

УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Արսյոյան Բ.Ա.

Բ. Ա. Արսյոյան

Ղեկորմացիոն ծերացման ազդեցությունը պոլիմերային նյութերի
ռեոլոգիական հատկությունների վրա

Առաջարկված է Մարսվելի ասածգամածուցիկ միջավայրի մոդիֆիկացված մոդել պոլիմերային նյութերի ղեկորմացիոն ծերացման պրոցեսների նկարագրման համար Մոդելի ռեոլոգիական հոլիաարտոմները զրկված են իրական է իրկված ժամանակով Կոնկրետացված են մոդելի պարամետրերը է առայված են տեսական աղբյուրություններ յարումներ ղեկորմացիա, փխրունացմամ է սողքի կորերի-ճուլ է տրված, որ առաջարկված մոդելը նկարագրում է ծերացմամբ պայմանավորված հիմնական թորմարական էֆեկտները

R.A. Arutyunyan

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 ступучивания 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 первую очередь эти процессы определяют старение материала. Происходит деградация-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 $a = E_0$. 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

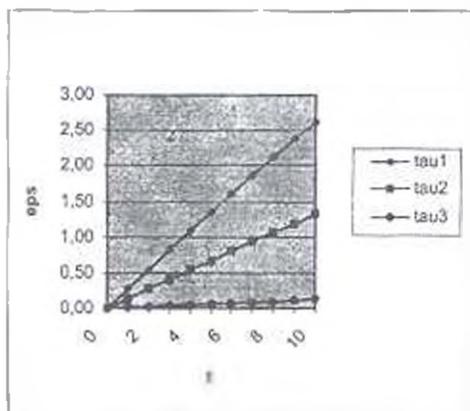
релаксации вводится формально без рассмотрения его физико-механического содержания. С учетом соотношения (7) уравнение (4), записанное в масштабе реального времени, имеет вид

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

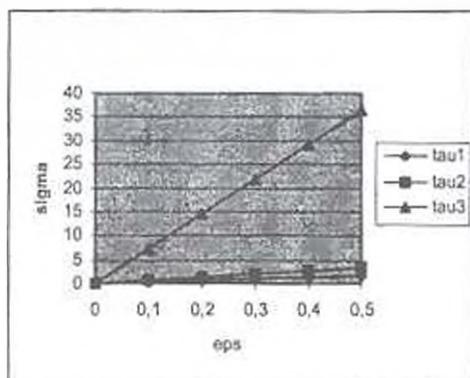
Принимая закон изменения модуля упругости в виде (6) и решая уравнение (8) при $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$, $\sigma_0 = \text{const}$ и начальном условии $t = 0$,

$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_0}$, 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:

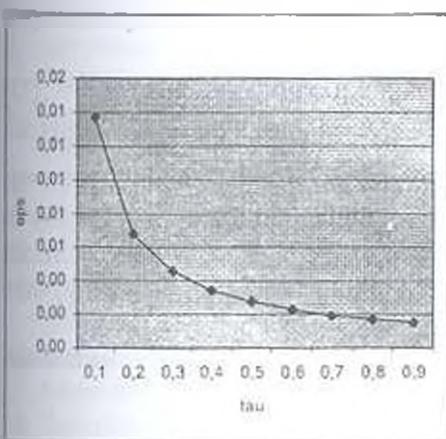
$$\sigma = \varepsilon E_0 \left(\frac{1}{2 - e^{-kt}} - \frac{1}{2k\tau} \ln \frac{e^{-kt}}{2 - e^{-kt}} \right)^{-1} \quad (10)$$

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

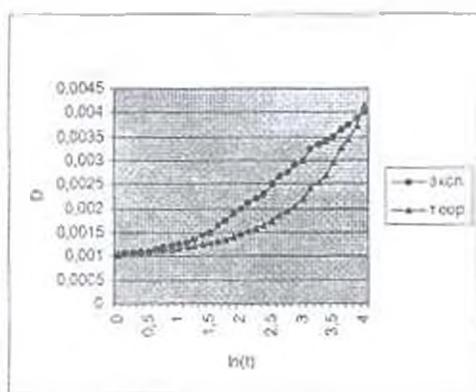
Согласно полученным результатам можно сделать заключение, что коэффициент вязкости является более чувствительным параметром к процессу старения, чем модуль упругости. Этим определяется значительный

рост значения времени релаксации при старении. Попробуем 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 микромолекулярные 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 $\epsilon(\tau)$

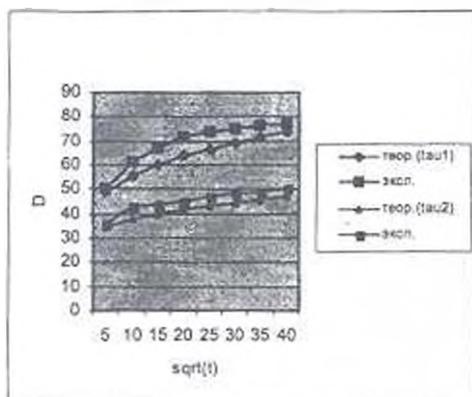


Фиг. 4 Кривые ползучести

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 $\varepsilon|_{t=0} = 0,001 \sigma_0$.



Фиг. 5 Кривые ползучести

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

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

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

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 $t = 0$, $\varepsilon = \sigma_0 / E_0$, получим:

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

На фиг.5 показаны экспериментальные и теоретические кривые податливости (ползучести) $D(t)$ ($D = \varepsilon / \sigma_0$) 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. Кузьминский А.С., Лежнев Н.Н., Зуев Ю.С. Окисление каучуков и резины. М.: Госхимиздат. 1957. 319с.
3. Меламедов Н.И. Физические основы надежности. Л.: Энергия. 1970. 152с.
4. Бочкарев Р.И., 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 П.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. Гросберт 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