

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Механика деформации и разрушения материалов наряду с математикой и астрономией является одной из самых древних наук. Это связано с огромной практической значимостью проблем, которыми она занимается, поскольку основные цели ее заключаются в ответах на вопросы как, каким образом будут изменяться форма и размеры тела под действием механических сил, когда и при каких условиях начнется разрушение тела и с какой скоростью оно будет протекать.

Механика полимерных материалов, как раздел общей механики стоит в ней несколько особняком, во-первых, потому, что сами полимеры как материалы появились сравнительно недавно, а во-вторых, потому, что они используются при температурах сопоставимых с температурами фазового перехода в жидкое (высокоэластическое) состояние. Поэтому в механике полимеров приходится сталкиваться с особенностями поведения материалов, которые для материалов традиционных, таких, например как металлы и минеральные стекла, не представляли большого практического интереса и детально не изучались.

За последние десятилетия в механике деформации и разрушения достигнут значительный прогресс и сегодня трудно представить практически значимую проблему, которая не могла бы быть решена с помощью развитых в ней подходов. Этот раздел науки, в частности применительно к полимерам составляет основу прогнозирования их поведения как конструкционных материалов, основное предназначение которых состоит в том, что они (и изделия из них) должны в течении максимального времени сохранять свои свойства под действием механических нагрузок.

Основным источником информации о физико-механических свойствах материалов служат деформационные эксперименты, в которых образцы подвергаются деформациям различных типов: одноосное сжатие и

растяжение, кручение, изгиб, многоосные нагрузки и т.д.. В лабораторных экспериментах, как правило, фиксируются условия проведения опыта: температура T и скорость деформации v . При этом регистрируется зависимость механической нагрузки от достигнутой деформации. В механике интенсивность механического воздействия не может быть выражена в простых единицах силы, поскольку одинаковые механические силы, приложенные к образцам различного размера, приводят к различным деформациям. Поэтому силовая характеристика нагрузки σ определяется как отношение действующей силы к площади поперечного сечения образца перпендикулярного действующей силе и называется механическим напряжением $\sigma = F / s$. Деформация образца ϵ , очевидно, также не может быть выражена в единицах длины (или объема для случая гидростатических нагрузок), поскольку понять, велика она или мала можно только соотнеся ее с начальными размерами образца $\epsilon = \Delta l / l_0$. Таким образом, в деформационных экспериментах изучается зависимость $\sigma(\epsilon)$. Типичные формы $\sigma(\epsilon)$ диаграмм приведены на рис.1.

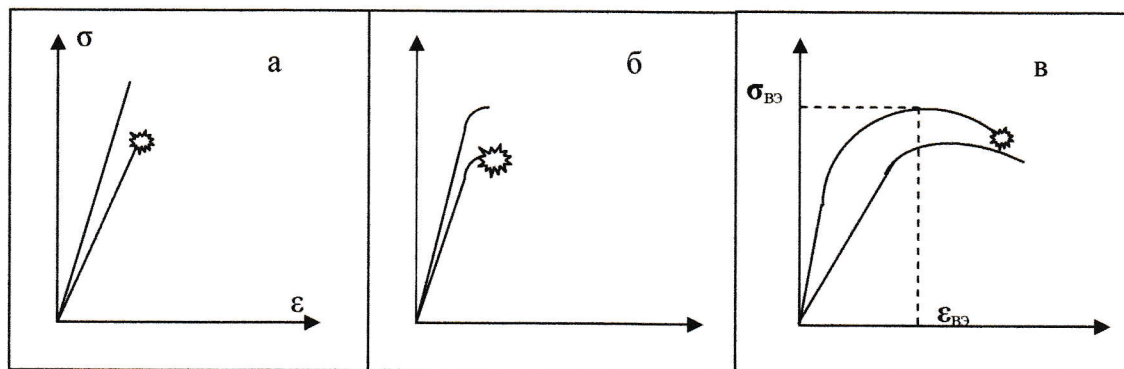


Рис.1 Типичные деформационные зависимости для различных материалов

На рис.1.а представлены результаты экспериментов для материалов с линейным, упругим поведением. Для таких материалов напряжение связано с деформацией простым соотношением: $\sigma = E \epsilon$. Коэффициент пропорциональности E называется модулем упругости и численно равен напряжению, которое необходимо достигнуть в материале для его

деформации на 100% ($\Delta l / l_0 = 1$). Модуль упругости является основной характеристикой упругих свойств материала при заданных условиях деформации (T, v). Деформация, развившаяся на линейном участке, как правило, оказывается полностью обратимой.

Наблюдаемые отклонения от линейной зависимости $\sigma(\epsilon)$ обусловлены развитием в материале пластической деформации (рис.1.б). При развитии пластической деформации начинаются необратимые изменения формы образцов, которые формально могут быть описаны в терминах процесса с переносом материала. Поэтому пластическую деформацию часто трактуют как пластическое течение.

Некоторые материалы самой разной природы, в том числе полимеры, при определенных условиях, оказываются способными к большим пластическим деформациям (рис.1.в). Эта особенность лежит в основе технологических процессов их переработки, таких как ковка, формование, штамповка, экструзия и т.д.. При больших пластических деформациях на деформационной кривой наблюдается максимум $d\sigma / d\epsilon = 0$. В этой точке скорость деформации, задаваемая измерительным устройством, совпадает со скоростью пластического течения в материале. Поэтому эта характеристическая точка деформационной кривой называется пределом текучести (σ_T, ϵ_T). В полимерах переход от твердого состояния к жидкому протекает через высокоэластическое состояние. Соответственно в механике полимерных материалов (рис.1.в) эта точка определяется как предел вынужденной (силовым полем) эластичности ($\sigma_{вз}, \epsilon_{вз}$). Значения $\sigma_{вз}$ и $\epsilon_{вз}$ оказываются важнейшими характеристиками полимерного материала, поскольку они описывают его способность к пластической деформации. Предел вынужденной эластичности $\sigma_{вз}$ оказывается связанным со скоростью деформации v соотношением Эйринга-Александрова:

$$v = C \exp \{ (-U_0 + \alpha \sigma_{вз}) / RT \} \quad (1)$$

где v – скорость деформации (сек^{-1}), C – предэкспоненциальный множитель, U_0 – энергия активации процесса, α – активационный объем процесса. Все

перечисленные параметры уравнения (1) являются эффективными, поскольку они оказываются зависящими от T и v . Предэкспоненциальный множитель C может быть введен под знак экспоненты с помощью тождества $C = \exp(\ln C)$ и тогда выражение (1) примет вид:

$$v = \exp\{((RT \ln C - U_0) + \alpha \sigma_{вз}) / RT\} = \exp\{(-\Delta F + \alpha \sigma_{вз}) / RT\} \quad (1')$$

где ΔF – свободная энергия активации. В наших компьютерных экспериментах мы будем всегда ограничивать задаваемую деформацию величиной предела вынужденной эластичности.

В зависимости от свойств материала его механические испытания могут закончиться разрушением образцов. Эти ситуации на рис.1.а-в представлены кривыми, заканчивающимися "звездочками". Условия начала разрушения в материале можно оценить из соотношения:

$$\sigma^2 / E = \text{const} (\gamma / \langle R \rangle) = F \quad (2)$$

где γ – поверхностная энергия материала в среде, в которой проходят испытания и $\langle R \rangle$ – эффективный средний размер дефектов в материале. Определение констант в правой части соотношения (1), в том числе и $\langle R \rangle$ на сегодняшний день возможно только эмпирическим путем, поскольку дефектность материала зависит от технологий его получения и переработки. Более того, одинаковые дефекты могут представлять различную опасность в качестве инициаторов разрушения для различных типов механического нагружения. Правую часть выражения (2) мы будем называть F -фактором полимера для заданного типа механических испытаний.

Начавшееся разрушение протекает в течение конечного времени τ , которое в широкой области температур и механических напряжений определяется соотношением Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\{(\hat{E} - \beta \sigma) / RT\} \quad (3)$$

где $\hat{E}$ – энергия активации процесса разрушения, β – активационный объем процесса разрушения и τ_0 – константа порядка 10^{-12} - 10^{-13} сек.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Основная цель данной лабораторной работы – ознакомление с наиболее общими законами деформации и разрушения полимерных стекол.

ЗАДАЧА 1

Цель первой задачи – получить представления об общем виде деформационных кривых полимеров. В стартовом положении программы на экране вопрос:

SHALL WE STUDY SOME LAWS of POLYMER MECHANICS? после ответа – у (yes) начинается выполнение программы. Об этом программа информирует появлением фразы:

THEN YOU WILL GET AQUATANCE with SOME LAWS of POLYMER DEFORMATION и появлением первого вопроса об условиях проведения экспериментов:

ENTER the GLASS TEMPERATURE of YOUR POLYMER (grad.K)?

Введите температуру стеклования T_C полимера (например 378 (полиметилметакрилат)) и завершите ввод нажатием клавиши "Enter".

Программа задаст следующий вопрос:

ENTER the HIGEST TEMPERATURE in YOUR EXPERIMENTS (grad.K)?

Выберите и введите максимальную температуру T_H в ваших экспериментах. Она может быть любая не превышающая температуру стеклования (например 350). Следующий вопрос:

ENTER the LOWEST TEMPERATURE in YOUR EXPERIMENTS (grad/K)?

Выберите и введите минимальную температуру в ваших экспериментах. Она также может быть любая не равная нулю, но не больше чем T_H , (например 80). Следующий вопрос:

ENTER the NUMBER of TEMPERATURES?

Выберите и введите количество температур, при которых будут проводиться испытания N_T , (например 5). Теперь вы закончили ввод температурных условий проведения ваших экспериментов. Следующие вопросы будут касаться скоростных условий.

ENTER the MAXIMUM RATE of DEFORMATION (relative units)?

Выберите и введите максимальную скорость деформации в ваших экспериментах (для первого просмотра программы рекомендуем выбрать 1000, что соответствует высоким ударным скоростям нагружения).

ENTER the MINIMUM RATE of DEFORMATION (relative units)?

Выберите 0.0001 – скорость деформации, часто используемая в лабораторных испытаниях.

ENTER the NUMBER of RATES?

Выберите количество скоростей N_R , которые будут использоваться в ваших экспериментах. В принципе оно может быть любым, но следует иметь виду, что программа демонстрирует не только деформационные кривые, но и представляет в схематическом виде в правой части экрана результаты испытаний для прямоугольных образцов, отслеживая текущую длину образца и, в тех случаях, когда испытания заканчиваются разрушением, демонстрирует это событие. Количество таких картинок, уместяющееся на экране равно 40. Поэтому, если вы не хотите потерять наглядную визуальную информацию о всех проделанных испытаниях необходимо чтобы произведение $N_T \times N_R$ было меньше или равно 40. Поэтому, если вы выбрали $N_T=5$, рекомендуем выбрать $N_R=8$. Следующий вопрос:

ENTER F-factor of POLYMER?

Программа просит задать F- фактор изучаемого полимера. Для первого просмотра программы выберите 30.

ENTER the MAXIMUM DEFORMATION in TESTING?

Обычно бывает достаточно ограничить максимальную величину деформации значением 0.2. Последний вопрос перед началом экспериментов. Программа просит провериться все ли параметры заданы верно.

WILL YOU NOW CHANGE SOMETHING in EXPERIMENTAL CONDITIONS?

Если вас что - то не устраивает в выбранных параметрах, нажмите **y + enter** и программа уйдет на повторный ввод. Если все правильно нажмите **n + enter** и программа начнет выполнение испытаний. В окне экрана, в котором выводятся деформационные кривые испытываемого полимера, вертикальная ось соответствует развивающимся напряжениям, а горизонтальная — деформациям. Во время проведения эксперимента в верхней текстовой строке отображаются текущие условия эксперимента: температура-"temperature" и скорость деформации-"rate". В нижней текстовой строке отображаются текущие значения напряжения-"stress"(МПа), деформации-"deformation" и модуля упругости-"modulus"(МПа). Если приостановить выполнение программы испытаний клавишей **"Pause"**, можно считать текущие значения всех переменных. Продолжение работы программы осуществляется клавишей **"F5"**. После выполнения заданного цикла деформационных испытаний программа останавливается и обращается с вопросом **WILL YOU RESTART TESTING?** Пока не отвечайте на этот вопрос.

Теперь вы познакомились с работой программы и можете получить у преподавателя задание и приступить к его выполнению.

ТАБЛИЦА 1

Полимер	T _c (°C)	Полимер	T _c (°C)
Полиэтилен	-70	Поливинилхлорид	82
Полипропилен	-15	Поливинилацетат	28
Полистирол	93	Поливиниловый спирт	85
Полиметилметакрилат	105	Поликапроамид	62
Найлон	52	Полэтилентерефталат	70
Поликарбонат	149	Полиимид	185
Фторопласт	-97	Полидиметилсилоксан	-123

Напомним, что программа стоит в ожидании ваших указаний на вопросе: **WILL YOU RESTART TESTINGS?** Теперь вы отвечаете **"y + Enter"** и

осуществляете ввод заданных вам условий. Если все параметры введены верно, программа осуществит заданные эксперименты, продемонстрирует их результаты на экране и снова обратится к вам с предложением продолжить испытания. Если часть экспериментов завершилась разрушением образцов, отметьте для себя условия, при которых это произошло. После этого на вышеуказанный вопрос ответьте программе "**n + Enter**" и программа спросит вас: **WILL YOU PRINT the DATA?**, с чем имеет смысл согласиться "**y + Enter**". Программа распечатает результаты ваших экспериментов в виде таблицы. В ней указываются условия проведения испытаний: температура и скорость деформации, а также значения модуля упругости, напряжения в пределе вынужденной эластичности и деформации в пределе вынужденной эластичности.

Задание 1. Полиметилметакрилат, $T_{\max}=85^{\circ}\text{C}$, $T_{\min}=-115^{\circ}\text{C}$, 8 температур. $V_{\max}=100$, $V_{\min}=0,0001$, 3 скорости. $F=25$, $\varepsilon_{\max}=0,2$. Выберите скорость испытания, при которой разрушилось не менее 3 образцов. Для этой скорости постройте зависимость максимального напряжения (stress) от температуры. **Какие сведения о полимере можно получить из этой зависимости?**

Задание 2. Поливинилхлорид, $T_{\max}=62^{\circ}\text{C}$, $T_{\min}=-173^{\circ}\text{C}$, 8 температур. $V_{\max}=1000$, $V_{\min}=0,0001$, 3 скорости. $F=30$, $\varepsilon_{\max}=0,2$. Выберите скорость испытания, при которой разрушилось не менее 3 образцов. Для этой скорости постройте зависимость максимального напряжения (stress) от температуры. **Какие сведения о полимере можно получить из этой зависимости?**

ЗАДАЧА 2

Этот раздел программы позволяет провести сопоставительный анализ физико-механических свойств двух разных полимеров или одного полимера, которому с помощью тех или иных приемов модификации приданы различные свойства. О начале работы этого раздела программа информирует следующими фразами:

NOW YOU WILL COMPARE MECHANICAL PROPERTIES OF TWO DIFFERENT POLYMERS

ENTER the GLASS TEMPERATURE of the FIRST POLYMER Tg1(grad.K)

PLEASE CHOOSE Tg1 > Tg2

Последнее пожелание, вообще говоря, необязательно, но в тех случаях, когда вы изучаете разные полимеры, пожалуйста, выполните его. Выберите из таблицы 1 два полимера и начните ввод информации о них. Следующий вопрос: **ENTER the GLASS TEMPERATURE of the SECOND POLYMER Tg2(grad.K)**. Ответьте на него. Следующий вопрос: **ENTER the HIGEST TEMPERATURE in TESTING**. Поскольку мы занимаемся изучением механических свойств полимеров в стеклообразном состоянии, программа привлекает ваше внимание: **remember that highest temperature would be lower then the lowest glass temperature of your polymers**. С учетом этого комментария выберите максимальную температуру в ваших испытаниях. Следующий вопрос: **ENTER the LOWEST TEMPERATURE in TESTING(grad/K)**. Выберите минимальную температуру, отстоящую на $100 \div 200^{\circ}$ от максимальной. Далее в ответ на вопрос: **ENTER the NUMBER of TEMPERATURES** выберите 5. Переходим к определению скоростных условий испытаний. **ENTER the MAXIMUM RATE of DEFORMATION(relative units)** выберите 10. Соответственно на вопрос **ENTER the MINIMUM RATE of DEFORMATION(relative units)** выбираем 0.0001. Следующий вопрос: **ENTER the NUMBER of RATES?** – выберите 3.

Теперь вводим **F**-факторы полимеров. Для ознакомления с работой программы выберите для обоих полимеров 40. При выборе максимальной деформации в экспериментах можно ограничиться значением 0.2. Если необходимо откорректировать значения некоторых или всех введенных параметров, на вопрос **WILL YOU CHANGE SOMETHING in EXPERIMENTAL CONDITIONS** ответьте **y + Enter**, если все введено правильно ответьте **n + Enter** и следите за ходом ваших испытаний. Картина испытаний полимера с более высокой температурой стеклования демонстрируется в левой части экрана. Когда цикл испытаний заканчивается программа останавливается с вопросом: **WILL YOU RESTART TESTING?** Пока не отвечайте на этот вопрос.

Теперь вы познакомились с работой программы в этом разделе и можете переходить к выполнению задания. Выберите полимер из таблицы 1. Ответьте на заданный вам вопрос **y + Enter** и начните диалог с программой. В задаче 2 мы будем изучать сопоставительные свойства одного и того же полимера, которому приданы различные свойства. Поэтому, выберите обе температуры стеклования одинаковыми, соответствующими выбранному вами полимеру. Выберите максимальную температуру в серии ваших испытаний на 20° ниже температуры стеклования. Выберите минимальную температуру в серии на 220° ниже температуры стеклования и количество температурных точек N_T равным 3. Выберите максимальную скорость деформации равной 10 и минимальную скорость деформации равной 0.0001. Количество изучаемых скоростей примите равным 3. Выберите **F**-фактор первого полимера равным 10, а второго 30. Повторите цикл испытаний и убедитесь, что увеличение **F**-фактора приводит к улучшению эксплуатационных характеристик полимерного материала.

На практике, если не удастся изменить дефектность полимера и среда, в которой ему предстоит работать жестко обусловлена, иногда поставленную задачу по улучшению его эксплуатационных свойств удастся решить за счет снижения его температуры стеклования. Для этого используются пластификаторы – низкомолекулярные вещества хорошо совместимые с полимером и снижающие его температуру стеклования. Эффективность пластификатора (K) определяется соотношением:

$$\Delta T = K\phi,$$

где ΔT – снижение температуры стеклования,

ϕ - концентрация пластификатора, выраженная в мольных долях для системы полярный полимер – полярный пластификатор и в объемных долях для системы неполярный полимер – неполярный пластификатор

Получите у преподавателя данные об эффективности модельного пластификатора, а также о диапазоне температур и скоростей испытаний. Последовательно повторяя циклы испытаний

10) Определите с точностью до градуса, на сколько нужно снизить температуру стеклования, чтобы ваш полимер не разрушался в выбранной области температур и скоростей деформации. Возможно ли это при выбранном вами пластификаторе?

Ответив на все вопросы вы закончили часть задания, связанную с механикой деформации полимерных материалов.

Задание 1. Сколько дибутилфталата нужно добавить к полиметилметакрилату ($F=20$), чтобы материал можно было эксплуатировать в скоростном режиме от 1 до 0,001 в зимних условиях (температура от 0 до -30°C) при деформациях $\epsilon=0,1$? Эффективность пластификатора $K=170$.

Задание 2. Сколько монометилфталата нужно добавить к поливинилхлориду ($F=20$), чтобы материал можно было эксплуатировать в средней полосе России (годовые колебания температур от -30°C до $+30^{\circ}\text{C}$) в скоростном режиме от 100 до 0,001 при деформациях $\varepsilon=0,2$? Эффективность пластификатора $K=110$.