

Коллекция 80

Филип

Общество "Знание" РСФСР

Ленинградская организация

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ДОМ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОПАГАНДЫ

ПЕРЕКРАТКА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ  
И ОХРАНА СРЕДОВОЙ СРЕДЫ

Материалы  
краткосрочного  
научно-технического семинара  
14 - 15 апреля

Под редакцией  
докт. техн. наук  
В. К. Крыжановского

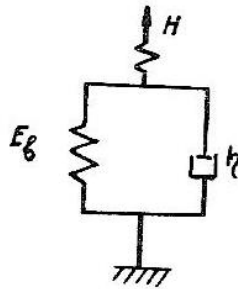
Ленинград  
1988

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

Работоспособность полимерных изделий, особенно эксплуатируемых в условиях сжимающих нагрузок, определяется не столько временем их разрушения, сколько временем до превышения определенной заданной деформации. Выпуск вторичных полимеров в промышленном масштабе определяет актуальность оценки их деформативных свойств.

Для расчета и прогнозирования времени достижения предельно допустимых деформаций необходимо измерять характерные для каждого конкретного полимера прочностные параметры, используемые в расчетных методах оценки механических свойств материала.

Наиболее простой реологической моделью полимерного материала, главное свойство которого – большая (высокоэластическая) деформация, является модель стандартного вязкоупругого тела (модель СВТ). В этой модели общая деформация  $\xi$  складывается из двух составляющих: упругой  $\xi_y$  и обратимой высокоэластической  $\xi_\beta$



Этим составляющим соответствуют модули: упругий  $H$  и высокоэластический  $E_s$ . В дифференциальной форме модель СВТ может быть выражена через реологическое уравнение, связывающее напряжение  $\sigma$  и деформацию  $\xi$  нагружаемого тела:

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = E \xi + \tau H \dot{\xi}, \quad (1)$$

где длительный модуль упругости  $E = \frac{HE_s}{H+E_s}$ .

Время релаксации  $\tau$  связано с приложенным напряжением, как это было показано Г.И.Гуревичем:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u - \tau \sigma}{kT}} \quad (2)$$

В таком случае при проведении испытаний на ползучесть с постоянным напряжением скорость деформирования  $\dot{\xi}$  должна линейно зависеть от величины деформации  $\xi$ , как это вытекает из уравнений (1) и (2):

$$\frac{H \dot{\xi}}{\sigma - E \xi} = \frac{1}{\tau_0 e^{\frac{u - \tau \sigma}{kT}}}, \quad (3)$$

$$H \dot{\xi} = \frac{\sigma}{\tau} - \frac{E}{\tau} \xi. \quad (4)$$

Ползучесть первичного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020 измеряли на приборе 2027-ДПР с улиткой Журкова при постоянном напряжении 10 МПа и большой скорости нагружения — около 200 мм/мин (рис.1, кривая 4). При этих же условиях измеряли ползучесть вторичного полиэтилена, регенерированного из отходов ПЭ пленки сельскохозяйственного назначения ВПЭНП-1 (см. кривую 3). Деформация измерялась автоматически по расстоянию между захватами с точностью до 0,2 мм (база 20 мм).

Ползучесть при постоянной нагрузке измеряли на универсальной испытательной машине "Инстрон" от начального напряжения  $\sigma_0 = 5,44$  МПа для ПЭНП (см. кривую 1) и  $\sigma_0 = 15,2$  МПа для вторичного полиэтилена, регенерированного из отходов производства пленки ВПЭНП-2 (см. кривую 2). Скорость достижения заданной нагрузки составляла 50 мм/мин. На рис.1 кривые ползучести 1 и 2 показаны от момента достижения заданной нагрузки с начальным напряжением

ем  $\sigma_0$ . Деформацию измеряли экстензометром с точностью до 0,02 мм. При деформировании образцов ПЭНП и ВПЭНП шейки не наблюдалось. Напряжения рассчитывались на основе истинного сечения.

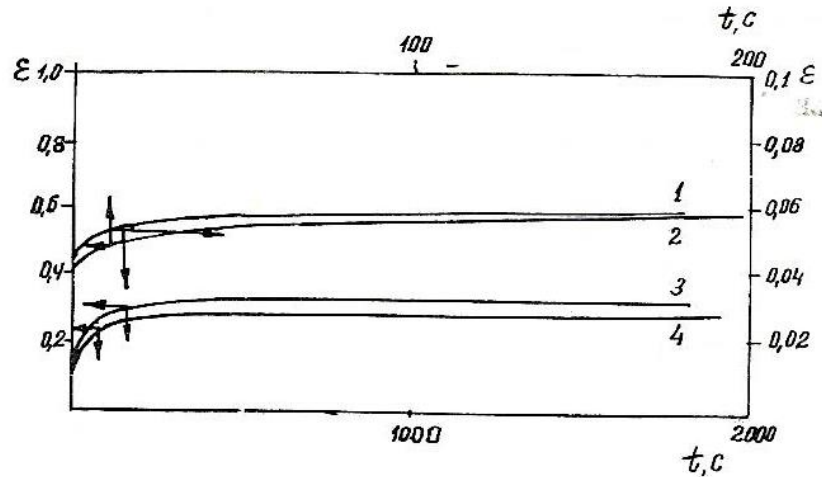


Рис.1. Кривые ползучести при постоянном напряжении (1,2) и постоянной нагрузке (3,4) для ПЭНП (1,4) и вторичного ПЭНП (2,3)

Экспериментальные данные по ползучести, пересчитанные в координатах уравнения (3), имеют явно нелинейный характер, что указывает на несоблюдение формулы (2), где время релаксации  $\tau$  зависит только от напряжения  $\sigma$  как характеристики процесса деформирования (рис.2).

Для модели СВТ напряжение, действующее на демпфер при растяжении, равно  $\sigma - E_B \epsilon_B$ . В этом случае реологическое уравнение СВТ записывается в следующем виде:

$$N \dot{\epsilon} = \dot{\sigma} - \frac{\sigma - E_B \epsilon_B}{\tau} \quad (5)$$

Величину  $E_B$  можно определить из экспериментальных данных по длительному модулю упругости  $E$  [2,5] из уравнения (1). Величина  $\epsilon_B$  определяется как разность общей и упругой деформации:  $\epsilon_B = \epsilon - \epsilon_y = \epsilon - \sigma/N$ . Для кривой ползучести  $\epsilon_B = \epsilon - \epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  - начальная точка кривой ползучести после достижения  $\sigma_0$  и  $\epsilon_0 = \sigma_0/N$ .

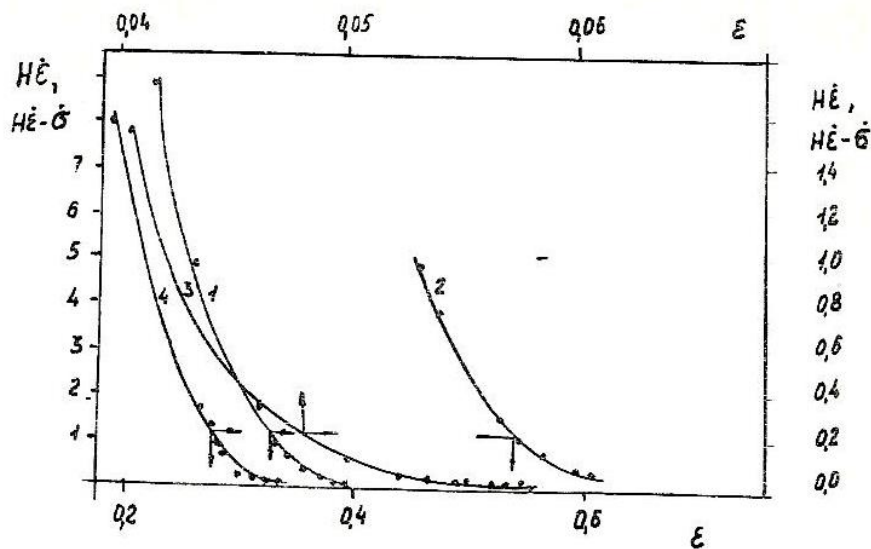


Рис.2. Зависимость скорости ползучести от деформации для ПЭНП (1,4) и ВПЭНП (2,3) при постоянной нагрузке (1,2) и постоянном напряжении (3,4)

Используя снова формулу Г.И.Гуревича (2), можно записать:

$$\frac{H\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - E_b \epsilon_b} = \frac{1}{\tau_0 e^{\frac{u - \gamma \sigma}{kT}}}$$

После логарифмирования имеем (с учетом  $\epsilon_b = \epsilon - \frac{\sigma_0}{H} = \frac{1}{H} (H\epsilon - \sigma_0)$ ):

$$-\ln \frac{H\dot{\epsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - \frac{E_b}{H} (H\epsilon - \sigma_0)} = \left( \frac{u}{kT} + \ln \tau_0 \right) - \frac{\gamma}{kT} \sigma$$

Это уравнение позволяет проверить применимость уравнений (2) и (5) в режиме ползучести с постоянной нагрузкой при переменном напряжении. Однако при пересчете экспериментальных данных ползучести полиэтиленов в координатах уравнения (6) угол наклона прямой на рис.3 (прямые 1 и 2) - положительный вместо отрицательного, что подтверждает неприменимость уравнения (2) в указанной форме.

Указанные противоречия устраняются, если допустить, что время релаксации в модели СВТ зависит от сопротивления высокоэлас-

тической пружины, обеспечивающей обратимую деформацию, другими словами, от величины энтропийного напряжения  $\sigma_B = E_B \epsilon_B$ :

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{\frac{u_0 + \gamma E_B \epsilon_B}{kT}} \quad (7)$$

Такие энтропийные силы возникают внутри растягиваемых полимерных материалов в связи с разворачиванием под действием внешних сил макромолекулярных цепей или их фрагментов из свернутых равновесных конформаций в вытянутые. Эти силы приводят к сокращению растянутых образцов после снятия нагрузки, а при нагружении приводят к экспоненциальному росту времени релаксации и сопротивления приложенной внешней силе.

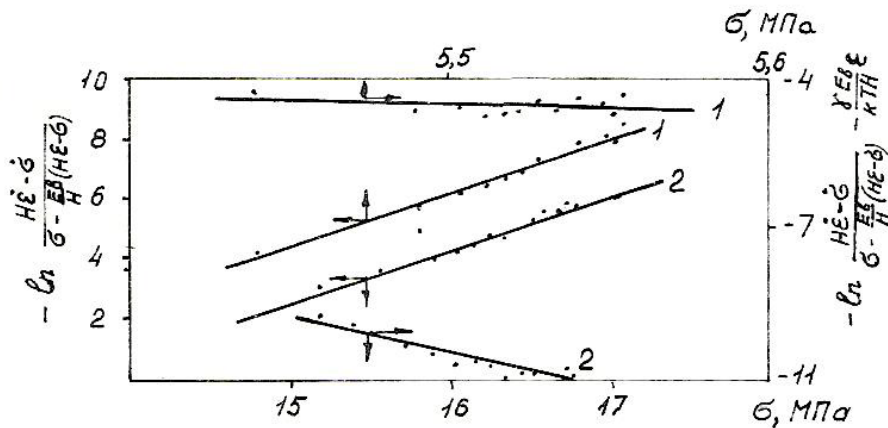


Рис.3. Аппроксимация кривых ползучести в координатах уравнений (6) и (II) для ПЭНП (1) и ВПЭНП (2)

Теперь реологическое уравнение модели СВТ будет выглядеть:

$$H\dot{\epsilon} - \dot{\sigma} = \frac{\sigma - E_B \epsilon_B}{\bar{\tau}_0 e^{\frac{u_0 + \gamma E_B \epsilon_B}{kT}}} \quad (8)$$

Для прогнозирования механического поведения полимера под нагрузкой по уравнению (8) необходимо определить параметры  $u_0$ ,  $\gamma$  и  $\bar{\tau}_0$ , для чего можно использовать логарифмическую форму этого уравнения в варианте режима ползучести при постоянном напряжении:

$$-\ln \frac{H\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - E_B(\varepsilon - \varepsilon_0)} = \left( \frac{U_0}{kT} + \ln \bar{t}_0 \right) + \frac{\gamma}{kT} E_B (\varepsilon - \varepsilon_0)$$

или при постоянной нагрузке:

$$-\ln \frac{H\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - \frac{E_B}{H} (H\varepsilon - \sigma)} = \left( \frac{U_0}{kT} + \ln \bar{t}_0 \right) + \frac{\gamma}{kT} \frac{E_B}{H} (H\varepsilon - \sigma). \quad (9)$$

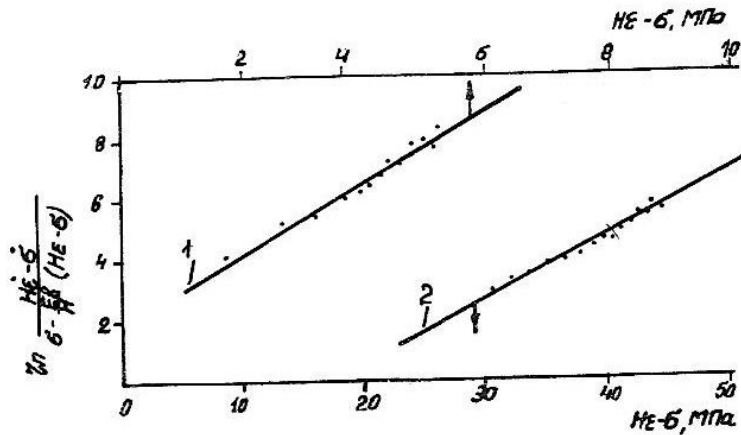


Рис.4. Аппроксимация кривых ползучести в координатах уравнения (9) для ПЭНП (1) и ВПЭНП (2)

"Спрямление" экспериментальных данных по ползучести (рис.4) в координатах уравнения (9) указывает на применимость предложенного подхода к анализу механического поведения полимеров. Это также дает возможность определить по тангенсу угла наклона и отрезку, отсекаемому на оси абсцисс, прямой  $y = A + Bx$ , где  $y = -\ln \frac{H\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - \frac{E_B}{H} (H\varepsilon - \sigma)}$ ,  $x = (H\varepsilon - \sigma)$ , величины  $B = \frac{\gamma}{kT} \frac{E_B}{H}$  и

$$A = \left( \frac{U_0}{kT} + \ln \bar{t}_0 \right).$$

Значение этих параметров для известного участка кривой ползучести позволяет с помощью зависимости (9) рассчитать величины деформации для любого момента времени на кривой ползучести.

Если учесть, что  $\varepsilon_y = \frac{\sigma}{H}$ , где  $H$  - модуль упругости, то можно записать:

$$\frac{H\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - \frac{E_B}{H}(H\varepsilon - \sigma)} = \frac{1}{\tau_0 e^{\frac{U' - \gamma \frac{E_B}{H} \sigma}{kT}}}, \quad (10)$$

где  $U' = U_0 + \frac{\gamma E_B}{H} \varepsilon$ ; время релаксации принимает форму, аналогичную уравнению (2). После логарифмирования уравнения (10) имеем:

$$-\ln \frac{H\dot{\varepsilon} - \dot{\sigma}}{\sigma - \frac{E_B}{H}(H\varepsilon - \sigma)} - \frac{\gamma E_B}{kT H} \varepsilon = \left( \frac{U_0}{kT} + \ln \tau_0 \right) - \frac{\gamma E_B}{kT H} \sigma, \quad (11)$$

в координатах которого происходит "спрямление" экспериментальных данных с отрицательным коэффициентом при  $\sigma$ , как это ожидалось формально для уравнения (2) и (6) (см. рис. 3 и зависимости (3) и (4)).

Линейный характер зависимости (9) говорит о постоянстве  $\gamma$  в ходе процесса ползучести. С другой стороны, как показывают эксперименты, наблюдаются различия величин  $\gamma$  в кривых ползучести даже для одного и того же полимера - в зависимости от приложенной нагрузки, температуры или скорости приложения нагрузки. Это свидетельствует о том, что структурно-чувствительный параметр  $\gamma$  отражает предысторию материала и характеризует систему деформируемых (релаксирующих) в данном конкретном испытании структурных элементов, в том числе перемещающихся полимерных цепей и их фрагментов.

Полученные при измерении ползучести полиэтиленов в интервале 200 - 4000 с параметры  $A = \left( \frac{U_0}{kT} + \ln \tau_0 \right)$  и  $B = \frac{\gamma E_B}{kT H}$  позво-

лили провести расчет (прогноз) величин деформации ПЭНП и ВПЭНП при известных напряжениях для заданного времени при постоянных напряжениях и нагрузке (табл. 1 и 2).



Т а б л и ц а 1

Зависимость расчетной относительной деформации  
первичного и вторичного ПЭНП в условиях  
постоянной нагрузки от времени во время испытаний  
на ползучесть при растяжении

Полимер	$\sigma_0$ , МПа	Длительность испытания			
		2000 с	100 ч	1 год	50 лет
ПЭНП	5,44	0,0673	0,0918	0,113	0,1314
ВПЭНП-1	15,20	0,763	1,01	1,22	1,41

Т а б л и ц а 2

Зависимость относительной деформации первичного  
и вторичного ПЭНП под воздействием постоянного напряжения  
от времени при испытании на ползучесть и растяжении

Полимер	$\epsilon$ экспер		$\epsilon$ расчетн			
	2000 с	100 ч	2000 с	100 ч	1 год	50 лет
ПЭНП	0,327± ±0,034	0,432± ±0,034	0,365± ±0,031	0,496± ±0,076	0,609± ±0,146	0,708± ±0,201
ВПЭНП-2	0,369± ±0,122	0,487± ±0,092	0,937± ±0,028	0,526± ±0,087	0,638± ±0,16	0,739± ±0,22

Постоянную нагрузку для образцов ПЭНП и ВПЭНП, полученных  
литьем под давлением в форме гантелей с диаметром рабочей части  
5 мм (образцы типа 4 по ГОСТ 11262 - 80), поддерживали на универ-  
сальной испытательной машине "Инстрон". Измерения проводились при  
комнатной температуре. По прогнозируемым величинам деформаций  
для ВПЭНП-1 долговечность образцов при напряжении порядка 15 -  
17 МПа не должна превышать  $10^5 - 10^6$  с, так как при растяжении  
гантелей из ВПЭНП относительная деформация при разрыве не превн-

шает 1,0 - 1,2. Такие величины времени до разрыва действительно наблюдались при экстраполяции экспериментальных значений долговечности.

Кривые ползучести при растяжении в условиях постоянного напряжения, полученные на приборе 2027 ДПР, позволили сравнить экспериментальные и расчетные данные по относительной деформации при деформировании в течение 2000 с и 100 ч (см. табл.2).

Величины относительных деформаций рассчитаны как средние для трех кривых ползучести одного полимера при  $\sigma_0 = 10$  МПа. Образцы представляли собой полоски размером 1x2x40 мм, вырезанные из пластин, отлитых под давлением.

Данные табл.2 показывают удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных величин относительной деформации при времени 2000 с и 100 ч. Можно отметить также, что деформируемость вторичного ПЭНП несколько больше, чем первичного, что можно объяснить большей жесткостью и степенью кристалличности последнего.

Дальнейшее накопление экспериментальных данных по расчету ползучести различных полимеров позволит определить область применения предложенного способа расчета реологических параметров и прогнозирования механического поведения полимеров, а также выявить особенности механизма их деформирования во взаимосвязи со структурой материала.