

УДК 541.64:539.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ ПОДАТЛИВОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СДВИГЕ

Ольховик О. Е., Баранов В. Г.

Выполнены измерения объемной деформации ряда полимеров при сдвиге. Изменение объема полимера при сдвиге, растяжении и сжатии описано уравнением вязкоупругости наследственного типа. На примере ПТФЭ установлено, что скорость сдвиговой ползучести существенно зависит от величины объемной деформации. Введение в ядро наследственного уравнения ползучести первого инварианта тензора деформации позволяет связать одним уравнением напряжения и деформации при растяжении, сжатии и сдвиге.

Известные экспериментальные данные, касающиеся закономерностей изменения объема полимеров под воздействием механического поля напряжений, в основном относятся к случаю всестороннего сжатия [1–3], т. е. получены при отрицательном среднем напряжении σ_m (гидростатическом давлении). Представляет интерес изучение закономерностей изменения объема в условиях произвольного напряженного состояния, в частности, при одноосном растяжении (сжатии) и сдвиге, т. е. при деформациях, которые наиболее часто встречаются в процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов. Выполненные в последнее время исследования объемных деформаций при одноосном сжатии [4, 5] и растяжении [5, 6] показали наличие принципиальных особенностей в случае изменения знака среднего напряжения. В частности, было показано [6], что объемная податливость полимеров при одноосном растяжении, т. е. когда в материале возникает положительное среднее напряжение, существенно превышает податливость при отрицательном среднем напряжении. Установленное резкое увеличение объемной податливости при $\sigma_m > 0$ указывает на неправомерность использования широко распространенной гипотезы о несжимаемости как при технических расчетах на прочность, так и при анализе процессов деформирования и разрушения полимерных материалов с физических позиций.

Для выявления общих закономерностей изменения объема при произвольном напряженном состоянии и оценки влияния объемной деформации на процессы деформирования и разрушения при произвольном напряженном состоянии недостает экспериментальных данных по кинетике изменения объема в условиях сдвига (кручения), поскольку такими исследованиями практически не занимались. Цель настоящей работы – изучение объемной податливости ряда полимеров при сдвиге.

Исследования выполняли с помощью прибора описанного в работе [5].

Для экспериментальных исследований использовали следующие полимеры: ПЭ высокой плотности (ПЭВП) (плотность $\rho = 0,957 \text{ г}/\text{см}^3$, степень кристалличности $K=81\%$), ПЭ низкой плотности (ПЭНП) ($\rho = 0,922 \text{ г}/\text{см}^3$, $K=55\%$), ПТФЭ ($\rho = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3$, $K=60\%$), ПММА (органическое стекло марки СО-95), ПВХ (винипласт желтый) и эбонит. Образцы получали токарной обработкой.

Анализ полученных результатов проводили в терминах: среднее напряжение [7] $(\sigma_m = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3})$ и интенсивность касательных напряжений $(\sigma_t = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2})$, где σ_1 , σ_2 и σ_3 – главные напряжения.

Отметим, что при одноосном растяжении $\sigma_m = \frac{\sigma_p}{3}$, $\sigma_i = \sigma_p$, при одноосном сжатии $\sigma_m = -\frac{\sigma_c}{3}$, $\sigma_i = \sigma_c$, при сдвиге $\sigma_m = 0$, $\sigma_i = \sqrt{3}\tau$, где σ_p — растягивающее, σ_c — сжимающее и τ — касательное напряжение. Напряженное состояние, отвечающее чистому сдвигу, соответствует двум эквивалентным схемам, показанным на рис. 1, а. На практике наиболее просто деформацию сдвига можно выполнить при кручении тонкостенных трубчатых образцов. Прежде чем перейти к анализу выполненных исследований, следует ука-

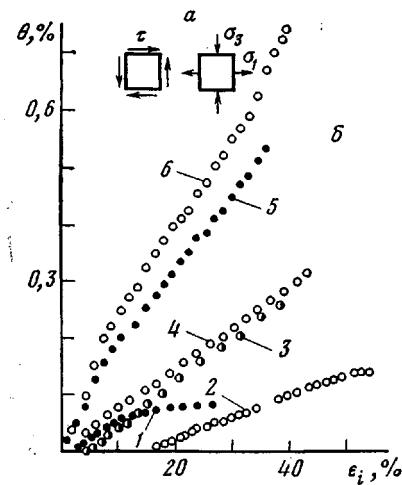


Рис. 1

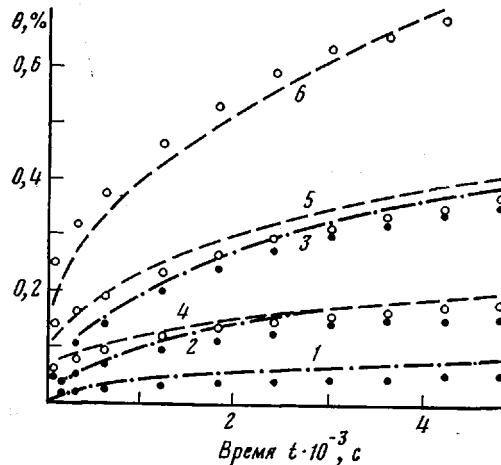


Рис. 2

Рис. 1. Напряженное состояние чистого сдвига (а) и зависимость увеличения объема при сдвиге в функции интенсивности деформации (б) для ПВХ (1), ПЭНП (2), ПТФЭ (3), ПЭВП (4), ПММА (5) и эбонита (6)

Рис. 2. Объемная ползучесть ПТФЭ (298 К) при кручении (1-3) и растяжении (4-6) для $\tau=3$ (1), 4 (2) и 5 МПа (3); $\sigma=5,2$ (4), 6,9 (5) и 8,6 МПа (6). Теоретические кривые рассчитаны по формуле (4)

зать, что изменение объема при сдвиге вытекает из соотношений феноменологической механики, в частности, используя обобщенный закон Гука с учетом известных фактов о неравенстве модулей нормальной упругости [8-10] при растяжении E_p и сжатии E_c , легко получить

$$\theta = (1-2\mu) \left(\frac{1}{E_c} - \frac{1}{E_p} \right) \tau, \quad (1)$$

где μ — коэффициент Пуассона, τ — касательное напряжение.

Количественная сторона соотношения (1) иллюстрируется в координатах объемная деформация θ — относительная деформация ϵ_i , экспериментальными данными, приведенными на рис. 1, б. Для первой группы материалов (ПВХ, ПЭНП и ПТФЭ) в области малых сдвиговых напряжений не наблюдается увеличения объема, что особенно наглядно проявляется для ПЭНП. Отсутствие изменения объема в области малых величин сдвиговых деформаций объясняется равенством модулей нормальной упругости при растяжении и сжатии. Начиная с $\epsilon_i=3-5\%$ для ПТФЭ и ПВХ наблюдается изменение эффективных модулей упругости при перемене знака напряжений, т. е. E_c превышает E_p , в результате чего при дальнейшем деформировании происходит увеличение объема. Для второй группы материалов — ПЭВП, ПММА и эбонита разрыхление наблюдается при весьма малых величинах деформации и напряжения сдвига.

Представленные на рис. 1, б экспериментальные данные показывают, что для передачи взаимосвязи между изменением объема и касательным напряжением следует в добавление к четырем существующим (нормаль-

ный модуль упругости E , модуль сдвига G , объемный модуль упругости K и коэффициент Пуассона μ) ввести еще одну постоянную — объемный модуль упругости при сдвиге, которая определяется следующим образом:

$$K_s = \left[(1-2\mu) \left(\frac{1}{E_c} - \frac{1}{E_p} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

Количественно величина K_s превышает модуль сдвига G для исследованной группы полимеров в ~ 40 – 50 раз (эбонит, ПММА) и 100 раз (ПТФЭ, ПЭВП). Это вытекает из данных, представленных на рис. 1, б, откуда следует, что относительное увеличение объема меньше относительной деформации в ~ 40 – 120 раз.

Данные рис. 1, б и полученные на их базе соотношения (1) и (2) позволяют объяснить причину аномального изменения объема при одноосном сжатии [4] и построить физическую картину и математическую модель изменения объема при одноосном растяжении, сжатии и сдвиге. Аномальное изменение объема при одноосном сжатии [4] проявляется в том, что при малых величинах сжимающего напряжения объемная деформация отрицательна, т. е. первоначально происходит уплотнение полимера, затем картина меняется в противоположную сторону, а именно при дальнейшем сжатии наблюдается увеличение объема или разрыхление. Причина такого положения кроется в следующем. При одноосном сжатии напряженное состояние образца определяется двумя величинами — средним напряжением σ_m и интенсивностью касательных напряжений σ_t . Отрицательное среднее напряжение всегда приводит к уплотнению полимера, интенсивность касательных напряжений σ_t , если $E_c > E_p$, способствует разрыхлению. Таким образом, в условиях одноосного сжатия в полимере протекают два конкурирующих процесса, а именно, уменьшение объема, которое определяется традиционным соотношением $\theta = \sigma_m / K_s$, и увеличение объема, которое можно оценить по формуле (1). Суммируя эти две составляющие, получим

$$\theta = \frac{\sigma_m}{K_s} + \frac{\sigma_t^n}{K_s} \quad (3)$$

Первое слагаемое уравнения (3) достаточно хорошо описывает изменение объема в условиях всестороннего сжатия при не очень больших величинах среднего напряжения. Что касается второго слагаемого, то в силу весьма существенной нелинейности между величиной касательного напряжения и модулем сдвига взаимосвязь между θ и σ_t также нелинейна, и поэтому касательное напряжение в формуле (1) или σ_t в уравнении (3), если необходимо рассмотреть область конечных деформаций, должно входить в некоторой степени n .

Применительно к полимерным материалам с их ярко выраженным наследственными свойствами, изложенные выше соображения о закономерностях изменения объема при различных видах напряженного состояния, а также математические модели (1) и (3), которые не содержат времени, позволяют лишь качественно построить физическую картину рассматриваемого явления. Для количественного описания объемной деформации необходимо в уравнении (3) упругие постоянные заменить соответствующими операторами, тем более что сказанное подтверждается прямыми экспериментальными данными, полученными ранее [6] и в настоящей работе (рис. 2). На рис. 2 показана кинетика изменения объема ПТФЭ в условиях сдвига (кривые 1–3) и одноосного растяжения (кривые 4–6), причем нагрузки подбирали так, чтобы ползучесть при растяжении и сдвиге протекала при одинаковых величинах σ . Тот факт, что кривые объемной ползучести при растяжении располагаются выше соответствующих кривых при сдвиге, объясняется наличием в первом случае положительного среднего напряжения.

Анализ полученных кривых объемной ползучести показал, что этот процесс может быть описан в исследованном диапазоне времен следующим уравнением вязкоупругости с ядрами типа Абеля в предположении аддитивного влияния объемной деформации, возникающей от воздействия σ_m

и σ_i , на релаксационные процессы

$$\theta = \frac{\sigma_m}{K_\sigma} + \int_0^t A_1(t-\tau)^{-\alpha_1} \sigma_m(\tau) d\tau + \frac{\sigma_i^n}{K_i} + \int_0^t A_2(t-\tau)^{-\alpha_2} [\sigma_i(\tau)]^n d\tau \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое учитывает изменение упругой составляющей объемной деформации. Второе слагаемое описывает неупругое изменение объема только от воздействия среднего напряжения. Постоянные коэффициенты ядра этого слагаемого были определены путем обработки экспериментальных данных (рис. 2). Для их определения находили разность величин объемной деформации при одинаковых интенсивностях касательного напряжения путем вычитания объемной деформации во времени при растяжении и сдвиге. Полученную разность приписывали действию положительного среднего напряжения и по этим данным находили параметры ядра Абеля для второго слагаемого: $A_1=8,08 \cdot 10^{-8}$ (МПа·с) $^{-1}$, $\alpha_1=0,59$. Поскольку для ПТФЭ увеличение объема при сдвиге наблюдается только с некоторой величины касательного напряжения, составляющего почти половину условного предела текучести, третье слагаемое в формуле (4) следует положить нулю. Для этого достаточно положить $K_i \rightarrow \infty$. Параметры четвертого слагаемого находили из обработки кривых объемной ползучести при сдвиге $A_2=9,3 \cdot 10^{-9}$ МПа·с $^{-11}$, $\alpha_2=0,43$.

Сопоставление опытных и расчетных кривых объемной ползучести при растяжении и сдвиге показано на рис. 2. Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных кривых ползучести еще не является полным доказательством принятой расчетной модели. Для полной проверки принятых гипотез необходима проверка расчетной модели в условиях нестационарного нагружения. С этой целью было выполнено сопоставление опытных данных по нагружению ПТФЭ при одноосном растяжении, сжатии и сдвиге. Здесь эксперименты выполняли в режиме нагружения со скоростью $7,2 \cdot 10^{-3}$ МПа/с в пересчете на σ_i . Сопоставление экспериментальных и расчетных величин объемной деформации при трех простых деформациях показано на рис. 3, а. Несмотря на некоторое расхождение опытных и расчетных диаграмм, следует отметить, что уравнение (4) удовлетворительно описывает объемную деформацию в сравнении с традиционными представлениями, согласно которым вообще считается, что при сдвиге нет изменения объема. Данные рис. 3, б показывают влияние размеров образца на величину объемной деформации при одноосном сжатии и лишний раз подтверждают некорректность традиционных опытов по одноосному сжатию. Эта некорректность проявляется в наличии сил трения по плоскостям, передающим нагрузку на образец, которые препятствуют развитию деформации в поперечном направлении. Это в свою очередь приводит к тому, что чем больше отношение высоты к диаметру образца, тем меньше кажущаяся прочность материала при одноосном сжатии. Данные, приведенные на рис. 3, б дают однозначный ответ на вопрос о первооснове зависимости прочности материала от отношения высоты образца к диаметру. Стесненность деформации в поперечном направлении в первую очередь влияет на величину объемной деформации (задерживает ее). Если учесть, что разрушение полимера происходит, как только увеличение объема достигает некоторой критической величины [6], то совершенно очевидно, что в условиях задержки объемной деформации для разрушения материала необходим более высокий уровень нагрузки.

Установленные закономерности изменения объема позволяют объяснить некоторые стороны сдвиговой ползучести. Многочисленные исследования ползучести полимерных материалов в основном касались одноосного растяжения (сжатия) и реже кручения при изменении такого термодинамического параметра, как температура. На основании выполненных исследований построено множество теорий ползучести и их математических моделей [7, 11, 12], причем в каждую из этих моделей входят характеристики полимера, найденные из опытов только на растяжение и соответственно только на сжатие или сдвиг. Оказалось, что практически для всех полимерных материалов постоянные характеристики, входящие в ту или

другую теории ползучести, весьма существенно различаются при переходе от растяжения к сжатию и наоборот.

Вопросами комплексного подхода к описанию ползучести при произвольном напряженном состоянии практически не занимались [13] в силу трудностей методического характера. В частности, неясно, как на основании опытов по ползучести при растяжении описать ползучесть при сжатии, сдвиге или других путях нагружения при объемном напряженном состоянии. Здесь следует отметить, что ранее широко используемый постулат о существовании единой кривой [11, 13], с помощью которого результаты испытаний на растяжение, сжатие и сдвиг совмещались в коорди-

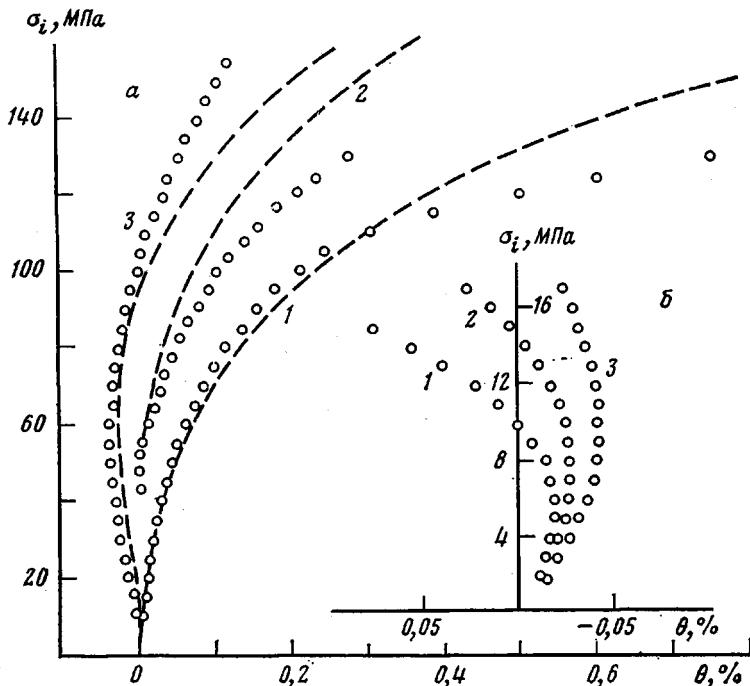


Рис. 3. Изменение объема (a) ПТФЭ при одноосном растяжении (1), сдвиге (2) и сжатии (3) и зависимость изменения объема в условиях одноосного сжатия при отношении высоты к диаметру образца (б), равном 3,5 (1), 2 (2) и 1 (3). Теоретические кривые рассчитаны по формуле (4)

натах интенсивность напряжений — интенсивность деформаций, не получил экспериментального подтверждения для широкого класса полимерных материалов [14–16]. Вторым примером является тот факт, что все теории ползучести, в том числе и наследственного типа, вообще не отражают экспериментально установленного положения о неравенстве упругих и высокоэластических деформаций при одинаковых по величине и различных по знаку напряжениях.

Влияние двух других термодинамических параметров (давления и объема) на релаксационные процессы практически остается неисследованным; сказанное особенно справедливо по отношению к объему, поскольку обычно принимается гипотеза о несжимаемости вещества. Между тем роль удельного и тесно связанного с ним свободного объема в кинетике релаксационных процессов, по-видимому, является определяющей. Так, при повышении температуры в изобарических условиях резкое изменение времени релаксации, прочности и других свойств наблюдается именно при достижении температуры размягчения (стеклования), т. е. в момент сильного увеличения объема. Если же объем полимера с помощью давления удерживается на постоянном уровне, то скорость ползучести при повышении температуры, например для ПТФЭ [14] и ПЭ [17], изменяется слабо.

Принципиальное отличие одноосного растяжения от сжатия заключа-

ется в том, что при равных величинах интенсивности σ_i , которая в одинаковой степени разрывает полимер, во втором случае величина среднего напряжения отрицательна, и, следовательно, при сжатии увеличение объема меньше. При растяжении картина меняется на обратную, наблюдаемое при этой деформации повышенное увеличение объема соответствует некоторому фиктивному повышению температуры. Поэтому вполне закономерно, что кривые ползучести или деформирования при растяжении количественно отличаются от сжатия, поскольку влияние среднего напряжения на свойства связано с тем, что оно, как и температура, изменяет как удельный, так и свободный объем полимерной системы и, следовательно, все релаксационные характеристики. Таким образом, изменение объема является одной из причин изменения многих свойств полимерных материалов; что касается температуры или давления, то эти параметры являются своеобразным инструментом, позволяющим изменять объем.

В силу вышеизложенного учет знака напряжения при описании релаксационных процессов для высокоэластической деформации может быть выполнен введением в наследственную теорию ползучести первого инварианта тензора деформаций (объемная деформация). При этом, поскольку относительное изменение объема непосредственно влияет на скорость ползучести, его лучше ввести в ядро, представляя последнее в виде

$$K[(t-\tau), \theta] = A(t-\tau)^{-\alpha} \exp\left(\frac{a\theta}{b+\theta}\right) \quad (5)$$

Параметры ядра для ПТФЭ характеризуются следующими величинами: $A=3,8 \cdot 10^{-3}$ МПа·с⁻¹, $\alpha=0,78$, $a=15$, $b=1$.

В результате принятых предположений о форме ядра (5) наследственное уравнение вязкоупругости представим в следующем виде:

$$\dot{\epsilon}_i = \frac{1}{G} \left[\sigma_i + \int_0^t A(t-\tau)^{-\alpha} \exp\left(\frac{a\theta}{b+\theta}\right) \sigma_i(\tau) d\tau \right]. \quad (6)$$

Если процесс ползучести протекает при неизменном объеме, уравнение (6) обращается в линейное уравнение вязкоупругости, которое вообще не позволяет передать взаимосвязь между напряжением и деформацией в широком диапазоне напряжений (за пределом линейности) и различных видах (растяжении, сжатии и сдвиге) деформациях. Введение в ядро первого инварианта тензора деформации позволяет с помощью одного уравнения описать ползучесть при растяжении, сжатии и сдвиге в режиме ползучести и в условиях нестационарного нагружения. На рис. 4 показано сопоставление опытных и расчетных величин в координатах интенсивность касательных напряжений — интенсивность деформаций сдвига при растяжении, сжатии и сдвиге, полученных в режиме нагружения с постоянной скоростью увеличения напряжения (равной $1,2 \cdot 10^{-3}$ МПа/с в пересчете на интенсивность касательных напряжений). Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных кривых свидетельствует о правомерности предложенного уравнения вязкоупругости.

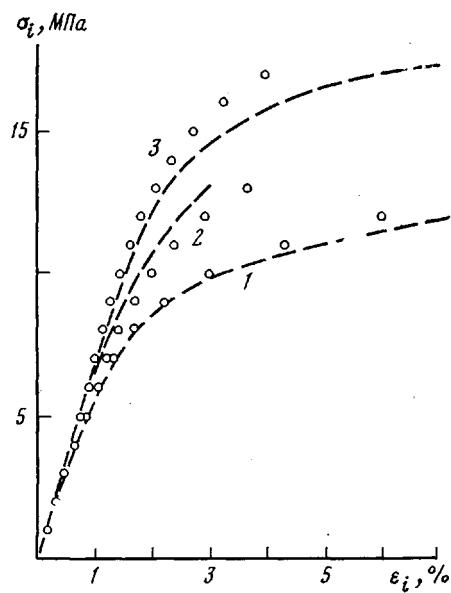


Рис. 4. Диаграммы растяжения (1), сдвига (2) и сжатия (3) ПТФЭ при 298 К. Теоретические кривые рассчитаны по уравнению (6)

ЛИТЕРАТУРА

1. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981, 232 с.
2. Ольховик О. Е., Григорян Е. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2155.
3. Ольховик О. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1012.
4. Коврига В. В., Кузнецова И. Г., Иванкина И. В., Петросян М. К., Куценко М. А. Механика композитных материалов, 1980, № 5, с. 922.
5. Ольховик О. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 611.
6. Ольховик О. Е., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2130.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, 448 с.
8. Регель В. Р., Бережкова Г. В. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 86.
9. Бернацкий А. Д., Рабинович А. Л. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 6, с. 1247.
10. Земляков И. П. Механика полимеров, 1965, № 4, с. 745.
11. Работнов Ю. Н. Ползучесть элементов конструкции. М.: Наука, 1966. 752 с.
12. Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А. Сопротивление жестких полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1972. 498 с.
13. Бугаков И. И. Ползучесть полимерных материалов. М.: Наука, 1973. 287 с.
14. Ольховик О. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 129.
15. Ольховик О. Е., Деменчук Н. П. Проблемы прочности, 1977, № 2, с. 52.
16. Ольховик О. Е. Проблемы прочности, 1979, № 6, с. 67.
17. Ольховик О. Е., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1443.

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

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.IV.1982

BULK CREEP COMPLIANCE OF POLYMERS AT SHEAR

Olkovich O. Ye., Baranov V. G.

Summary

Bulk strains at shear were measured for a number of polymers. The change in the volume of the polymer subjected to shear, extension or compression was described by the viscoelasticity equation of the hereditary type. PTFE having been taken as an example, the shear creep rate was shown to be significantly dependent on the value of bulk strain. Incorporation of the first invariant of deformation tensor into the nucleus of hereditary equation of creep permitted to relate within a single equation the stresses and strains at extension, compression and shear.