

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. А. Е. Тейшев, М. А. Куценко, Л. Н. Гуринович,
В. В. Калашник, А. Я. Малкин

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИКАРБОНАТА. ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ КРИВЫМ

Проводили экспериментальные исследования релаксации и ползучести поликарбоната при различных температурах в области малых ($<3\%$) деформаций. Используя дискретные спектральные представления, по экспериментальным кривым релаксации рассчитывали ползучесть, применив известные соотношения теории линейной вязкоупругости. Для нахождения границ корректности применения указанного подхода определяли область проявления нелинейности по начальным значениям деформации и напряжения. Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей показало работоспособность метода.

Использование ПК как конструкционного материала предполагает необходимость определения широкого спектра механических свойств этого материала, а не только таких простейших стандартных показателей, как, например, предел прочности и относительное удлинение при разрыве. Так, при прогнозировании долговременного поведения изделий и конструкций из полимерных материалов важным компонентом исходных данных являются результаты испытаний на ползучесть и релаксацию. Это обусловлено тем, что ползучесть и релаксация моделируют наиболее типичные режимы эксплуатации конструкционных материалов, и показатели, характеризующие поведение полимера в этих условиях, определяют работоспособность материала при длительных статических нагрузках. Хотя выполнение соответствующих экспериментов не представляет принципиальных трудностей, на практике они всегда оказываются весьма трудоемкими, а необходимость поддерживать строго заданные режимы нагружения сама по себе чревата возможностью появления методических ошибок. Поэтому было бы желательно ограничить объем измерений и воспользоваться некоторыми известными расчетными методами. Такая возможность потенциально заложена в теории линейной вязкоупругости [1]. Однако здесь возникают следующие общие трудности. Во-первых, заранее неясны границы линейности, т. е. корректности применения исходных теоретических соотношений. Во-вторых, как было показано в работе [2], корректность такой задачи зависит от способа аналитической обработки экспериментальных кривых, и выводы работы [2] относительно рекомендуемых способов обработки, вообще говоря, требуют специальной проверки для реального материала.

Настоящая работа была выполнена с целью получения ответа на вопрос, могут ли быть преодолены указанные выше трудности при определении механических свойств ПК как типичного конструкционного полимера.

Релаксацию и ползучесть измеряли на образцах ПК марки «Макролон» (ФРГ) при одних и тех же температурах (в диапазоне 20–85°) и различных значениях начальных напряжений σ_0 (при измерении релаксации) и деформаций ε_0 (при измерении ползучести). Эксперимент по релаксации проводили на универсальной разрывной машине «Инстрон-1122» с приставкой, обеспечивающей измерение зависимости напряжение – время $\sigma(t)$ при строгом соблюдении условия $\dot{\varepsilon}=\text{const}$. Ползучесть измеряли на машинах РПУ-1, укомплектованных тензометрическими датчиками деформации СИД-1. Время эксперимента по релаксации составляло 20 мин, по ползучести 6 ч. В каждом эксперименте проводили не менее трех параллельных

опытов, усредненное максимальное расхождение между которыми составляло $<5\%$. Таким образом, неисключенная погрешность всех экспериментов была $<10\%$. Для удобства при расчетах экспериментальные кривые относили к величине мгновенного модуля упругости G_0 .

Ползучесть ПК определяли двумя способами: с одной стороны, ее измеряли непосредственно, а с другой — вычисляли по кривым релаксации. Это обусловлено тем, что, во-первых, проведение эксперимента по релаксации менее трудоемко; во-вторых, измерение релаксации может дать возможность оценить ползучесть в более широком временном диапазоне, нежели тот, в котором измеряется релаксация; и, в-третьих, релаксационная кривая имеет более простую форму, следовательно, для нее проще построить обобщенную кривую и сделать прогноз, который затем, если удастся, можно распространить на ползучесть.

Принципиальная возможность аналитических расчетов основана на теоретической формуле, связывающей релаксационный модуль $G(t)$ и податливость $J(t)$ [1]

$$\int_0^t G(\tau) J(t-\tau) d\tau = t \quad (1)$$

Решение интегрального уравнения (1) требует обращения преобразования Лапласа, осуществить которое аналитически можно далеко не всегда. Поэтому в литературе предложены наряду с точными ряд приближенных методов решения уравнения (1). Кроме того, обратная задача поиска функции $G(t)$ по экспериментально измеренной зависимости $J(t)$ и наоборот, может оказаться некорректной. Некорректность задачи такого типа проявляется обычно в высокой чувствительности решения к малым колебаниям исходных (экспериментальных) данных [3, 4].

Проанализируем некоторые методы решения задачи (1), предложенные в литературе. Так, Хопкинс и Хэмминг вывели рекуррентную формулу, корректность использования которой подтверждена вычислительным экспериментом [5]. Однако возможность ее применения к реальному экспериментальному материалу проблематична, поскольку вследствие рекуррентного характера предложенной процедуры всегда существующая значительная погрешность при измерении начальных участков кривых $G(t)$ и $J(t)$, оценить величину которой, как правило, трудно, будет вносить искажения в расчетную кривую во всем временном диапазоне.

Другой подход, основанный на допущении возможности кусочно-линейной аппроксимации временных вязкоупругих функций в логарифмических координатах (метод Лидермана), приводит к выражению вида [1]

$$J(t) = \sin(m\pi)/m\pi G(t), \quad (2)$$

где m — значения тангенса угла наклона функции $\lg G(\lg t)$. Уравнение (2) устанавливает простую форму связи функций $G(t)$ и $J(t)$, но его применение дает хорошие результаты только в области медленной релаксации.

Точные методы оперируют с аналитическими выражениями, поэтому они в отличие от приближенных (в том числе рассмотренных выше) дают возможность экстраполяции по временной шкале за пределы исходного эксперимента, что особенно важно для пересчета релаксации в ползучесть. Однако необходимость аппроксимации экспериментальных данных может привести к некорректности обратной задачи.

Изучение этого вопроса методом математического эксперимента при пересчете релаксации в ползучесть [2] показало, в частности, что требование адекватности аппроксимации при описании экспериментальной кривой релаксации функцией Кольрауша, ядро которой — одна из модификаций Э-функций Работникова [6], приводит к широкому разбросу значений параметров аппроксимирующего выражения и, как следствие этого, к существенно различным расчетным кривым, соответствующим одной и той же экспериментальной. Таким образом, адекватность аппроксимации эксперимента по релаксации в общем случае не является достаточным условием для корректного расчета ползучести.

Тем не менее это не означает, что задача некорректна в принципе, т. е. что вообще не существует такого аналитического способа описания релаксации, с помощью которого можно было бы рассчитать кривую ползучести с погрешностью, не выходящей за пределы ошибки эксперимента. Как было показано в работе [2], использование дискретных спектральных представлений позволяет получить весьма обещающие результаты. Представим кривую релаксации $\varphi(t)$ в виде суммы экспонент

$$\varphi(t) = \sum_{k=1}^N G_k \exp(-t/\tau_k), \quad (3)$$

причем

$$G(t) = \varphi(t) + G_\infty,$$

где G_∞ – равновесный модуль упругости, τ_k – времена релаксации, G_k – ординаты линейчатого спектра, который представляет собой сумму дельта-функций Дирака [1, 7]. Функция ползучести $\psi(t)$ в этом случае имеет аналогичный вид

$$\psi(t) = \sum_{k=1}^M J_k [1 - \exp(-t/\theta_k)]$$

Здесь θ_k – времена запаздывания, J_k – ординаты спектра. При таком представлении общая формула, связывающая спектры релаксации и запаздывания, упрощается [7]. Тогда, зная одну из временных функций, достаточно просто рассчитать другую. Такого рода расчеты, проведенные на математической модели, показали [2], что применение метода разложения на экспоненты позволяет рассчитать кривую ползучести по измеренной кривой релаксации с той же точностью, с которой проводился исходный эксперимент при условии адекватного аналитического описания последнего, т. е. с тем, чтобы погрешность аппроксимации не превышала ошибки эксперимента. Интересно, что при этом заведомая некорректность задачи определения параметров релаксационного спектра [8] не оказывает существенного влияния на результаты расчетов, т. е. обратная задача пересчета релаксации в ползучесть оказывается корректной.

Рассмотрим работоспособность метода разложения на экспоненты применительно к реальным экспериментальным данным по ползучести полицарбоната (рис. 1). При этом, однако, самостоятельную проблему представляет определение равновесного модуля упругости при различных температурах, поскольку экспериментально определить G_∞ практически невозможно [9]. При аппроксимации кривых релаксации неизбежная погрешность эксперимента также не позволяет адекватно определить $G_\infty(T)$. Поэтому в настоящей работе принимали, что температурные зависимости $G_0(T)$ и $G_\infty(T)$ идентичны и, следовательно, имея реперную точку на кривой $G_\infty(T)$, можно получить всю зависимость вертикальным сдвигом экспериментальной кривой $G_0(T)$. Реперную точку по G_∞ находили по наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных кривых ползучести при $\varepsilon_0 = 1\%$ и $T = 20^\circ$.

На первом этапе расчета экспериментальные кривые релаксации, представленные на рис. 2, аппроксимировали выражениями вида (3) на ЭВМ по методу Тобольского – Мураками (таблица). Ясно, что, считая уравнения (3) чисто эмпирическими, всегда можно описать эксперимент с любой заранее заданной точностью. Но получаемые при этом параметры, очевидно, являются эмпирическими, и вряд ли можно судить о физическом смысле получаемого таким образом релаксационного спектра материала. Поэтому анализ приведенных в таблице величин спектральных характеристик показывает только, что во всех случаях при 50° (кроме кривой, отвечающей $\varepsilon_0 = 1,5\%$) для адекватного описания наблюдаемой функции достаточно учета вклада двух релаксационных процессов, параметры которых при различных ε_0 близки. Поскольку при обработке эксперимен-

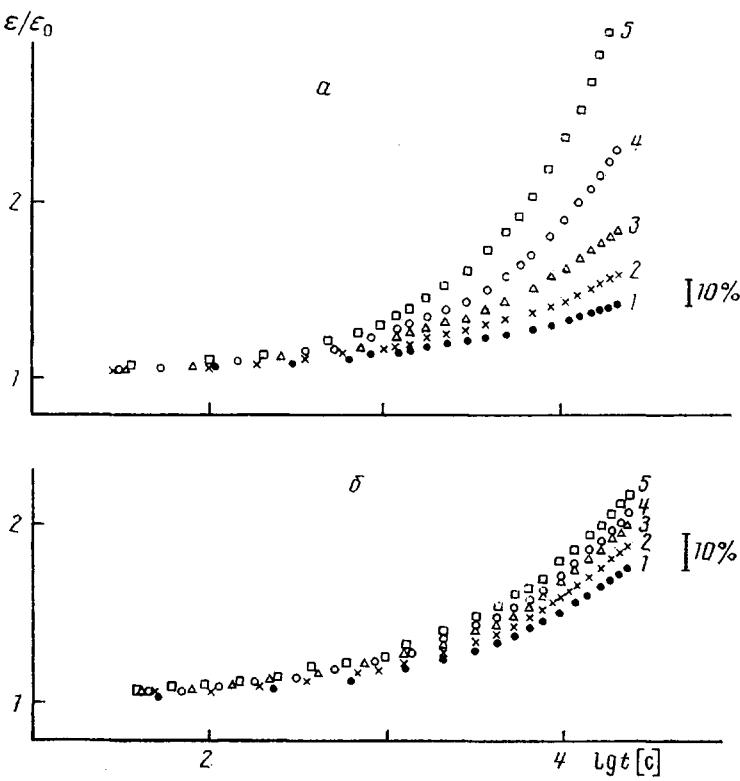


Рис. 1

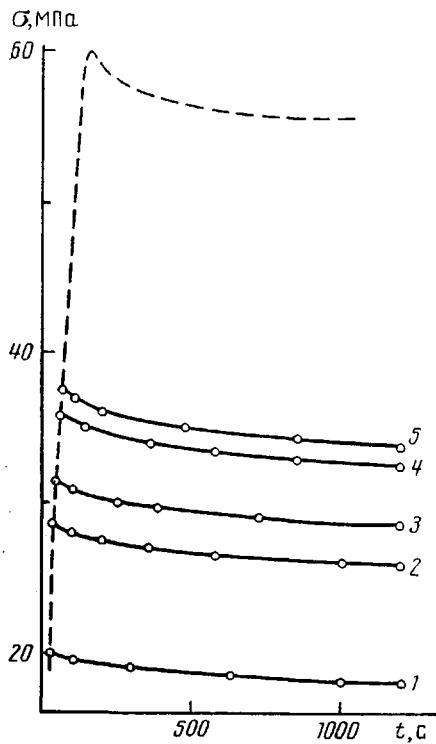


Рис. 1. Нормированные кривые ползучести ПК при 50° (а) и 85° (б). $\dot{\varepsilon}_0 = 1\%$ (1), 1.5% (2), 2% (3), 2.5% (4) и 3% (5)

Рис. 2. Экспериментальные кривые релаксации ПК при 50°. $\dot{\varepsilon}_0 = 1\%$ (1), 1.5% (2), 2% (3), 2.5% (4) и 3% (5). Штриховая линия — кривая одноосного растяжения при скорости растяжения 25 мм/мин

Рис. 2

**Результаты расчета при аппроксимации релаксационных кривых
суммой экспонент; $T=50^\circ$**

Номер кривой на рис. 2	Параметры релаксационного спектра					
	τ_1 , с	G_1	τ_2 , с	G_2	τ_3 , с	G_3
1	3500	0,34	11	0,04	—	—
2	4040	0,28	58	0,06	2,8	0,02
3	3450	0,317	10,8	0,06	—	—
4	2740	0,285	11,2	0,095	—	—
5	2590	0,28	11	0,097	—	—

тальных кривых релаксации их относили к величине мгновенного модуля упругости G_0 , величины G_n в таблице безразмерны.

Для оценки границ линейного вязкоупругого поведения по деформации кривые ползучести нормировали по величине мгновенной податливости J_0 . Под областью линейной вязкоупругости, как обычно, понимали область напряжений и деформаций, в пределах которой форма полученных кривых не зависит от заданного напряжения [10]. При этом принимали, что если $\varepsilon_0=1\%$, то ползучесть ПК находится в заведомо линейной области при выбранной длительности эксперимента. Естественно, однако, оценивать взаимное расхождение кривых с учетом погрешности эксперимента. Из зависимостей, представленных на рис. 1, видно, что для любых значений ε_0 , нелинейность всегда проявляется, если длительность нагружения достаточно велика. Так, при 50° (рис. 1, а) граница линейности составляет 1,5% по деформации, что соответствует номинальному напряжению 31 МПа, а при 85° (рис. 1, б) — 2% и 30 МПа. Это свидетельствует о том, что для ПК с повышением температуры отчетливо выраженная граница линейности смещается в сторону больших деформаций. Полученные границы линейности, однако, зависят от времени. Видимо, даже при очень малых значениях σ_0 существуют такие времена нагружения (пусть очень большие), при которых явным образом будет проявляться нелинейность.

Расчетные кривые ползучести определяли по известным формулам [7], полученным для случая дискретных спектров времен релаксации и запаздывания. Расчетные и экспериментальные зависимости ползучести приведены на рис. 3, из которого видно, что при малых ($<1,5\%$) деформациях (т. е. в линейной области) наблюдается очень хорошее соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей во всем временному диапазоне (кривые 1). При этом если релаксацию измеряли в течение 20 мин ($\sim 10^3$ с), то расчет кривой ползучести оказывался корректным в диапазоне до 6 ч ($\sim 10^4$ с), т. е. расчет позволяет получить корректные данные по ползучести при временах, превышающих длительность эксперимента по релаксации не менее чем на десятичный порядок.

Диапазон возможной экстраполяции, или корректности расчета, по-видимому, определяется величиной начальной деформации, (т. е. близостью к границе проявления нелинейности); длительностью эксперимента по релаксации (т. е. ограниченной возможностью наблюдения релаксации в области больших времен); влиянием не учитываемой в работе пластической составляющей деформации. Как видно из рис. 3, при достижении деформаций или напряжений, соответствующих границе линейности, расчеты, выполненные с помощью теории линейной вязкоупругости, становятся некорректными, т. е. не дают результатов, адекватных эксперименту. При этом, как уже отмечалось, увеличение температуры сдвигает границу проявления нелинейности в сторону больших деформаций. Однако это — лишь иллюстративный пример. Проведенные расчеты показали, что путем разложения релаксационной кривой на экспоненты при обработке реальных экспериментальных данных действительно удается достичь корректности обратной задачи поиска одной временной вязкоупругой функции (ползучести) по экспериментально измеренной другой

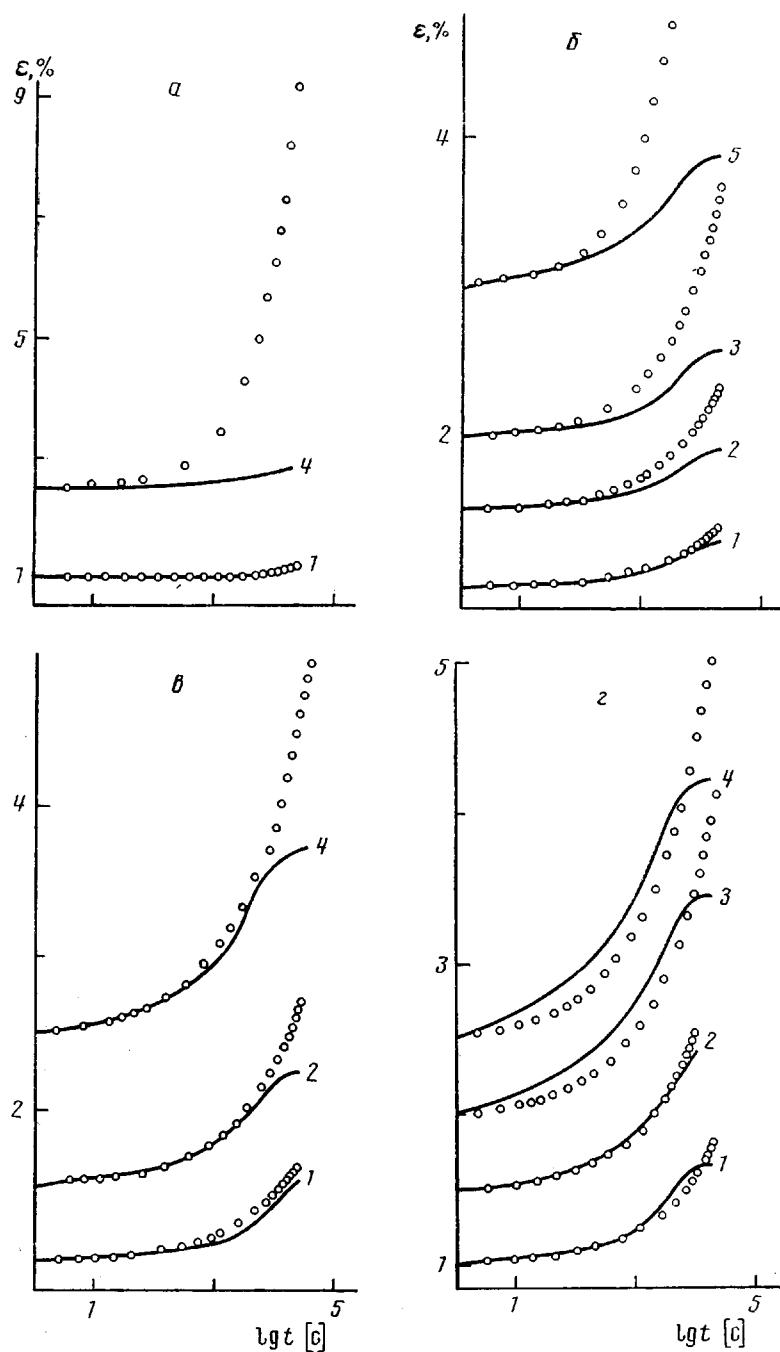


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) кривые ползучести ПК, полученные при разложении релаксационных кривых на сумму экспонент, при 20 (а), 50 (б), 70 (в) и 85° (г). $\varepsilon_0 = 1$ (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4) и 3% (5)

(релаксации). Метод дает возможность обоснованной экстраполяции расчетной кривой за пределы исходного временного экспериментального диапазона на один десятичный порядок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferry J. D. // Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y., 1980. 535 p.
2. Тейшев А. Е., Малкин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1746.
3. Бартенев Г. М., Валишин В. А., Караваев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2618.

4. Турчин В. Ф., Козлов В. П., Малкевич М. С. // Успехи физ. наук. 1970. Т. 102. № 3. С. 345.
5. Hopkins I. L., Hamming R. W. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 2. P. 906.
6. Сабсай О. Ю. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. А. Я. Карпова, 1973. 154 с.
7. Gross B. // Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity. Paris, 1953. 74 р.
8. Новиков И. А., Чижик А. И., Шабес С. В., Тарасов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 206.
9. Аскадский А. А. // Физико-химия полиарилатов. М., 1968. 214 с.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Реология полимеров. М., 1977. 440 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
12.07.90

**A. Ye. Teishev, M. A. Kutsenko, L. N. Gurinovich, V. V. Kalashnik,
A. Ya. Malkin**

**CREEP OF POLYCARBONATE: EXPERIMENT AND CALCULATION
FROM RELAXATIONAL CURVES**

S u m m a r y

Relaxation and creep of polycarbonate have been experimentally studied at various temperatures in the region of small ($<3\%$) strains. Using the discrete spectral conceptions creep was calculated from experimental relaxation curves with the aid of known expressions of the theory of linear viscoelasticity. To found the limits of validity of this approach the nonlinearity regions were determined from initial values of the strain and stress. Comparison of calculated and experimental dependences showed the validity of the method.