Все диаграммы сдвига в диапазоне температур $30-110^\circ$ находились между кривыми 2 и 3 рис. 2, т. е. практически совпадали в пределах разброса. Кривая 1 получена при 20° и атмосферном давлении и расположена несколько выше. По-видимому, здесь сказывается влияние перехода при 30° , и принцип эквивалентности действия давления и температуры, если и имеет место, то в пределах одного температурного подсостояния.

При повышении температуры свойства полимеров изменяются по двум причинам — вследствие изменения температуры и сопровождающимся при этом изменением объема. Обычно это влияние оценивается суммарным эффектом. Совпадение диаграмм сдвига для ПТФЭ при различных температурах и постоянном объеме свидетельствует о независимости свойств, получаемых из диаграмм сдвига, от температуры, т. е. для данного случая в диапазоне температур $30-110^\circ$ свойства определяются величиной удельного объема. Можно предположить, что это справедливо только для высокояластичного состояния полимера.

Влияние давления и температуры на ползучесть полимера показано на рис. 3, а, изохорная ползучесть при различных температуре и давлении — на рис. 4. Видно, что с увеличением температуры скорость ползучести при постоянном объеме увеличивается во всем исследованном диапазоне. Для этих испытаний наблюдается существенное отклонение от принципа эквивалентного действия давления и температуры. С физической точки зрения механизм влияния на свойства полимера давления и температуры принципиально различен. Для реальных полимерных структур характерен свободный объем на уровне дефектов [5, 9], например, для кристаллических полимеров — это дефекты между кристаллами в

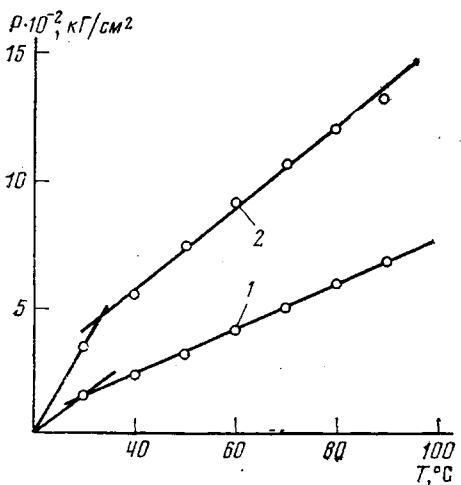


Рис. 1

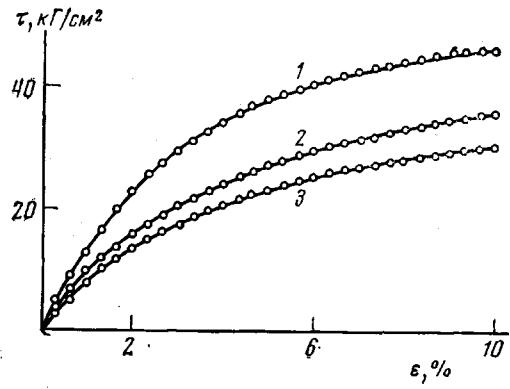


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость гидростатического давления при постоянных объеме (1) и времени релаксации (2)

Рис. 2. Зависимость напряжения τ от деформации ϵ при 20(1), 30(2) и 110°(3)

виде слабоупакованных аморфных областей. Ползучесть в этом случае обусловлена факторами взаимодействия между кристаллами или другими плотноупакованными структурными образованиями. Реакцию полимера на всестороннее сжатие следует в первую очередь рассматривать как сокращение свободного объема на уровне дефектов и увеличение взаимодействия между плотноупакованными структурами полимера. Время релаксации при сдвиге в пределах одного температурного подсостояния будет увеличиваться как при понижении температуры, так и при наложении давления. Однако охлаждение полимера на некоторую величину, например на 10–20°, не вызывает существенных изменений в структуре надмолекулярных образований, а сказывается только на молекулярном уровне. С другой стороны, наложение гидростатического давления порядка нескольких сотен атмосфер не может оказывать заметного влияния на молекулярном уровне и в то же время этого давления достаточно, чтобы произвести количественные изменения в структуре надмолекулярного порядка. Таким образом, при одинаковой величине изменения объема от действия температуры и давления температура влияет на изменение плотности по всему объему полимера, а при наложении давления изменение объема носит локальный характер, т. е. происходит уплотнение дефектных областей. В этом заключается принципиальное отличие в действии давления и температуры на свойства полимеров. Между давлением и температурой возможно существование только эмпирической зависимости, при которой свойства полимера будут идентичны, причем для различных свойств численная величина dP/dT будет неодинакова.

Полученные экспериментальные данные позволяют раздельно оценить влияние температуры, объема и давления на релаксационные процессы с термодинамических позиций. Представленные на рис. 3, 4 кривые ползучести позволяют вычислить эффективные значения энергии активации

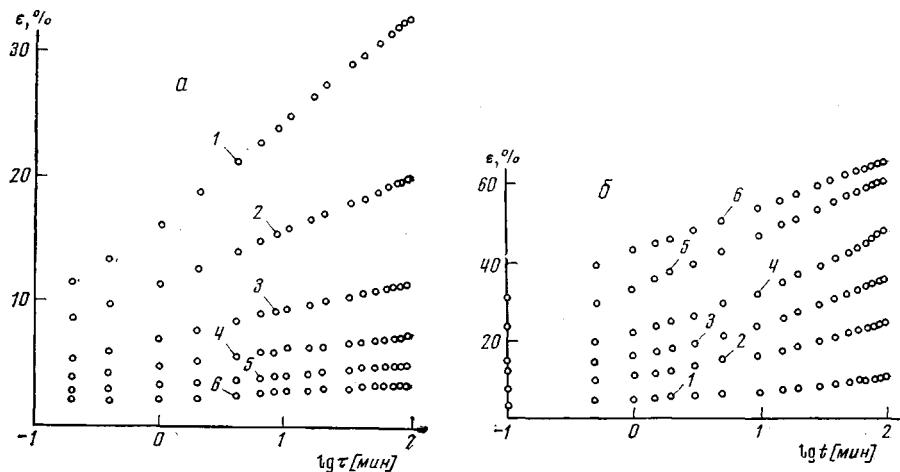


Рис. 3

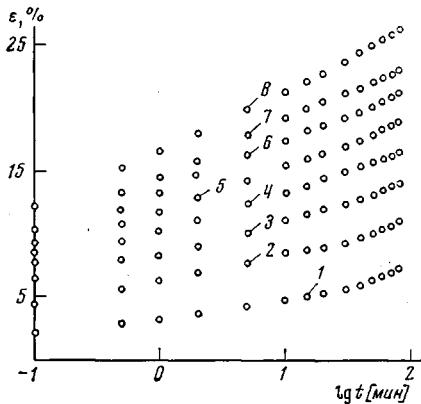


Рис. 4

ΔU и активационного объема ΔV^* . Одним из наиболее удобных методов определения ΔU является измерение скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ при различных температурах (T_1, T_2)

$$\Delta U = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \quad (3)$$

Этот метод может быть применен также и для измерения активационного объема ползучести

$$\Delta V^* = - \frac{RT}{P_2 - P_1} \ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \quad (4)$$

Кривые ползучести (рис. 3, 4) можно в первом приближении считать линейно зависимыми от $\lg t$, т. е.

$$\dot{\epsilon} = \alpha + m \lg t \quad (5)$$

При принятом допущении отношение скоростей ползучести $\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1$ при двух температурах или давлениях равно m_2/m_1 .

Следует заметить, что время релаксации η при сдвиге в общем случае зависит от следующих факторов: напряжения τ , температуры T ,

Рис. 3. Зависимость $\dot{\epsilon}$ от $\lg t$ при различных давлениях (а) и температурах (б):

а: $P = 1$ (1), 200 (2), 500 (3), 1000 (4), 1500 (5) и 2000 kG/cm^2 (6),
б: $T = 18$ (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) и 70° (6)

Рис. 4. Зависимость $\dot{\epsilon}$ от $\lg t$ при постоянном объеме и температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6), 80 (7) и 90° (8)

объема V и давления, причем из трех последних факторов независимыми являются только два, например температура и объем

$$\eta = f(\tau, T, V) \quad (6)$$

Согласно Александрову — Гуревичу [10, 11], время релаксации для сегментальной подвижности полимеров равно

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{U_0 - \alpha\tau}{RT}} \quad (7)$$

где U_0 — энергия активации процесса перемещения сегментов из одного равновесного состояния в другое в ненапряженном состоянии; α — константа, определяемая из опыта (по физическому смыслу это объем кинетической единицы).

Из выражения (7) следует, что время релаксации и соответствующая энергия активации снижаются с увеличением напряжения. При наложении гидростатического давления, наоборот, наблюдается увеличение времени релаксации. Это может быть учтено в формуле (7), если предположить, что $U_0 = U + \Delta U$, где ΔU — слагаемое, учитывающее влияние наложения давления или изменения объема, поскольку P , T и V связаны уравнением состояния. По физическому смыслу величина ΔU представляет собой работу, совершающую элементарным флуктуационным объемом против сил внешнего давления, т. е., как предложено в [12]: $\Delta U = \Delta VP$.

В этом случае уравнение (7) для времени релаксации при сдвиге с наложением гидростатического давления принимает вид

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{U_0 - \alpha\tau + \Delta VP}{RT}} \quad (8)$$

Таким образом, числитель показателя экспоненты представляет собой сумму трех слагаемых, которую можно представить как

$$U = U_t - U_r + U_v \quad (9)$$

В работе [2] показано, что величина $U_r = \alpha\tau$ для эластомеров составляет 0,1 ккал/моль, т. е. в первом приближении этой величиной можно пренебречь.

Для установления влияния каждого фактора на релаксационные свойства, например температуры, необходимо, чтобы два других параметра (напряжение и объем) оставались постоянными. Последний вариант можно реализовать в опытах при сдвиге с наложением гидростатического давления, когда при переходе от одной температуры к другой объем полимера уменьшается давлением. По аналогии с формулой (9) можно записать выражение для активационного объема, который также зависит от давления и объема

$$\Delta V^* = \Delta V_p^* + \Delta V_v^* \quad (10)$$

Представляет интерес оценить раздельно величины U_t , U_v , ΔV_p^* , ΔV_v^* , поскольку обычно приводимые в литературе данные являются суммой этих величин. Численные величины энергии активации и активационного объема в зависимости от температуры, объема и давления приведены в таблице. Суммарная энергия активации U , вычисленная по уравнению (3), уменьшалась с 15 до 6 ккал/моль с повышением температуры от 20 до 60°; энергия активации при постоянном объеме в указанном интервале температур убывала с 6 до 3 ккал/моль. Следовательно, энергия активации изменения объема U_v по величине больше U_t и изменяется в сторону уменьшения в исследованном диапазоне температур с 9 до 3 ккал/моль. Теория [13] не предсказывает какой-либо закономерной зависимости энергии активации от температуры и активационного объема от давления. Однако экспериментально это не проявляется в полной мере. Изменение давления и температуры вызывает в кристаллических

полимерах появление новых напряжений сдвига, что увеличивает вероятность образования и стока новых дефектов, суммарная величина которых с ростом давления, по-видимому, убывает, а с увеличением температуры возрастает. По этой причине как с повышением давления, так и температуры можно считать, что положение о постоянстве структуры нарушается, следствием чего является зависимость активационного объема от давления и энергии активации от температуры. Полученные величины энергии активации U_T и U_V подтверждают предположение Фокса и Флори [14], что молекулярная подвижность, а следовательно, и время релаксации

Энергии активации и активационные объемы ползучести ПТФЭ при сдвиге

T, °C	U	U_T	U_V	P, кГ/см²	Активационный объем, см³/моль		Условия определения ΔVV^* при постоянном объеме	
					ΔV_P^*	ΔV_V^*	T, °C	P, кГ/см²
18	14,7	5,6	9,1	0	81	49	20	0
30	8,2	4,8	3,4	200	67	82	50	150
40	5,8	3,0	2,8	500	32	45	40	230
50	5,8	3,0	2,8	1000	29	49	50	320
60	—	—	—	1500	23	38	60	400
				2000		27	70	490
						20	80	590
							90	680

ции в высокоэластическом состоянии определяются как температурой, так и величиной свободного объема. Вероятность перескока зависит не только от скорости движущейся единицы, с которой она может преодолеть энергетический барьер, а от вероятности того, что вблизи имеется дефект, создающий возможность перескока.

С целью прогнозирования деформативности кристаллических полимеров в области больших времен в данной работе рассмотрена возможность построения обобщенной кривой ползучести путем введения коэффициента редукции a_P , учитывающего влияние давления. На рис. 5 приведены обобщенные кривые, полученные приведением по давлению и температуре, и зависимость коэффициентов редукции a_P и a_T .

Температурная зависимость коэффициентов редукции как при постоянном, так и переменном объеме полимера отвечает уравнению Вильямса – Ланделла – Ферри

$$\lg a_T = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (11)$$

Численные значения коэффициентов C_1 и C_2 при $V=\text{const}$ равны 11,0 и 48,3 соответственно; при $V=\text{const}$, $C_1=8,5$; $C_2=43,0$. Представляет интерес проанализировать эти данные с точки зрения постулата эквивалентности действия давления и температуры на релаксационные процессы в полимерах, т. е. найти численное значение, показывающее взаимосвязь между уменьшением скорости процесса при наложении давления с аналогичной величиной при понижении температуры. Расчетная величина dP/dT для ПТФЭ в области давлений до 500 кГ/см² и температур 30–50° при $\alpha_v=330 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ и $K=24 \cdot 10^3$ кГ/см² составляет 8 кГ/см²·град. Прямые опыты по определению dP/dT в режиме медленного (скорость 5 град/час) нагревания приведены на рис. 1 (кривая 1). При этом численная величина dP/dT имела два значения: до 30° – 15,2 и выше 7,6 кГ/см²·град. Параметр dP/dT , рассчитанный из коэффициентов редукции (рис. 5, а, кривые 1, 2) при различных значениях P и T , также изменял свою величину при 30° и был примерно в 2 раза больше (34 и 17,6 кГ/см²·град). Резкое увеличение параметра dP/dT в области температур ниже

30° связано, по-видимому, с наличием фазовых переходов в ПТФЭ при 19 и 30° [15]. Совпадение двух обобщенных кривых (кривые 1 и 2 рис. 5, б). приведенных к одинаковым напряжению, температуре и давлению, в шкале приведенного времени указывает на существование единой обобщенной кривой; кривая 3 (рис. 5), полученная при постоянном объеме полимера, свидетельствует о некоторых особенностях ТВА. Следует заметить, что как в опытах с переменным давлением, так и при переменной температуре происходит также изменение объема, которое не учитывается при построении обобщенных кривых 1 и 2 (рис. 5). Существенное расхождение кривых 2 и 3 (рис. 5) обусловлено влиянием изменения объема на релак-

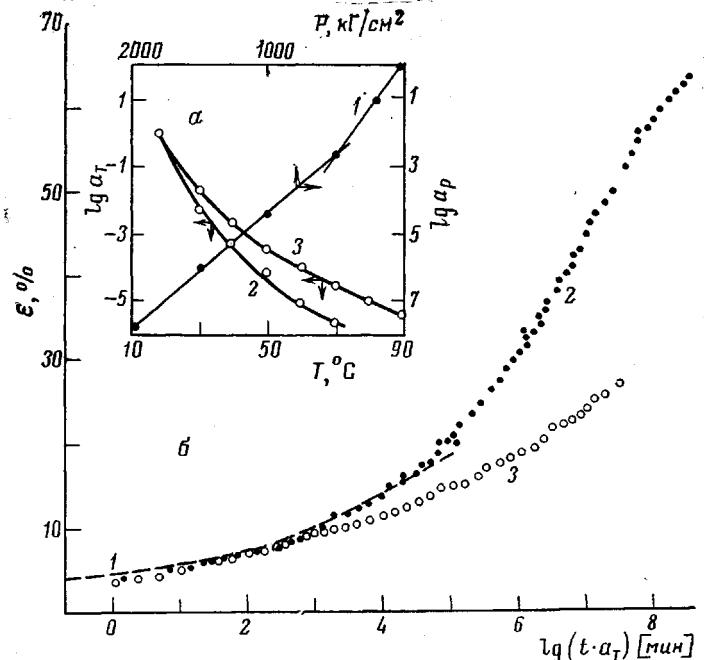


Рис. 5. а — Зависимость коэффициентов редукции от давления (1), температуры (2) и при постоянном объеме (3); б — обобщенные кривые ползучести, полученные приведением по давлению (1), температуре (2) и при постоянном объеме (3)

сационные процессы. Сопоставление величин U_t и U_v подтверждает предположение о более существенном влиянии изменения объема по сравнению с температурой на релаксационные процессы в высокоэластичном состоянии.

Для термореологически простого класса полимеров постулируется, что равновесная податливость инвариант относительно изменения температуры, а величина a_T является функцией только одного аргумента — температуры. Для термореологически сложных сред считается [16], что коэффициент редукции зависит от температуры и времени. При изобарном ($P=\text{const}$) изменении температуры происходит изменение плотности полимера, которое рекомендуется учитывать параллельным вертикальным сдвигом кривых податливости на величину $\rho_0 T_0 / \rho T$. Обычно считается, что [17] эта поправка несущественна. Если для данного полимера принять гипотезу простого термореологического тела, то видно существенное расхождение между прогнозом ползучести с учетом и без учета изменения объема. Эти результаты показывают, что изменение объема при нагревании полимера не аддитивно влияет на релаксационные процессы и не может быть учтено вертикальным сдвигом, пропорциональным $\rho_0 T_0 / \rho T$.

Можно предположить, что вероятность совпадения длительного контрольного опыта с прогнозируемой кривой ползучести больше при изохорной ползучести, поскольку контрольный опыт так же проводится при постоянном объеме. При этом, если изменение объема в значительной степени влияет на время релаксации, кривая длительного контрольного опыта будет расположена ниже прогнозируемой кривой, полученной методом ТВА в случае гипотезы термомеханически простого тела. Предсказанное расхождение экспериментально наблюдалось в ряде работ [6, 18], причем действительные деформации также были меньше прогнозируемых методом ТВА. Следовательно, расхождение прогнозируемых кривых ползучести с контрольным опытом можно объяснить неучетом влияния изменения объема на релаксационные свойства. При использовании гипотезы термомеханически сложного тела наблюдалось хорошее совпадение расчетной и действительных кривых для этих же исходных данных [6].

Полученные результаты показывают, что основным признаком термомеханически сложной вязкоупругой среды является зависимость времени релаксации от объема при увеличении температуры, причем, поскольку вид этой закономерности установить трудно, было принято [6, 17], что коэффициент редукции является функцией температуры и времени. Однако полученные результаты показывают, что при переменных температурных воздействиях коэффициент редукции в общем случае при постоянном напряжении зависит от температуры и объема. Для аналитического учета этого явления трансформированное время t' следует выразить так

$$t' = \int_0^t a_t a_v dt \quad (12)$$

Для термомеханически простой среды при различных температурах $a_v=1$. Следует заметить, что при обычном применении ТВА при установлении температурной зависимости коэффициента редукции находят не a_t , а произведение $a_t \cdot a_v$, причем для контрольного опыта, который проводится при постоянных T и V , $a_v=1$; для случая переменной температуры увеличение a_v приводит к дополнительному изменению времени релаксации, следствием чего является расхождение прогнозируемой кривой с контрольным опытом.

Ленинградский технологический институт холдинговой промышленности

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Айнбinder, К. И. Алексеев, Э. Л. Тюнина, М. Г. Лака, Свойства полимеров при высоких давлениях, «Химия», 1973, стр. 260.
2. Г. М. Бартенев, И. А. Кузнецов, Механика полимеров, 1974, 453.
3. А. М. Локощенко, Н. И. Малинин, В. В. Москвитин, Г. К. Строганов, Механика полимеров, 1974, 998.
4. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1976, 541.
5. О. Е. Ольховик, Высокомолек. соед., A18, 1012, 1976.
6. Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Прогностика деформативности полимерных материалов, «Знанияе», 1975, стр. 416.
7. С. Б. Айнбinder, В кн. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 253.
8. О. Е. Ольховик, Н. П. Деменчук, Заводск. лаб., 42, 614, 1976.
9. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., A17, 1346, 1975.
10. А. П. Александров, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 57.
11. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физики, 17, 1491, 1947.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975, стр. 592.
13. Р. Кейес, В кн. Твердые тела под высоким давлением, «Мир», 1966, стр. 86.
14. T. Fox, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 315, 1954.
15. Д. Ку, В кн. Фторополимеры, «Мир», 1975, стр. 409.
16. Д. Ж. Феско, Н. В. Чога, В кн. Вязкоупругая релаксация в полимерах, «Мир», 1974, стр. 57.
17. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975, стр. 357.
18. Ю. С. Уржумцев, Механика полимеров, 1975, № 1, 66.