

О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. И. Гунькин, Ю. В. Зеленов, А. П. Молотков

(Москва)

Рассматриваются теоретические методы прогнозирования деформационных характеристик полимеров. Исследуются принципы редуцированных переменных. Анализируется связь между характеристическими функциями полимеров. Рассматривается метод прогнозирования полимеров, основанный на применении физически обоснованных макроскопических механических моделей.

Изменение макроскопических свойств полимеров и материалов на их основе как при изменении параметров внешних воздействий, так и просто во времени является характерным их признаком, обусловленным реализацией релаксационных процессов. В связи с этим определение скоростей протекания релаксационных процессов и их изменение от внешних условий приобретает важное значение при прогнозировании макроскопических характеристик. Так как экспериментальные методы дают малую информацию для обоснованного прогнозирования свойств полимеров, то представляется целесообразным развитие теоретических методов.

1. Одним из распространенных способов прогнозирования деформационных свойств полимерных материалов являются методы, основанные на применении принципов приведенных переменных. Наиболее широкое применение получил принцип температурно-временной суперпозиции. Метод заключается в том, что при изменении температуры вязкоупругие свойства полимеров меняются так, что их можно описать пропорциональным изменением временной шкалы, т. е. умножать ее на определенный для каждой температуры коэффициент a_T , называемый коэффициентом редукции и равный τ_T / τ_{T_0} , где τ_T — время релаксации при произвольной температуре T , а τ_{T_0} — при выбранной температуре T_0 . Однако время релаксации зависит не только от температуры, но и от напряжения, деформации, влажности и других внешних параметров. Их изменение приводит к изменению деформационных характеристик полимеров, влияние которых можно учесть обобщенным коэффициентом редукции

$$a_x = \tau_x / \tau_{x_0} \quad (1.1)$$

где под x понимается любой из параметров. Случай $x = T$ соответствует принципу температурно-временной суперпозиции [1] при $x = \sigma$, где σ — напряжение, напряженно-временной суперпозиции [2,3] при $x = \chi$, где χ — влажность, принципу влажностно-временной суперпозиции [4] и т. д. Используя методы редуцированных переменных, можно расширить временной (частотный) диапазон на несколько порядков и прогнозировать изменение основных релаксационных характеристик полимеров при изменении параметров внешнего воздействия. Принципы редуцированных переменных применимы в ограниченных диапазонах изменения параметра x , установление которых представляет собой самостоятельную задачу.

Метод приведенных, основанный на принципе напряженно-временной суперпозиции, используют экспериментальные результаты, полученные

при разных нагрузках, которые не должны сильно отличаться одна от другой. Располагая экспериментальными данными в сравнительно небольшом интервале времени при разных напряжениях и сдвигая графики относительно выбранной неподвижной кривой при фиксированном напряжении вдоль логарифмической оси времен до их частичного совмещения, можно расширить временной интервал изменения соответствующих характеристик на несколько порядков. Сдвиг по шкале времени производится на величину, равную логарифму коэффициента напряженно-временной суперпозиции ($a_\sigma = \tau_\sigma / \tau_{\sigma_0}$).

В случае применения принципа напряженно-временной суперпозиции использовать уравнения, полученные в рамках линейной теории вязкоупругости [5] нельзя, но если ввести такое условное время φ , что уравнения вязкоупругости будут инвариантны относительно него, то можно записать формулы вязкоупругости через условное время, а затем сделать переход к истинному времени с помощью выражения

$$\varphi = \int_0^t a[\sigma(t)] dt \quad (1.2)$$

где $a(\sigma)$ — некоторая функция напряжения. Покажем, что такое постулирование теоретически предсказывает те явления, которые наблюдаются на практике при виброползучести. Как было показано¹, зависимость a_σ можно принять в виде, аналогичном формуле Вильямса — Ландела — Ферри

$$\ln a_\sigma = \frac{a_1(\sigma - \sigma_0)}{a_2 + \sigma - \sigma_0} \quad (1.3)$$

Считая, что величина $\ln a_\sigma$ меняется мало, заменим формулу (1.3) ее приближением

$$a_\sigma = \frac{b_1\sigma - b_2}{a_2 + \sigma - \sigma_0} \quad (1.4)$$

где $b_1 = 1 + a_1$ и $b_2 = (1 + a_1)\sigma_0 - a_2$.

Виброползучесть проявляется, когда при постоянном напряжении σ_1 , приложенном к образцу, дополнительно прикладывается периодически изменяющаяся нагрузка с амплитудой σ_2

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \sin \omega t \quad (1.5)$$

Подставляя (1.4) в (1.2) с учетом (1.5), получим

$$\varphi(t) = \int_0^t a[\sigma(t)] dt = \int_0^t \frac{b_1\sigma_1 + b_1\sigma_2 \sin \omega t - b_2}{a_2 + \sigma_1 + \sigma_2 \sin \omega t - \sigma_0} dt \quad (1.6)$$

а после интегрирования

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & b_1 t + \frac{2(b_1\sigma_0 - b_2 - a_2 b_1)}{\omega \sqrt{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0)^2 - \sigma_2^2}} \times \\ & \times \left[\arctg \frac{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0) \operatorname{tg} \omega t / 2 - \sigma_2}{\sqrt{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0)^2 - \sigma_2^2}} + \arctg \frac{-\sigma_2}{\sqrt{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0)^2 - \sigma_2^2}} \right] \quad (1.7) \end{aligned}$$

Если за один период колебаний истинное время t изменяется на величину $2\pi / \omega$, то условное время изменяется на величину

$$\frac{2\pi}{\omega} \left(b_1 + \frac{b_1\sigma_0 - b_2 - a_2 b_1}{\sqrt{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0)^2 - \sigma_2^2}} \right)$$

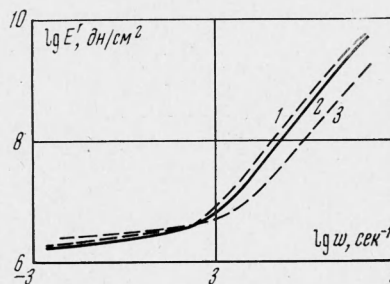
¹ Уржумцев Ю. С., Автореферат докт. дис., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969.

Разделив это выражение на приращение условного времени при амплитуде напряжения $\sigma_2 = 0$, получим коэффициент среднего ускорения процесса ползучести

$$K(\sigma) = \frac{a_2 + \sigma_1 - \sigma_0}{b_1 \sigma_1 - b_2} \left(h_1 + \frac{b_1 \sigma_0 - b_2 - a_2 b_1}{\sqrt{(a_2 + \sigma_1 - \sigma_0)^2 - \sigma_2^2}} \right) \quad (1.8)$$

Таким образом, дополнительное приложение небольшой синусоидально изменяющейся нагрузки приводит к резкому ускорению процесса ползучести, т. е. к явлению виброползучести.

2. Одной из задач прогнозирования является теоретический расчет различных деформационных кривых по одной, полученной экспериментально. Обычно эта задача решается на основе применения интегральных уравнений, описывающих вязкоупругие свойства и включающих в себя функцию распределения времен релаксации (или запаздывания). Следует отметить, что этот метод не является достаточно корректным, так как сначала приходится по формулам последовательных приближений найти функцию распределения времен релаксации, затем аппроксимировать ее и далее, подставив в соответствующие интегральные формулы полученную функцию, произвести вычисление и получить искомые характеристики.



Фиг. 1

К решению этой задачи можно подойти другим путем. Если известна одна из характеристических функций, то, используя преобразование Фурье, можно найти связь между статическими и динамическими характеристическими функциями полимера. Так, при известном статическом релаксирующем модуле упругости $E(t)$ составляющие комплексного динамического модуля для линейного полимера определяются по формулам

$$E'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E(t) \sin \omega t dt, \quad E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} E(t) \cos \omega t dt \quad (2.1)$$

и наоборот, если известно значение любой из составляющих комплексного динамического модуля упругости, то, применяя обратное преобразование Фурье, можно определять релаксирующий модуль по уравнениям вида

$$E(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} E'(\omega) \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega, \quad E(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} E''(\omega) \frac{\cos \omega t}{\omega} d\omega \quad (2.2)$$

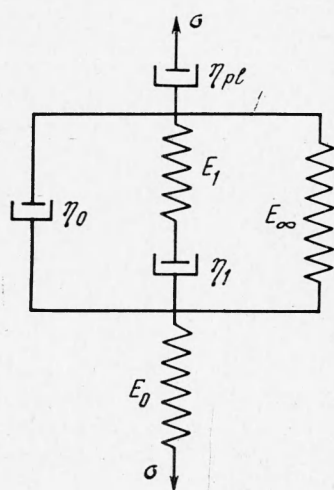
Формулы, полученные рядом авторов [5,6] с помощью преобразования Фурье, экспериментальной проверке для пересчета статических характеристик полимеров в динамические с использованием уравнений (2.1) не подвергались. В связи с этим представляет интерес сопоставление экспериментальных данных с расчетными, полученными при использовании формулы (2.1). По данным релаксации напряжения для полиизобутилена [7] ($T = 300^\circ \text{K}$) была получена (фиг. 1) зависимость модуля упругости от частоты (1), которая сопоставлялась с экспериментальной (2). Расчеты проводились с использованием ЭВМ, причем принималось, что при $t \rightarrow 0$ $E(t) = 10^{10.6}$ дин/см², а при $t \rightarrow \infty$ $E(t) = 0$.

Из приведенной фигуры видно удовлетворительное согласие между кривыми. Некоторое расхождение связано с невозможностью точного описания релаксирующего модуля во всем промежутке изменения времени (от 0 до ∞). Следует отметить, что как этот метод, так и метод, основанный на применении спектров времен релаксации (или запаздывания), имеет тот недостаток, что требует знания некоторой характеристической функции полимера в бесконечно широком временном интервале.

3. На практике часто бывает необходимо с определенной степенью точности предсказывать изменяемость основных деформационных характеристик полимера по данным краткосрочных испытаний, т. е. в том случае, когда имеется конечное число измеряемых точек. Для решения данной задачи можно применить способ, основанный на использовании физически

обоснованных механических макроскопических моделей. Из рассмотрения общих закономерностей деформирования полимеров строится механическая модель, каждому элементу которой приписывается определенный физический смысл; учитываются основные релаксационные процессы, протекающие при деформировании.

Для определения числовых значений элементов модели можно воспользоваться независимыми экспериментальными данными о какой-либо из характеристических функций полимера в небольшой области частот и времен (практически нужно лишь несколько дискретных точек), а все остальные характеристические функции определяются из решения дифференциального уравнения, отвечающего примененной модели. Для любого из трех физических состояний, в которых может находиться полимерный материал, применяются довольно простые модели, составление дифференциальных уравнений для



Фиг. 2

которых и решение их как для статических, так и для динамического случаев нагружения не вызывает больших затруднений. Так, для описания деформационных свойств линейных полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, с успехом может быть применена шестиэлементная модель (фиг. 2).

Отдельные элементы такой модели имеют следующий физический смысл. Пружина с модулем E_0 описывает упругую деформацию полимера, связанную с деформацией валентных углов и изменением межатомных расстояний и наиболее отчетливо проявляющуюся при быстром нагружении. Элемент Кельвина ($E_\infty - \eta_0$) описывает развитие запаздывающей деформации и ответствен за молекулярный процесс, связанный с подвижностью и ориентацией сегментов.

Наличие у макромолекул больших боковых привесков, полярных групп приводит к образованию временных связей, замедляющих подвижность сегментов. Учет этих физических узлов, разрушение которых носит релаксационный характер, производится с помощью элемента Максвелла ($E_1 - \eta_1$). Вязкотекучая составляющая деформации, всегда присутствующая при деформировании линейных полимеров и наиболее отчетливо проявляющаяся при длительных временах воздействия и высоких температурах, учитывается элементом η_{rl} . Такой модели соответствует дифференциальное

уравнение третьего порядка вида

$$\sum_{i=1}^3 b_i \frac{d^i}{dt^i} \varepsilon = \sum_{i=0}^3 a_i \frac{d^i}{dt^i} \sigma \quad (3.1)$$

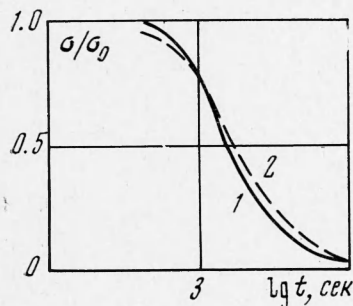
где b_i и a_i зависят от η_i и E_i .

Решение (3.1) в случае динамического вида нагружения можно получить в виде

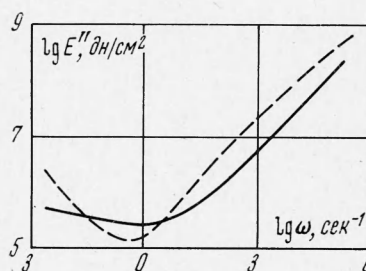
$$E'(\omega) = \frac{\omega^6 a_3 b_3 - \omega^4 (a_2 b_2 - a_1 b_3 - a_3 b_1) + \omega^2 (a_1 b_1 - a_0 b_2)}{\omega^6 a_3^2 + \omega^4 (a_2^2 - 2a_1 a_3) + \omega^2 (a_1^2 - 2a_0 a_2) + a_0^2} \quad (3.2)$$

$$E''(\omega) = \frac{\omega^5 (a_2 b_3 - a_3 b_2) + \omega^3 (a_1 b_2 - a_0 b_3 - a_2 b_1) + \omega a_0 b_1}{\omega^6 a_3^2 + \omega^4 (a_2^2 - 2a_1 a_3) + \omega^2 (a_1^2 - 2a_0 a_2) + a_0^2}$$

Для иллюстрации метода были проведены сравнения между экспериментальными данными статических и динамических характеристик полиизобутилена и данными, полученными при использовании шестиэлементной модели (фиг. 2). Числовые значения параметров модели были определены по экспериментальным данным действительной части комплексного модуля упругости полиизобутилена [5,7]. На фиг. 3 представлены данные по релаксации напряжения. Как видно из сравнения расчетной 1 и экспериментальной 2 кривых, получается удовлетворительное совпадение



Фиг. 3



Фиг. 4

между ними. На фиг. 1, 4 представлены зависимости действительной и мнимой частей комплексного динамического модуля от частоты. Здесь также наблюдается удовлетворительное совпадение между расчетными (пунктир) и экспериментальными кривыми.

Наибольшее количественное расхождение наблюдается между расчетными и экспериментальными кривыми для модуля потерь (хотя качественно получается правильное совпадение между ними). Для более точного количественного описания этих характеристических функций следует применять более сложные модели, однако в этом случае усложняются математические выкладки, а также увеличивается число необходимых экспериментальных значений какой-либо характеристики полимеров, используемых для определения параметров модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymer and other glass-forming liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, vol. 77, No. 14, pp. 3701—3707.
 2. Catsiff E., Alfrey T., O'Shargnessy M. T. Generalized creep curves for nylon. *Text. Res. J.*, 1953, vol. 23, No. 11, pp. 808—820.
 3. Passaglia E., Корпелле Н. Р. The strain dependence of stress relaxation in cellulose monofilaments. *J. Polymer. Sci.*, 1958, vol. 33, No. 126, pp. 281—289.
 4. Гунькин С. П., Молотков А. П. Влияние влаги на деформационные свойства полимеров. В сб. «Стабильность полимерных материалов и изделий из них», вып. 2, М., Изд. Моск. дома научн.-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1971.
 5. Ферри Дж. Д. Вязко-упругие свойства полимеров. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
 6. Бленд Д. Теория линейной вязко-упругости. М., «Мир», 1965.
 7. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров. М., «Химия», 1964.
-