

УДК 620.181:678.074

ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ¹

© Г. М. Зачиняев², А. П. Кондратов³*Статья поступила 1 октября 2014 г.*

Усовершенствована конструкция автоматизированного лабораторного стенда для термомеханических испытаний твердых материалов с «памятью формы». Показано, что в процессе нагревания воздушной среды термокамеры в образцах термоусадочных полимерных пленок высвобождаются внутренние напряжения, обуславливающие эффект «памяти формы», которые достигают 1,5 – 2 МПа. При термостатировании в изометрических условиях напряжения снижаются вследствие релаксационных процессов, протекающих в термопластичном полимере линейного строения. Этот релаксационный процесс соответствует общепринятым законам реологии упруговязких систем. Однако при охлаждении образцов в зажимах стандартных испытательных устройств напряжение возрастает выше максимального, что не имеет теоретического обоснования и может быть следствием неучтенного взаимодействия образцов с захватами испытательной машины. Показано, что за счет использования конструкционных материалов с различными известными линейными коэффициентами теплового расширения, выбора конфигурации и установки дополнительных элементов узла крепления образцов с регулируемой длиной могут быть устранены систематические ошибки измерения напряжения при термоциклировании термоусадочных полимерных пленок и изучены необычные термомеханические явления в полимерных материалах.

Ключевые слова: лабораторный стенд; компенсация теплового расширения деталей; термомеханические испытания; термоциклирование; внутренние напряжения; термоусадочные полимерные пленки.

Термоциклические испытания материалов широко применяются в заводской и исследовательской лабораторной практике для определения механических и релаксационных характеристик опытных образцов [1, 2] и эксплуатационного ресурса готовых изделий [3]. Для повышения точности и воспроизводимости результатов измерений при прочих равных условиях определяющее значение имеют форма образца [4] и способ его крепления в захватах испытательного стенда. Наиболее стабильные результаты получают при термомеханических испытаниях кольцевых образцов [5].

На достоверность результатов циклических термомеханических испытаний жестких материалов, претерпевающих структурные изменения при нагревании в процессе термоциклирования, существенное влияние оказывает взаимодействие образца с захватами испытательной машины. Впервые эффект взаимодействия образца с захватами испытательной машины обнаружен и проанализирован в работе [6] на примере монокристаллических образцов. Влияние взаимодействия

образцов жаропрочных никелевых сплавов с захватами испытательной машины на деформационные характеристики материала оказалось столь значительным, что вынуждает исследователей сомневаться в достоверности результатов, полученных без учета этого эффекта, и рекомендовать совершенствовать технику для термоциклирования [6].

Цель данной работы — устранение систематических ошибок в измерении напряжения при термоциклировании термоусадочных полимерных пленок за счет использования конструкционных материалов с различными известными линейными коэффициентами теплового расширения и выбора конфигурации дополнительных элементов узла крепления образцов.

Для изучения релаксационных процессов, происходящих в жестких полимерных пленках, был сконструирован и изготовлен специализированный стенд [7], позволяющий с достаточно высокой точностью и различной скоростью проводить последовательные программируемые операции — растяжения, сокращения, нагревания и охлаждения исследуемых материалов в изометрических условиях. При помощи стенда были обнаружены и исследованы необычные варианты эффекта «памяти формы» в термоусадочных пленках поливинилхлорида [8], для количественного описания которых не пригодны известные физические и математические модели вязкоупругих тел [9, 10]. Для исключения систематической ошибки измерения

¹ Работа выполнена в МГУП имени Ивана Федорова при финансовой поддержке Минобрнауки России по ГЗ № 2014/87-1064 от 30.01.2014.

² Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия; e-mail: zgm2@yandex.ru

³ Московский государственный университет печати (МГУП) им. Ивана Федорова, Москва, Россия; e-mail: APK@newmail.ru

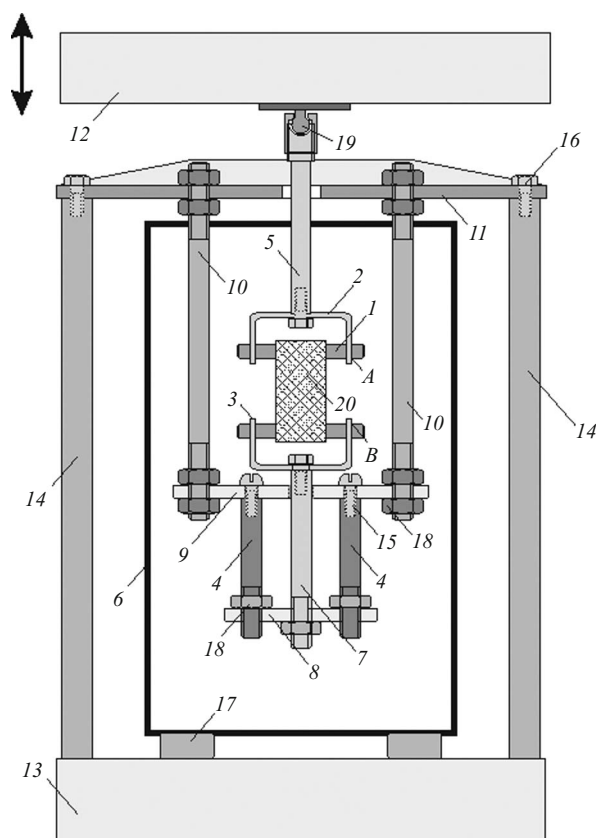


Рис. 1. Вариант конструкции механической части (силовой арматуры) экспериментальной установки для испытаний твердых материалов при изменяющейся температуре газовой среды: 1 — шпилька; 2 и 3 — верхний (ВДО) и нижний (НДО) держатели образца материала с отверстиями для шпилек; 4 — термокомпенсирующие стойки (алюминиевый сплав); 5 — соединительная штанга (сплав инвар); 6 — термокамера; 7 — штанга нижнего держателя образца (сталь); 8 — перемещаемая балка термомеханического компенсатора; 9 — фиксированная балка термомеханического компенсатора; 10 — внутренние опорные стойки (сплав инвар); 11 — наружная горизонтальная опора; 12 — подвижная траверса; 13 — станина экспериментальной установки; 14 — наружные стойки; 15, 16 — крепежные болты; 17 — теплоизоляторы термокамеры; 18 — крепеж опорных стоек; 19 — шарнир; 20 — образец исследуемого материала

истинного напряжения в образце при термоциклировании вследствие его неучтенного взаимодействия с захватами испытательной машины, которое было ранее установлено в работе [6], необходимо обеспечивать термомеханическую компенсацию напряжения.

Суть термомеханической компенсации заключается в том, чтобы компенсировать тепловое расширение и последующее сжатие верхнего держателя образца и штанги, соединяющей его с датчиком нагрузки, с помощью однонаправленного перемещения нижнего держателя образца при циклическом изменении температуры силовых элементов установки, изготовленных из разных металлических материалов.

Устранить искажение истинных напряжений в исследуемом материале, являющееся следствием взаимодействия образца с захватами испытательной машины, можно путем последовательной установки

в конструкции стэнда [7] силовых элементов с различным коэффициентом теплового линейного расширения (КТЛР). Установка дополнительных силовых элементов должна быть осуществлена с учетом их линейных размеров таким образом, чтобы разнонаправленное тепловое приращение длины одних элементов было равно сокращению других. Возможны два варианта решения задачи: 1) исходя из выбора конструкционных материалов определяют геометрические размеры силовых элементов захватов испытательного стэнда; 2) при заданных геометрических размерах силовых элементов захватов испытательного стэнда подбирают материалы с нужными теплофизическими свойствами. Сочетание этих подходов при конструировании стэнда для термоциклирования образцов материалов под нагрузкой является перспективной задачей.

На базе специализированного лабораторного стэнда [7] нами разработана конструктивная схема термомеханической компенсации механических напряжений, обусловленных тепловым расширением материалов, определено оптимальное соотношение продольных размеров основных и дополнительных деталей силовых элементов установки и найдено условие достижения постоянного расстояния между держателями образца (рис. 1, точки *A* и *B*) в заданном диапазоне изменения температуры в зоне испытаний.

Для проведения расчетов и последующих испытаний стэнда, дополненного новыми силовыми элементами, с целью выявления и определения величины возможной систематической ошибки измерения напряжения при термоциклировании верхний и нижний держатели образца скрепляли шпилькой. Упрощенная схема механической части стэнда показана на рис. 2.

Учитывая, что точка *A* принадлежит верхнему держателю образца 2, являющемуся продолжением детали 5, а точка *B* — нижнему держателю образца 3, являющемуся продолжением детали 7, оценим их перемещение по вертикали при нагревании.

Изменение расстояния между точками *A* и *B* (см. рис. 1, 2) при нагревании частей установки, находящихся в термокамере без шпильки, определяется по формуле (1) следующим образом:

$$dL_{AB} = dL_{AE} - dL_{10} + (dL_{CD} - dL_{BD}), \quad (1)$$

где dL_{AE} , dL_{CD} , dL_{BD} — изменение расстояний между соответствующими точками (см. рис. 1, 2) вследствие теплового расширения элементов системы; dL_{10} — изменение длины штанги 10 (см. рис. 1, 2) вследствие теплового расширения.

При этом изменение длины каждого элемента системы при нагревании находится по формуле

$$dL = \alpha L \Delta T, \quad (2)$$

где α — коэффициент линейного теплового расширения; L — длина (сумма длин) элемента (ов); ΔT — изменение температуры.

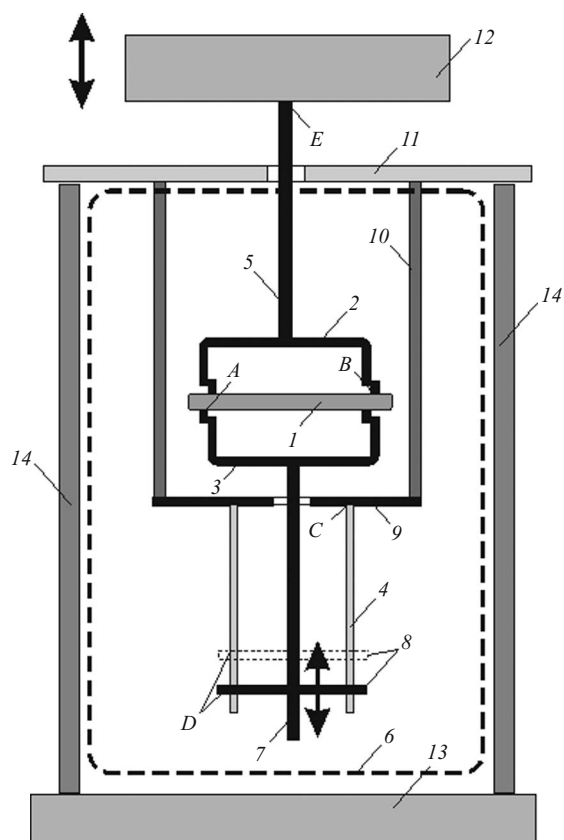


Рис. 2. Схема для расчета условий термомеханической компенсации теплового расширения (сжатия) силовых элементов установки, расположенных в термокамере: 1 — фиксирующая шпилька; 2 и 3 — нижний и верхний держатели образца (сталь); 4 — термокомпенсирующие стойки (алюминиевый сплав); 5 — соединительная штанга (сплав инвар); 6 — термокамера; 7 — штанга нижнего держателя образца (сталь); 8 и 9 — нижняя (регулируемая по высоте) и верхняя (фиксированная) опоры термомеханического компенсатора; 10 — внутренние стойки (сплав инвар); 11 — наружная горизонтальная опора; 12 — подвижная траверса; 13 — станина экспериментальной установки; 14 — наружные стойки

Результат расчета возможного перемещения представлен на рис. 3. Видно (см. рис. 2), что при длине штанги 10, равной 119 мм, и расстоянии (L_{CD}) между опорными площадками 8 и 9 (точками C и D), равном 70 мм, происходит термомеханическая компенсация изменения расстояния между точками A и B, вызываемого тепловым расширением силовых элементов установки, расположенных в термокамере.

Это обеспечивает отсутствие дополнительных напряжений, не связанных со свойствами объекта испытаний на термоциклирование, и выражается в нулевом значении изменения расстояния между точками A и B (см. рис. 3).

При этом следует отметить, что в расчетах не учитывалась известная зависимость коэффициента теплового линейного расширения применяемых металлов и сплавов от температуры. Финишная настройка стэнда с термомеханическим компенсатором производится по нулевому сигналу тензодатчика при нагревании и

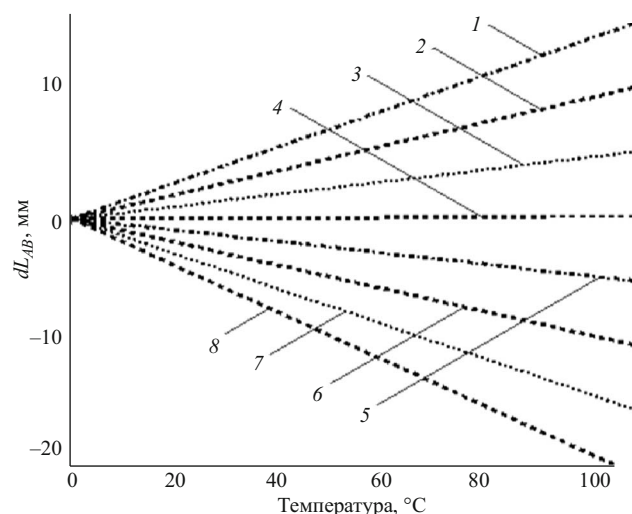


Рис. 3. Относительное перемещение точек A и B на рис. 2 в зависимости от температуры при расстоянии между опорными площадками 8 и 9 (точками C и D) L_{CD} , равном (мм): 85 (1); 80 (2); 75 (3); 70 (4); 65 (5); 60 (6); 55 (7); 50 (8)

охлаждения путем точного подбора расстояния между точками B и D (см. рис. 2).

Для экспериментальной проверки правильности выбранной длины конструктивных элементов нижнего крепления образца (3 и 4 на рис. 2) и оценки эффективности применяемой схемы термомеханической компенсации напряжения провели испытания образцов термоусадочной пленки поливинилхлорида с эффектом памяти формы.

На рис. 4 показано изменение напряжения в образце термоусадочной пленки при нагревании со скоростью 5 °C/мин до температуры 75 °C с последующим термостатированием в течение 10 мин и охлаждением до температуры лабораторного помещения. Процессы термоциклирования осуществляли в сопоставимых условиях на стенде [7] без компенсации термомеханических реакций захватов образцов (кривая 1) и с использованием предлагаемой схемы компенсации (кривая 2). Для наглядности время термостатирования образцов в напряженном состоянии при 75 °C при использовании схемы термомеханической компенсации увеличено вдвое, что позволяет избежать наложения кривых на графике.

Видно, что при охлаждении образца термоусадочной пленки ПВХ происходит anomальное увеличение напряжения [7], которое превосходит напряжение усадки в 2,5 раза и достигает 3,7 МПа при его «прямом» измерении тензодатчиком без применения схемы компенсации. Если использовать предлагаемую схему термомеханической компенсации, эффект увеличения напряжения при охлаждении будет существенно ниже и составит около 30 % от уровня усадочных напряжений.

Для определения достоверности факта значительного увеличения напряжения в образце термоусадочной пленки ПВХ с эффектом памяти формы при

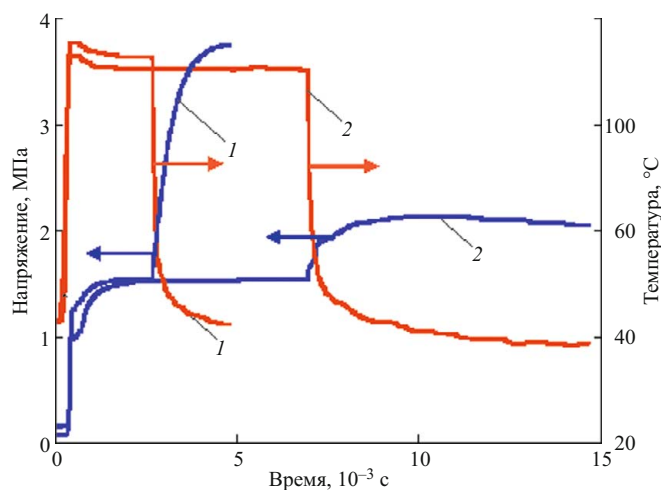


Рис. 4. Изменение механического напряжения (1) и температуры (2) в образце термоусадочной пленки ПВХ при нагревании и охлаждении: 1 — «прямое» нагружение и измерение на стенде [7]; 2 — измерение напряжения в образце на стенде через термокомпенсатор

охлаждении проводили контрольные испытания силовых металлических элементов устройства крепления образца. Испытания заключались в термоциклировании зажимов без полимерной пленки под нагрузкой, соизмеримой с величиной усадочных напряжений в полимерах (1,5 – 2 МПа). Для этого зажимы 2 и 3 (см. рис. 2) приближали вплотную друг к другу и соединяли горизонтальной стальной шпилькой 1. Растяжению подвергали элементы силовой арматуры с расчетной длиной, изготовленные из разных материалов с известными термомеханическими характеристиками.

Диаграммы, показывающие изменение первоначального напряжения силовых элементов из разных металлов в процессе термоциклирования без полимерного образца, показаны на рис. 5. Исходное напряжение принято за единицу.

Без термомеханического компенсатора растягивающее напряжение в силовых металлических элементах устройства крепления образца, изготовленных из стали с высоким коэффициентом теплового линейного расширения ($12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), снижается при нагревании до нуля или меняет знак и не возвращается на прежний уровень после охлаждения. Систематическая ошибка измерения напряжения после одного цикла достигает 25 % (см. рис. 5, кривая 1). При использовании в качестве материала силовых металлических элементов устройства крепления образца сплава инвар [11] с низким коэффициентом теплового линейного расширения ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) напряжение при нагревании снижается на 75 %, при охлаждении восстанавливается, но также не возвращается на прежний уровень, а монотонно снижается. При этом наблюдается отрицательная систематическая ошибка измерения напряжения, которая достигает 20 % (см. рис. 4, кривая 2). Применение термомеханического компенсатора (см. рис. 4, кривая 3) позволяет избежать циклических ис-

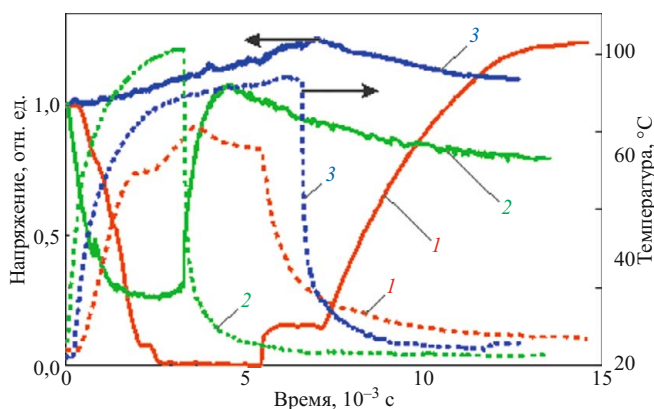


Рис. 5. Изменение напряжения и температуры в процессе нагревания и охлаждения силовых металлических элементов устройства крепления образца, изготовленных из разных материалов, при их растяжении до постоянной нагрузки без полимерного образца: 1 и 2 — устройство [7] без компенсатора (1 — все элементы из стали; 2 — все элементы из сплава инвар; 3 — устройство [7] с компенсатором по схеме, показанной на рис. 2

кажений напряжения при нагревании и охлаждении образцов и получить стабильный результат измерения с отклонением, не превышающим 15 %.

Из представленных результатов видно, что без предложенной схемы термомеханической компенсации напряжения использование данных релаксации напряжений при изменяющейся температуре некорректно, а количественные оценки напряжений в образцах полимеров с эффектом памяти формы нуждаются в уточнении.

К установленному в работах [7 – 9] аномальному увеличению на 20 – 50 % напряжения при охлаждении термоусадочных пленок, подвергнутых термоциклированию, правомерно внести поправку на 15 – 20 % в сторону увеличения.

Таким образом, использование конструкционных материалов с различным известным линейным коэффициентом теплового расширения и установка дополнительных элементов узла крепления образцов с регулируемой длиной позволяют устранить систематические ошибки в измерении напряжения при термоциклировании термоусадочных полимерных пленок и проводить количественное изучение термомеханических явлений в полимерных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матюнин В. М., Проходцов М. А., Марченков А. Ю. Влияние температуры и скорости деформирования на механические свойства полиэтилена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 60 – 67.
2. Кузнецов В. А., Деев И. С., Кузнецова Г. В., Кондрашов Э. К. Определение скорости пластической деформации при испытаниях на растяжение / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 61 – 63.
3. Тормахов Н. Н. Методика испытания трубчатых образцов при повышенной температуре / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 67 – 68.

4. Рыбин А. А. Установки для согласованных динамических испытаний образцов моноволокон, нитей, тканей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 7. Ч. 1. С. 52 – 61.
5. Николаев В. Н., Мышенкова Е. В. Влияние температуры на механические свойства композиционных материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 4. С. 58 – 61.
6. Сидохин Е. Ф., Азизов Т. Н., Тихомирова Е. А. Термоциклические испытания монокристалльных образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 59 – 62.
7. Зачиняев Г. М., Кондратов А. П. Физическое моделирование процесса фиксации термоусадочных этикеток на цилиндрической таре в автоматах-аппликаторах / Изв. вузов. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2013. № 3. С. 31 – 39.
8. Kondratov A. P., Konovalova M. V., Nazarov V. G., Benda A. F. Relaxation processes in the interval shrinkable polyvinylchloride films with tactile marking of shrinkable labels / 46th Annual International Conference on Graphic Arts and Media Technology Management and Education. 25 – 29 May 2014, Athens and Corinthia, Greece, 2014. P. 26.
9. Kondratov A. P., Tishchenko A. S. Interval-shrink material with a «shape memory» for the protection printed products and packaging against counterfeiting / J. Int. Sci. Publ. Mater., Meth. Technol. 2012. Vol. 7. Part 1. P. 289 – 290.
10. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992. — 384 с.
11. Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г. и др. Материаловедение. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — 648 с.
2. Kuznetsov V. A., Deev I. S., Kuznetsova G. V., Kondrashov E. K. Opredelenie skorosti plasticheskoi deformatsii pri ispytaniyakh na rastyazhenie [Determination of the plastic strain rate in tensile tests] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 5. P. 61 – 63 [in Russian].
3. Tormakhov N. N. Metodika ispytaniya trubchatykh obraztsov pri povyshennoi temperature [Method of testing of tubular specimens at elevated temperature] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 4. P. 67 – 68 [in Russian].
4. Rybin A. A. Ustanovki dlya soglasovannykh dinamicheskikh ispytaniy obraztsov monovolokon, nitei, tkanei [Units for concerted dynamic testing of the samples of monofilber, filaments, and fabrics] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 7. Part 1. P. 52 – 61 [in Russian].
5. Nikolaev V. N., Myshenkova E. V. Vliyanie temperatury na mekhanicheskie svoistva kompozitsionnykh materialov [Temperature dependence of the mechanical properties of composite materials] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 4. P. 58 – 61 [in Russian].
6. Sidokhin E. F., Azizov T. N., Tikhomirova E. A. Termotsiklicheskie ispytaniya monokristal'nykh obraztsov [Thermal cycling tests of single-crystal specimens] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 2. P. 59 – 62 [in Russian].
7. Zachinyayev G. M., Kondratov A. P. Fizicheskoe modelirovanie protsesssa fiksatsii termousadochnykh etiketok na tsilindricheskoi tare v avtomatakh-applikatorakh [Physical modeling of the fixation process of shrink labels on cylindrical package in machines-applicators] / Izv. Vuzov. Probl. Poligr. Izd. Dela. 2013. N 3. P. 31 – 39 [in Russian].
8. Kondratov A. P., Konovalova M. V., Nazarov V. G., Benda A. F. Relaxation processes in the interval shrinkable polyvinylchloride films with tactile marking of shrinkable labels / 46th Annual International Conference on Graphic Arts and Media Technology Management and Education. 25 – 29 May 2014, Athens and Corinthia, Greece, 2014. P. 26.
9. Kondratov A. P., Tishchenko A. S. Interval-shrink material with a «shape memory» for the protection printed products and packaging against counterfeiting / J. Int. Sci. Publ. Mater., Meth. Technol. 2012. Vol. 7. Part 1. P. 289 – 290.
10. Barteney G. M., Barteneva A. G. Relaksatsionnye svoistva polimerov [Relaxation properties of polymers]. — Moscow: Khimiya, 1992. — 384 p. [in Russian].
11. Arzamasov B. N., Makarova V. I., Mukhin G. G. et al. Materialovedenie [Materials science]. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Baumana, 2003. — 648 p. [in Russian].

REFERENCES