

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ АМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РЕЖИМАХ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ И ПОЛЗУЧЕСТИ

Берлин Ал. Ал., Гринева Н. С., Александян Г. Г.,
Карпенко Ю. П., Маневич Л. И.

Рассмотрены особенности пластического течения аморфного стеклообразного полимера (полиарилата) в режимах релаксации напряжения и ползучести. Показано влияние предварительной деформации и отжига на поведение материала в этих режимах. Предложена математическая модель пластического течения, качественно описывающая процессы, происходящие в полимере при деформировании.

В работе [1] были сформулированы представления о пластическом течении аморфных стеклообразных полимеров, основанные на понятии пластона как основного структурного элемента аморфного стеклообразного тела, ответственного за пластическое течение.

Пластон, как нам кажется, «рождается» под действием нагрузки из имеющихся в исходном стекле дефектов сдвига [2, 3] и представляет собой плоскую (или близкую к плоской) фигуру [4], в которой расположение сегментов макромолекул друг относительно друга (т. е. ближний порядок) таково, что облегчен сдвиг в определенном направлении. В остальном материале, не вошедшем в пластоны, сохраняется такой же ближний порядок, как и в исходном теле, и сдвиг затруднен. По мере развития деформации растет концентрация напряжения на границе пластона и тем самым создаются более благоприятные условия для увеличения пластонов в размерах аналогично тому, как это происходит при росте хрупкой трещины в упругом теле. Именно это с нашей точки зрения и является причиной снижения истинного напряжения [5] на диаграмме напряжение — деформация $\sigma - \varepsilon$. Таким образом, пластическая деформация всего тела осуществляется путем увеличения размеров пластонов вследствие структурных превращений на его границе.

В данной работе исследовали промышленные пленки полиарилата на основе дефенилопропана и эквимольной смеси изофтальевой и терефталевой кислот, полученные поливом из раствора на твердую поверхность при 333 К; $M_n = 2 \cdot 10^4$, $M_w = 1,57 \cdot 10^5$, толщина пленок 80–90 мкм, температура стеклования 463 К¹.

Представляло интерес выяснить, как с позиций, высказанных в работе [1] о пластичности, можно интерпретировать особенности деформирования стеклообразных аморфных полимеров в режимах релаксации напряжения и ползучести.

На процессы пластического течения как в режиме ползучести, так и в режиме релаксации напряжения существенное влияние оказывает предыстория образца. Речь идет, во-первых, о термической обработке пленок, которая предопределяет количество и качество исходных дефектов сдвига в стекле, и, во-вторых, о предварительном деформировании образца, т. е. о наличии и состоянии пластонов.

Следует напомнить, что предварительная термообработка пленок вблизи температуры стеклования в соответствии с нашими представлениями ведет к затруднению при прочих равных условиях, возникновения пласто-

¹ Авторы благодарят Г. П. Сафонова за предоставленные образцы.

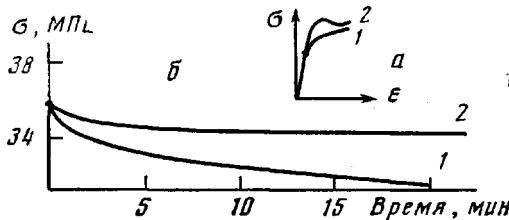


Рис. 1. Кривые растяжения (а) и релаксации напряжения (б) для исходной пленки полиарилата (1) и пленки, отожженной в течение 30 мин при 423 К (2). Уровень начального напряжения в обоих случаях одинаков

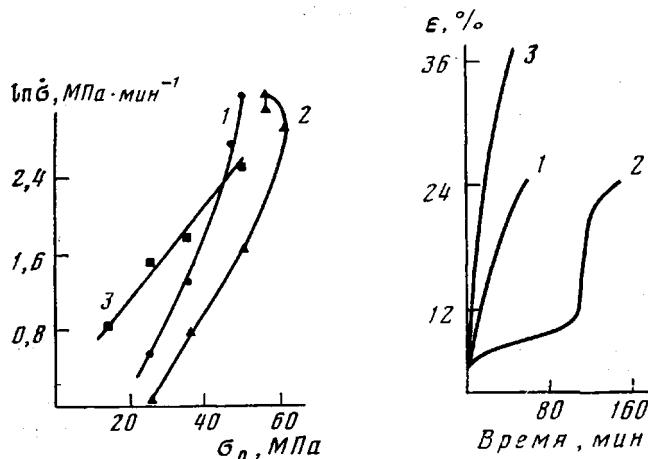


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальной скорости релаксации напряжения от исходного уровня напряжения для пленок неотожженной (1), отожженной в течение 30 мин при 423 К (2) и отожженной, но предварительно деформированной на 20% (3)

Рис. 3. Кривые ползучести при напряжении 57 МПа для исходной пленки полиарилата (1), отожженной в течение 30 мин при 423 К (2), отожженной и предварительно деформированной на 20% (3)

нов и развития пластической деформации. Поэтому в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью движения зажимов для отожженных пленок полиарилата по сравнению с исходными пленками меняется форма диаграммы $\sigma - \epsilon$; появляется пик текучести, т. е. на создание структуры течения в отожженной пленке необходимы дополнительные затраты энергии.

Релаксация напряжения осуществляется главным образом благодаря развитию во времени пластической и соответственно снижению упругой деформации. Следовательно, наличие в исходных образцах полиарилатных пленок дефектов сдвига больших размеров, легко инициирующих развитие пластонов, должно приводить к более быстрой релаксации напряжения при одном и том же уровне начального напряжения σ_0 и при одном и том же пути достижения этого напряжения по сравнению с отожженными пленками.

Опыты по релаксации напряжения и ползучести проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон». σ_0 задавали при скорости деформирования $2,5 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹. Наблюдение за испытываемыми образцами в поляризованном свете осуществляли с помощью микроскопа МБС-2. Отжиг исходных пленок полиарилата проводили при 423 К в течение 30 мин.

Действительно (рис. 1 и 2), в исходной пленке полиарилата при любых значениях σ_0 кривые релаксации всегда идут ниже, чем в отожженной. Это характерно на всех участках диаграммы $\sigma - \epsilon$: и тогда, когда модуль упругости и развиваемая деформация обеих пленок одинаковы (рис. 1), и тогда, когда макроскопическая деформация проявляется по-разному —

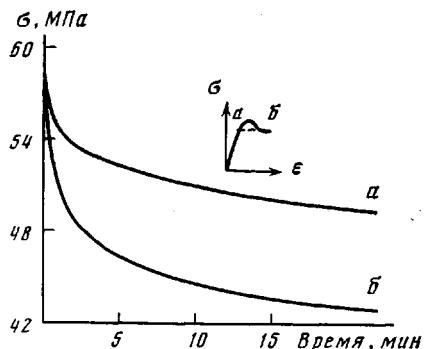


Рис. 4

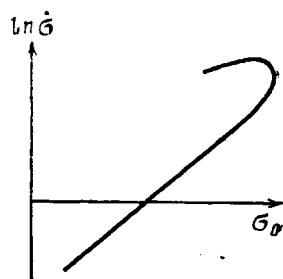


Рис. 5

Рис. 4. Кривые релаксации напряжения для пленки полиарилата, отожженной в течение 30 мин при 423 К – уровень исходного напряжения одинаков, а величина начальной деформации, отвечающей точкам a и b на деформационной кривой $\sigma - \varepsilon$ различна

Рис. 5. Расчетная кривая зависимости начальной скорости релаксации от исходного уровня напряжения

макрооднородно или по полосам сдвига с образованием шейки (рис. 2, кривые 1, 2).

В режиме ползучести сохраняется та же закономерность – для исходной неотожженной пленки полиарилата процессы пластической деформации осуществляются значительно интенсивней при приведении к одному напряжению (рис. 3). Надо отметить, что отожженной пленке полиарилата присущ несколько иной вид кривой ползучести – с перегибом, когда процесс ползучести значительно ускоряется. Исследование образцов в поляризованном свете позволило обнаружить, что хотя момент увеличения скорости деформации по времени не всегда хорошо воспроизводится от образца к образцу, однако он всегда сопровождается появлением полос сдвига. Кроме того, значение деформации, при которой наступает резкое ускорение пластического течения, хорошо воспроизводится и совпадает со значением деформации, которая соответствует максимуму на диаграмме $\sigma - \varepsilon$ в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью деформирования. Это позволило сделать вывод о том, что ускорение процесса ползучести связано с постепенным развитием пластонов.

Предварительная деформация, в ходе которой, по нашему мнению, формируются пластоны той или иной величины, также способствует более интенсивному течению пластической деформации. На рис. 4 приведены кривые релаксации напряжения для отожженной пленки полиарилата с одного уровня напряжения, но с различных уровней предварительной деформации (до и после максимума на диаграмме $\sigma - \varepsilon$, соответственно точки a и b). Видно, что скорость релаксации напряжения намного выше в том случае (в точке b), если в результате предварительной деформации уже сформированы пластоны достаточной величины. Как показал эксперимент, при любом значении σ_0 начальная скорость релаксации напряжения $\dot{\sigma}$ выше для предварительно деформированной пленки полиарилата (до деформации $\sim 18-20\%$), что и продемонстрировано на рис. 2. Как следует из формы кривой 2 (рис. 2), при σ_0 в области максимума на диаграмме растяжения наблюдается значительное ускорение релаксации напряжения, что также, по нашему мнению, объясняется интенсивным формированием в этой области пластонов и их ростом.

Аналогичные результаты по предварительному деформированию были получены и при испытании образцов в режиме ползучести. На рис. 3 показаны кривые ползучести отожженной пленки полиарилата (кривая 2) и той же пленки, но предварительно продеформированной на 18–20% (кривая 3). Видно значительное ускорение процесса ползучести после предварительной деформации.

Таким образом, наличие пластонов облегчает как процесс ползучести, так и процесс релаксации напряжения.

На основании изложенных выше представлений о пластическом течении попытались построить модель пластического течения. При этом, во-первых, полагали, что за пластическое течение ответствен рост некоторых структурных элементов — пластонов, так что скорость пластической деформации может быть записана в виде

$$\dot{\varepsilon}^p = BN(R^3), \quad (1)$$

где $\dot{\varepsilon}^p$ — пластическая деформация, B — константа материала, R — характерный линейный размер пластона, N — количество пластонов в единице объема.

Во-вторых, считали, что пластоны растут по термофлуктуационному механизму.

$$R = A \exp\left(-\frac{G - \psi \sqrt{R} \sigma}{kT}\right), \quad (2)$$

где A, ψ — константы материала; G — энергия активации процесса течения; σ — приложенное напряжение; T — абсолютная температура; k — константа Больцмана.

Из уравнения (2) видно, что преодоление активационного барьера G происходит путем концентрации напряжений на границе пластона и эта концентрация напряжений пропорциональна \sqrt{R} , как при распространении хрупкой трещины в упругом теле. И, в-третьих, ввели уравнение для N (плотность пластонов в материале), которая характеризует способность материала к упрочнению, т. е. прекращению роста пластона за счет столкновения с неоднородностью, либо выхода его на поверхность, либо пересечения дефектов друг с другом. В простейшем случае соотношение для N может быть записано в виде

$$\dot{N} = -MN, \quad (3)$$

где M — константа материала.

Далее полагали, что тензор полной деформации может быть записан в виде суммы упругой и пластической деформации

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^p \quad (4)$$

Для упругой деформации имеет место закон Гука

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij}^e + \lambda\varepsilon_{kk}^e, \quad (5)$$

где μ, λ — константы Ляме; по повторяющимся индексам проводится суммирование.

Таким образом, соотношения (1) — (5) полностью описывают пластическое течение материала.

Задавая теперь уравнение соответствующего процесса (одноосное растяжение, релаксация напряжения, ползучесть), получим замкнутую систему уравнений для нахождения $\sigma, \varepsilon, R, N$ как функций времени.

Процессу релаксации напряжения соответствует постоянство достигнутой деформации, т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^p = \text{const}$$

Следовательно, $\dot{\varepsilon}^e + \dot{\varepsilon}^p = 0$, но $\dot{\varepsilon}^e = \dot{\sigma}/E$, где E — модуль Юнга. Следовательно, соотношение $\dot{\sigma} = -E\dot{\varepsilon}^p$ вместе с системой уравнений (1) — (5) дает замкнутую систему уравнений для описания процесса релаксации напряжения.

Были смоделированы следующие процессы: релаксация напряжения с разного уровня начального напряжения; релаксация напряжения также с разного уровня начального напряжения, но предварительно продеформированного образца, т. е. материала с уже развитой структурой пластонов. Соответствующие зависимости $\ln|\dot{\sigma}|$ от σ_0 приведены на рис. 5 и демонстрируют качественное сходство с зависимостями, полученными экспериментально (рис. 2, кривая 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Маневич Л. И., Гринева Н. С., Александян Г. Г., Сафонов Г. П. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 6, с. 1426.
2. Strolovitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T. Phil. Mag., 1981, v. 44, № 4, p. 847.
3. Maeda K., Takeuchi S. J. Phys. Metal. Phys., 1982, v. 12, № 12, p. 2767.
4. Bowden P. B., Raha S. Phil. Mag., 1974, v. 29, № 1, p. 149.
5. Bowden P. B. In: The Physics of Glassy Polymer/Ed. by Howard R. H. Appl. Sci. Publ., 1973, p. 279.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1985

FEATURES OF PLASTIC DEFORMATION OF AMORPHOUS GLASSY POLYMERS IN STRESS RELAXATION AND CREEP REGIMES

Berlin Al. Al., Grineva N. S., Aleksanyan G. G., Karpenko Yu. P.,
Manevich L. I.

Summary

The features of the plastic flow of amorphous glassy polyarylate in stress relaxation and creep regimes have been studied. The influence of preliminary strain and annealing on behaviour of the material in these regimes is shown. The mathematical model of the plastic flow qualitatively describing the processes accompanying the deformation of the polymer is proposed.