

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 7

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И ОБЪЕМА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Ольховик О. Е., Баранов В. Г.

Приведены результаты исследования ПЭ низкой плотности в условиях ползучести и релаксации напряжений в изотермическом, изобарном и изохорном режимах. На примере этих исследований показано, что давление, температура и объем входят в уравнение состояния как независимые переменные, поэтому время релаксации есть функция не только напряжения, давления и температуры, но и объема. Влияние объема на время релаксаций может быть учтено добавлением в уравнение Александрова – Лазуркина – Гуревича четвертого слагаемого в показателе экспоненты $\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma_1 \sigma + \gamma_2 \sigma_m + \gamma_3 \theta}{RT} \right]$. Обработкой

экспериментальных данных определены эффективные значения энергии активации и активационного объема для исследуемого полимера.

Работа посвящена исследованию влияния основных термодинамических параметров, какими являются температура, давление и объем на релаксационные свойства ПЭ низкой ($\rho=0,926 \text{ г}/\text{см}^3$) плотности (ПЭНП). Исследования выполняли в режиме релаксации напряжений и ползучести при растяжении в широком диапазоне температур и давлений. Последнее варьировали в пределах от атмосферного до 250 МПа. Релаксацию напряжений изучали при постоянной деформации, равной 2%. В режиме ползучести ПЭ испытывали при напряжении 2 МПа. Методика проведения исследований, аппаратура и образцы описаны в работах [1–3]. Опытам на ползучесть и релаксацию напряжений предшествовали исследования по измерению сжимаемости. Эти результаты в виде изотерм сжатия представлены на рис. 1. Здесь кривые 1–8 получены в условиях нагружения гидростатическим давлением со скоростью 7 МПа/мин, кривая 9 получена в режиме деформирования при одноосном растяжении с одновременным измерением объемной деформации на приборе, описанном в работе [3]. Дальнейший анализ этого рисунка будет проведен ниже.

На рис. 2 представлены кривые релаксации напряжений при различных величинах температуры, давления и начальной деформации. Видно, что с повышением температуры уменьшаются начальное напряжение, релаксирующая и равновесные части кривых, т. е. повышение температуры в данном режиме испытаний приводит к кажущемуся увеличению времени релаксации, поскольку величина $d\sigma/dt$ убывает с ростом температуры. Под временем релаксации будем понимать скорости изменения напряжения во времени в режиме релаксации ($d\sigma/dt$), или деформации (de/dt), в режиме ползучести. И наконец, из кривых, представленных на рис. 2, б, следует, что с увеличением гидростатического давления время релаксации при постоянных температуре и деформации (303К, $\varepsilon=2\%$) уменьшается. Отметим, что выводы, которые вытекают из опыт-

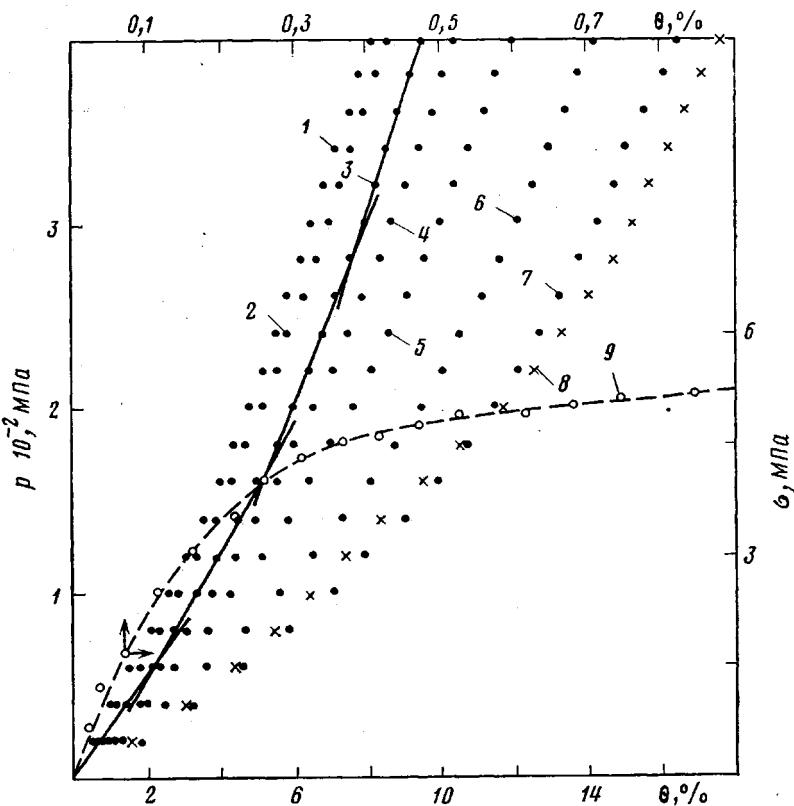


Рис. 1. Изотермы сжатия (1–8) и растяжения (9) ПЭНП при 288 (1), 303 (2, 9), 318 (3), 334 (4), 349 (5), 363 (6), 373 (7) и 383 К (8)

ных данных, представленных на рис. 2, а, б, относительно влияния температуры и давления на время релаксации в свете традиционных представлений являются аномальными. Результаты исследования ползучести ПЭНП в изобарном, изотермическом и изохорном режимах показали, что влияние температуры и давления на время релаксации в случае ползучести согласуется с традиционными представлениями.

Причиной аномальной зависимости времени релаксации в функции давления и температуры (рис. 2, а, б) является весьма сложная его зависимость от множества факторов и, по-видимому, провести корректные опыты, позволяющие варьировать только одним параметром, влияющим на время релаксации, невозможно. В общем случае время релаксации является функцией температуры, давлений, объема, деформации и напряжения. При этом следует отметить, что все вышеперечисленные параметры — независимые переменные. Проиллюстрируем это утверждение экспериментальными данными. Хорошо известно [4, 5], что для всех полимеров в широком диапазоне температур и напряжений в соотношении, связывающие напряжение и деформацию, входит время, и поэтому вопрос о двух переменных (независимых), в качестве которых могут быть выбраны напряжение и деформация, очевиден. Вопрос о введении времени в уравнение состояния, связывающее температуру, давление и объем, является более сложным в силу двух причин. Во-первых, в силу отсутствия систематических исследований по измерению объемных деформаций во времени при наложении внешних силовых воздействий и, во-вторых, вследствие того, что как в монографической, так и в периодической литературе широкое распространение нашли представления об аффинности деформации при растяжении и сдвиге. В качестве единствен-

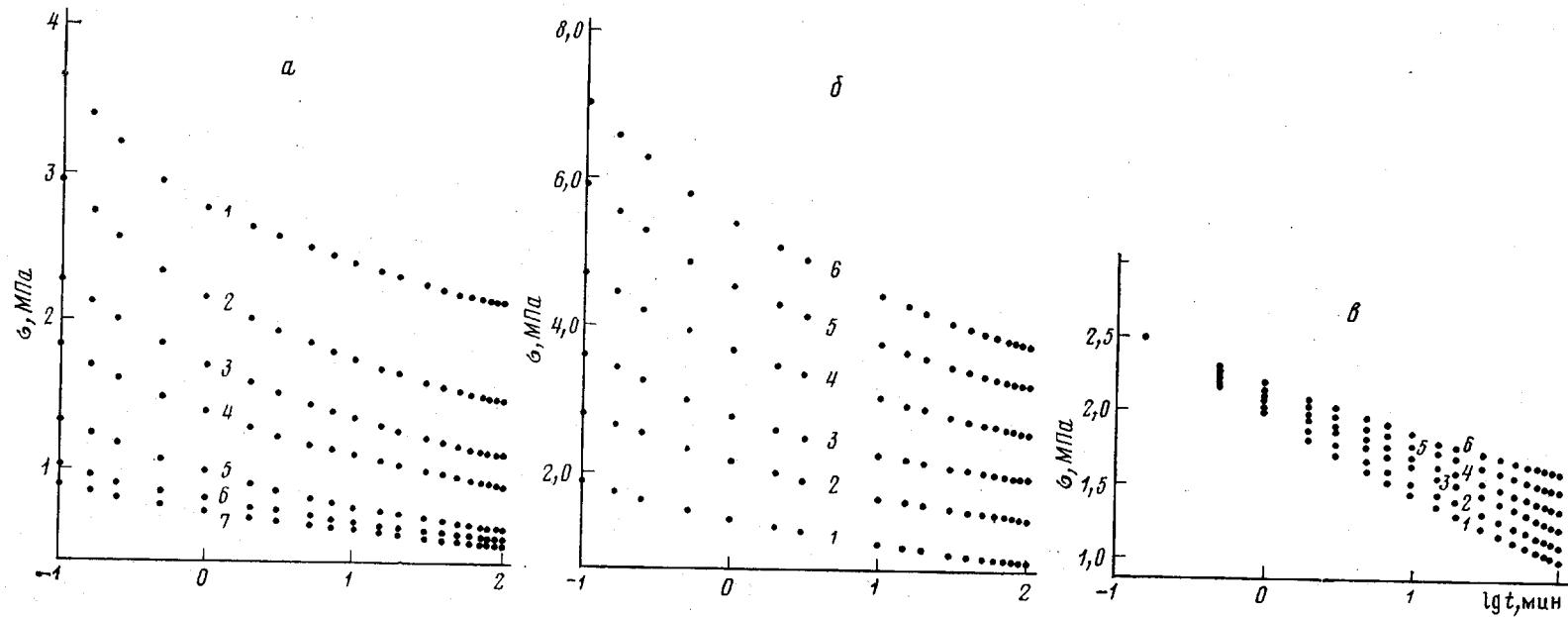


Рис. 2. Релаксация напряжений в ПЭ при различных температурах (а) и давлениях (б, в): а – $T=288$ (1), 293 (2), 298 (3), 303 (4), 313 (5), 323 (6) и 333 (7); б, в – $p=0,1$ (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5) и 250 МПа (6)

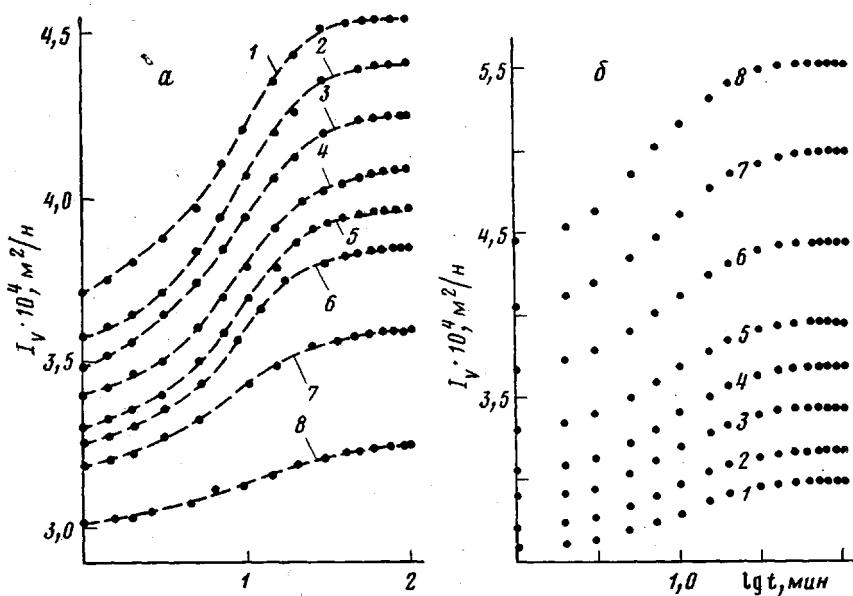


Рис. 3. Временная зависимость объемной податливости в функции температуры (а) и давления (б). а – $T=289$ (1), 293 (2), 303 (3), 313 (4), 323 (5), 333 (6), 343 (7) и 353 К (8), $p=50$ МПа; б – $p=10$ (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 100 (7) и 150 МПа (8); $T=323$ К

ного аргумента выдвигается тезис о малости объемной деформации в сравнении со сдвиговой, которая может достигать сотен процентов. Покажем наличие качественных различий между сдвиговой и объемной деформациями и неправомерность их сопоставления. При сдвиге, например, в изохорном режиме, происходит взаимное перемещение движущихся кинетических единиц без изменения суммарного химического и физического межмолекулярного взаимодействия, т. е. в этом случае скорость образования и стока разрывов химических и физических связей равна нулю. Очевидно, такая ситуация наблюдается в области высоких температур, при которых осуществляется переработка термопластов в изделия. При этом полимер может воспринимать любые сдвиговые и линейные деформации без разрывов и без изменения свойств. Совсем иная картина имеет место при изменении объема в процессе деформирования полимера. Каждый акт образования новой химической или физической связи в процессе синтеза высокомолекулярных соединений [6] сигнализирует об уменьшении объема. И наоборот, увеличение объема полимера, находящегося в поле механических напряжений, можно трактовать как обратную реакцию, кинетические закономерности которой могут контролироваться по увеличению объема. По этой причине любые концепции, опирающиеся на гипотезу аффинности деформации, не могут объяснить поведение полимерных материалов под действием механических нагрузок с физических позиций.

В работах [1, 7] показано, что при постоянных давлении и температуре в режиме объемной ползучести происходит изменение объема во времени. В режиме объемной релаксации для сохранения постоянным объема при некотором отличном от нуля давлении, следует либо уменьшать давление, либо повышать температуру. Сопоставление объемных деформаций ползучести со сдвиговыми показывает, что последние на несколько порядков превышают объемные деформации по абсолютной величине. Однако особо следует отметить, что незначительное уменьшение объема во времени в условиях всестороннего сжатия существенно сказывается на

других свойствах, например на ползучести при сдвиге [8]. Еще более разительная картина наблюдается, когда в полимере действует положительное гидростатическое давление. Прямые опыты по испытанию полимеров при всестороннем растяжении отсутствуют вследствие трудностей методического характера, однако некоторые результаты, в достаточной мере характеризующие поведение полимеров при всестороннем растяжении, получены в работе [3] путем измерения объемной деформации на стадиях активного растяжения и ползучести. Установлено, что увеличение объема при положительном среднем напряжении в сопоставимых условиях (при одинаковых величинах среднего напряжения) на порядок больше, чем при всестороннем сжатии. Это наглядно подтверждается сопоставлением изотерм сжатия при 313 К, полученных путем измерения объемной деформации при всестороннем сжатии (рис. 1, кривая 3) и одноосном растяжении (кривая 9). Из этих кривых следует, что объемный модуль упругости при гидростатическом сжатии в начале изотермы равен $3,7 \cdot 10^3$ МПа. Объемный модуль упругости, рассчитанный из кривой 9, т. е. при положительном среднем напряжении, составил $0,7 \cdot 10^3$ МПа на начальном участке и всего лишь 40 МПа в диапазоне объемной деформации от 0,4 до 0,8%. Изменение объема полимерных материалов происходит не только при растяжении или сжатии, но и при сдвиге. Так, на приборе, описанном в работе [3], нами для ПТФЭ и ПММА зарегистрировано увеличение объема при кручении в процессе деформирования и ползучести. Изменение объема при сдвиге, вообще говоря, вытекает из соотношений феноменологической механики, а именно из обобщенного закона Гука с учетом известного факта о неравенстве модулей нормальной упругости при растяжении и сжатии [9].

Исследуемый в данной работе полимер так же не является исключением. Для него на рис. 3 представлена временная зависимость объемной податливости в функции давления и температуры. Обращает на себя внимание факт затухания объемной ползучести с увеличением давления, что обусловлено уменьшением свободного объема, поскольку объемная ползучесть протекает вследствие уплотнения полимера. По данным рис. 4 были вычислены эффективные значения энергии активации и активационного объема процесса объемной ползучести. Энергия активации в диапазоне температур от 289—363 К имела два значения: ниже 338 К ее величина составляла 25 кДж/моль и выше этой температуры 33 кДж/моль. Низкое значение энергии активации указывает, что при уплотнении ПЭНП происходит весьма слабое изменение межмолекулярного взаимодействия, по-видимому, в результате уплотнения аморфной фазы. По кривым объемной ползучести в функции давления был рассчитан [1] активационный объем ΔV^* . Его величина сначала убывала с ростом давления с $420 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $p=10$ МПа до $100 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $p=60$ МПа, выше указанного давления активационный объем увеличился до $400 \text{ см}^3/\text{моль}$. Видимо, резкое увеличение ΔV^* при давлении в 60 МПа обусловлено структурным переходом при этом же давлении, контролируемым изломом на изотерме сжатия (рис. 1, кривая 3). Принимая во внимание величину мольного объема повторяющегося звена ПЭ ($14 \text{ см}^3/\text{моль}$), видим, что объем кинетической единицы процесса объемной ползучести в условиях всестороннего сжатия составляет 7—30 мономерных звеньев.

Таким образом, уравнение состояния полимерных материалов, способ-

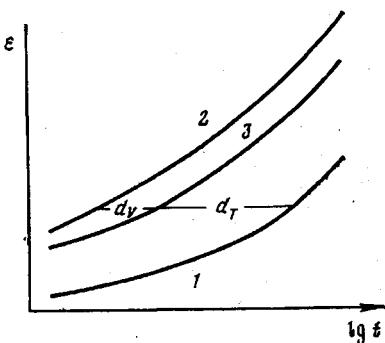


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая раздельное влияние температуры и объема на время релаксации. Пояснение в тексте

ных к сдвиговой и объемной релаксации (ползучести), на основании полученных экспериментальных результатов следует принять в виде

$$\Phi(p, T, V, \sigma_i, \varepsilon_i, t) = 0, \quad (1)$$

где σ_i — интенсивность напряжений, ε_i — интенсивность деформаций. В конкретном виде влияние изменения объема $\theta = \Delta V/V$ при постоянном давлении на величину времени релаксации может быть учтено добавлением в уравнение Александрова — Лазуркина — Гуревича четвертого слагаемого $\gamma_3 \theta$ в показателе экспоненты

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma_1 \sigma_i + \gamma_2 \sigma_m + \gamma_3 \theta}{RT} \right] \quad (2)$$

При этом в случае объемного напряженного состояния имеет место особая ситуация, когда такие термодинамические параметры, как температура, давление и объем, с одной стороны, для объемно-релаксирующей полимерной среды являются независимыми переменными, а с другой — мы практически лишены возможности управлять изменением в нужных интервалах только одним из указанных выше параметров соотношения (1). По этой причине получаемая из традиционных опытов информация, например для ползучести или релаксации (в том числе и под давлением), о времени релаксации является интегральной величиной, характеризуемой суммой факторов и, следовательно, конечный результат будет определяться максимальной составляющей этой суммы. Наглядным примером этому служит сопоставление рис. 2, б и в, где приведены кривые релаксации при различных величинах гидростатического давления. Данные первого рисунка отличаются от второго тем, что в последнем постоянной задавалась не начальная деформация, как это традиционно принято, а начальное напряжение, которое в момент времени, равный 10 с, составляло 2,5 МПа. Из второго рисунка в противоположность первому следует, что время релаксации с ростом давления увеличивается.

Вывод о том, что температура, давление и объем являются независимыми переменными, а также невозможность в эксперименте изменить только один из указанных выше термодинамических параметров могут вносить существенные затруднения при прогнозировании деформативности и длительной прочности методом приведенных переменных [10], поскольку при экспресс-испытании и при контрольном опыте релаксационные процессы протекают в несопоставимых условиях. Эти затруднения могут возникать не только при объемном напряженном состоянии, но и при простых деформациях, например при растяжении.

Раскроем причины возможного несовпадения прогнозируемых кривых ползучести или длительной прочности с контрольным опытом на примере традиционного применения температурно-временной и напряженно-временной аналогий в рамках простой термореологической среды. При использовании двух указанных аналогий постулируется, что время релаксации является функцией одного аргумента, а именно температуры в первом случае и напряжения — во втором. В действительности при переходе от одной температуре к другой, от одного напряжения к другому одновременно изменяется объем. Параллельное изменение нескольких факторов, ответственных за время релаксации, является первопричиной отклонения прогнозируемых кривых ползучести от контрольного опыта [10], поскольку в таком случае не обеспечивается подобие факторов, ответственных за релаксационные процессы. Сделанное утверждение наглядно иллюстрируется схемой, представленной на рис. 4. Пусть кривая 1 получена при температуре T_0 и напряжении σ_0 . При переходе к другой температуре T_1 , ползучесть отвечает кривой 2, причем в данной случае время релаксации изменилось вследствие нагревания на величину α_T и вследствие увеличения объема на α_V . Однако положение кривой 3 остается не-

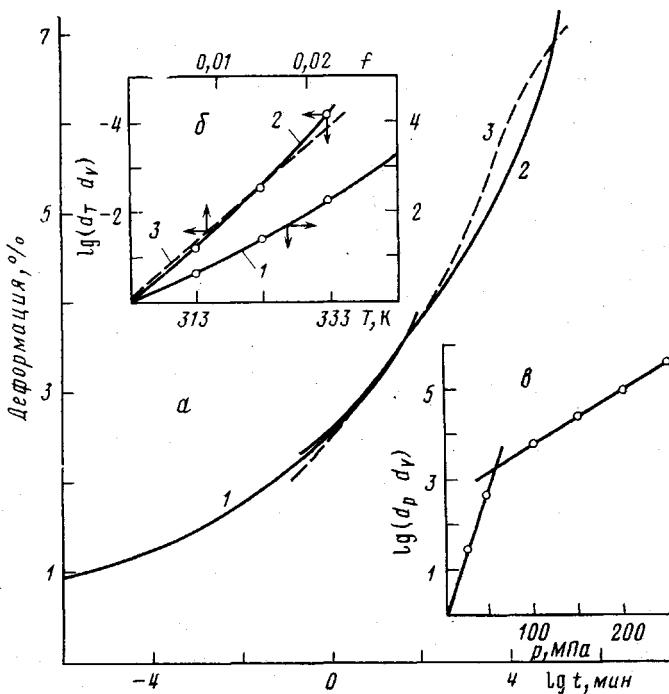


Рис. 5. Обобщенные кривые ползучести (а) и коэффициенты температурно-временной (б) и баро-временной аналогии (в). Режим ползучести изотермический (1), изохорный (2) и изобарический (3)

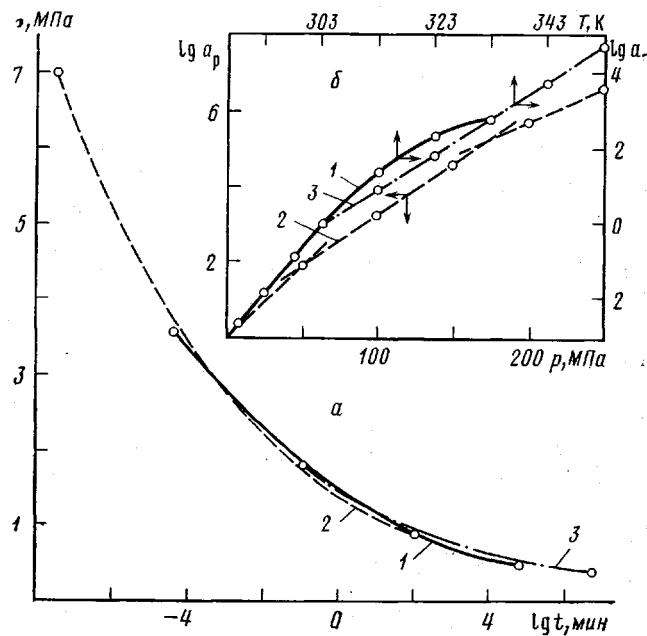


Рис. 6. Обобщенные кривые релаксации (а) и коэффициенты редукции (б): а - изобарный (1), изохорный (2) и изотермический режим релаксации (3); б - коэффициенты температурно-временной (1, 3) и баро-временной редукции (2)

определенным и, следовательно, отрезки α_t и α_v нам неизвестны. При редуцировании множества кривых, полученных при различных температурах, в единую обобщенную кривую, последняя, если величины α_v существенны, будет располагаться выше контрольного опыта. Отметим, что контрольный опыт проводится в изотермических условиях и объем остается постоянным. Аналогичная картина имеет место и при использовании напряженно-временной аналогии. В этом случае дискретно повышая напряжение, например при растяжении, мы одновременно увеличиваем среднее напряжение (в данном случае это есть положительное гидростатическое давление). Оно равно одной трети от величины растягивающего напряжения [11] и, следовательно, множество кратковременных кривых ползучести получается при различных удельных объемах, т. е. мы одновременно изменяем два фактора (напряжение и объем), причем один из них неконтролируемый. В силу сказанного выше обобщенные кривые ползучести или длительной прочности, полученные приведением по температуре, напряжению или давлению, могут как совпадать, так и расходиться друг с другом. Так, для ПЭ высокой плотности обобщенные кривые ползучести [12], полученные в изобарных и изохорных режимах испытания, существенно расходятся. Такая же закономерность установлена и для ПТФЭ [13]. Однако следует заметить, что эта закономерность не является общей для всех полимеров. Очевидно влияние температуры, давления и объема на время релаксации передается через изменение межмолекулярного взаимодействия, которое находится во взаимосвязи со свободным объемом. Для ПЭНП характерен большой свободный объем на уровне дефектов в силу сильной разветвленности. Его изменение в определенных пределах, очевидно, не оказывается на межмолекулярном взаимодействии, и, следовательно, объемная деформация для данного полимера не оказывает существенного влияния на релаксационные процессы.

Полученные экспериментальные данные и их физическая интерпретация о роли объемной деформации указывает на необходимость введения в традиционное уравнение вязкоупругости [10] первого инварианта тензора деформаций. Поскольку изменение объема непосредственно влияет на скорость ползучести, и его следует ввести в ядро наследственного уравнения и последнее представить в виде

$$2G\dot{\theta}_{ij} = f_1(\sigma_m, T) S_{ij} + \int_0^t \Pi[(t-\tau), f_2(\theta)] f_3[\sigma_m(\tau), T(\tau)] S_{ij}(\tau) d\tau \quad (3)$$

Наличие в ядре первого инварианта тензора деформаций $f_2(\theta)$ позволяет описать ползучесть при произвольном напряженном состоянии с учетом предыстории наложения среднего напряжения, а также предсказать характер ползучести на третьем участке, где ускорение ее обусловлено разрывлением материала. Представляя функцию $f_2(\theta)$ в форме $f_2 = A^{\alpha\beta}$ (A , α — коэффициенты), можно описать ползучесть ряда полимеров при растяжении, сжатии и сдвиге (в том числе и под давлением) одним уравнением в физически линейной и нелинейной областях. При этом следует отметить, что проявление физической нелинейности при ползучести обусловлено не природой поведения материала, а тем, что не учитываются при выполнении технических расчетов некоторые факторы, ответственные за ползучесть, например объемная ползучесть.

На рис. 5, 6 представлены обобщенные кривые ползучести и релаксации напряжений ПЭНП, полученные редуцированием исходных данных, измеренных при варьировании температуры, давления и объема. Видно, что обобщенные кривые при одинаковых условиях приведения группируются в одну комплексную кривую. На этих же рисунках приведена зависимость соответствующих коэффициентов редукции. Температурная за-

висимость коэффициента α_T (точнее $\alpha_T + \alpha_V$) в режиме изобарной ползучести отвечает уравнению Аррениуса с эффективной энергией активации 117 кДж/моль. В режиме изохорной ползучести также наблюдается линейная связь между временем релаксации и температурой, причем здесь энергия активации почти в 2 раза меньше, чем в изобарном режиме и составляет 67 кДж/моль. В режиме релаксации напряжений в изобарных условиях результаты испытания подчиняются уравнению Аррениуса только до 313 К, а в изохорном режиме — во всем исследованном диапазоне. Здесь энергии активации были соответственно равны: $E_p = 138$ кДж/моль и $E = 75$ кДж/моль. Видно, что энергии активации процессов ползучести и релаксации напряжений совпадают.

Влияние давления на релаксационные процессы иллюстрируется зависимостью коэффициента баро-временной редукции (рис. 5, в). В режиме изотермической ползучести при давлении в 60 МПа функция $\lg \alpha_p$ испытывает излом, в режиме релаксации напряжений таких изломов два (при давлении в 50 и 175 МПа). Наличие изломов на кривых $\lg \alpha_p$, указывает на изменение в механизме ползучести или релаксации, обусловленное структурными переходами при всестороннем сжатии. Это наглядно подтверждается данными по сжимаемости (рис. 1, кривая 3). На указанной изотерме при 303К в области давлений в 80 и 190 МПа, так же как и на рис. 6, б, наблюдаются два излома. При этом объемный модуль упругости в промежутках между двумя изломами последовательно принимает следующие значения: $K_1 = 3,2 \cdot 10^3$, $K_2 = 4,4 \cdot 10^3$ и $K_3 = 5,4 \cdot 10^3$ МПа. Скачкообразное изменение объемного модуля упругости с увеличением давления указывает на наличие в диапазоне давлений до 250 МПа двух структурных переходов. Анализ времени релаксации в функции свободного объема f , найденного из изотерм сжатия [1], показал, что его величина экспоненциально зависит от свободного объема (рис. 5, а, кривая 3).

Численная величина эффективного активационного объема в режиме ползучести в интервале давлений от атмосферного до 60 МПа равна 140, выше этого давления — 33 см³/моль. В режиме релаксации напряжений активационный объем в промежутках между изломами на кривой $\lg \alpha_p$, при давлениях в 50 и 175 МПа принимал следующие значения: $\Delta V_1^* = -100$, $\Delta V_2^* = -80$ и $\Delta V_3^* = -50$ см³/моль. Полученные значения ΔV^* показывают, что по порядку величин объем движущейся кинетической единицы составляет 3–10 мономерных звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

- Ольховик О. Е. Экспериментальное исследование свободного объема и его влияние на некоторые свойства полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1012.
- Ольховик О. Е. Установка для испытания материалов при двухосном сжатии.— Заводск. лаб., 1977, т. 43, № 8, с. 1013.
- Ольховик О. Е. Изучение повреждаемости полимеров методом волюметрии.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 611.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 231.
- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. М.: Химия, 1976, с. 228.
- Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 428.
- Айнбандер С. Б., Алксне К. И., Тюнина Э. Л., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973, с. 260.
- Ольховик О. Е. Ползучесть полимеров при сложном напряженном состоянии.— В кн.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Ярославль: Ярославский политехн. ин-т, 1978, вып. 2, с. 51.
- Малмайстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А. Сопротивление жестких полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1967, с. 398.
- Уржумцев Ю. С., Максимов Р. Д. Прогнозистика деформативности полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1975, с. 416.
- Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 448.
- Ольховик О. Е., Петросян А. Х., Баранов В. Г., Гопиенко В. Г. Влияние гидростатического давления на релаксационные свойства полиэтиленов высокой и низкой

- плотности.— Уч. зап. Ереванского гос. ун-та. Естественные науки, 1978, вып. 1, № 137, с. 49.
13. Ольховик О. Е. Влияние температуры и гидростатического давления на релаксационные свойства политетрафторэтилена при сдвиге.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 129.

Ленинградское высшее военное инженерное
строительное Краснознаменное училище
им. А. Н. Комаровского

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.I.1980

INFLUENCE OF TEMPERATURE, PRESSURE AND VOLUME
ON RELAXATIONAL PROPERTIES OF LOW DENSITY
POLYETHYLENE UNDER TENSION

Olk'khovik O. Ye., Baranov V. G.

Summary

The results of the study of LDPE in creep and stress relaxation conditions in isothermal, isobaric and isochoric regimes are given. It is shown for these studies as an example that pressure, temperature and volume are included into state equation as independent variables, and therefore the relaxation time is a function not only of the stress, pressure and temperature, but of the volume too. An influence of the volume on the relaxation time can be taken into account by the addition of the fourth member into exponent of the Aleksandrov-Lasurkin-Gurevitch equation $\tau = \tau_0 \exp[(U - \gamma_1 \sigma_t + \gamma_2 \sigma_m + \gamma_3 \theta)/RT]$. The effective values of the activation energy and activation volume for a polymer under investigation are determined by the treatment of experimental data.