

УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Արտյունյան Բ.Ա.

Բ.Ա. Հարությունյան

Դեֆորմացիոն ծերացման ազդեցությունը պոլիմերային նյութերի
ռելոլոգիական հատկությունների վրա

Առաջարկված է Մասսաչուսեթս ատոմազանածուցիկ միջավայրի մոդիֆիկացված մոդել պոլիմերային նյութերի դեֆորմացիոն ծերացման պրոցեսների նկարագրման համար: Մոդելի ռելոլոգիական հավասարումները գրված են իրական և թերված ժամանակով: Կոնկրետացված են մոդելի պարամետրերը և առաջված են տեսական աղբյուրություններ լարումներ-դեֆորմացիա, փխրումացման և սողքի կորերի: Ցայց է սրված, որ առաջարկված մոդելը նկարագրում է ծերացմամբ պայմանավորված հիմնական փոփոխական էֆեկտները:

R.A. Arutjunyan

Influence of Deformation Aging on Rheological Characteristics of Polymeric Materials

Предложена модифицированная модель вязкоупругой среды Максвелла для описания процессов деформационного старения полимерных материалов. Реологические уравнения модели записаны через приведенное и реальное время. Конкретизированы параметры модели и получены теоретические соотношения для зависимостей напряжения-деформация, кривых ступенчатого и ползучести. Показано, что предложенная модель описывает основные экспериментальные эффекты, вызванные факторами старения.

В реальных эксплуатационных условиях конструкционные полимерные материалы подвергаются комплексному влиянию механических, физических и химических факторов. Внутренние физико-химические процессы, протекающие в результате этих воздействий, приводят со временем к изменению реологических характеристик полимерных материалов. В совокупности эти процессы определяют старение материала. Происходит деструкция-распад основных цепей макромолекул до небольших структурных звеньев без изменения химического состава и структурирование-образование добавочных внутренних связей. Для многих полимеров температурный диапазон физического старения является диапазоном их практического применения, поэтому исследование термической деструкции полимеров приобретает особое значение. Конечным результатом деструкции является деполимеризация и образование мономера и или близких по строению соединений. В большинстве случаев термическая деструкция сопровождается окислительными реакциями [1,2]. Теплота и радиация, в частности, ультрафиолетовое облучение активизируют процессы окисления.

Кроме кислорода полимеры активно реагируют и с другими компонентами воздуха: озон, двуокись азота, двуокись серы, соединения фтора и хлора, пары воды, сероводород, углеводород.

Деструкция приводит к снижению механических характеристик (модуля упругости, прочности и др.), при структурировании — к их повышению. Соответственно, экспериментальные кривые этих параметров, в общем случае, являются немонотонными функциями. Подобные зависимости наблюдаются при старении натурального каучука, некоторых полимеров [3,4], костной ткани [5] и др. Поэтому для описания изменения модуля упругости при старении может быть рассмотрена следующая зависимость:

$$E = (E_0 + B)e^{-k_1 t} - B e^{-k_2 t} \quad (1)$$

где E_0, B, k_1, k_2 — постоянные.

Формула (1) является довольно общей и содержит различные варианты изменения модуля упругости. В литературе по старению полимеров рассматриваются, в основном, монотонные зависимости. Аналогично старению бетона [6] эти зависимости задаются в следующем виде:

$$E = E_0 - \gamma e^{-\beta t} \quad (2)$$

где E_0, γ, β — постоянные.

Последние исследования [7] показывают, что процессы деформационного старения образцов из полиметилметакрилата протекают значительно интенсивнее, чем старение после закалки, при этом изменение модуля упругости описывается соотношением типа (2).

В механике материалов выделяются обычно два этапа старения: старение после закалки и деформационное старение. В случае металлических сплавов после закалки в процессе старения механические характеристики изменяются до некоторой предельной величины и далее остаются практически неизменными. Однако такое состояние является термодинамически неустойчивым, и оно может меняться в результате воздействия внешних физических и механических полей. В частности, предварительная пластическая деформация приводит к возобновлению процесса старения, которое при фиксированной величине пластической деформации протекает в первом приближении аналогично старению после закалки [8].

В отличие от металлов, полимеры менее стабильны. Процессы старения протекают в них непрерывно, существенно ускоряясь при воздействии окружающей среды. Например, набухание полимеров в водной среде приводит к многократному снижению прочности, а под воздействием озона и растягивающих напряжений скорость разрушения полимеров может увеличиваться в сотни тысяч раз по сравнению со скоростью разрушения в отсутствие озона.

При теоретическом описании процессов старения введем параметр ω с помощью следующего соотношения [8]:

$$d\omega = f_1(\omega, \varepsilon, t)dt + f_2(\omega, \varepsilon, t)d\varepsilon \quad (3)$$

где ϵ – величина деформации.

Параметр ω рассматривается нами как обобщенное время, способное описать эффекты деформационного старения и старения после закалки. В частности, из (3) следует, что при “мгновенных”, активных нагружениях этот параметр сводится к “деформационному” времени ϵ . В состоянии разгрузки и стабилизации параметр ω сводится к обычному времени t .

При деформации полимеров, в зависимости от времени приложения нагрузки, проявляются как упругие, так и вязкие свойства, следовательно, полимеры обладают ярко выраженными вязкоупругими свойствами, поэтому при математическом описании их поведения следует привлекать вязкоупругие реологические модели, простейшая из которых была предложена Максвеллом. Модуль упругости и коэффициент вязкости в простых моделях считаются постоянными. Такое положение допустимо при рассмотрении стабильной упруговязкой среды. Для нестабильной, стареющей среды эти коэффициенты будут функциями времени и деформации.

Использование приведенного времени в виде соотношения (3) позволяет учитывать взаимосвязь временных и деформационных эффектов. Поэтому, соотношение (3) используется нами в вязкоупругой модели, которая через обобщенное время ω записывается в следующем виде:

$$\frac{d\epsilon}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left[\frac{\sigma}{E(\omega)} \right] + \frac{\sigma}{\eta(\omega)} \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), модуль упругости и коэффициент вязкости являются функциями приведенного времени ω . Такое предположение соответствует результатам опытов, которые указывают на взаимосвязь временных и деформационных зависимостей для этих характеристик.

Согласно опытам [7] по деформационному старению полимеров зависимость модуля упругости в реальном масштабе времени задается аналогично формуле (2) и имеет вид

$$E(t) = E_0 + a(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

В процессе деформационного старения полиметилметакрилата [7] модуль упругости изменяется согласно формуле (5), при этом $a \approx E_0$. С учетом этого условия далее в работе используется следующее соотношение:

$$E(t) = E_0(2 - e^{-kt}) \quad (6)$$

Рассмотрим вначале случай, когда параметр ω отождествляется с реальным временем t , соответственно, модуль упругости E и коэффициент вязкости η являются функциями времени. Воспользуемся соотношением [9]

$$\eta = E\tau \quad (7)$$

которое связывает основные характеристики полимерной среды – вязкость η , максимальное время релаксации τ и модуль упругости E . Величина τ определяет время, при котором материал меняет характер своего отклика на приложенное напряжение. Как известно, в модели Максвелла время

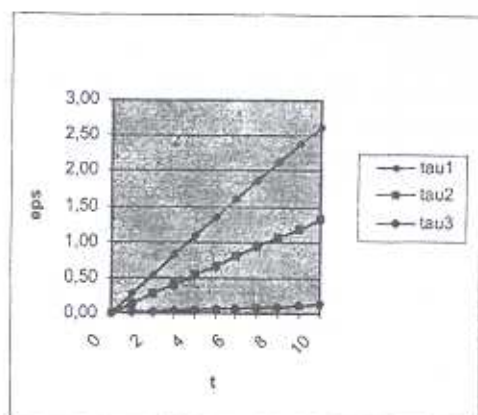
релаксации вводится формально без рассмотрения его физико-механического содержания. С учетом соотношения (7) уравнение (4), записанное в масштабе реального времени, имеет вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{\sigma}{E(t)} \right] + \frac{\sigma}{E(t)\tau} \quad (8)$$

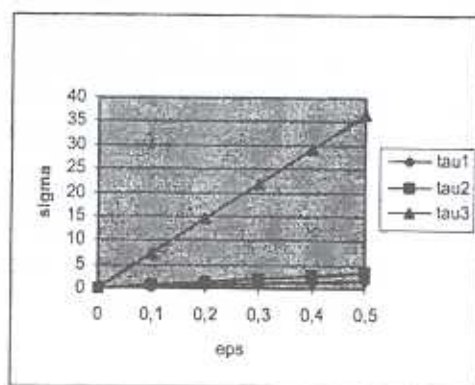
Принимая закон изменения модуля упругости в виде (6) и решая уравнение (8) при $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$, $\sigma_0 = \text{const}$ и начальном условии $t = 0$,

$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_0}$, получим следующее выражение для деформации ползучести:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_0} \left(\frac{1}{2 - e^{-kt}} - \frac{1}{2k\tau} \ln \frac{e^{-kt}}{2 - e^{-kt}} \right) \quad (9)$$



Фиг. 1 Кривые ползучести



Фиг. 2 Кривые напряжения-деформации

На фиг.1 показаны кривые ползучести $\varepsilon(t)$ согласно решению (9) при $\sigma_0 = 10 \text{ МПа}$ и следующих значениях параметров: $E_0 = 725 \text{ МПа}$, $k = 0.01 [\text{ч}]^{-1}$, $\tau_1 = 0.005 \text{ ч}$, $\tau_2 = 0.01 \text{ ч}$, $\tau_3 = 0.1 \text{ ч}$.

Согласно решению (9) при фиксированной величине времени $t = \text{const}$ напряжение σ выражается через деформацию ε и имеет вид:

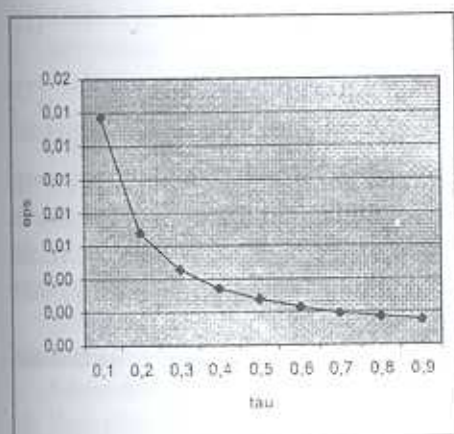
$$\sigma = \varepsilon E_0 \left(\frac{1}{2 - e^{-kt}} - \frac{1}{2k\tau} \ln \frac{e^{-kt}}{2 - e^{-kt}} \right)^{-1} \quad (10)$$

На фиг. 2 ($t = 1 \text{ ч}$) показаны зависимости $\sigma - \varepsilon$ с учетом вышеуказанных значений коэффициентов.

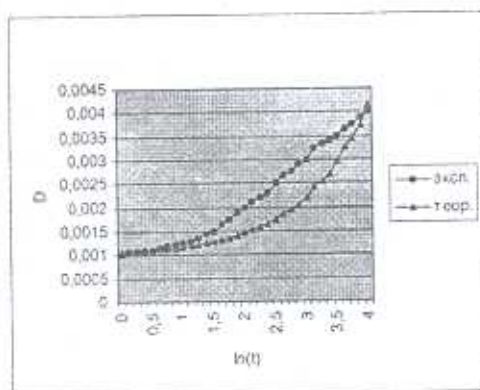
Согласно полученным результатам можно сделать заключение, что коэффициент вязкости является более чувствительным параметром к процессу старения, чем модуль упругости. Этим определяется значительный

рост значения времени релаксации при старении. Попытаемся дать теоретическое объяснение этим результатам. Будем исходить из того факта, что полимеры являются полидисперсными веществами с широким спектром времен релаксации от 10^{-6} сек. до нескольких лет. Увеличение времени релаксации при старении определяется тем, что коэффициент вязкости, как структурно чувствительный параметр претерпевает значительное изменение, а модуль упругости, являясь структурно слабо чувствительным параметром, меняется незначительно.

В процессе старения [10], в определенных областях полимера макромолекулярные цепочки плотно сцепляются с частицами наполнителя или слоями кристаллитов, что ограничивает подвижность сегментов вблизи поверхности этих слоев. Происходит увеличение плотности [11] с некоторой потерей свободного объема [10, 12], что ограничивает диффузионные скачки молекул из одного положения в другое. Для снятия этих ограничений и перехода через энергетический барьер нужно приложить дополнительное усилие. Таков физический механизм увеличения вязкости и эффекта упрочнения, наблюдаемого в опытах на растяжение [4, 11], согласно теоретическим кривым на фиг. 1, 2.



Фиг. 3 Кривая $\epsilon(\tau)$

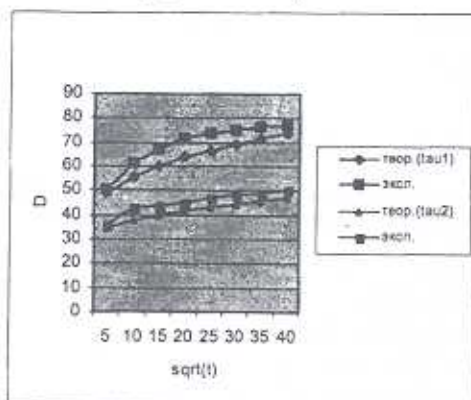


Фиг. 4 Кривые ползучести

Предложенная модель описывает также известный экспериментальный факт интенсивного охрупчивания полимеров в процессе старения. С течением времени старения происходит уменьшение деформации ползучести или предельной деформации в момент разрушения. Кривая охрупчивания $\epsilon - \tau$, согласно соотношению (9), показана на фиг. 3. Подобные зависимости получены многими авторами в опытах над различными материалами [4, 11].

Для количественного сравнения полученных соотношений с результатами опытов использованы данные по старению хлоропреновой резины с наполнителем из углеродной сажи, полученные в работе [13]. По этим данным конкретизированы параметры уравнения (9) в следующем

виде: $\sigma = 0,1 \text{ МПа}$, $E_0 = 1000 \text{ МПа}$, $k = 0,004 [\text{мин}]^{-1}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, при условии $\epsilon|_{t=0} = 0,001 \sigma_0$.



Фиг. 5 Кривые ползучести

Сравнительный график теоретических и экспериментальных кривых ползучести (податливости $D = \epsilon / \sigma_0$) показан на фиг. 4. Экспериментальная кривая на этой фигуре получена в опытах над образцом после старения в течение 45 мин при температуре -30°C . С учетом естественного разброса, теоретические кривые податливости согласуются хорошо с соответствующими экспериментальными кривыми.

Рассмотрим упрощенный вариант вязкоупругой модели (4), записанный через приведенное время (3).

$$\frac{d\epsilon}{d\omega} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{d\omega} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (11)$$

$$d\omega = k t^n dt \quad (12)$$

где k, n — постоянные, ω — параметр, характеризующий степень деструкции ($\omega = N / N_0$, N_0 — начальное число структурных связей, например, начальное число молекулярных связей в аморфной фазе в случае образцов из полиэтилена, N — текущее число разрушенных молекулярных связей). Таким образом, соотношение (12) описывает процесс химической деструкции полимерных материалов.

Разрешив систему (11)-(12) относительно ϵ при начальных условиях $t = 0$, $\epsilon = \sigma_0 / E_0$, получим:

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E_0} \left[1 + \frac{k t^{n+1}}{(n+1)\tau} \right] \quad (13)$$

На фиг. 5 показаны экспериментальные и теоретические кривые податливости (ползучести) $D(t)$ ($D = \epsilon / \sigma_0$) согласно формуле (13), построенный при следующих значениях параметров: $\sigma_0 = \text{const}$, $E_0 = 50 \text{ МПа}$, $k = 2$, $n = -0.85$, $\tau_1 = 15 \text{ с}$, $\tau_2 = 30 \text{ с}$.

Как видно из этой фигуры, экспериментальные кривые податливости, полученные в работе [14] в опытах на ползучесть образцов из полимерной пленки без старения и после теплового старения при 353К в течение 7 суток, согласуются хорошо с соответствующими теоретическими кривыми.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-01-00447)

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия. 1972. 230с.
2. Кузмицкий А.С., Лежнев Н.Н., Зуев Ю.С. Окисление каучуков и резины. М.: Госхимиздат. 1957. 319с.
3. Меламедов И.И. Физические основы надежности. Л.: Энергия. 1970. 152с.
4. Бочкарев Р.Н., Филатов И.С. Старение материалов на основе поливинилхлорида в условиях холодного климата. Новосибирск: Наука. Сибир. отделение. 1990. 118с.
5. Саулгозис Ю.Ж., Кнетс И.В., Янсон Х.А., Пфафорд Г.О. Возрастные изменения некоторых упругих характеристик механических свойств компактной костной ткани человека // Мех. полимеров. 1974. №5. С.885-891.
6. Арутюнян Н.Х. Некоторые вопросы теории ползучести. М.-Л.: Гостехиздат. 1953. 324с.
7. Nanzai Y, Miwa A., Cui Zi S. Aging in fully annealed and subsequently strained polymethyl methacrylate// Polymer Journal. 2000. V. 32. №1. P.51-56.
8. Арутюнян Р.А. Теория пластичности для среды со старением // Пробл. прочности. 1987. №4. С.7-10.
9. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука 1989. 208с.
10. Struik L.C.E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ.Comp. 1978. 229h.
11. Bruijn de J.C.M. The failure behavior of high density polyethylene with an embrittled surface layer due to weathering. Delft: Delft University press. 1992. 167p.
12. Takemori M. T. Competition between crazing and shear flow during fatigue // Advances in polymer sci. 1990. №91-92. P.264-300.
13. Чаплица К., Хлавичка М. Влияние физического старения на ползучесть резины // Мех. композит. материалов. 1997. №1. С.112-118.
14. Пестриков В.М. Об определяющих соотношениях стареющих материалов с учетом протекающих физико-химических процессов // Изв. РАН. МТТ. 1999. №4. С.134-140.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступила в редакцию
23.09.2002