

УДК 541.64:539.3

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ВОЛЮМЕТРИИ***Ольховик О. Е.*

Предложен принцип и описана конструкция прибора для волюметрии полимеров в условиях одноосного растяжения (сжатия) и сдвига при атмосферном давлении. Показано, что увеличение объема полимера при его деформировании может быть использовано в качестве измеряемой меры повреждаемости. Установлено на примере ПММА, что разрушение происходит, как только увеличение объема достигает некоторой величины, причем в пределах одного физического состояния (стеклообразного) величина критического увеличения объема не зависит от температуры.

Вопросу накопления повреждений под воздействием механического поля напряжений в последнее время уделяется значительное внимание [1, 2]. Интерес к этой проблеме обусловлен как практической целесообразностью, так и возможностью выяснения физической картины разрушения полимеров. В аспекте кинетической концепции долговечности [3] процесс разрушения полимера во времени под нагрузкой протекает в несколько стадий: деформация межатомных и межмолекулярных связей, разрыв связей в результате тепловых флуктуаций, образование субмикротрещин в результате разрыва макромолекул, т. е. разрушение представляет собой весьма сложный механо-химический процесс. Применением физических методов (инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, масспектроскопии и дифракции рентгеновых лучей под малыми углами) подтверждена реальность указанных стадий разрушения [3].

Однако следует отметить, что указанные выше методы изучения повреждаемости, как правило, контролируют только одну стадию процесса, оставляя без внимания параллельно протекающие акты разрушения, идущие по другому механизму. Примером этому служит тот факт, что накопление продуктов распада химических связей контролируют методом ИК-спектроскопии или ЭПР, с другой стороны, кинетика образования субмикротрещин изучается методом дифракции рентгеновых лучей [3].

В силу сказанного актуальным является разработка метода, позволяющего одновременно изучать кинетику повреждаемости на всех стадиях, поскольку параллельное изучение повреждаемости вышеуказанными методами технически трудно. Наш выбор пал на метод волюметрии, получивший широкое применение для изучения прямых реакций образования высокомолекулярных соединений [4—6]. Разрушение полимера на всех его стадиях (механизмах) возможно трактовать как обратную реакцию. В результате элементарного акта разрушения полимера имеет место увеличение расстояний между соседними атомами (в случае разрыва химической связи) или между молекулами, а также другими структурными образованиями (при разрыве физических связей). Следовательно, во всех элементарных актах разрушения будет иметь место увеличение объема, поскольку разрыв любой связи должен сигнализировать о случившемся изменении объема. Заметим, что относительное удлинение, например при растяжении, может происходить без увеличения объема, и, следовательно,

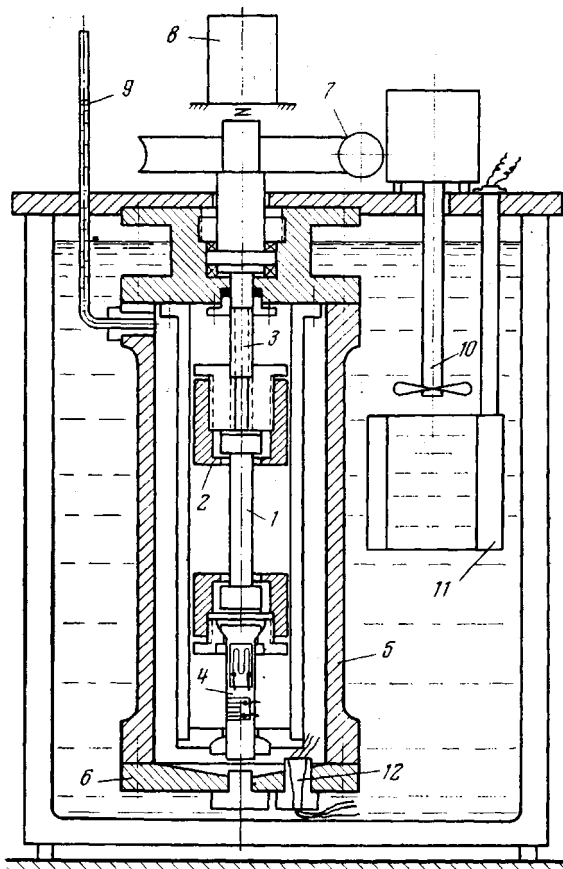


Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки:

1 — образец, 2 — захват, 3 — винт, 4 — динамометр, 5 — кожан, 6 — фланец, 7 — червячно-винтовая пара, 8 — датчик линейного удлинения, 9 — капилляр, 10 — мешалка, 11 — электронагреватель, 12 — электровводы

по величине удлинения нельзя судить о степени повреждаемости полимера. Таким образом, в качестве меры суммарной повреждаемости можно использовать изменение объема.

В данной работе излагаются результаты разработки прибора, позволяющего регистрировать объемные деформации при различных температурно-временных условиях деформирования (растяжение, сжатие и кручение), а также результаты экспериментальных измерений.

Схема прибора (в разрезе) показана на рис. 1. Конструктивно измерительная ячейка устанавливается внутри термостата, заполненного жидкостью. Нагружение образца 1 производится с помощью винтового привода, состоящего из тягового захвата 2 и винта 3. Измерение усилия на образце выполняется упругим динамометром 4 с помощью тензодатчиков сопротивления. Нагружающее устройство, состоящее из образца, захватов и динамометра, закрывается кожухом 5 и фланцем 6, после чего ячейка заполняется кремнийорганической жидкостью. Удаление остатков воздуха производится вакуумированием. Нагружение образца осевой силой осуществляется электродвигателем через червячно-винтовую пару 7. Многооборотный датчик угловых перемещений 8 служит для регистрации удлинения в осевом направлении. Изменение объема деформируемого образца проводится визуально по положению уровня жидкости в капилляре 9. Следует отметить, что нормальная работа прибора (отсутствие дрейфа уровня жидкости в капилляре) имеет место при хорошем (колебание температуры жидкости в термостате не более 0,05°) термостатировании измерительной ячейки.

Кроме осевого растяжения на данном приборе возможно измерение объемных деформаций при сжатии и кручении. Для этого предусмотрены соответствующие

сменные захваты и динамометры. Прибор также позволяет проводить исследования в режиме ползучести и релаксации напряжений при трех указанных выше деформациях.

Экспериментальные исследования при растяжении проводили на круглых образцах, полученных токарной обработкой. Диаметр и длина рабочей части образца были соответственно равны 10 и 70 мм. Первоначальный объем рабочей части образца при принятых размерах равнялся 5550 мм³. При площади поперечного сечения капилляра 1,13 мм² повышение уровня жидкости на 1 мм соответствует относительной объемной деформации 0,02%.

Зависимость растягивающего напряжения и относительного увеличения объема в функции линейной деформации для ряда полимеров представлена на рис. 2. Эти результаты получены в режиме деформирования с постоянной скоростью линейной деформации 0,3%/мин при температуре 30°. Из четырех полимеров два (ПММА и капролон) разрушались в процессе опыта, причем для всех полимеров характерным было отсутствие шейки, уменьшение диаметра (по данным измерения после деформирования) по длине образца было равномерным. По данным рис. 2 были рассчитаны эффективные значения объемного модуля упругости и коэффициента Пуассона μ (таблица). Там же для сравнения приведены величины объемного модуля упругости при гидростатическом сжатии. Видно, что высокие значения объемных модулей упругости при отрицательном давлении резко убывают при переходе в область положительных давлений.

Особое внимание заслуживает коэффициент μ , поскольку этой константой определяется такая характеристика, как изменение объема. В случае одноосного растяжения или сжатия увеличение объема $\theta = \Delta V/V$ рассчитывается по формуле

$$\theta = (1 - 2\mu)\epsilon$$

По величине объемной деформации можно судить об изменении как прочностных, так и деформационных свойств полимеров, поскольку изменение объема следует рассматривать либо как переход к более плотной упаковке при отрицательном гидростатическом давлении, либо как степень разрыхления (повреждаемость) при положительном давлении. Отметим, что при некоторых условиях деформирования при растяжении возможен переход к более плотной упаковке (при ориентационной вытяжке или при активном деформировании некоторых полимеров, например ПЭ высокой плотности). Этот полимер разрушается в случае одноосного растяжения при удлинении в несколько сотен процентов, и в то же время его удлинение в процессе ползучести в момент разрушения составляет несколько процентов. Причина такого поведения кроется в экстремальной зависимости увеличения объема (повреждаемости) в функции скорости деформирования, обусловленной двумя конкурирующими процессами, а именно разрывом и образованием новых связей. Начиная с некоторого уровня

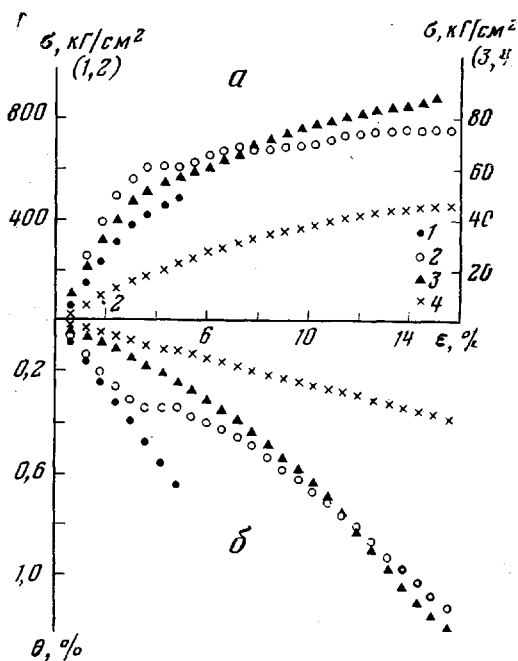


Рис. 2. Диаграммы растяжения (а) и изменения объема полимеров (б) при 30°: 1—ПММА, 2—капролон, 3—ПТФЭ, 4—ПЭ низкой плотности

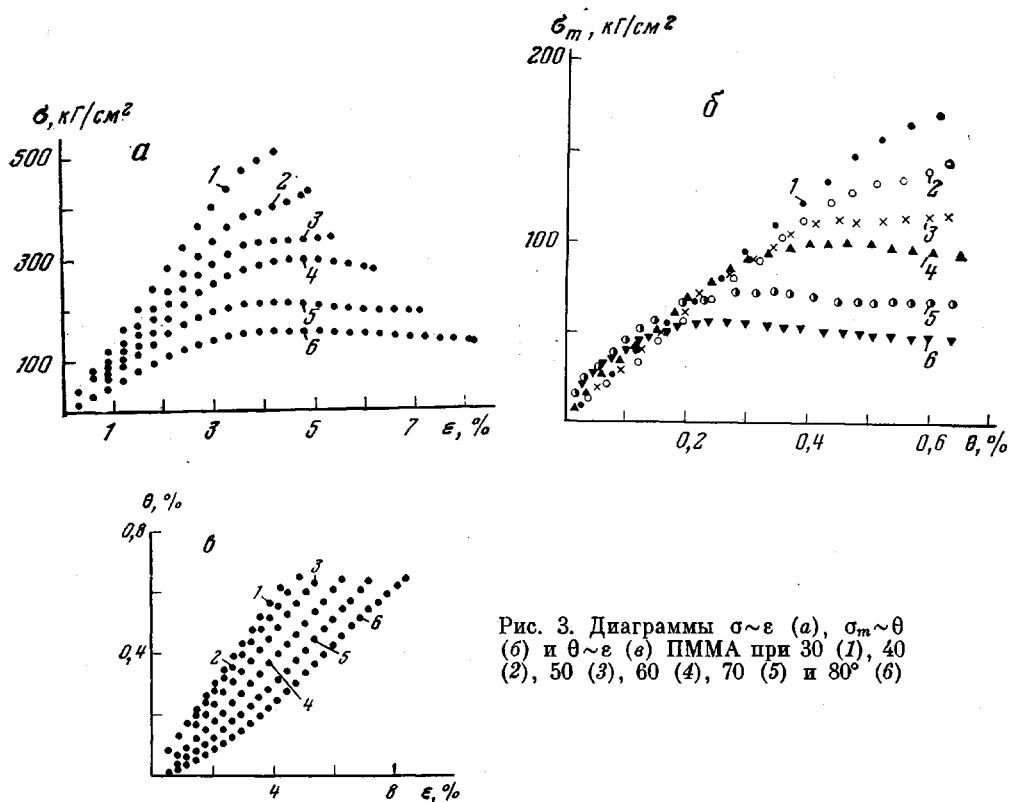


Рис. 3. Диаграммы $\sigma \sim \varepsilon$ (а), $\sigma_m \sim \theta$ (б) и $\theta \sim \varepsilon$ (в) ПММА при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 70 (5) и 80° (6)

растягивающего напряжения (при его увеличении), в ПЭ высокой плотности наблюдается уменьшение объема, свидетельствующее о превышении скорости рекомбинационного уплотнения по отношению к разрывам связей. При малых уровнях напряжения преобладающим является процесс разрыхления. Таким образом, определяющим фактором, количественно характеризующим разрушение, является не относительное удлинение, а увеличение объема.

Для ПММА (рис. 2, кривая 1) изменение объема увеличивается пропорционально относительному удлинению ε . Линейная связь между θ и ε указывает на постоянство коэффициента Пуассона вплоть до момента раз-

Эффективные значения объемного модуля упругости и коэффициента Пуассона в функции относительного удлинения

| Относительное удлинение, % | ПММА | | Капролон | | ПТФЭ | | ПЭ низкой плотности | |
|----------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | К, кг/мм ² | μ | К, кг/мм ² | μ | К, кг/мм ² | μ | К, кг/мм ² | μ |
| -3 | — | — | — | — | — | — | 267 | — |
| -2 | 554 | — | 776 | — | 375 | — | 180 | — |
| -1 | 476 | — | 740 | — | 327 | — | 133 | — |
| 0 | 410 | 0,43 | 705 | 0,44 | 225 | 0,44 | 105 | 0,49 |
| 1 | 365 | 0,43 | 637 | 0,44 | 170 | 0,45 | 90 | 0,49 |
| 2 | 328 | 0,43 | 605 | 0,44 | 126 | 0,45 | 80 | 0,49 |
| 4 | 266 | 0,43 | 590 | 0,45 | 75 | 0,48 | 63 | 0,49 |
| 6 | — | — | 550 | 0,47 | 66 | 0,47 | 60 | 0,49 |
| 8 | — | — | 460 | 0,47 | 54 | 0,47 | 55 | 0,49 |
| 10 | — | — | 357 | 0,47 | 41 | 0,47 | 50 | 0,49 |
| 14 | — | — | 250 | 0,46 | 24 | 0,46 | 43 | 0,49 |

рушения или скорости роста повреждаемости в течение всего процесса деформирования. Аналогичная закономерность (постоянство коэффициента Пуассона) наблюдается и для ПЭ низкой плотности. Для капролона при напряжениях, предшествующих пределу текучести, происходит нарушение линейной связи между θ и ϵ , а в момент «течения» объем полимера остается неизменным, т. е. в этот промежуток времени течение полимера не сопровождается разрыхлением. Не исключено, что дальнейшее сопротивление капролона растяжению, которое заключается в увеличении нагрузки на кривой $\sigma \sim \epsilon$, обусловлено перестройкой структуры этого полимера в процессе течения при постоянном объеме. При дальнейшем деформировании скорость объемной деформации увеличивается и процесс заканчивается разрушением при следующих условиях: $\sigma = 680 \text{ кг/см}^2$, $\epsilon = 18,2\%$, $\theta_{\text{поли}} = 1,36\%$ и $\theta_{\text{ост}} = 0,73\%$.

Несколько подробнее было изучено деформирование ПММА в функции температуры. Эти результаты в виде диаграмм $\sigma \sim \epsilon$, $\sigma_m \sim \theta$ и $\theta \sim \epsilon$ показаны на рис. 3. Диаграммы растяжения носят традиционный характер: с повышением температуры испытания уменьшается наибольшее напряжение и увеличивается относительное удлинение. Связь между θ и ϵ в области температур 30–60° линейна, что свидетельствует о независимости коэффициента μ от напряжения и удлинения. В функции температуры коэффициент μ увеличивается в указанном диапазоне с 0,43 до 0,45. Выше 60° взаимосвязь между θ и ϵ существенно нелинейна, причем с ростом деформации коэффициент μ уменьшается, например при 80° с 0,48 (в момент начала деформирования) до 0,46 (при разрушении). Уменьшение коэффициента μ при растяжении свидетельствует о прогрессирующем разрыхлении ПММА при 70 и 80°. Из рис. 3, б следует, что относительное увеличение объема в момент разрушения имеет постоянное значение, т. е. разрушение происходит как только увеличение объема достигает некоторой критической величины, независимой для ПММА от температуры в пределах стеклообразного состояния.

Изотермы растяжения ПММА (рис. 3, б) позволяют термодинамически оценить вынужденный переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Сопоставление кривых 3–6 (рис. 3, а, б) показывает, что в момент увеличения напряжения до уровня предела вынужденной эластичности объем растет при постоянном гидростатическом давлении. При изотермических условиях деформирования полимера его объем V , давление p и потенциал Гиббса G связаны между собой следующим соотношением [7]:

$$V = (\partial G / \partial p)_T$$

Для температур выше 50° наклон касательной к кривой $\sigma_m \sim \theta$ при напряжении, равном пределу вынужденной эластичности, меняется скачком и, следовательно, первая производная $(\partial G / \partial p)_T$ имеет конечный разрыв, что, по определению [7], является фазовым переходом первого рода. Эффективная энергия активации этого перехода равна 4 ккал/моль.

На рис. 4 представлены результаты увеличения объема ряда полимеров в процессе ползучести при растяжении. Видно, что с момента прило-

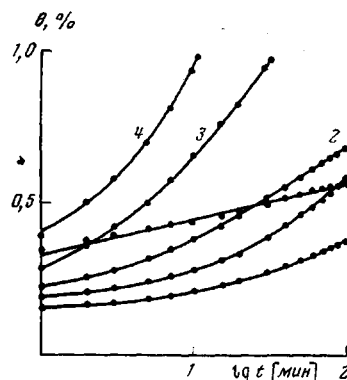


Рис. 4. Кинетика изменения объема в процессе ползучести при растяжении

1–4 — ПТФЭ, $\sigma = 70 \text{ кг/см}^2$, $T = 19,2$ (1), 25 (2), 32 (3) и 42° (4); 5 — ПММА, $\sigma = 150 \text{ кг/см}^2$, 60°; 6 — ПЭ низкой плотности, $\sigma = 25 \text{ кг/см}^2$, 70°

жения нагрузки наблюдается неупругое увеличение объема, свидетельствующее о том, что разрушение подготавливается в течение всего времени пребывания образца под нагрузкой. Таким образом, полученные экспериментальные результаты для ряда полимеров в неориентированном состоянии (рис. 4) подтверждают точку зрения работы [8] об отсутствии инкубационного периода, т. е. накопление повреждений начинается не с некоторого характерного момента времени, именуемого инкубационным периодом [9], а с момента приложения механической нагрузки. Из сопоставления данных по объемной ползучести ПТФЭ при положительном (рис. 4) и отрицательном гидростатическом давлении [10] следует, что при $p > 0$ абсолютное значение неупругой объемной деформации при сопоставимых условиях более чем на два десятичных порядка выше. Так, при гидростатическом сжатии давлением в 100 кг/см^2 за время 100 мин. уменьшение объема составляет 0,1%, и в то же время при положительном давлении в 23 кг/см^2 увеличение объема приближается к 1%.

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, А. В. Добродумов, *Высокомолек. соед.*, **A20**, 854, 1978.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, *Механика полимеров*, 1977, 755.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, *Кинетическая природа прочности твердых тел*, «Наука», 1974, стр. 560.
4. П. С. Шангорович, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **21**, 1946, 1163.
5. В. С. Клименко, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, В сб. *Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений*, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 242.
6. О. Е. Ольховик, Т. А. Аникина, С. С. Иванчев, *Высокомолек. соед.*, **A19**, 1430, 1977.
7. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления*, «Мир», 1973, стр. 420.
8. А. И. Слуцкер, В. С. Куксенко, *Механика полимеров*, 1975, 84.
9. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, С. Я. Хайкин, *Механика полимеров*, 1978, 730.
10. О. Е. Ольховик, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 1012, 1976.

THE STUDY OF A POLYMER DAMAGING BY VOLUMETRIC METHOD

O'khovik O. Ye.

Summary

A principle and a construction of an instrument have been proposed for checking a polymer volumetry under an uniaxial extension (and compression) and a shear at atmospheric pressure. It was shown that the polymer volume rise under its deformation may be employed as an observed measure of damaging. On the example of PMMA it is ascertained that a fracture occurs as soon as the volume rise reaches a certain value; moreover, within the limits of the same (glasslike) physical substate the value of the critical volume rise does not depend on the temperature.