

УДК 620.172.2:678.7

РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© Н. О. Яковлев¹

Статья поступила 26 марта 2014 г.

Предложен способ аппроксимации с использованием пятипараметрической асимметричной логистической функции релаксационных кривых авиационного полиметилметакрилатного (ПММА) органического стекла марки СО-120 в области упруговысокоэластического поведения полимера. Определены асимптотические пределы начала и конца процессов релаксации напряжений для деформаций до 1,7 %. Отмечено, что деформационно-температурные зависимости параметров предложенной функции для ПММА органических стекол и других полимеров позволят компактно представлять в справочниках и паспортах данные по релаксации этих материалов.

Ключевые слова: высокоэластическая деформация; полиметилметакрилат; органическое стекло; релаксация напряжений; кривая равновесного деформирования.

Термопластичные аморфные полимеры [1], к которым относятся полимерные стекла, в том числе на основе полиметилметакрилата (ПММА), широко применяются в различных отраслях промышленности. Например, в авиационной из ПММА органических стекол марок СО-120, ВОС-2 и их ориентированных модификаций АО-120 и ВОС-2АО изготавливают элементы остекления сложной геометрии [2 – 8].

В работах [9 – 12] показано, что развитие и спад высокоэластической деформации оказывают существенное влияние на напряженно-деформированное состояние элементов из органического стекла. Учет высокоэластической деформации при расчете напряженно-деформированного состояния требует наличия температурно-деформационно-временных зависимостей высокоэластической деформации [13 – 14], определяющих характер релаксационного поведения ПММА органических стекол.

В работе [15] по экспериментальным данным для авиационного органического стекла марки СО-120 и литературным данным для ПММА [16 – 18] была проведена оценка границ области релаксационного поведения ПММА органического стекла (рис. 1).

Для построения граничных кривых использовалась концепция обобщенной деформационной кривой для полимерных стекол [19 – 22], согласно которой универсальное соотношение их основных механических параметров $E_0 \epsilon_{в.з} / \sigma_{в.з} = 1,6 \pm 0,2$ является константой независимо от химической структуры стекол, скорости, температуры и режима деформирования и описывает единую деформационную кривую в приведенных координатах, где напряжения и деформации нормированы к соответствующим пределам начала вынужденно эластического деформирования.

В плоскости «напряжение – деформация» были определены границы области упруговысокоэластического поведения ПММА:

кривая равновесного деформирования, получаемая при деформировании полимера с такой скоростью, при которой происходит полное развитие высокоэластической деформации;

кривая квазиупругого деформирования, получаемая при деформировании полимера со скоростью, при которой высокоэластическая деформация не успевает развиваться;

кривая начала вынужденно эластического деформирования, выше которой в полимере начинается развитие вынужденно эластической деформации, чаще всего сопровождающейся образованием шейки.

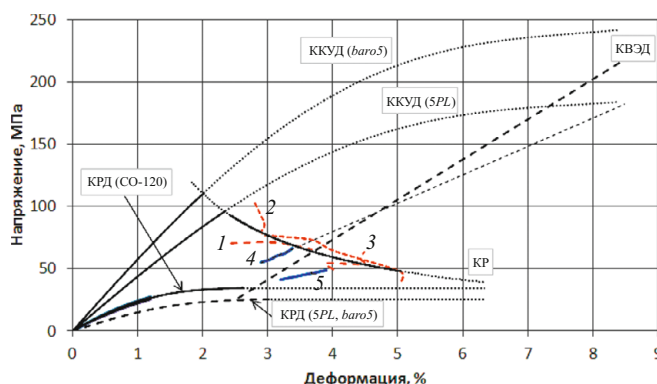


Рис. 1. Область упруговысокоэластического поведения ПММА органического стекла: 1, 2, 3 — экспериментальные кривые разрушения; КР — аппроксимация кривых 1, 2, 3, 4, 5 — экспериментальные кривые вынужденно эластического деформирования; КВЭД — аппроксимация кривых 4 и 5; КРД (СО-120), КРД (5PL, baro5) — кривые равновесного деформирования; ККУД (baro5), ККУД (5PL) — кривые квазиупругого деформирования

¹ ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, Москва, Россия; e-mail: nick_62@mail.ru

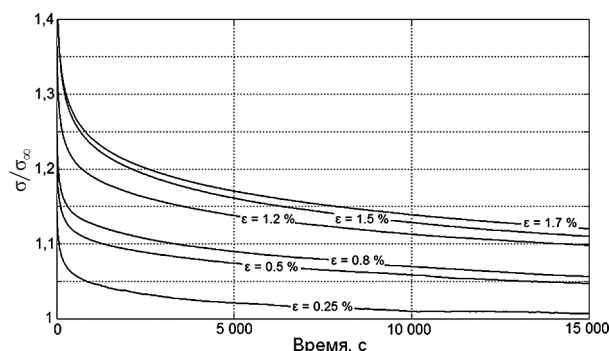


Рис. 2. Кривые релаксации органического стекла марки СО-120, нормированные к соответствующим равновесным напряжениям σ_{∞} при начальных деформациях от 0,25 до 1,7 %

Следует заметить, что при циклическом (нагрузка – разгрузка) нагружении по кривым равновесного и квазиупругого деформирования отсутствует гистерезис. До предела вынужденной эластичности в органических стеклах развивается обратимая, зависящая от времени высокоэластическая деформация, которая по своей природе связана с изменением конформаций макромолекул. В работах [12, 14, 23] показано, что даже при комнатной температуре она может достигать 20 % и более в зависимости от условий деформирования, а при температурах, близких к температуре стеклования, играет доминирующую роль. Однако при последующей полной разгрузке при той же температуре она с течением времени полностью снимается.

Решение задач по разработке моделей описания релаксационного поведения полимеров на основе ПММА для области упруговысокоэластического поведения, а также выбора режимов переработки, в том числе режимов ориентации стекол для изготовления из них авиационного остекления сложной геометрии, требует знания границ области, а также закономерностей релаксационного поведения.

В связи с этим в данной работе представлены экспериментальные данные, позволяющие по неполным релаксационным кривым для ПММА органического стекла оценить границы области релаксационного поведения полимера, а также получить полные кривые релаксации.

В качестве исходных данных использовались релаксационные кривые (рис. 2) для органического стекла СО-120, полученные при выдержках в течение $(1,5 - 3,5) \cdot 10^4$ с при постоянных заданных деформациях ϵ от 0,25 до 1,7 %. При этом образцы в форме лопаток с площадью поперечного сечения $\sim 10 \times 10$ мм² выдерживались после нагружения до заданных деформаций со скоростью деформирования $4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Испытания проводились на электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z100 при температуре 24 °С.

Для аппроксимации экспериментальных кривых релаксации была выбрана пятипараметрическая логи-

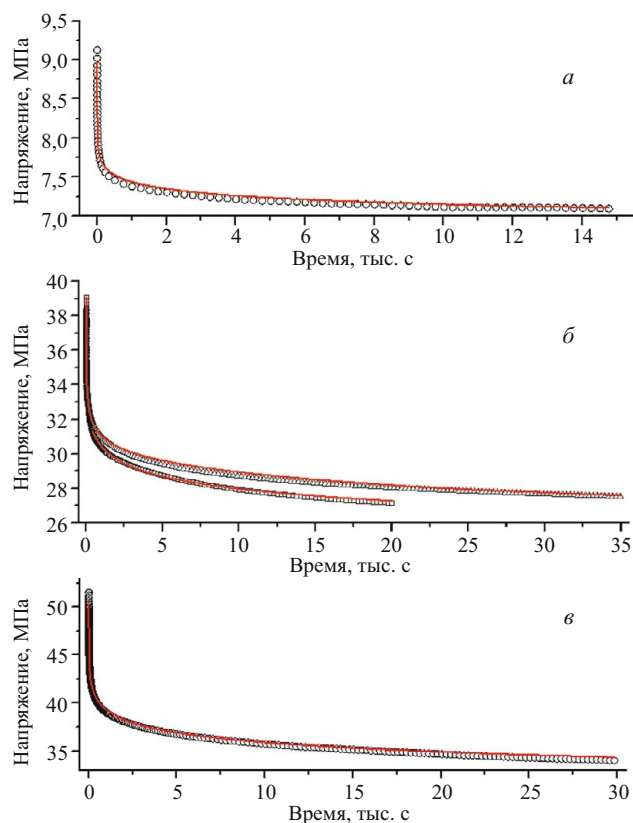


Рис. 3. Кривые релаксации напряжений и их аппроксимации для значений деформации выдержки 0,25 (а); 1,2 (б); 1,7 % (в): значки — экспериментальные данные; сплошные линии — аппроксимация

стическая асимметричная функция *baro5* [24], описываемая уравнением

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

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

где σ_{+} и σ_{-} — верхний и нижний асимптотические пределы, МПа; b_1 , b_2 , e — параметры функции, определяющие кривизну аппроксимационной кривой и положение точки перегиба; τ — время, с.

Данная функция выбрана по следующим причинам. Во-первых, она асимптотическая, имеет верхний и нижний пределы. Деформационная зависимость верхнего предела представляет собой кривую квазиупругого деформирования, а нижнего предела — кривую равновесного деформирования. Разница между верхним и нижним пределами при заданной деформации представляет собой «релаксационную способность» материала при данной деформации, т.е. величину максимального возможного снижения напряжений при релаксации. Во-вторых, она содержит два параметра, обуславливающих кривизну функции, и один

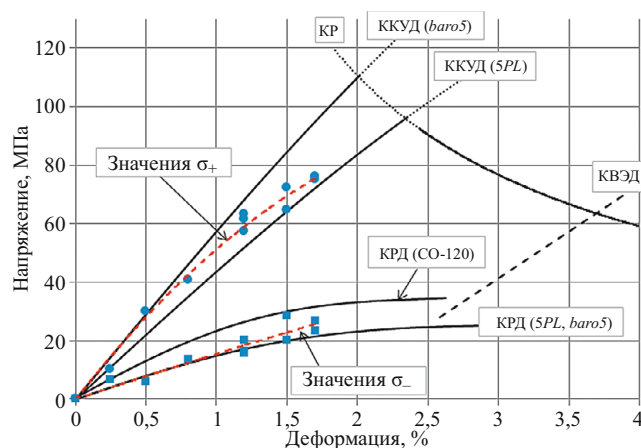


Рис. 4. Границы области релаксационного поведения ПММА: — — экспериментальные данные [15]; ● — аппроксимация расчетных значений верхнего асимптотического предела σ_+ ; ■ — аппроксимация расчетных значений нижнего асимптотического предела σ_- ; КР — кривая разрушения; КРД(СО-120), КРД(5PL, baro5) — кривые равновесного деформирования; ККУД(barо5), ККУД(5PL) — кривые квазиупругого деформирования; КВЭД — кривая вынужденно эластического деформирования

параметр, определяющий положение точки перегиба, что позволяет ей описывать несимметричные относительно точки перегиба зависимости.

Кривые аппроксимировались методом наименьших квадратов. На рис. 3 показаны экспериментальные данные и кривые аппроксимаций. Качество аппроксимаций оценивалось по критерию «SSE» (сумма квадратов ошибок) и критерию «уточненный R-квадрат», применяемому для оценки качества приближения многопараметрических моделей [25]. Близость критерия «SSE» к нулю и критерия «уточненный R-квадрат» к единице свидетельствует о хорошем приближении исходных данных многопараметрической модели. По результатам аппроксимаций величина критерия «SSE» увеличивалась от 0,06 для аппроксимации кривой релаксации при $\varepsilon = 0,25\%$ до 10,4 — при $\varepsilon = 1,7\%$. Величина критерия «уточненный R-квадрат» в худшем варианте при $\varepsilon = 0,25\%$ составила 0,9973, в остальных случаях была ближе к единице.

На рис. 4 показаны зависимости верхнего σ_+ и нижнего σ_- асимптотических пределов от величины заданной деформации выдержки, которые, по сути, являются верхней и нижней границами области релаксационного поведения ПММА. Видно, что границы, определенные при аппроксимации релаксационных кривых, находятся в соответствующих диапазонах, определенных по экспериментальным данным с использованием обобщенной деформационной кривой в работе [15]. Диапазон верхней границы области релаксационного поведения ПММА ограничен кривыми квазиупругого деформирования — ККУД(barо5) и ККУД(5PL), а диапазон нижней границы — кривыми равновесного деформирования — КРД(СО-120) и КРД(5PL, barо5).

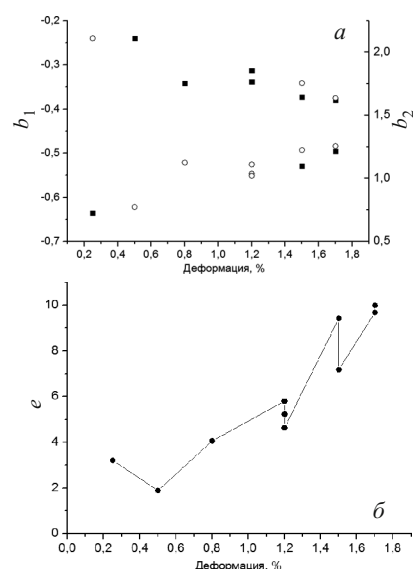


Рис. 5. Деформационные зависимости параметров аппроксимирующей функции *baro5*

Зависимости параметров аппроксимирующей функции от заданной деформации выдержки при релаксации приведены на рис. 5. Видно, что параметры b_1 и b_2 пропорциональны с коэффициентом $-3,3$, а зависимость параметра e может быть описана линейной функцией.

Полученные результаты показывают, что предложенный способ аппроксимации релаксационных кривых ПММА органического стекла на базе пятипараметрической сигмоидальной функции позволяет по неполным релаксационным кривым оценивать границы области упруговысокоэластического поведения полимера.

Параметры функции и их зависимости от начальной деформации могут быть определены по двум релаксационным кривым, одна из которых должна быть получена при деформации, лежащей на начальном линейном участке кривой равновесного деформирования ($\varepsilon < 0,5\%$), а вторая — при деформации на участке кривой равновесного деформирования с нелинейной зависимостью напряжения от деформации ($\varepsilon > 1,2\%$). Это позволит по ограниченному числу экспериментов получать релаксационные кривые при любых начальных деформациях выдержки, необходимые для расчетов напряженно-деформированного состояния изделий из ПММА органических стекол.

Представленные результаты подтверждают, что кривые равновесного и квазиупругого деформирования могут быть получены по ограниченным экспериментальным данным с использованием обобщенной деформационной кривой [15], а также то, что концепция обобщенной деформационной кривой распространяется на граничные условия деформирования.

Важно отметить, что получение деформационно-температурных зависимостей параметров предложенной функции для ПММА органических стекол и дру-

гих полимеров, релаксационное поведение которых может быть описано указанным методом, позволит в справочниках и паспортах на полимерные материалы компактно представлять данные по релаксации, в настоящее время практически отсутствующие.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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).
2. Каблов Е. Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники / Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520 – 530.
3. Каблов Е. Н. Химия в авиационном материаловедении / Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3 – 4.
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).
5. Горелов Ю. П., Чмыхова Т. Г., Шалагинова И. А. Новые органические стекла для авиастроения / Пластические массы. 2009. № 12. С. 20 – 22.
6. Мекалина И. В., Сентюрин Е. Г., Климова С. Ф., Богатов В. А. Новые «серебробстойкие» органические стекла / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 45 – 47.
7. Пат. 2340630 Российская Федерация. Состав для получения органического стекла / Бешенова Е. П., Горелов Ю. П., Гузеев В. В.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». — № 2007129497/04; заявл. 01.08.07; опубл. 10.12.08. БИ № 34.
8. Пат. 2277105 Российская Федерация. Состав для получения органического стекла / Горелов Ю. П., Гузеев В. В., Шалагинова И. А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». — № 2005100519; заявл. 13.01.05; опубл. 27.05.06. БИ № 15.
9. Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Сентюрин Е. Г., Харитонов Г. М. Релаксация остаточных напряжений в авиационных органических стеклах при послеполетной стоянке самолета / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 66 – 69.
10. 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 нагружениях / Авиационная промышленность. 2011. № 3. С. 28 – 38.
11. 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.
12. Ерасов В. С., Яковлев Н. О., Нужный Г. А. Квалификационные испытания материала — основа его безопасного и эффективного применения в конструкции / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 440 – 447.
13. Яковлев Н. О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2014. № 5.
14. Яковлев Н. О. Влияние высокоэластической деформации на напряженно-деформированное состояние авиационных органических стекол: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2013. — 24 с.
15. Яковлев Н. О. Оценка границ области релаксационного поведения органического стекла на основе полиметилметакрилата / Пластические массы. 2015. № 1.
16. Hengyi Wu, Gang Ma, Yuanming Xia. Experimental study of tensile properties of PMMA at intermediate strain rate / Mater. Lett. 2004. Vol. 58. P. 3681 – 3685.
17. Chen W., Lu F., Cheng M. Tension and compression tests of two polymers under quasistatic and dynamic loading / Polymer Testing. 2002. Vol. 21. P. 113 – 121.
18. Mulliken A. D., Boyce M. C. Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates / Int. J. Solids Struct. 2006. Vol. 43. P. 1331 – 1356.
19. Arzhakov M. S., Zhirnov A. E., Lukovkin G. M., Arzhakov S. A. Universal character of the physicochemical behavior of polymer glasses under compressive deformation conditions / Russian metallurgy (Metally). 2010. N 10. P. 851 – 856.
20. Аржаков М. С., Жирнов А. Е., Луковкин Г. М., Аржаков С. А. Универсальный характер физико-механического поведения полимерных стекол в условиях компрессионного деформирования / Деформация и разрушение материалов. 2009. № 12. С. 12 – 18.
21. Аржаков М. С., Аржаков С. А., Жирнов А. Е., Луковкин Г. М. Универсальные соотношения, описывающие деформацию полимерных стекол / Материаловедение. 2010. № 7. С. 53 – 58.
22. Луковкин Г. М., Аржаков М. С., Салько А. Е., Аржаков С. А. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол / Деформация и разрушение материалов. 2006. № 6. С. 18 – 24.
23. Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Харитонов Г. М. Оценка области равновесного деформирования ПММА / Материалы IV Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». 2011. С. 649 – 650.
24. Ricketts J. H., Head G. A. A five-parameter logistic equation for investigating asymmetry of curvature in baroreflex studies / Am. J. Physiol. 1999. Vol. 277. P. R441 – R454.
25. Curve Fitting Toolbox — Математика // http://matlab.exponenta.ru/curvefitting/3_8.php.