

УДК 620.178.6:678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-50-54

Н.О. Яковлев¹**ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

Исследованы особенности упруго-высокоэластического поведения органических стекол линейной (марка СО-120, температура размягчения 120°C) и редко сшитой структур (марка ВОС-2, 148°C) на основе полиметилметакрилата. Для органического стекла марки СО-120 определены границы области релаксационного поведения и предложен подход к описанию релаксационного поведения полимера в области упруго-высокоэластического поведения с помощью многопараметрической асимметричной логистической функции.

Ключевые слова: область релаксационного поведения, высокоэластическая деформация, релаксация, органическое стекло, полиметилметакрилат, кривая равновесного деформирования.

The features of the «elastic – rubber-like elastic» behavior of polymethylmethacrylate organic glass with linear (glass СО-120, glass transition temperature 120°C) and rarely cross-linked (glass ВОС-2, 148°C) structures. For organic glass of СО-120 grade boundaries of relaxation behavior were defined and the approach to a description of relaxation behavior of the polymer in the «elastic – rubber-like elastic» behavior using multi-parameter asymmetric logistic function was proposed.

Keywords: elastic – rubber-like elastic strain region, rubber-like elastic strain, relaxation, organic glass, polymethylmethacrylate, equilibrium deformation curve.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Отличительной особенностью аморфных, состоящих из макромолекул стеклообразных полимеров, относящихся к классу термопластичных материалов, является присущая им высокоэластическая деформация [1]. Это обратимая во времени деформация, зависящая от строения и состояния полимера, температуры и времени, которая является следствием теплового движения длинных и гибких цепных молекул высокомолекулярных соединений. Цепные молекулы могут изменить свою конформацию под воздействием внешней силы. К проявлениям высокоэластической деформации относятся такие эффекты, как зависимость модуля упругости от скорости деформирования, релаксация напряжений при постоянной деформации [2] и др. Указанные явления находятся между чистой упругостью и истинной вязкостью материалов, сложны для исследования [3] и описания.

Рассматривая типовую диаграмму деформирования высокомолекулярных аморфных полимеров (например, органического стекла), можно выделить две области (рис. 1). В любой точке области *I* протекает процесс развития высокоэластической (ВЭ) деформации, который сопровождается релаксацией напряжений. В любой точке области *II* протекает процесс ее спада, который сопровождается ростом напряжений. Области *I* и *II* разделены между собой кривой равновесного деформирования. Ее положение и вид зависят от структурных характеристик материала и температуры. От других параметров эксперимента вид кривой рав-

новесного деформирования не зависит. При разгрузке образца разгрузочная ветвь диаграммы деформирования пересекает кривую равновесного деформирования в точке перехода. Последняя характеризуется величиной деформации, при которой при разгрузке прекращается развитие ВЭ деформации и начинается ее спад. Множество точек перехода при одной температуре и образует кривую равновесного деформирования.

Разгрузочная ветвь диаграммы деформирования может быть охарактеризована такой величиной, как полнота спада ВЭ деформации $(\epsilon_{ВЭ} - \epsilon_{ост}) / \epsilon_{ост}$. Эта величина показывает, какая доля ВЭ деформации, развившейся при нагружении, успевает упасть при разгрузке до нулевого значения силы. При последующей выдержке с нулевой нагрузкой после нагружения образца в упруго-высокоэластической области при постоянной температуре происходит полный спад ВЭ деформации – диаграмма деформирования приходит в начало координат.

Текущее напряженно-деформированное состояние высокомолекулярных аморфных полимеров относительно кривой равновесного деформирования, а также предыстория нагружения определяют изменение напряженно-деформированного состояния в текущий момент времени.

Высокомолекулярные аморфные полимеры могут претерпевать необратимые деформации вязкого течения, обратимые ВЭ деформации и термообратимые вынужденно-эластические де-

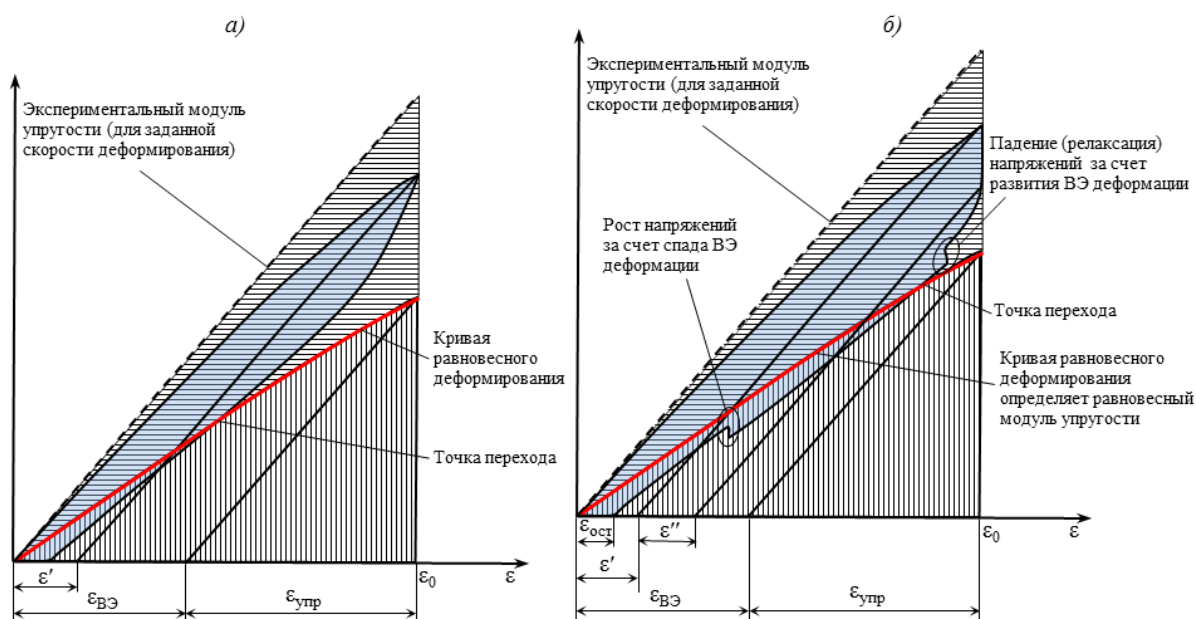


Рис. 1. Типовые диаграммы деформирования (▨ – область I; ▩ – область II) высокомолекулярных аморфных полимеров при жестком режиме нагружения и постоянной температуре без выдержки (а) и с выдержкой при постоянной деформации (б): ϵ_0 – общая; $\epsilon_{ост}$ – остаточная; $\epsilon_{упр}$ – упругая; $\epsilon_{ВЭ}$ – высокоэластическая (ВЭ); ϵ' , ϵ'' – развивающаяся за время нагружения и выдержки соответственно

формации. Это позволяет изготавливать из них детали сложной конфигурации, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами, различными технологическими способами (формование, прессование и др.) без последующей трудоемкой механической обработки. Это привело к тому, что полиметилметакрилатные (ПММА) органические стекла [4–9] нашли широкое применение в изделиях авиационной техники в качестве конструкционного материала. Из них изготавливают детали остекления пассажирских, транспортных самолетов, вертолетов, спецтехники, а также создают многофункциональное остекление [10–15].

В настоящее время наиболее широкое применение нашло авиационное органическое стекло марки СО-120А линейной структуры, а в связи с прекращением производства теплостойких органических стекол марок Э-2 и СО-200 создано новое теплостойкое и термостабильное органическое стекло редко шитой структуры марки ВОС-2, а также его ориентированная модификация ВОС-2АО.

Условия эксплуатации авиационной техники приводят к тому, что наружные слои изделий из органических стекол в условиях сверхзвукового полета подвергаются знакопеременному нагружению по схеме «сжатие–растяжение», а температура наружного слоя может достигать температур, на 30°С превышающих температуру размягчения полимера. В результате в остеклении возникают температурные и остаточные напряжения, которые могут составлять до 90% от максимальных эксплу-

атационных напряжений. При этом во всем температурно-деформационном диапазоне, характерном для эксплуатации, в органическом стекле развивается ВЭ деформация, зависящая от температуры, начальной заданной деформации и времени.

Хотя сами циклы растяжения и сжатия образцов органических стекол по отдельности идентичны, но при циклическом знакопеременном нагружении за время деформирования в первом полуцикле развивается ВЭ деформация, которая при разгрузке не успевает полностью спасть и переносится во второй цикл как остаточная ВЭ деформация. Эта неравновесная ВЭ деформация продолжает спадать и оказывает влияние на физико-механические и релаксационные характеристики второго полуцикла. Например, во втором полуцикле происходит снижение модуля упругости (рис. 2), которое может достигать 20% и более в зависимости от условий нагружения.

Этот пример наглядно показывает, что при расчете напряженно-деформированного состояния органического остекления требуется учитывать влияние ВЭ деформации, т. е. релаксационный характер поведения органических стекол. Для описания такого поведения с возможностью получать температурно-деформационно-временные зависимости величины ВЭ деформации для конкретных условий эксплуатации полимеров необходимо определить границы области и закономерности релаксационного поведения.

Следует также отметить, что знание границ области и закономерностей релаксационного поведения необходимо при разработке моделей опи-

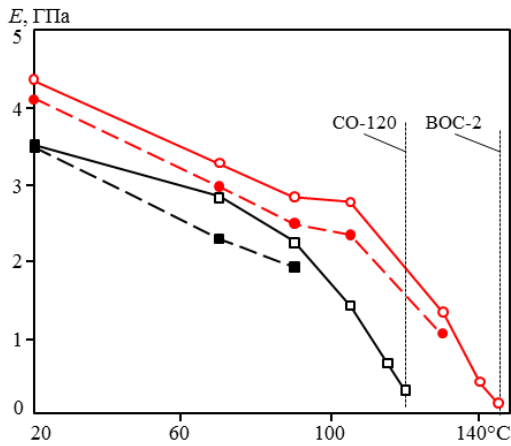


Рис. 2. Температурная зависимость (---- температура размягчения) модулей упругости органических стекол на основе ПММА марок ВОС-2 (—) и СО-120 (—) для первого (○, *) и второго (●, ■) полуциклов

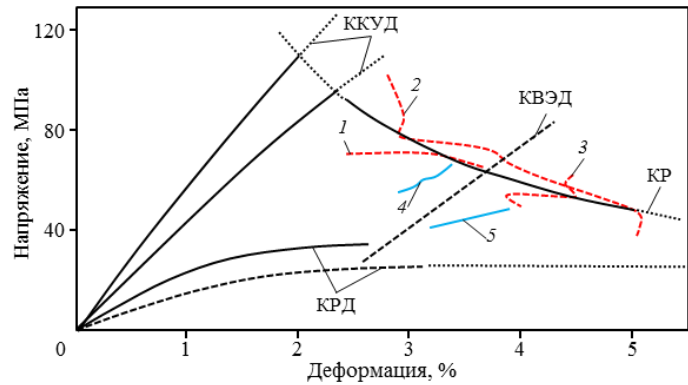


Рис. 3. Область упруго-высокоэластического поведения ПММА органического стекла СО-120: 1 – экспериментальная КР; 2 и 3; 4 и 5 – КР и КВЭД по литературным данным соответственно (КР – кривая разрушения; КРД – кривая равновесного деформирования; ККУД – кривая квазиупругого деформирования; КВЭД – кривая вынужденно-эластического деформирования)

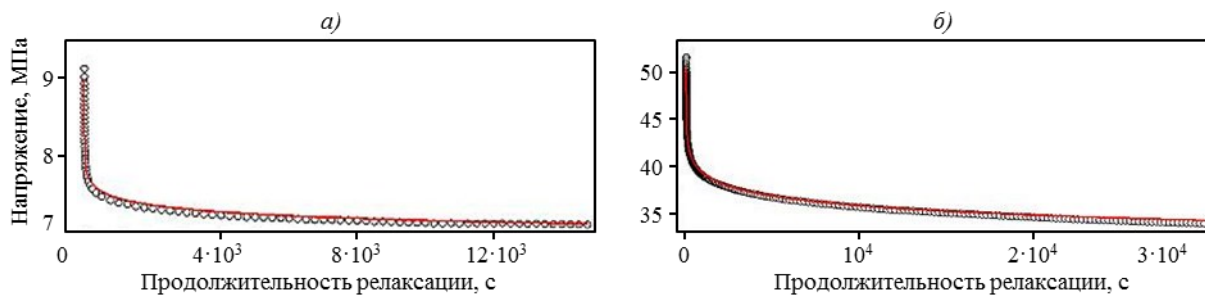


Рис. 4. Кривые релаксации напряжений и их аппроксимации для данных, полученных при выдержке при постоянной деформации 0,25 (а) и 1,7% (б) (○ – экспериментальные данные; — аппроксимационная кривая)

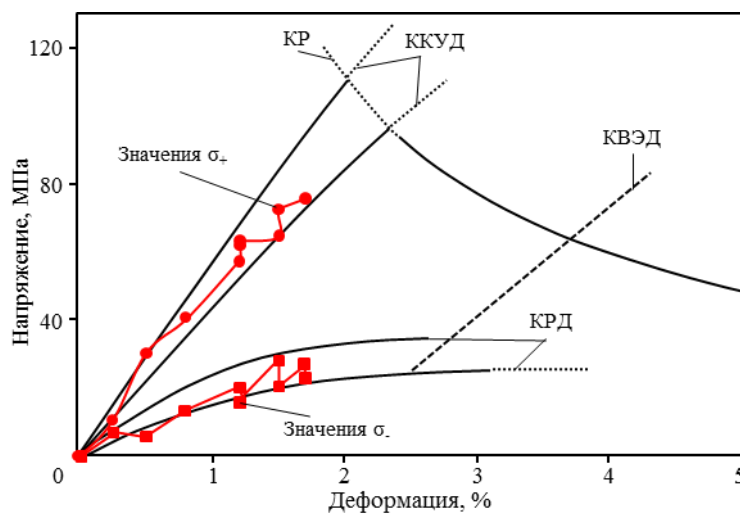


Рис. 5. Границы области релаксационного поведения ПММА (обозначения – см. рис. 3)

сания релаксации полимеров для упруго-высокоэластической области, выбора режимов переработки, в том числе режимов ориентации полимеров.

Экспериментальные исследования закономерностей развития и последующего спада ВЭ деформации [16, 17], а также использование концепции обобщенной деформационной кривой [18] позволяют получить границы области релаксационного поведения полимера. Область в плоскости «напряжение–деформация» для органического стекла марки СО-120 на основе ПММА показана на рис. 3 [19]. Эта область ограничена кривой равновесного деформирования (КРД), получаемой при деформировании полимера с такой скоростью, при которой протекает полное развитие ВЭ деформации, кривой квазиупругого деформирования (ККУД), получаемой при деформировании полимера с такой скоростью, при которой ВЭ деформация не успевает развиваться, кривой вынужденно-эластической деформации (КВЭД), после которой в полимере начинается развитие вынужденно-эластической деформации, сопровождающейся чаще всего образованием шейки.

Для описания экспериментальных релаксационных кривых высокомолекулярных аморфных полимеров перспективным является использование многопараметрических логистических асимметричных функций [20]. Например, функции, описываемой уравнением

$$\sigma = \sigma_+ + \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{1 + f \cdot \exp[b_1 \cdot (\log(\tau) - \log(e))] + (1 - f) \cdot \exp[b_2 \cdot (\log(\tau) - \log(e))]},$$

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{2 \cdot b_1 \cdot b_2}{|b_1 + b_2|} \cdot (\log(\tau) - \log(e))\right]},$$

где σ_+ , σ_- – верхний и нижний асимптотические пределы соответственно; b_1 , b_2 , e – параметры, определяющие кривизну аппроксимационной кривой и положение точки перегиба; τ – время.

Особенностью данной функции является то, что она является асимптотической – имеет верхний и нижний пределы. Деформационная зависимость верхнего предела представляет собой ККУД, деформационная зависимость нижнего предела – КРД, а разница между величинами верхнего и нижнего предела при заданной деформации представляет собой «релаксационную способность» материала при данной величине деформации.

На рис. 4 показаны экспериментальные данные и кривые аппроксимаций, полученные с помощью приведенной функции, а на рис. 5 – зависимости σ_+ и σ_- от величины заданной деформации при релаксации. Видно, что границы, определенные при аппроксимации релаксационных кривых, ложатся в соответствующие диапазоны ККУД и КРД.

Таким образом, видно, что предложенные способы получения границ области релаксационного поведения с использованием концепции обобщенной деформационной кривой для полимерных стекол и описания кривых релаксации с использованием многопараметрических логистических асимметричных функций хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными, а также позволяют описывать релаксационное поведение высокомолекулярных аморфных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Харитонов Г.М., Хитрова О.И., Яковлев Н.О., Ерасов В.С. Закономерности поведения ВЭ деформаций в авиационных стеклах из линейных и поперечно сшитых полимеров при знакопеременных нагрузках //Авиационная промышленность. 2011. №3. С. 28–38.
- Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Сентюрин Е.Г., Харитонов Г.М. Релаксация остаточных напряжений в авиационных органических стеклах при послеполевой стоянке самолета //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 66–69.
- Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия. 1973. 448 с.
- Состав для получения органического стекла: пат. 2340630 Рос. Федерация; опублик. 01.08.2007.
- Петров А.А., Климова С.Ф., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А. Новые акрилатные органические стекла частично сшитой структуры //Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. №4. С. 70–72.
- Состав для получения органического стекла: пат. 2277105 Рос. Федерация; опублик. 13.05.2005.
- Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
- Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 07 (viam-works.ru).
- Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
- Мекалина И.В., Богатов В.А., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г. Авиационные органические стекла //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 04 (viam-works.ru).
- Горелов Ю.П., Чмыхова Т.Г., Шалагинова И.А. Новые органические стекла для авиастроения //Пластические массы. 2009. №12. С. 20–22.
- Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебистойки» органические

- стекла //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 45–48.
13. Петров А.А., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А. Исследование особенностей изготовления деталей остекления из частично сшитых органических стекол //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 32–34.
 14. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
 15. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 34–40.
 16. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 440–448.
 17. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Сентюрин Е.Г., Харитонов Г.М. Комплекс методик оценки физико-механических характеристик органических стекол с учетом влияния высокоэластической деформации //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №10. С. 6–11.
 18. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М. Универсальные соотношения, описывающие деформацию полимерных стекол //Материаловедение. 2010. №7. С. 53–58.
 19. Яковлев Н.О. Оценка границ области релаксационного поведения органического стекла на основе полиметилметакрилата //Пластические массы. 2014 (в печати).
 20. Яковлев Н.О. Описание релаксационного поведения органического стекла на основе полиметилметакрилата //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015 (в печати).