

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОГО УЧАСТКА КРИВЫХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А.

Применение лазерного интерферометра позволяет с точностью $\sim 1\%$ измерять скорость ползучести материалов на базе деформации $3 \cdot 10^{-4}$ мм и выявить ряд тонких эффектов процесса деформации. На примере ПММА, ПВХ и эпоксидных смол показано, что в области обратимых вязкоупругих деформаций (до предела вынужденной эластичности) существуют зоны ускоренной ползучести. Деформация аномальной ползучести удовлетворительно соответствует значению, рассчитанному по спектру внутреннего трения.

Кривые ползучести — основные характеристики деформационной способности материалов. Известно, что полные кривые деформирования и ползучести имеют сложную форму, отражающую разные стадии деформации (упругая и вязкоупругая, пластическая, стадия упрочнения). Теория линейной вязкоупругости [1—4] дает удовлетворительное формализованное количественное описание начального участка кривых деформирования, но для большинства полимеров в узкой области напряжений, деформаций и температур. В математические модели, отражающие с помощью интегральных и дифференциальных уравнений связь напряжения и деформации, входят вязкоупругие функции, которые обычно не имеют четкого физического смысла. Наибольших успехов можно ожидать от теорий, объединяющих математический подход с физическими моделями [5]. Для создания таких моделей необходимы опытные данные, позволяющие расшифровать физический смысл разных стадий кривых деформирования и ползучести.

В настоящее время существует достаточно большой материал, из которого следует, что форма кривой деформирования (и ползучести) должна быть обусловлена спектром молекулярных движений, определяющим кинетику деформации. Сюда относятся результаты, показывающие связь деформационной способности с дисперсией молекулярных движений [6, 7]. В ряде работ отмечено влияние β -перехода на кривые деформирования, например, ПТФЭ и ПЭ низкой плотности [4], установлено влияние спектра молекулярных движений на кинетику ползучести: в работах [8, 9] показано, что активационный объем и энергия активации ползучести вблизи предела вынужденной эластичности и в области «течения» уменьшаются ступенчато с понижением температуры и что изменение параметров удовлетворительно описывается моделью, в которой активационный объем обусловлен спектром молекулярных движений и конкретизируется как дислокационная петля. Фактически присутствие в математических моделях спектра времен релаксации или принципа температурно-временной аналогии уже означает использование представлений о молекулярных свойствах полимеров. Влияние спектра внутреннего трения на процесс деформирования наиболее полно рассмотрено в работах [10, 11], где показано, что по релаксационным характеристикам линейной вязкоупругой области можно рассчитывать форму начального участка кривой деформирования и прогнозировать температурное изменение предела вынужденной эластичности σ_b .

Имея в виду упомянутые опытные данные, приходим к предположению, что начальный участок кривых деформирования и ползучести может

иметь в некоторых случаях сложное строение даже в области линейной вязкоупругости. Действительно, из работ [10, 11] следует, что, зная температурную зависимость модуля сдвига G' , вычисленную из спектра внутреннего трения, можно построить кривую деформирования (и кривую ползучести, поскольку между этими кривыми существует соответствие). Методы расчета позволяют достаточно точно построить кривые деформирования $\sigma - \epsilon$ полимера в стеклообразном состоянии до предела вынужденной эластичности (деформация $\epsilon_b \approx 5-10\%$) для некоторой температуры T , используя спектр внутреннего трения $G'(T)$ до T_c .

В идеальном случае, если рассматривать кривую деформирования от нулевой деформации, необходимо учитывать спектр механических потерь (модуль сдвига) от абсолютного нуля до температуры стеклования [1, 10]. В свете обсуждаемого подхода «горб», соответствующий σ_b , соотносится с α -переходом на спектре внутреннего трения. Поскольку спектр имеет и другие «пики» (β - и γ -переходы), а на зависимости модуля сдвига от температуры наблюдаются изломы, то, казалось бы, на кривой напряжение – деформация должны быть участки с разными наклонами, соответствующие неравномерному уменьшению модуля G' при увеличении температуры [11].

Обычно кривая $\sigma - \epsilon$ до предела вынужденной эластичности воспринимается как вполне плавная линия. Если спектр потерь действительно определяет ход начального участка кривой деформирования, то плавность экспериментальных кривых, вообще говоря, противоречит такому положению.

В этой связи была выполнена частная работа, цель которой состояла в экспериментальной проверке существования аномалий на начальном участке деформационной кривой и их связи с температурным спектром механических потерь.

Следуя выводам работы [10], предполагаем, что деформация, при которой можно ожидать нарушение плавности кривой деформирования, должна зависеть от положения температуры «пика» по отношению к температуре опыта. Расчеты показывают, что если температура пика потерь ниже или близка температуре опыта, то аномалия на кривой деформации или ползучести появится при очень малых деформациях (например, $\sim 1 \cdot 10^{-6}$) и обнаружить ее в опыте трудно. Для экспериментального наблюдения аномалий на кривых деформирования поэтому желательно выбирать температуру опыта T ниже температуры перехода T_c . Традиционные методы записи кривых деформирования недостаточно чувствительны для наблюдения эффектов на малых деформациях, тем более что сами эффекты могут быть слабо выражены. Аномалии на кривых ползучести также трудно заметить, так как изменения формы кривой могут быть невелики и растянуты во времени.

В данной работе для обнаружения предполагаемых особенностей строили зависимость скорости ползучести от напряжения $\dot{\epsilon} - \sigma$, полученную в опытах путем ступенчатого нагружения с разгрузкой. В данном способе использовали несовершенство упругости, которое свойственно различным твердым телам и в большей степени – полимерам. Скорость ползучести измеряли при каждом напряжении σ , начиная с малых значений σ , на базе деформации $\sim 0,005\%$ через определенное время после нагружения; затем образец разгружали и выдерживали без нагрузки до восстановления размеров образца (пока скорость обратимой деформации не станет близка к нулю), затем снова нагружали, но уже большой силой и т. д. Предполагали, что если есть особые точки на кривой $\dot{\epsilon} - \sigma$, то они проявятся как особые точки и на зависимости $\dot{\epsilon} - \sigma$, только более четко благодаря чувствительной методике измерения скорости ползучести [12]. С помощью интерферометрической приставки скорость ползучести измеряли с точностью $\sim 1\%$ на базе деформации $\sim 0,005\%$. В опытах применяли образцы в виде цилиндра высотой 6 и 12 мм и диаметром соответственно 3 и 6 мм, которые испытывали в режиме ползучести при одноосном сжатии.

Сравнение опытной деформации аномальной ползучести с расчетной

Полимер	T, K	T_c, K	G', MPa	$\epsilon_{оп}, \%$	$\epsilon_p, \%$
ПММА	295	293	1500	0,0015–0,003	0,0016
ПВХ	203	243	1700	0,6	0,64
ЭД-20+ДХ	293	333	1400	0,035 0,057	0,1
УП-610+ДХ	293	333	1520	0,57–0,1	0,1

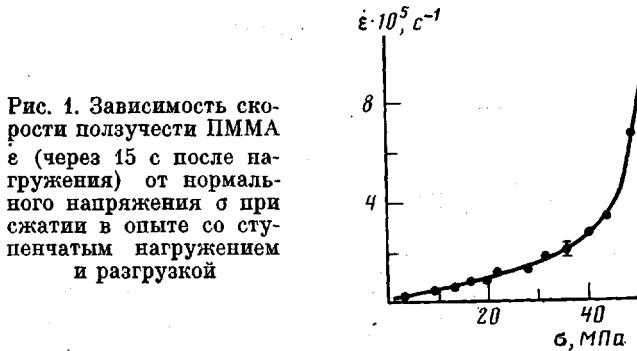


Рис. 1. Зависимость скорости ползучести ПММА $\dot{\epsilon}$ (через 15 с после нагружения) от нормального напряжения σ при сжатии в опыте со ступенчатым нагружением и разгрузкой

Для исследования были выбраны промышленные материалы — высокомолекулярные ПВХ, ПММА и эпоксидные смолы (ЭД-20 и УП-610, отверженные диаметром ДХ). Эти полимеры имеют спектр механических потерь с ярко выраженным β -переходом. Если существование β -перехода действительно вызывает нарушение плавности криевых деформирования или ползучести, то деформация, при которой ожидаются особенности, должна быть примерно одинакова в опытах на ползучесть и в расчете по характеристикам внутреннего трения [10].

Спектры механических потерь получали с помощью крутильного маятника с упругим торсионом на частоте 1 Гц. Измерения проводили в интервале температур 90 К — T_c полимеров. Модули сдвига, вычисленные по характеристикам спектра, и температуры β -переходов для исследуемых полимеров указаны в таблице.

Упругую осевую деформацию ε_{op} , которую образец испытывал при нагружении в опытах на ползучесть, определяли, зная напряжение, приложенное к образцу, и модуль сдвига G' (коэффициент Пуассона $\mu \approx 0,3$)

$$\varepsilon_{op} = \frac{\sigma}{2(1+\mu)G'} = \frac{\sigma}{2,6G'} \quad (1)$$

Деформацию ε_{op} сравнивали с расчетной деформацией ε_p

$$\varepsilon_p = \dot{\varepsilon}t = \dot{\varepsilon} \frac{1}{\omega} = \frac{\dot{\varepsilon}}{2\pi\nu}, \quad (2)$$

где $\dot{\varepsilon} \approx 10^{-4}$ — скорость деформирования при нагружении и достижении деформации ε_{op} ; ω — круговая частота, ν — частота приведения, определенная из характеристик спектра внутреннего трения с использованием принципа температурно-частотной аналогии

$$\lg \nu = \lg \nu_0 - \frac{T_1}{T} \lg \frac{\nu_0}{\nu_1} \quad (3)$$

В формуле (3) ν_0 — собственная частота колебаний частиц $\sim 10^{-13}$ с⁻¹; ν_1 — частота механических колебаний; T_1 — температура β -перехода на спектре механических потерь; T — температура опыта при испытании на ползучесть.

На рис. 1 показано, как выглядит типичная кривая $\dot{\varepsilon}-\sigma$; резкое увеличение $\dot{\varepsilon}$ соответствует приближенно к σ_b . Зависимость $\dot{\varepsilon}-\sigma$ получена для ПММА в области относительно больших напряжений, но меньших σ_b при 20°. Поскольку ближайший пик внутреннего трения (β -переход) находится при 22°, то расчет по формулам (1)–(3) предсказывает аномалию при $\varepsilon_p=0,0023\%$ и напряжении $\sim 9 \cdot 10^{-2}$ МПа. Понятно, что в обычном опыте при больших напряжениях (рис. 1) дисперсия спектра внутреннего трения не может быть обнаружена.

Иной результат наблюдается на ПММА при малых напряжениях и деформациях. Из рис. 2, а видно, что в области напряжений 0,06–0,12 МПа появляется ускоренное «текущее» («пики») скорости. На рис. 2, б аналогичные явления обнаружены у ПВХ при –70° (при 20°, т. е. выше β -перехода, аномалий нет) и у эпоксидных смол ЭД-20 и УП-610 при 20° (рис. 2, в, г).

Результат наиболее убедителен для эпоксидных смол ЭД-20 и УП-610. Обе эти смолы имеют вторичный переход при 60° и близкие по величине модули сдвига. Как видно из рис. 2, в, г, аномалии скорости на кривых $\dot{\varepsilon}-\sigma$ наблюдаются у этих смол при 20° в одной области напряжений. Для сравнения в этой же области напряжений на рис. 2, г приведена кривая для ПММА, на которой нет никаких особенностей, т. е. аномалии ползучести эпоксидных смол не связаны с методикой. Отметим, что микропол-

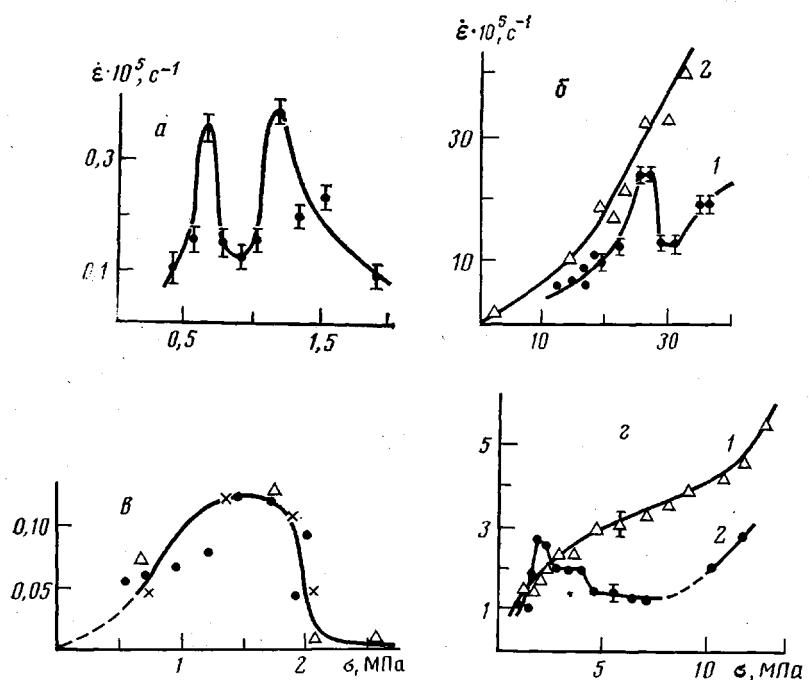


Рис. 2. Зависимость скорости ползучести в области малых напряжений для ПММА при 20° (а); ПВХ при -70 (1) и 20° (2) (б); эпоксидной смолы ЭД-20, где точки разных типов отвечают различным образцам (с); ПММА (1) и эпоксидной смолы УП-610 (2) (д). а, г — начало измерений через 5 с после нагружения

зучесть проявляется в малых интервалах напряжений и деформаций, поэтому обнаружить ее трудно. Желательно проводить опыты при комнатной температуре, чтобы избежать колебаний температуры во время опыта, и на полимерах, у которых релаксационный переход лежит на $40-60^\circ$ выше температуры опыта. Указанные условия ограничивают круг материалов, для которых можно обнаружить эффект в области уверенно измеряемых напряжений и скоростей ползучести. С этой точки зрения эпоксидные смолы оказались наиболее подходящим объектом исследования. Однако связаны ли наблюдаемые аномалии ползучести со спектром молекулярных движений, точнее с β -переходом? Для подтверждения обсуждаемой модели сравним деформации, при которых наблюдается ускоренная ползучесть (уравнение (1)), с расчетными (уравнение (2)), при которых ожидается излом на кривой $\sigma - \varepsilon$ в силу резкого изменения модуля сдвига в области β -перехода (температура T_1).

В таблице приведены опытные данные и расчетные значения деформаций, при которых соответственно происходят или ожидаются аномалии деформации. Если учесть, что принцип температурно-частотной аналогии (формула (3)) работает в разных релаксационных областях с разной степенью приближения, то соответствие данных нужно признать хорошим.

Приведенные результаты подтверждают представления о влиянии спектра потерь на кривые деформирования (и ползучести) в их начальной стадии. Следовательно, плавный характер кривой деформирования и непрерывное изменение релаксационного модуля в процессе деформирования можно принимать лишь как приближение, но для практических целей вполне допустимое в силу малости эффектов. На самом деле кривая деформирования имеет изломы на начальном участке.

В зависимости от сложности спектра и отношения температуры перехода к температуре опыта особенности деформации могут проявляться на разных стадиях деформирования в области вязкоупругости. Деформация и напряжение, соответствующие аномалиям, тем выше, чем дальше отстоит T от T_1 в сторону низких температур.

Ускорение ползучести (рис. 2), т. е. появление максимумов на кривых $\dot{\epsilon}-\sigma$, можно представить как проявление локальных пластических сдвигов, подобных вынужденно-эластическим деформациям. Такие локальные области течения могут обладать либо более подвижной структурой, чем основная матрица, либо той же структурой, но находиться под действием больших локальных напряжений, близких к σ_c . Если причина «размягчения» структуры кроется в дисперсии на спектре молекулярных движений, то вопрос о природе деформационных аномалий — это вопрос о природе релаксационных переходов, который пока не решен.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 535.
2. *Работнов Ю. Н.* Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука, 1966, с. 752.
3. *Малмайстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Т. А.* Сопротивление жестких полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1972, с. 498.
4. *Гольдман А. Я.* Прочность конструкционных пластмасс. Л.: Машиностроение, 1979, с. 319.
5. *Слонимский Г. Л.* Высокомолек. соед. А, 1971, 13, № 2, с. 450.
6. *Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1965, т. 7, № 10, с. 2962.
7. *Егоров Е. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 5, с. 1325.
8. *Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.
9. *Синани А. Б., Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 5, с. 1368.
10. *Синани А. Б.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ, 1979, с. 24.
11. *Синани А. Б., Степанов В. А.* Механика композит. материалов, 1981, № 1, с. 109.
12. *Песчанская Н. Н., Пугачев Г. С., Якушев П. Н.* Механика полимеров, 1977, № 2, с. 357.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII.1983

FEATURES OF INITIAL PART OF STRAIN AND CREEP CURVES OF POLYMERS

Peschanskaya N. N., Sinani A. B., Stepanov V. A.

Summary

The use of laser interferometer permits to measure with $\sim 1\%$ accuracy the rate of creep of materials in the range of $3 \cdot 10^{-4}$ mm strain and to reveal some fine effects of the deformation process. The existence of zones of accelerated creep in the region of reversible viscoelastic strains (up to the limit of forced elasticity) is shown for PMMA, PVC and epoxide resins. Deformation of anomalous creep coincides satisfactorily with the value calculated from the spectrum of internal friction.