

© 1990 г. М. В. Белостоцкий, М. А. Куценко, Е. Г. Лурье,  
С. Е. Тришин

## ТЕПЛОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ТЕРМОПЛАСТОВ И СТЕКЛОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Проведены одновременные измерения напряжения, объема и температуры образцов ПК и ПА-610 в процессе одноосного растяжения, позволившие определить качественно различные зоны деформирования. Граница упругого деформирования соответствует максимуму изменения объема и минимуму изменения температуры, а область микропластического деформирования отвечает началу роста температуры от минимального значения. Предел текучести при растяжении соответствует резкому росту температуры. Предложены экспериментальные способы определения деформационных границ работоспособности термопластов, армированных рубленым стекловолокном.

Механизм деформирования полимеров имеет фундаментальное значение для понимания комплекса физико-механических, эксплуатационных и иных их свойств, особенно имея в виду перспективу их использования в качестве конструкционных материалов. При этом принципиальный интерес имеют феноменологические аспекты проблемы, отражающие наиболее общие закономерности проявления механических свойств материала. В этом смысле наиболее важно соотношение собственно механического поведения с термодинамическими эффектами, сопровождающими процесс деформирования.

В настоящей работе сопоставлены три явления, внутренне присущие обсуждаемому процессу. Суть предлагаемой работы состоит в параллельном измерении исходной деформационной кривой (т. е. зависимости напряжения  $\sigma$  от относительной деформации  $\varepsilon$ ), определении поперечной деформации при одноосном растяжении (что в итоге позволяет судить об объемных изменениях при деформировании) и одновременном измерении температурных эффектов на поверхности образца, сопровождающих его растяжение. Пожалуй, наиболее важно здесь сочетание оценок механических и температурных эффектов.

В работе [1] показано, что калориметрические измерения тепловых эффектов в материалах при одноосном растяжении (сжатии) весьма информативны для понимания физической природы процессов деформирования. Однако использованный в упомянутых работах калориметрический метод позволяет регистрировать только интегральный (по поверхности) тепловой поток и обладает значительной инерционностью, затрудняющей непосредственное сопоставление тепловых и деформационно-силовых параметров материала. Используемый в работе тепловизионный метод анализа лишен этих недостатков и позволяет регистрировать непосредственно изменение во времени температуры по всей поверхности деформируемого образца. Это позволяет анализировать конкретно то место образца, в котором происходит критическое событие, например образование шейки.

Исследовали аморфный ПК марки Лексан, исходный и стеклонаполненный, содержащий 10, 20 и 40 вес. % рубленого стекловолокна, и частично кристаллический ПА-610, исходный и с 30% стекловолокна. Механические испытания в режиме постоянной скорости растяжения проводили на универсальной разрывной машине «Цвик-1322» (ФРГ), укомплектованной датчиками продольной и поперечной деформации. Образцы имели форму гантели (тип 5, ГОСТ 11262-80), что позволило по изменениям поперечного сечения и продольной деформации рассчитать объемные изменения  $\Delta V/V_0$  при деформировании. Измерение температур по-

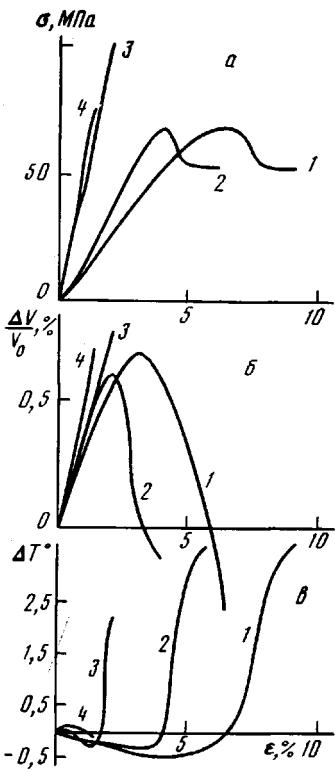


Рис. 1

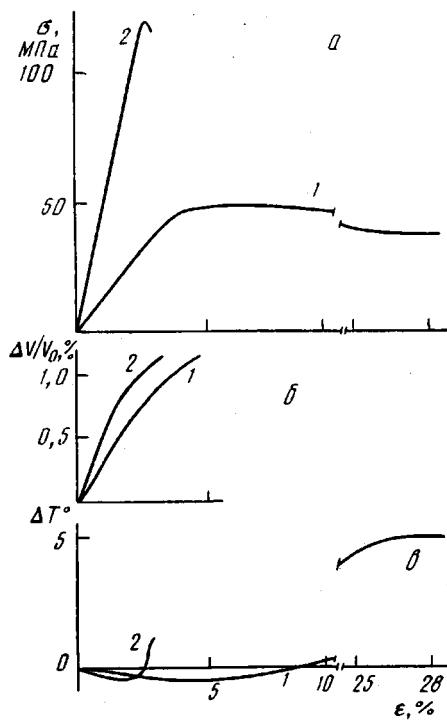


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные зависимости напряжения (а), объемных изменений (б) и изменения температуры (в) для исходного ПК (1), а также ПК, содержащего 10 (2), 20 (3) и 40% стекловолокна (4)

Рис. 2. Деформационные зависимости напряжения (а), объемных изменений (б) и изменения температуры (в) для исходного ПА-610 (1) и ПА-610 с 30% стекловолокна (2)

верхности образцов исследованных материалов проводили тепловизором «Агема» (Швеция).

Кривые  $\sigma - \varepsilon$  (рис. 1, а, 2, а) типичны для исходных и стеклонаполненных термопластов. Ненаполненные полимеры имеют предел текучести, после достижения которого на образце образуется и начинает распространяться шейка. Эта характерная точка проявляется либо как явно выраженный максимум на кривой  $\sigma - \varepsilon$  для аморфного ПК (рис. 1, кривая 1), либо как начало плато для частично кристаллического ПА-610 (рис. 2, кривая 1). Дальнейшее растяжение образца происходит при постоянном значении напряжения вплоть до полного перехода рабочей части образца в шейку.

Растяжение шейки отвечает росту  $\sigma$  с увеличением  $\varepsilon$ . При введении в ПК 10% стекловолокна уменьшается только величина деформации при пределе текучести  $\varepsilon_t$ , а само значение предела текучести  $\sigma_t$  и характер деформирования материала не изменяются. При дальнейшем увеличении содержания стекловолокна наблюдается вырождение предела текучести, и композиции хрупко разрушаются. Отличие кристаллического ПА-610 от аморфного ПК состоит в более размытом переходе к шейке.

Известно [1], что при деформации полимеров пластическая составляющая деформации появляется задолго до достижения предела текучести и приводит к необратимым ориентационным явлениям. Однако, как видно из рис. 1, а и 2, а, никаких-либо характерных точек, соответствующих возникновению пластичности и ориентационным явлениям, не наблюда-

ется. Из термодинамических соображений очевидно, что при одноосном растяжении должен происходить рост удельного объема материала [1]. В области малых деформаций этот рост связан с чисто упругими эффектами (растяжением межатомных связей и изменением валентных углов). При дальнейшем деформировании рост объема связан с увеличением межмолекулярных расстояний [1]. За границей линейности деформирование также может сопровождаться увеличением объема, однако уже в связи с возникновением микропустот (как правило, трещин серебра). Казалось бы, объем должен всегда возрастать по мере растяжения полимера. Однако на самом деле не наблюдается монотонного роста объема при одноосном растяжении. Действительно, как видно из приведенных результатов измерений деформационная зависимость объемных изменений аморфного ПК носит экстремальный характер. При малых деформациях, как и следовало ожидать, объем растет, затем, после достижения максимума, который наблюдается до достижения предела текучести, объем начинает убывать и уменьшается до величины, меньшей первоначального объема. Видимо, это можно связать с процессами ориентации и возникновением вследствие этого более плотной упаковки макромолекул по сравнению с исходным состоянием материала.

Для частично кристаллического ПА-610 объемные изменения также носят экстремальный характер, но в отличие от аморфного ПК после экстремума  $\Delta V/V_0$  вновь резко возрастает, а падение после достижения максимума незначительно и даже в точке минимума кривой  $\Delta V/V_0 - \varepsilon$  объем остается существенно выше первоначального.

Введение в ПК до 10% стекловолокна вносит только количественные корректизы в наблюдаемую картину изменения объема; уменьшаются деформация и значение объема в точке максимума. Но уже при содержании наполнителя  $>10\%$  объемные изменения носят монотонно возрастающий характер. Таким образом, из результатов измерения объемных изменений можно сделать следующий вывод: зависимость объема от деформации носит экстремальный характер, и точка максимума соответствует деформациям, меньшим деформаций при пределе текучести полимера.

Физическую трактовку характерных точек, т. е. экстремумов по напряжению и объему можно попытаться установить путем оценки характера изменения температуры образцов непосредственно при их деформировании (рис. 1, в и 2, в). На начальных этапах деформирования температура образца монотонно уменьшается, затем темп охлаждения замедляется, и кривая  $T - \varepsilon$  переходит в плато, после чего температура образца начинает резко возрастать. Такой ход кривых характерен для всех объектов: как матриц, так и композитов с любым содержанием стекловолокна, причем максимальное охлаждение для всех объектов не превышает  $0,5^\circ$ . С ростом степени наполнения начало стадии разогрева соответствует меньшим значениям  $\varepsilon$ . Величина разогрева для ПК больше, чем для ПА-610 как по абсолютной величине (если сопоставлять при  $\varepsilon = \text{const}$ ), так и по темпу роста, особенно в области образования шейки. Некоторый скачок температуры отвечает также точке разрушения материалов — как хрупкому (при содержании стекловолокна более 10%), так и разрушению исходных матриц после деформирования шейки.

Обращает на себя внимание, что температура образца после начала образования шейки зачастую возрастает на десятки градусов, так что после предела текучести она существенно превышает исходную температуру испытания (в данном случае — комнатную). В связи с этим напряжение в объеме в этой зоне и вплоть до разрушения, в отличие от общепринятой точки зрения, нельзя рассматривать как характеристику материала при исходной температуре испытания. К начальной температуре корректно относить только такие показатели, которые определяются по кривой  $\sigma - \varepsilon$  до предела текучести. В этом смысле оценка температурной зависимости прочности базовых и наполненных полимеров оказывается неопределен-

ной, поскольку неопределенной оказывается температура в момент разрушения.

Теперь остановимся на более детальной интерпретации кривых  $T - \varepsilon$ . Первая зона, связанная с охлаждением образца, соответствует росту объема. Границей этой зоны можно считать максимум кривых  $\Delta V - \varepsilon$  и плато (или размытый минимум) кривых  $T - \varepsilon$ . Единая природа обоих процессов отражается на совпадении границ этой зоны, так как в соответствии с термодинамикой упругих деформаций твердого тела при положительном значении коэффициента линейного теплового расширения температура образца падает, а объем увеличивается (при одноосном растяжении) [1]. Поэтому физический смысл этой области очевиден. Важно, однако, что в настоящей работе получено экспериментальное подтверждение единства границы зоны упругости по деформации, объемным изменениям и изменению температуры при деформировании.

Вторая зона кривой  $T - \varepsilon$ , которая имеет вид плато или очень широкого (размытого по деформации) минимума, требует более детального обсуждения. Верхней границей (по деформации) этой зоны можно считать ту точку, где объем падает, а температура повышается до первоначального значения. Это возвращение к исходным величинам  $V$  и  $T$  отвечает пределу текучести на кривых  $\sigma - \varepsilon$ , т. е. началу образования шейки, или реализации пластических деформаций. Таким образом, наличие второй зоны является экспериментальным подтверждением прямыми методами проявления микропластических деформаций при растяжении, тогда как характер кривой  $\sigma - \varepsilon$  не позволяет сделать такого вывода.

Третья зона соответствует большим разогревам при шейкообразовании, связанным с диссипативным разогревом при пластических деформациях полимера [1].

Из измерений как  $\sigma$ , так и  $V$  для ПК с 20 и 40% стекловолокна нельзя получить подтверждения наличия пластических деформаций, тогда как по изменению температуры об этом можно говорить с уверенностью, т. е. тепловизионный анализ позволяет более полно охарактеризовать процесс деформирования и разрушения материала, чем собственно механические измерения.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные с позиций оценки границ работоспособности исследованных конструкционных материалов. Очевидно, что такой границей является либо предел текучести (для матрицы), либо прочность при растяжении (для композитов), так как по достижении этих величин дальнейшая эксплуатация материала невозможна. Но эти границы являются предельными и с практической точки зрения малопригодными для описания работоспособности материала. В качестве физически обоснованной границы, гарантирующей работоспособность материала под нагрузкой, следует считать начало появления микропластических деформаций, которое можно оценить для исходных матриц по максимуму на кривых  $\Delta V/V_0$  или по минимуму на кривых  $T(\varepsilon)$ .

Для стеклонаполненных материалов, содержащих  $>10\%$  стекловолокна, эту границу целесообразно определять не по зависимостям  $\Delta V/V_0$ , которые вырождаются в монотонно возрастающие кривые, не имеющие характерных точек, а по деформационным зависимостям объема разрывления  $K = (\Delta V_k - \Delta V_m)/V_0$ , представляющим собой разность между объемными изменениями в композите  $\Delta V_k$  и матрице  $\Delta V_m$  (рис. 3). Приведенные данные свидетельствуют о том, что для исследованных композитов существует точка, после которой величины  $K$  становятся положительными, т. е. начинается разрывление композита, приводящее к отделению матрицы от наполнителя, образованию пустот и их последующему деформированию. Разрыв сплошности между матрицей и стекловолокном в этой точке подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями (рис. 4). Эту точку, видимо, следует принимать за границу работоспособности композита. При деформации температура, соответствующая этой точке, минимальна, т. е.

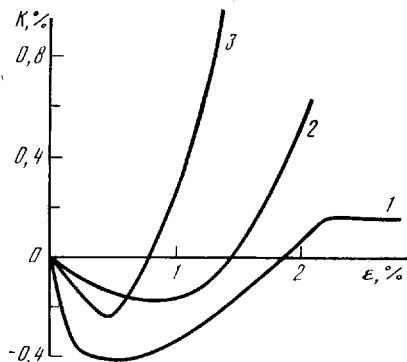


Рис. 3

Рис. 3. Деформационная зависимость коэффициента разрыхления  $K$  для ПА-610 с 30% стекловолокна (1), ПК с 20 (2) и 40% стекловолокна (3)

Рис. 4. Микрофотография сечения ПК с 20% стекловолокна после достижения материалом критической области деформации

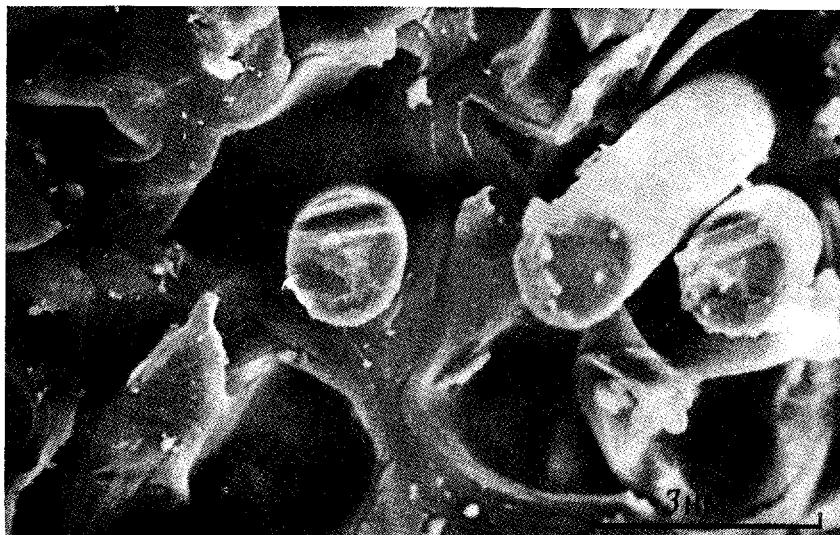


Рис. 4

по своей физической природе эта точка аналогична границе работоспособности для матриц и отвечает возникновению микропластических деформаций в матрице вне зависимости от того, содержится ли в матрице наполнитель или нет.

Таким образом, использование тепловизионного метода для исследования процесса деформирования полимеров и композитов на их основе позволяет обнаружить все характерные явления, обычно определяемые по результатам механических измерений. Так, если на кривых  $\sigma - \epsilon$  ярко проявляется только область образования шейки (предел текучести), а на кривых  $\Delta V - \epsilon$  область микропластических деформаций (по максимуму  $\Delta V$ ), то по кривым  $T - \epsilon$  можно обнаружить оба этих процесса. Кроме этого, измерения, выполненные для сравнительно широкой гаммы полимеров и в большей области деформаций (вплоть до разрушения), показали, что изменения механизма деформирования всегда ярким образом отражаются на характере зависимости температуры образца от деформации, как правило, в виде экстремальных точек. Так, экстремум наблюдали при образовании вторичных шеек (при больших деформациях ПА), при завершении процесса распространения шейки и переходе к ориентационному упрочнению (для пленок ПК), при разрушении любых полимеров независимо от характера разрушения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982. 280 с.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
29.08.89

УДК 541.64:539.3:534.6

© 1990 г. А. К. Рогозинский, С. Л. Баженов, Э. С. Зеленский

### ВЛИЯНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ВОЛОКОН ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДОЗОЛА, ИЗМЕРЯЕМЫЙ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Акустическим методом измеряли изменение модуля упругости волокон в процессе их ползучести под нагрузкой. Обнаружили линейную связь удлинения с величиной обратного модуля  $1/E$ . Ползучесть и связанное с ней возрастание модуля объясняется увеличением доли более жестких *транс*-конформеров в процессе ползучести. Эксперимент удается объяснить, если рассматривать полимер как совокупность независимых под нагрузкой цепей, фрагменты которых с некоторой вероятностью находятся в одном из двух конформационных состояний. Ползучесть рассматривается как термоактивационный переход между этими состояниями.

В работах [1–3] обнаружено, что при растяжении ориентированных полимерных волокон наблюдается существенное увеличение модуля упругости. Обычно, например, при термообработке возрастание модуля связывается с ориентацией полимерных цепей вдоль оси волокна [4]. Однако для волокон с модулем упругости, близким к теоретическому пределу (210–230 ГПа для полиамидобензимидазольных (ПАБИ) волокон [5, 6]), повышение модуля может быть обусловлено не ориентацией волокна, а возрастанием доли более жестких *транс*-конформеров [7, 8]. Увеличение модуля было замечено также в процессе ползучести ПАБИ-волокон под нагрузкой [2]. Цель настоящей работы — исследование влияния ползучести на модуль упругости волокон ПАБИ.

Классический метод определения модуля заключается в установлении связи напряжения с деформацией  $E_c = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$ , где  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\epsilon$  — приращение напряжения и деформации. Наряду с этим существует метод, при котором определяют скорость прохождения ультразвука через образец, а модуль находят по формуле

$$E_a = \rho c^2, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность,  $c$  — скорость прохождения ультразвука.

В дальнейшем определяемый таким образом модуль упругости будет именоваться акустическим модулем  $E_a$ , чтобы отличить его от статистического  $E_c$ . Поскольку акустический модуль зачастую оказывается выше статического, при постановке исследования ставилась еще одна цель — установить связь между  $E_a$  и  $E_c$ .

Объектом исследования были отрезки ПАБИ нити длиной 1 м с головками конической формы из эпоксидной смолы ЭДТ-10 на концах нити. Головки служили одновременно для механического нагружения нити и для ввода и вывода ультразвука. Нагружение производили ступенчато, добавляя грузики. Частота заполнения ультразвукового импульса 50 кГц. Отметим, что в диапазоне от 3 до 200 кГц акустический модуль от частоты не зависит [9].