

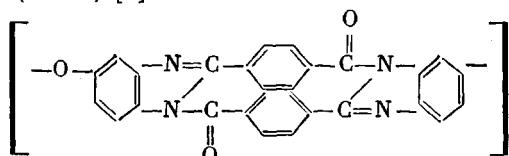
УДК 541.64:539.3

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ПОЛИМЕРОВ*Аскадский А. А., Тодадзе Т. В., Слонимский Г. Л.*

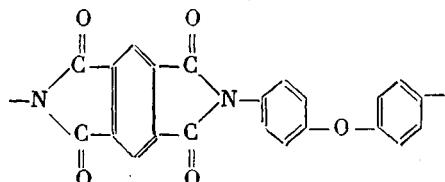
В широком диапазоне температур и деформаций изучены релаксационные свойства представителей некоторых классов полимеров. Предложен способ оценки нелинейности механического поведения полимеров с использованием принципа температурно-временной суперпозиции. Разработан метод прогнозирования релаксационных свойств полимеров, основанный на комбинации ряда релаксационных экспериментов, проводимых в изотермических и неизотермических условиях.

Данная работа посвящена вопросам прогнозирования релаксационных свойств полимеров и связанной с этим оценки линейности и нелинейности механического поведения полимерных систем. Обычно для прогнозирования релаксационных свойств полимеров на большие длительности процесса применяют принцип температурно-временной суперпозиции. Однако для такого прогнозирования необходимо определить кривые релаксации напряжения в широком интервале температур и деформаций в изотермических условиях. Ниже будет показано, что достаточно точное прогнозирование можно осуществить, проводя эксперименты по неизотермической релаксации напряжения в условиях возрастающей температуры.

Исследовали различные классы полимеров: теплостойкие полимеры – полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ) [1]



и полииimid



Среди традиционных полимеров были выбраны ПММА и поликарбонат марки «Дифлон».

Выбор данных объектов исследования был сделан исходя из тех соображений, что ПНБИ и полииimid являются новыми полимерами с высокими температурами размягчения, релаксационные свойства которых изучены мало, и для ПНБИ практически не изучены.

Исследование релаксационных свойств проводили на микрообразцах размером 3×3×4,5 мм на приборе конструкции Дубова – Регеля [2] в условиях одноосного сжатия. Определяли кривые релаксации напряжения образцов как в изотермических, так и в неизотермических условиях при повышении температуры со скоростью 1,5 град./мин. В первом случае получали обычные кривые релаксации напряжения при постоянной деформации, которую задавали со скоростью 1,5 мм/мин. Во втором случае получали кривые неизотермической релаксации напряжения, которые в условиях

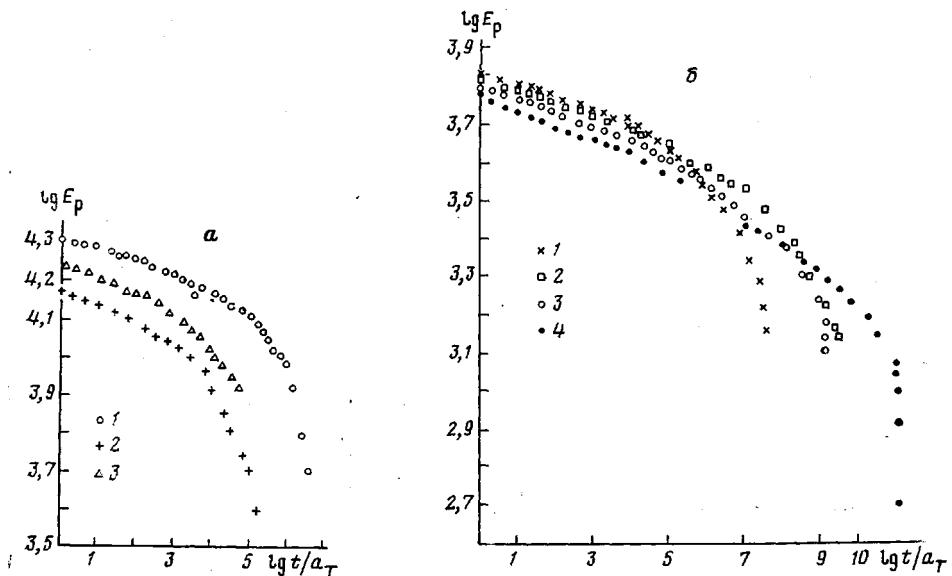


Рис. 1

Рис. 1. Обобщенные релаксационные кривые для ряда полимеров: а – ПНБИ, б – полиимид; деформация в процессе опыта составляет:

а – 1,6 (1); 2,7 (2); 3,8% (3); б – 2,7 (1);
3,9 (2); 5,5 (3); 8,9% (4)

Рис. 2. Зависимость $\lg a_T$ от $(T - T_0)$: 1 – ПММА при $\epsilon = 2,2\%$; 2 – поликарбонат при $\epsilon = 8,9\%$; 3 – полиимид при $\epsilon = 4,1\%$; 4 – ПНБИ при $\epsilon = 2,7\%$

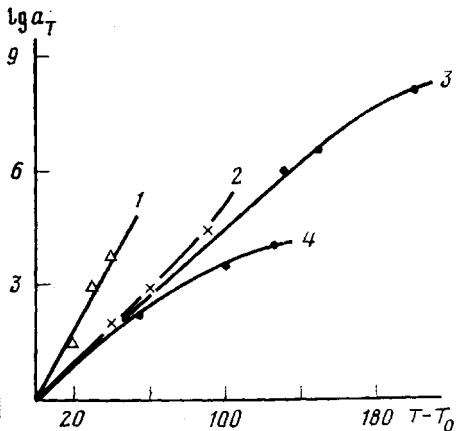


Рис. 2

одноосного сжатия образуют отчетливо выраженные максимумы, а кривая, проведенная через эти максимумы, ограничивает совместно с осями координат область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал не разрушается и не размягчается в данных условиях испытаний. Методика определения областей работоспособности описана в работе [3].

Полученные нами кривые релаксации напряжения закономерно смещаются в сторону меньших напряжений с ростом температуры, причем спад напряжений от начальной величины σ_n (после «мгновенно» заданной деформации) до конечной σ_k (через 60 мин.) существенно увеличивается с ростом температуры. При этом наблюдается плавный ход релаксации напряжения.

Для детального анализа механического (релаксационного) поведения всех объектов исследования нами был применен принцип температурно-временной суперпозиции.

На рис. 1 представлены обобщенные релаксационные кривые для ПНБИ и полиимида в координатах $\lg E_p - \lg t/a_T$, где E_p – релаксирующий модуль ($E_p = \sigma(t)/\epsilon_0$); t – время; a_T – фактор сдвига.

Прежде всего следует отметить, что для теплостойкого полимера (ПНБИ), имеющего широкий интервал стеклообразного состояния, прин-

цип температурно-временной суперпозиции выполняется достаточно хорошо; при этом обобщенные кривые, определенные при разных деформациях ε_0 , различаются между собой (рис. 1, a), что свидетельствует о нелинейности релаксационного процесса.

В случае ароматического полииамида обобщенные кривые, полученные при разных деформациях, лишь немногого отличаются друг от друга, т. е. полимер проявляет слабо выраженную нелинейность механического поведения. Для сравнения механического поведения таких тел с поликарбонатом и ПММА нами были построены обобщенные кривые в координатах $\lg E_p - \lg t/a_t$ для твердых образцов ПММА и поликарбоната. Даные по релаксации напряжения для этих полимеров были заимствованы из работы [4]. В интервале деформаций от 3,5 до 8,9% обобщенные релаксационные кривые для этих полимеров существенно расходятся, что свидетельствует о явной нелинейности механического поведения в данной области деформаций, однако этим не ограничивается различие в поведении рассмотренных двух серий образцов.

Для более детального анализа различия в их механическом поведении на рис. 2 показаны зависимости $\lg a_t$ от $T - T_0$, где T — температура опыта, T_0 — температура приведения. Эти кривые зависят от химического строения полимера. Прежде всего необходимо обратить внимание на то, что для образцов на основе ПНБИ, полииамида и поликарбоната зависимости $\lg a_t$ от $(T - T_0)$ имеют отчетливо выраженную кривизну, при этом кривые $\lg a_t - (T - T_0)$ обнаруживают существенную зависимость от величины деформаций. С ростом последней, при прочих равных условиях, величина фактора сдвига a_t уменьшается для образца ПНБИ. Для образца полииамида при одинаковой форме графика $\lg a_t - (T - T_0)$ величина фактора сдвига несколько уменьшается со снижением деформации. Для образца поликарбоната с ростом деформации величина фактора сдвига снижается. Для ПММА графики $\lg a_t - (T - T_0)$ представляют собой прямые, наклон которых не зависит от деформации.

В общем случае экспериментальные зависимости $\lg a_t$ от $(T - T_0)$ для исследованных полимеров в области стеклообразного состояния наилучшим образом описываются степенной функцией

$$\lg a_t = c(T - T_0)^n, \quad (1)$$

где c и n — параметры материала, зависящие от величины деформации.

Применимость соотношения (1) подтверждается тем, что зависимости $\lg a_t$ от $(T - T_0)$ хорошо спроямляются в логарифмических координатах. Значения параметров c и n для исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Хорошо видно, что для образцов ПНБИ и полииамида величина $n < 1$. Исключение составляет значение $n = 1,16$ для полииамида при $\varepsilon_0 = 0,083$.

Для традиционных полимеров, которые не являются теплостойкими (ПММА и поликарбонат), $n \geq 1$.

Для сравнения параметров механических (релаксационных) свойств материалов разных типов на рис. 3 представлены зависимости параметров n и c от деформации ε для всех изученных систем. Видно, что параметр n во всех случаях линейно возрастает с увеличением деформации,

Таблица 1
Значения параметров n и c
для различных полимеров

Полимер	ε_0	n	$-\lg c$
ПНБИ	0,016	0,57	0,42
	0,027	0,72	0,89
	0,038	0,9	1,27
Полииамид	0,027	0,73	0,86
	0,041	0,82	0,98
	0,055	0,98	1,29
	0,083	1,16	1,53
Поликарбонат	0,035	1,02	1,18
	0,053	1,37	1,78
	0,071	1,53	2,13
	0,089	1,18	1,59
ПММА	$c_{\text{сп}} = 0,092$		

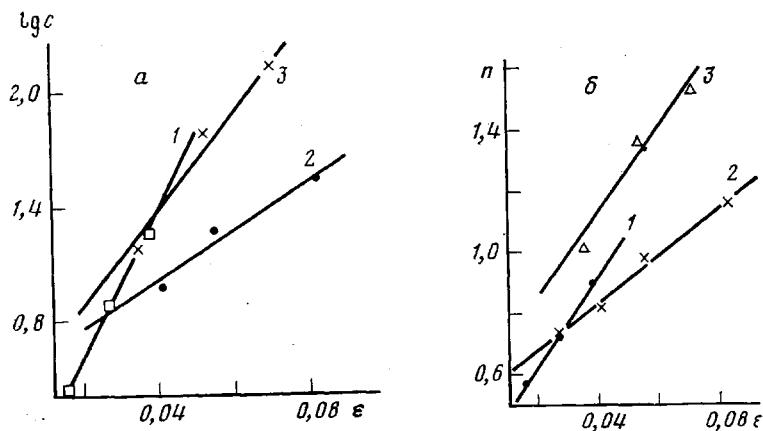


Рис. 3. Зависимость $\lg c$ (а) и n (б) от деформации ε : 1 – ПНБИ; 2 – полиимид; 3 – поликарбонат

т. е. можно записать

$$n = a\varepsilon + b \quad (2)$$

Зависимость параметра c от ε хорошо описывается соотношением

$$c = c_0 e^{\gamma \varepsilon} \quad (3)$$

Параметры a , b , c_0 и γ для всех исследованных полимеров приведены в табл. 2.

Зная эти параметры, можно прогнозировать поведение полимерных материалов в широком интервале деформаций, температур и длительностей в условиях релаксации напряжения. На этом вопросе мы остановимся подробно ниже.

Таблица 2

Значения параметров a , b , c_0 и γ
для ряда полимеров

Полимер	a	b	$-\gamma$	$-\lg c_0$
ПНБИ	14,8	0,33	88,3	-0,2
Полиимид	7,8	0,52	29,4	0,5
Поликарбонат	13,5	0,58	56,3	0,37

ε . Однако, как показали проведенные нами эксперименты, даже в случае практического совпадения релаксационных кривых в указанных координатах, определенных при разных деформациях ε , о линейности механического поведения судить преждевременно. Дело в том, что параметры температурной зависимости фактора приведения a_t оказываются весьма чувствительными к величине деформации ε , при которой измеряется релаксация напряжения.

Таким образом, указанные параметры, описывающие механическое поведение полимерного материала, не являются постоянными, а зависят от деформации. Следовательно, к существующим оценкам линейности или нелинейности механического поведения необходимо добавить еще один прием. Определяются кривые релаксации напряжения в широком интервале температур при нескольких постоянных деформациях, строятся обобщенные релаксационные кривые при каждой деформации в координатах $\lg E - \lg t$ и определяется температурная зависимость фактора приведения a_t . Если при этом совпадают как релаксационные кривые в координатах $\lg E - \lg t$, так и температурные зависимости a_t , определенные при разных деформациях, можно говорить о линейном механическом по-

ведении полимерного тела. Если же какие-либо из упомянутых зависимостей расходятся, можно сделать вывод о нелинейном механическом поведении.

Перейдем теперь к анализу механической работоспособности изученных нами систем исходя из вышеизложенных соображений.

Выше было отмечено, что одна из задач данной работы заключается в выявлении возможности прогнозирования релаксационного поведения полимеров при различных деформациях и длительности процесса по данным неизотермической релаксации напряжения. В связи с этим необходимо перейти к аналитическому описанию кривой, ограничивающей область работоспособности полимерного материала, которая определяется по данным релаксационных экспериментов в неизотермических условиях.

Для описания кривой, ограничивающей область работоспособности полимерного материала, ранее [3] нами было использовано обобщенное уравнение Максвелла, в котором нелинейность механического поведения учитывается введением зависимости времени релаксации от напряжения и температуры по Александрову – Гуревичу – Лазуркину. Тогда уравнение кривой, ограничивающей область работоспособности, имеет вид [3]

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}'} = \frac{U_{p,0} - \gamma_p \sigma}{RT}, \quad (4)$$

где σ – напряжение, T – абсолютная температура, $\sigma_{\infty}' = E\tau_{p,0}\alpha$; E – модуль упругости, α – скорость роста деформации вследствие линейного теплового расширения, $\tau_{p,0}$ – предэкспоненциальный множитель в уравнении температурной зависимости времени релаксации напряжения, $U_{p,0}$ и γ_p – параметры релаксационного процесса, R – универсальная газовая постоянная.

В данной работе сделана попытка описания этой кривой с привлечением принципа температурно-временной суперпозиции. При переходе от одной температуры к другой, уравнение Максвелла, согласно работе [5], принимает вид

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau_0 a_T}, \quad (5)$$

где τ_0 – время релаксации при температуре приведения T_0 .

В условиях линейного роста температуры со временем из уравнения (5) следует

$$\frac{d\sigma}{dT} \beta = E\alpha - \frac{\sigma}{\tau_0 a_T}, \quad (6)$$

где β – скорость роста температуры, $\alpha = \beta\alpha_L$, α_L – коэффициент линейного расширения.

В точках максимумов $d\sigma/dT=0$, и тогда

$$\sigma = \sigma_{\infty}^* a_T, \quad (7)$$

где $\sigma_{\infty}^* = E\alpha\tau_0$.

С учетом уравнений (1), (2) и (3) соотношение (7) можно записать в виде

$$\lg \sigma = \lg \sigma_{\infty}^* + c_0 e^{r_e} (T - T_0)^{a\epsilon + b} \quad (8)$$

Уравнение (8) описывает кривую, ограничивающую область работоспособности твердого полимерного материала.

Поскольку $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha_L \Delta T$, уравнение (8) приобретает вид

$$\lg \sigma = \lg \sigma_{\infty}^* + c_0 e^{r(\epsilon_0 + \alpha_L \Delta T)} \Delta T^{[a(\epsilon_0 + \alpha_L \Delta T) + b]} \quad (9)$$

Проведенные нами эксперименты по релаксации напряжения показали, что величина σ_{∞}^* не является константой материала, а зависит от величины деформации ϵ_0 . Эта зависимость приведена на рис. 4. Следователь-

но, для определения параметров уравнения (9) необходимо учитывать это обстоятельство, причем зависимость σ_{∞}^* от ε_0 необходимо определить из экспериментальных данных.

На этом вопросе мы подробнее остановимся ниже. Прологарифмируем соотношение (9)

$$\lg \lg \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \lg c_0 + \frac{\gamma}{2,3} (\varepsilon_0 + \alpha_L \Delta T) + a (\varepsilon_0 \lg \Delta T + \alpha_L \Delta T \lg \Delta T) + b \lg \Delta T \quad (10)$$

Для расчета параметров c_0 , γ , a и b в уравнении (10) методом наименьших квадратов необходимо составить матрицу A из коэффициентов при неизвестных избыточной системы уравнений, построенной на основе уравнения (9); кроме того, необходимо составить столбцовую матрицу из свободных членов этих уравнений.

$$A = \begin{vmatrix} 1 & \varepsilon_{0,1} + \alpha_L \Delta T_1 & \varepsilon_{0,1} \lg \Delta T_1 + \alpha_L \Delta T_1 \lg \Delta T_1 \lg \Delta T_1 \\ 1 & \varepsilon_{0,2} + \alpha_L \Delta T_2 & \varepsilon_{0,2} \lg \Delta T_2 + \alpha_L \Delta T_2 \lg \Delta T_2 \lg \Delta T_2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & \varepsilon_{0,n} + \alpha_L \Delta T_n & \varepsilon_{0,n} \lg \Delta T_n + \alpha_L \Delta T_n \lg \Delta T_n \lg \Delta T_n \end{vmatrix} \quad B = \begin{vmatrix} \lg \lg \frac{\sigma_1}{\sigma_{\infty,1}} \\ \lg \lg \frac{\sigma_2}{\sigma_{\infty,2}} \\ \dots \\ \lg \lg \frac{\sigma_n}{\sigma_{\infty,n}} \end{vmatrix}$$

Для отыскания коэффициентов при неизвестных канонической системы уравнений необходимо сделать перемножение $\tilde{A} \cdot A$ и $\tilde{A} \cdot B$, где \tilde{A} — транспонированная матрица. Введя обозначения

$$\varepsilon_{0,i} + \alpha_L \Delta T_i = \varepsilon_i \text{ и } \varepsilon_{0,i} \lg \Delta T_i + \alpha_L \Delta T_i \lg \Delta T_i = \varepsilon_i \lg \Delta T_i$$

получаем

$$\tilde{A} \cdot A = \begin{vmatrix} n & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n \lg \Delta T_i \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \Delta T_i \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i \lg \Delta T_i)^2 & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i (\lg \Delta T_i)^2 \\ \sum_{i=1}^n \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \Delta T_i & \sum_{i=1}^n \varepsilon_i (\lg \Delta T_i)^2 & \sum_{i=1}^n (\lg \Delta T_i)^2 \end{vmatrix}$$

$$\tilde{A} \cdot B = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n \lg \lg \frac{\sigma_i}{\sigma_{\infty,i}} \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \lg \frac{\sigma_i}{\sigma_{\infty,i}} \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \lg \Delta T_i \lg \lg \frac{\sigma_i}{\sigma_{\infty,i}} \\ \sum_{i=1}^n \lg \Delta T_i \lg \lg \frac{\sigma_i}{\sigma_{\infty,i}} \end{vmatrix}$$

Каноническая система уравнений, коэффициенты которых приведены в матрицах $\tilde{A} \cdot A$ и $\tilde{A} \cdot B$, решается любым из известных методов решения линейной системы уравнений. В нашем случае решение этой системы уравнений привело к значениям параметров ($a=14,7$; $b=0,33$; $\lg c_0=0,203$

и $\gamma=88,04$), хорошо совпадающих с определенными прямым способом (табл. 2).

Таким образом, для сравнительно быстрого анализа релаксационного поведения твердого полимера можно предложить следующую процедуру.

1. Определяется область работоспособности полимерного материала по данным релаксации напряжения в неизотермических условиях при нескольких выбранных значениях начальной деформации ϵ_0 .

2. На кривой, ограничивающей область работоспособности, выбирается несколько максимумов напряжения σ_i и соответствующие им значения

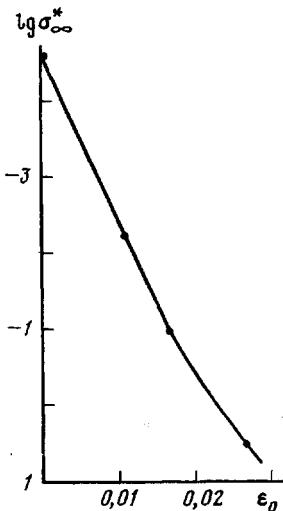


Рис. 4. Зависимость σ_{∞}^* от ϵ_0
для ПНБИ

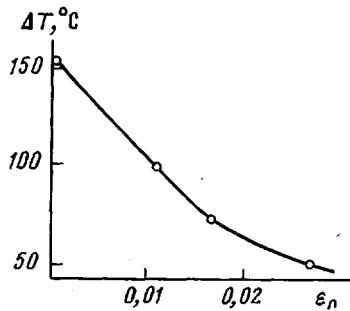


Рис. 5. Зависимость ΔT от ϵ_0
для ПНБИ

$\epsilon_{0,i}$ и $\Delta T_i = T_i - T_0$, где T_0 — температура, при которой задается начальная деформация $\epsilon_{0,i}$.

3. Для выбранных значений ΔT_i определяется общая деформация

$$\epsilon_i = \epsilon_{0,i} + a_L \Delta T_i$$

Необходимый для этого коэффициент линейного расширения определяется экспериментально, либо рассчитывается по формуле

$$\alpha_L = \frac{\sigma_i}{\Delta T_i E}, \quad (11)$$

где σ_i — напряжение в максимуме на кривой неизотермической релаксации напряжения, определенной при начальной деформации $\epsilon_{0,i}=0$, $\Delta T_i = T_i - T_0$ (T_i — температура максимума напряжения в тех же условиях), E — модуль упругости, определенный при температуре T_i . В случае ПНБИ $\alpha_L = 1,012 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$.

4. После расчета деформации ϵ_i при заданных ΔT_i определяется несколько пар кривых релаксации напряжения при $\epsilon_i = \text{const}$ и температурах T_i и T_0 . Далее эти кривые в координатах $\lg E - \lg t$ смещаются относительно друг друга вдоль оси $\lg t$ и при этом определяется несколько значений $\lg a_{T,i}$, соответствующих величинам деформации ϵ_i .

5. По формуле (7) рассчитываются значения $\sigma_{\infty,i}$, соответствующие деформации ϵ_i . При этом необходимо брать те значения σ_i , которые на кривой, ограничивающей область работоспособности, соответствуют выбранным значениям ΔT_i ; далее строится зависимость σ_{∞}^* от ϵ_0 , показанная на рис. 4.

6. На основании данных по области работоспособности определяется зависимость ϵ_0 от ΔT , показанная на рис. 5. Имея зависимости $\lg \sigma_{\infty}^*$ и ϵ_0

от ΔT , можно составить матрицы А и В и затем определить искомые параметры — $\lg c_0$, γ , a и b .

Проведенные нами эксперименты и расчеты показали, что с достаточной степенью точности можно прогнозировать релаксационные свойства полимера по данным неизотермической релаксации напряжения. Характерным при этом является отчетливо выраженная нелинейность механического поведения. В связи с этим предложен прием более детального анализа линейности и нелинейности механического поведения, заключающийся в оценке зависимости температурного фактора сдвига a_T от величины деформации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адырхаева, Высокомолек. соед., A21, 63, 1979.
2. В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Г. А. Дубов, Заводск. лаб., 1959, № 1, 101.
3. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
4. А. И. Межельский, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970.
5. I. Hopkins, J. Polymer Sci., 28, 631, 1958.

FORECAST OF RELAXATION PROPERTIES FOR REPRESENTATIVES OF SOME CLASSES OF POLYMERS

Askadskii A. A., Todadze T. V., Slonimskii G. L.

Summary

Within wide range of temperatures and deformations the relaxation properties have been studied for representatives of some polymer classes. A method was proposed for evaluating a nonlinearity of polymer mechanical behavior using temperature-time superposition principle. A forecast method was developed for the relaxation properties of polymers, based on combining series of relaxation experiments under isothermal and nonisothermal conditions.
