

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра углехимии, пластмасс и инженерной защиты
окружающей среды

ИСПЫТАНИЕ ПЛАСТМАСС НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «Физика полимеров»
для обучающихся направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,

Составители: В. Н.Третьяков
О. В.Костенко

Рекомендованы учебно-методической комиссией специальности
18.03.01 «Химическая технология» в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2023

Рецензенты:

Евменов С. Д. – к.т.н., профессор каф. УПиИЗ.

Касьянова О. В. – к.т.н., доцент каф. УПиИЗ.

Третьяков Владимир Никифорович Костенко Ольга Васильевна

Испытание пластмасс на ударную вязкость : методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Физика полимеров» для обучающихся направления подготовки 18.03.01 – «Химическая технология» / сост. В. Н. Третьяков О. В. Костенко ; Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева. – Кемерово, 2023. – Текст : электронный.

Предназначены для оказания помощи обучающимся всех форм обучения при изучении курса «Физика полимеров». Методические указания к лабораторной работе направлены на закрепление у обучающихся теоретических знаний, изложенных в курсе лекций и соответствующих разделах учебников по физике полимеров, приобретение практических навыков определения эксплуатационных свойств полимеров. Данная разработка включает теоретические положения по релаксационным процессам в полимерах при статических, циклических и ударных нагрузках, порядок выполнения лабораторной работы и описание устройства и принципа действия испытательного оборудования

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 2023

© В. Н. Третьяков,
О. В. Костенко,
составление, 2023

Цель работы: ознакомиться с принципом действия маятникового копра, методикой определения ударной вязкости по Шарпи, исследовать влияние на данный показатель природы полимера и условий испытаний.

1. Теоретические положения

В процессе эксплуатации многие изделия претерпевают мгновенную деформацию (ударные нагрузки) или многократные деформации с очень большими частотами воздействия. В данных условиях не успевает развиваться равновесная деформация, и поведение материала во многом будет определяться релаксационными характером свойств полимера.

1.1. Явления релаксации механических свойств полимеров

Особенностью полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, является их способность к большим значениям обратимой деформации (до 1000%), низкие значения модуля упругости, положительный тепловой эффект процесса растяжения эластомера и некоторые другие. Одной из таких особенностей является зависимость свойств полимера от определенного режима механического воздействия, что особенно наглядно проявляется при растяжении тела Максвелла: если это тело растянуто быстро, то оно обнаруживает только обратимую деформацию, если медленно — то необратимую.

Согласно законам термодинамики, всякий самопроизвольный процесс, проходящий в системе, в конечном итоге приводит систему в равновесное состояние, отвечающее новым внешним условиям. Если эти условия изменяются, то в системе сразу же начинается процесс перехода в новое состояние равновесия, отвечающее изменившимся внешним условиям. Как произойдет этот переход и какое для этого потребуется время, зависит от природы системы и от характера отклонения ее от равновесного состояния. Так, в случае приложения деформирующего усилия к образцу полимера равновесие образца нарушится, и те конформации составляющих его макромолекул, которые до сих пор считались равновесными, теперь окажутся неравновесными.

Поэтому результатом действия нагрузки явится переход более свернутых конформаций в менее свернутые, т. е. распрямление макромолекул.

Явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате теплового движения кинетических единиц, называют *релаксационными*.

Процесс развития и снятия высокоэластической деформации полимеров — это *релаксационный процесс*, и он протекает тем быстрее, чем выше температура, выше гибкость макромолекул. Аналогично и для газа: если мгновенно увеличить объем, в котором находится газ, то газ заполнит свободное пространство. Однако это произойдет в течение определенного промежутка времени, когда молекулы вследствие теплового движения равномерно распределятся по всему объему. Чем выше температура, тем больше энергия теплового движения, тем больше скорость молекул газа и тем быстрее система придет в равновесие. С другой стороны, чем больше размеры молекул газа, тем медленнее они двигаются при той же температуре.

Следовательно, при одной и той же степени отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та, у которой либо выше температура, либо меньше размер кинетических частиц, либо меньше энергия взаимодействия этих частиц, т.е. та система, у которой меньше вязкость. Как известно, полимеры обладают очень высокой вязкостью, большим размером кинетических единиц (при высокоэластичной деформации — сегменты), поэтому для полимеров характерен целый комплекс релаксационных механических свойств; к рассмотрению этих свойств мы и приступаем.

1.1.1. Релаксация деформаций (ползучесть)

Если к образцу полимера приложить постоянное растягивающее напряжение, то длина этого образца будет постепенно увеличиваться, как это иллюстрирует кривая 1а, рис. 1. Это явление было обнаружено более 100 лет тому назад и получило название упругого последействия, так как упругие свойства образца проявляются не сразу, а постепенно, в течение длительного времени с момента начала воздействия силы. Причину этого явления удалось установить сравнительно недавно, после выяснения особенностей строения полимерных тел.

Вследствие гибкости молекулярных цепей тепловое движение в них осуществляется путем непрерывных конформационных превращений. Растягивающее усилие приводит к распрямлению скрученных макромолекул и к связанной с этим перестройке надмолекулярной структуры. Следствием этого является высокоэластическая деформация. Но она имеет какой-то предел и не может развиваться бесконечно, а ведь удлинение образца в отдельных случаях может продолжаться несколько месяцев и даже годы!

Действительно, характер кривой упругого последействия при большой продолжительности воздействия силы изменяется — эта кривая все более приближается к прямой линии, указывая на установление стационарного процесса. Таким процессом может быть только течение, т. е. развитие необратимых пластических деформаций. Если в момент времени t_1 прекратить действие растягивающей силы, то растянутый образец начнет постепенно сокращаться, однако он не примет первоначальных размеров; через какой-то промежуток времени он перестанет сокращаться и останется более длинным, чем был до начала растяжения (кривая 1б, рис. 1). Налицо, таким образом, необратимая деформация течения, развившаяся одновременно с обратимой высокоэластической деформацией. Причина развития необратимой деформации заключается в следующем. В линейном аморфном полимере, находящемся под нагрузкой, через некоторое время установится определенное равновесие между действием постоянного механического напряжения, выпрямляющего скрученные макромолекулы и стремящегося переместить их друг относительно друга, и действием теплового движения, стремящегося скрутить макромолекулы. В результате действия этих двух сил частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, в дальнейшем не меняя своей средней степени скрученности, — начинается процесс стационарного вязкого течения в напряжённом образце.

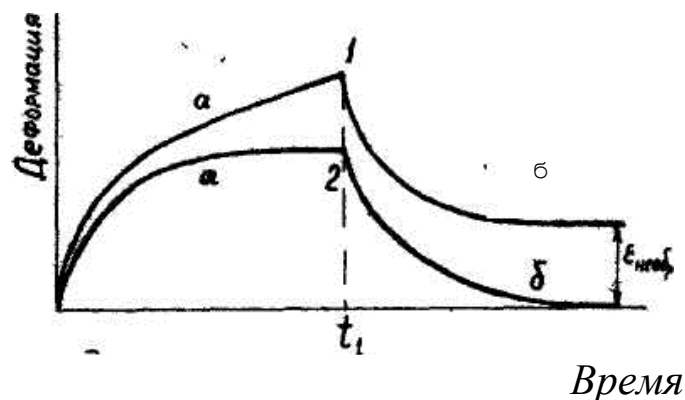


Рис.1. Кривые релаксации деформации линейного (1) и сетчатого (2) полимеров

Следовательно, общая деформация образца, представляемая кривой 1а рис.1, состоит из двух слагающих: обратимой и необратимой. Величина обратимой слагающей (эластической деформация) достигает определенного значения, зависящего от величины напряжения и модуля эластичности полимера. Вторая же слагающая деформации будет тем больше, чем дольше действует напряжение; кроме того, она определяется вязкостью среды, т. е. температурой и межмолекулярным взаимодействием.

На рис.1 показано также поведение в аналогичных условиях полимера, имеющего редкие химические связи между цепными молекулами (кривые 2а и 2б). Вследствие наличия сетки, связывающей все макромолекулы в одно целое, возможность их взаимного перемещения исключена и вязкое течение при сохранении целостности структуры невозможно. Развивающееся удлинение обусловлено только выпрямлением скрученных линейных участков пространственной молекулярной сетки под действием растягивающего напряжения. Поэтому после установления равновесия между растягивающим действием напряжения и скручивающим действием теплового движения дальнейшая деформация образца прекращается и удлинение остается постоянным, т.е. устанавливается равновесное напряженное состояние. После прекращения действия силы удлинение постепенно уменьшается до нуля, так как линейные участки сетки вновь скручиваются, и восстанавливается исходное распределение конформаций. Чем более структурирован полимер, т.е. чем короче линейные участки между узлами сетки, тем меньше величина деформации: это обстоятельство позволяет определить с

помощью подобного рода механических воздействий частоту сетки пространственных полимеров.

Величину деформации ε_t в любой момент времени t на кривых 1б и 2б рис. 1 можно рассчитать по уравнению Кельвина:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),$$

где ε_{∞} - равновесная деформация, достигнутая на кривых 1а и 2а рис. 1., τ - время релаксации деформации.

Из этого же уравнения легко установить физический смысл времени релаксации деформации, приняв $\tau = t$. Это время, за которое достигается деформация меньше равновесной на величину равную $\frac{\varepsilon_{\infty}}{e}$.

Характер кривых упругого последействия существенно изменяется с изменением температуры опыта. Как уже отмечалось выше, скорость перестройки структуры полимерного тела зависит не только от величины механического напряжения, но также от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии теплового движения. Повышение температуры увеличивает энергию теплового движения и ускоряет распрямление и перемещение гибких макромолекул и их пачек, находящихся в напряженном состояний. Поэтому с повышением температуры упругое последействие развивается быстрее, а при достаточном охлаждении замедляется настолько, что может стать почти незаметным.

1.1.2.Релаксация напряжения

Если образец линейного аморфного полимера быстро растянуть до определенной длины, то механическое напряжение, требуемое для того, чтобы поддерживать эту длину постоянной, будет с течением времени постепенно убывать (рис.2). Наблюдаемое уменьшение напряжения в образце обусловлено следующими причинами. При быстром растяжении образца его структура не успевает измениться, так как цепные макромолекулы не могут мгновенно распрямиться или, тем более, переместиться друг относительно друга под действием силы. Поэтому растяжение происходит не только за счет распрямления цепных молекул или их пачек, но и за счет деформации валентных углов или изменения

межатомных расстояний в макромолекулах, т. е. по типу деформации твердых низкомолекулярных тел. Такие изменения требуют очень большого деформирующего усилия, значительно превышающего усилие, необходимое для раскручивания макромолекул.

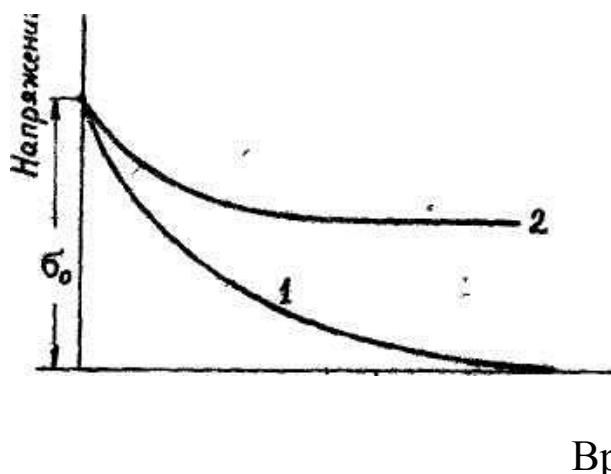


Рис.2. Кривые релаксации напряжения линейного (1) и сетчатого (2) полимеров

Чем быстрее растягивается полимер, тем меньше успевают выпрямиться или перегруппироваться отрезки цепных молекул; следовательно, тем выше напряжение в образце при одном и том же значении удлинения. Так как модуль упругости есть отношение $d\sigma/d\varepsilon$, то чем больше скорость деформации, тем выше модуль упругости или иначе: при увеличении скорости растяжения образца он становится как бы более жестким.

В растянутом образце под действием теплового движения постепенно происходит перегруппировка сегментов макромолекул — самопроизвольный процесс, приводящий образец в новое равновесное состояние, соответствующее новым внешним условиям. Эти перегруппировки сегментов макромолекул приводят, прежде всего, к постепенному восстановлению исходных расстояний между атомами и величин валентных углов. Это становится возможным вследствие того, что происходит постепенный, слагающийся из множества элементарных актов, переход от более свернутых к более вытянутым конформациям макромолекул и их пачек. Деформация связей (энергетический фактор) постепенно заменяется новым расположением кинетических единиц, новой формой макромолекул (энтропийный фактор). Этот процесс приводит к значительному уменьшению

усилия, удерживающего образец при заданном удлинении. При достаточно большой длительности действия напряжения тепловое движение (энтропийный фактор), встречая все меньшее сопротивление растягивающей нагрузки, начнет постепенно скручивать распрямленные макромолекулы. Этот процесс скручивания растянутых цепных молекул будет сопровождаться как бы «проскальзыванием» их друг относительно друга, т.е. необратимым их перемещением, деформацией течения. В результате перемещения макромолекул напряжение необходимое для поддержания заданного удлинения, будет продолжать уменьшаться. Следствием всех происшедших перегруппировок структуры полимера является необратимое изменение формы образца, соответствующее заданному удлинению.

Иными словами, в результате постепенных перегруппировок элементов структуры (сегментов) макромолекулы перемещаются до тех пор, пока в образце еще имеется напряжение и располагаются таким образом, что в приданной внешними силами новой форме растянутый образец оказывается в ненапряженном, т.е. в равновесном состоянии. Характер расположения молекул и распределение их конформаций в исходном и полностью отрелаксированном образцах тождественны, поэтому можно утверждать, что в результате процесса релаксации напряжения полимерное вещество «перетекло» из одной формы в другую.

Если образец линейного полимера освободить из зажимов растягивающего устройства еще до того как он полностью отрелаксирует, образец частично сократится, но не до конца. Восстановление формы будет тем более полным, чем меньше успели развиваться процессы вязкого течения во время действия напряжения. Подобно процессу упругого последействия, процесс релаксации напряжения развивается тем быстрее, чем выше температура, чем слабее межмолекулярные взаимодействия, определяемые химическим строением полимера.

Для пространственного полимера вязкое течение невозможно и поэтому релаксация напряжения в нем происходит только до какого-то определенного значения напряжения (кривая 2, рис.2). Чем чаще сетка пространственного полимера, тем больше это предельное значение напряжения. Вследствие отсутствия вязкого течения образцы пространственных полимеров после разгрузки полностью восстанавливают свою форму с течением времени,

независимо от длительности процесса релаксации напряжения.

Интересно рассмотреть в условиях релаксации напряжения тело Максвелла, общая деформация которого при этом будет равна

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau \cdot E} \cdot \sigma$$

Полагая, что образец можно растянуть мгновенно (т. е. за время $t \ll \tau$ — времени релаксации), вязкой составляющей можно пренебречь и уравнение после интегрирования дает выражение

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E, \text{ (т. е. закон Гука).}$$

Так как в условиях релаксации напряжения деформация постоянна, то $d\varepsilon/dt = 0$ и последующее поведение образца можно описать после интегрирования следующего уравнения:

$$0 = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\tau \cdot E} \cdot \sigma$$

Интегрирование от 0 до t и от σ_0 до σ приводит к выражению

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ или } \sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Этот экспоненциальный закон имеет большое значение и известен как максвелловский закон релаксации напряжения. По этому закону можно подсчитать величину напряжения в образце в любой момент времени t , зная величину первоначального напряжения σ_0 и время релаксации τ . Из этого же уравнения легко установить, и физический смысл времени релаксации, приняв $\tau=t$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-1} = \sigma_0/e$$

Из последнего выражения следует, что время релаксации характеризует продолжительность процесса, в течение которого первоначальное напряжение уменьшается в e раз, т. е. в 2,72 раза. В более общем понимании время релаксации характеризует продолжительность процесса, в течение которого измеряемая величина станет меньше ее первоначального значения в e раз.

Время релаксации — более удобная характеристика релаксационного процесса, нежели его полная продолжительность, поэтому она широко применяется при анализе релаксационных явлений. Это особенно удобно в случае полимеров, у которых времена релаксации могут достигать многих месяцев и даже лет.

1.1.3. Упругий гистерезис

Если прилагать к образцу линейного аморфного полимера постепенно увеличивающееся механическое напряжение, а затем уменьшать его с той же скоростью, то образец будет сначала деформироваться, а затем восстанавливать исходную форму. Если бы развитие деформации происходило одновременно с приложением напряжения, то при одних и тех же значениях напряжения величины деформации при возрастании и убывании напряжения были бы одинаковы, как это наблюдается в случае гуксовской деформации твердого тела (рис. 3, кривая 1). Однако вследствие релаксационных процессов значения деформации при увеличении нагрузки не соответствуют тем же значениям нагрузки при ее убывании (кривая 2, рис. 3). При быстром возрастании напряжения приращение деформации меньше, чем оно могло бы быть при более медленном увеличении напряжения; при быстром убывании напряжения уменьшение деформации меньше, чем оно могло бы быть при более медленном убывании напряжения. Таким образом, значения деформации, отложенные на кривой 2, рис. 3, не являются равновесными, а отстают от них. Это естественно, так как для всякой перегруппировки гибких макромолекул (т. е. для конформационных переходов, ответственных за развитие высокоэластической деформаций) необходимо определенное время. Зависимость, представленная кривой 2 на рис. 3, получила название петли гистерезиса.

Как видно из этого графика, кривая убывания деформации при понижении напряжения не возвращается в начало координат и нулевому значению напряжения соответствует какое-то вполне определенное значение деформации (отрезок ε_1 на оси абсцисс), которую формально можно посчитать необратимой, остаточной.

Однако, проследив за разгруженным образцом некоторое время, можно убедиться, что эта «остаточная» деформация постепенно убывает.

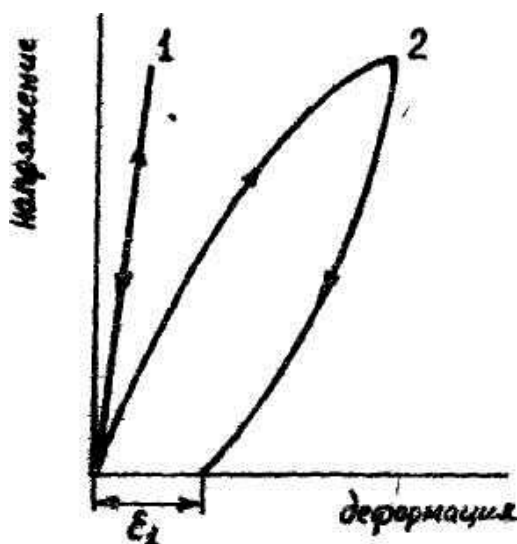


Рис.3 Кривые растяжения твердого низкомолекулярного тела (1) и линейного аморфного полимера (2)

Если весь цикл нагружение — разгружение образца был проведен настолько быстро, что при этом не успело развиваться вязкое течение, то деформация ϵ_1 полностью исчезает; эту деформацию, поэтому еще называют кажущейся остаточной деформацией.

В системах, в которых можно пренебречь процессами вязкого течения (сетчатые полимеры, линейные полимеры, при сравнительно кратковременных воздействиях), величина отставания деформации от равновесных значений при нагружении или разгрузке, а следовательно, форма и площадь петли гистерезиса, зависят от скорости увеличения (уменьшения) напряжения. Чем медленнее увеличивается нагрузка, тем меньше будут различаться величины деформации при возрастании и убывании напряжения, тем уже петля гистерезиса, меньше ее площадь (кривые 1, 2, рис. 4); при этом значения деформации сравнительно велики. Очевидно, за то сравнительно большое время, в течение которого нагрузка возрастала от 0 до максимального значения, в полимере успели развиваться все соответствующие новому нагруженному состоянию конформационные переходы макромолекул. Точно так же при медленном убывании нагрузки макромолекулы успевают скрутиться до момента уменьшения нагрузки до 0.

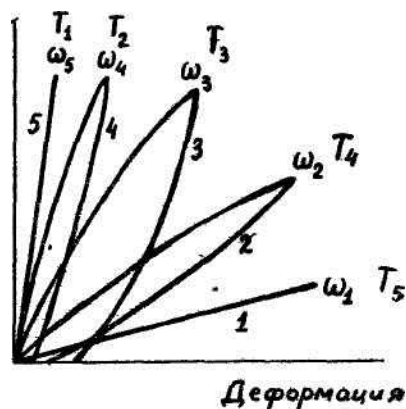


Рис.4. Зависимость явления упругого гистерезиса от скорости нагружения и температуры: $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4 < \omega_5$; $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$

Если тот же полимер подвергать действию быстро возрастающей и также быстро убывающей нагрузки, то величина развивающейся деформации будет небольшой (при более быстрых воздействиях полимер становится как бы жестче) и, что важно, площадь петли гистерезиса будет также небольшой или петля даже совсем выродится в прямую (кривые 5, 4, рис. 4). И только при каких-то промежуточных значениях скорости возрастания и убывания нагрузки можно наблюдать максимальное различие в значениях деформации при нагружении и разгрузении, т.е. максимальную площадь петли. Следовательно, площадь петли гистерезиса при одинаковой абсолютной величине действующего напряжения максимальна при каких-то промежуточных скоростях приложения нагрузки.

Аналогичное влияние на величину площади петли гистерезиса оказывает температура при постоянной скорости приложения нагрузки. Повышение температуры приводит к увеличению кинетической подвижности сегментов цепных молекул, к увеличению скорости конформационных переходов: как следствие этого — высокоэластическая деформация развивается быстрее и при определенных значениях температуры значения ее при нагружении и разгрузении образца будут практически совпадать (рис. 4). При понижении температуры подвижность участков цепных молекул резко ограничивается и замедляется вследствие увеличения вязкости системы; при какой-то определенной для данного полимера температуре действующая сила уже не сможет раскрутить макромолекулы или их пачки; деформация,

развивающаяся при этом, определяется только изменениями межатомных расстояний и валентных углов в макромолекулах, т. е. является небольшой по величине, и ее значения полностью совпадают при нагружении и разгрузке. Такая деформация характерна для твердых тел и имеет энергетическую природу (кривая Т₅, рис. 4).

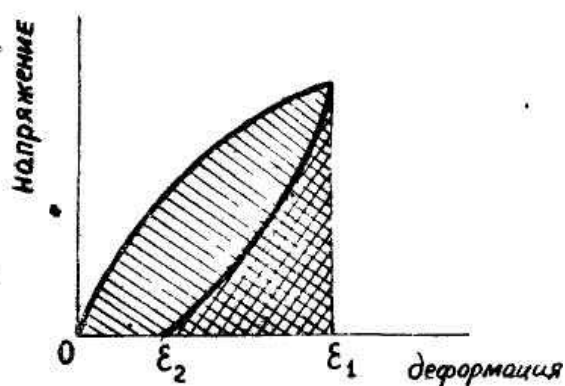


Рис. 5. Площадь петли упругого гистерезиса

И только при каких-то промежуточных значениях температуры, когда деформация образца происходит с заметной скоростью, но с запаздыванием по отношению к изменению напряжения, площадь петли упругого гистерезиса достигает максимальной величины. Очевидно, это происходит при той температуре, когда уже появляется некоторая кинетическая подвижность участков макромолекулы, но она еще ограничена сравнительно высокой вязкостью системы и конформационные переходы затруднены.

Как видно, скорость приложения нагрузки и температура оказывают сходное влияние на явление гистерезиса. Это связано с тем, что при упругом гистерезисе важно только соотношение скоростей внешнего воздействия, с одной стороны, и структурных перегруппировок — с другой. Каким же образом достигнуто это соотношение — изменением скорости внешнего воздействия или изменением температуры — не столь существенно. Одинаковое влияние на механические свойства полимеров этих двух различных факторов — характерная черта всех механических релаксационных процессов.

Особое значение имеет площадь петли упругого гистерезиса (рис. 5), которую можно представить в виде суммы двух

интегралов.

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon - \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon, \quad (1)$$

где σ_1 — функция, описывающая изменение напряжения при возрастании; σ_2 — при убывании. Как известно $d\varepsilon = dl/l$, а $\sigma = F/S$; следовательно, произведение под знаком интеграла можно записать так

$$\sigma \cdot d\varepsilon = \frac{F \cdot dl}{l \cdot S} = \frac{dA}{V}$$

где A — работа деформации.

Поэтому первый интеграл в выражении для площади петли гистерезиса дает работу растяжения образца внешними силами, отнесенную к единице объема образца (плотность работы), а второй интеграл — плотность работы, возвращенной при сокращении образца.

Таким образом, сумма двух интегралов дает разность плотностей затраченной и возвращенной энергий: чем больше площадь петли упругого гистерезиса, тем больше энергии остается после окончания цикла в деформируемом образце. Эта невозвращенная энергия может превратиться только в тепло (учитывая кинетический характер высокоэластической деформации). Значит явление упругого гистерезиса, как и всякий механический релаксационный процесс, сопровождается потерями механической энергии, превращающейся в тепловую. При рассмотренном акте нагружения и разгружения образца полимера, характеризуемом наличием гистерезисной петли, происходит нагревание деформируемого образца. Поэтому зависимость площади петли гистерезиса от скорости приложения нагрузки и от температуры позволяет судить о процессах теплообразования и о потерях механической энергии при деформации полимера в различных температурных и динамических условиях.

1.2. Релаксационные явления при периодических силовых воздействиях

До сих пор поведение полимеров рассматривали в условиях

постоянных нагрузок (за исключением явления упругого гистерезиса) или в условиях развития постоянных деформаций (явление релаксации напряжения). В реальных условиях полимеры часто подвергаются действию переменных по величине и по скорости приложения нагрузок, т. е. могут находиться в условиях периодических воздействий. А поскольку периодические силовые воздействия есть не что иное как повторение циклов деформации, то они должны быть связаны с релаксационными явлениями в полимерах.

Любое периодическое воздействие можно представить суммой синусоидальных воздействий определенных частот и амплитуд. Поэтому для удобства рассмотрим воздействие на образец линейного аморфного полимера механического воздействия, изменяющегося по закону

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t, \quad (2)$$

где σ_0 — амплитуда напряжения; ω — круговая частота ($\omega = 2\pi/T$, T — период колебаний напряжения); t — время.

Экспериментально было установлено, что после небольшого числа циклов действия такого напряжения на полимер деформация его также начинает изменяться по аналогичному закону

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega \cdot t - \varphi), \quad (3)$$

где ε_0 — амплитуда деформации; φ — угол сдвига фаз между напряжением и деформацией. Графически изменение напряжения и деформации представлено на рис. 6, из которого видно, что синусоида, изображающая изменение деформации, сдвинута вправо относительно синусоиды, изображающей напряжение, на время

$$\Delta t = \frac{\varphi}{\omega} = \frac{\varphi}{2\pi \cdot T},$$

т. е. деформация, изменяясь по тому же закону, что и напряжение, отстает от него по времени. Это отставание и характеризует величина угла сдвига фаз.

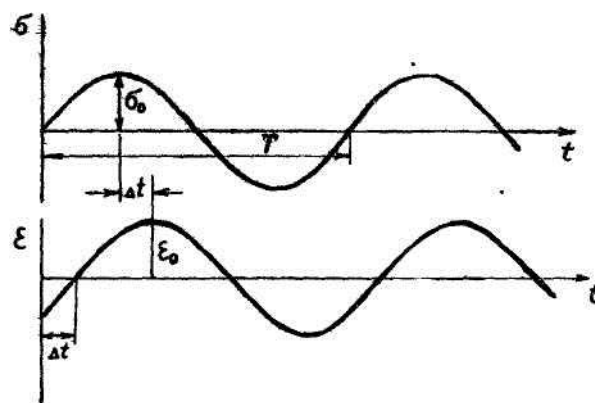


Рис.6. Сдвиг фаз между напряжением и деформацией

При периодическом воздействии сил в каждом отдельном цикле развиваются все описанные гистерезисные явления, которые могут быть также охарактеризованы площадью соответствующей петли. Рассмотрим несколько следующих друг за другом циклов нагружения и разгрузки (рис. 7).

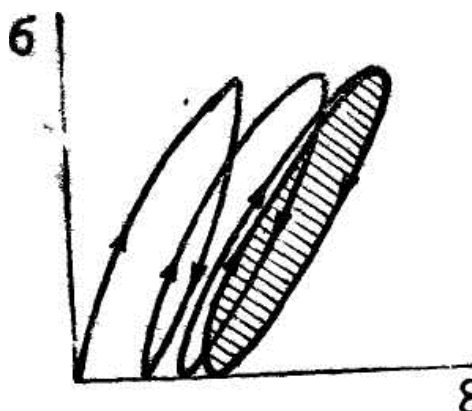


Рис.7. Упругий гистерезис при циклических нагрузках

После первого цикла останется какое-то удлинение (кажущаяся остаточная деформация) ε_1 , которая не успевает исчезнуть и второй цикл деформации начинается при большей длине образца. После второго цикла величина кажущейся необратимой деформации увеличивается, но уже немного. Через несколько циклов значение кажущейся необратимой деформации стабилизируется, и петля примет устойчивую эллиптическую форму (на рис.7—заштрихована).

Площадь этой устойчивой петли можно найти, подставив в уравнение (1) функции, по которым изменяются напряжение и деформация (уравнения 2, 3). После такой подстановки и

преобразований получается следующая зависимость

$$S = \pi \varepsilon_0 \sigma_0 \sin \varphi,$$

которая показывает, что площадь петли упругого гистерезиса при периодических силовых воздействиях зависят от величин амплитуд напряжения, деформации и угла сдвига фаз: чем больше угол сдвига фаз, тем больше потери механической энергии в процессе деформации полимера. В свою очередь ε_0 и φ зависят от температуры и скорости воздействия силы (частоты ω).

При достаточно низких температурах скорость перегруппировки кинетических элементов макромолекул ничтожно мала, изменения конформаций макромолекул в этих условиях не происходит, а деформация полимера является следствием только изменения валентных углов и длин связей в макромолекулах под действием механической нагрузки. Этот вид деформации развивается практически мгновенно и наблюдается совпадение по фазе изменений напряжения и деформации, т. е. угол сдвига фаз в области низких температур равен нулю.

При более высоких температурах скорость приложения сил при той же частоте циклического воздействия оказывается уже недостаточно большой по сравнению со скоростями структурных перегруппировок, поэтому наряду с обычной упругой деформацией начинает развиваться высокоэластическая деформация, обусловленная конформационными переходами макромолекул, их раскручиванием. Пока скорость конформационных переходов отстает от скорости нарастания силы наблюдается отставание по фазе деформации от напряжения. По мере увеличения температуры скорости структурных перегруппировок в полимере все более превышают скорость нарастания нагрузки, и угол сдвига фаз, достигнув максимального значения, начинает постепенно уменьшаться до 0.

Рассмотренные зависимости площади петли упругого гистерезиса от температуры и скорости механического воздействия имеют большое значение как при оценке физических состояний аморфных полимеров, так и при рассмотрении их практических свойств.

Представим, что в каком-то передающем механическую энергию аппарате имеется трансмиссионное приспособление

(клиноременная передача), изготовленное на основе полимерного материала. Условие работы этого материала (температура и скорость механического нагружения) должны быть как можно более далекими от тех, в которых достигается максимальная площадь петли гистерезиса этого полимерного материала. В противном случае какая-то часть передаваемой этим трансмиссионным приспособлением механической энергии будет необратимо теряться, превращаясь в тепло и понижая к. п. д. передачи.

Противоположный случай заключается в использовании полимерных материалов в качестве антивибрационных прокладок. Для уменьшения вибрации — энергии, передаваемой окружающим предметам движущимися массивными частями работающих агрегатов (станков, насосов, моторов), — эти агрегаты или движущиеся части изолируют от окружающих предметов с помощью антивибрационных прокладок. Если условия работы полимерного материала прокладок (частота вибрации и температура) соответствуют условиям появления максимальной по площади петли упругого гистерезиса, то значительная часть механической энергии вибрации, превратившись в тепло, рассеется в окружающее пространство и необходимый эффект уменьшения вибрации будет достигнут.

1.3. Ударная прочность

Способность полимерных материалов сопротивляться нагрузкам, приложенным с большой скоростью, оценивается их ударной прочностью или, как ее чаще называют, ударной вязкостью. Физически этот термин к реологической вязкости не имеет никакого отношения. Ударная вязкость — это широко распространенная и утвержденная стандартами технологическая характеристика материала, испытываемого на поперечный удар, ударное растяжение, ударное сжатие или на многократный удар, принципиально сходный с циклическими испытаниями, причем скорость приложения нагрузки более 1 м/с.

В практике оценки свойств пластмасс наибольшее применение нашел поперечный удар, который реализуется на маятниковых копрах. Образец в держателе копра может располагаться подобно балке при двухопорном изгибе (рис. 8, а) или консольно (рис. 8, б).

Основным является метод испытания по ГОСТ 4647-80. В этом случае образцы в виде стандартного бруска (6х6х60 или 10х15х120) с надрезом (метод Шарпи) или без него испытывают на стандартном маятниковом копре, например, типа КМ-0,5, имеющем две опоры для установки образца. Удар наносится маятником копра посередине образца. Расстояние между опорами l должно быть согласовано с сечением образца h .

По второму методу образец закрепляется консольно. На образце изготавливают надрез (метод Изода, ГОСТ 19109-84) или обходятся без него (метод Динстат, ГОСТ 14235-69). Размеры образца для испытаний на приборе Динстат 10х15х4,5.

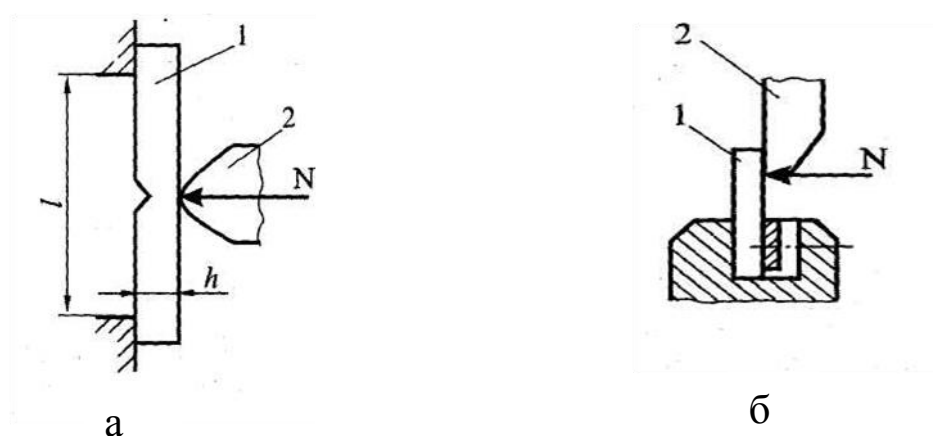


Рис. 8. Схема испытаний по Шарпи (а) и по «Динстат» (б)

Сопоставляя указанные методы, отметим следующее. На сопротивление пластмасс ударным нагрузкам большое влияние оказывают концентраторы напряжений. Ими могут быть дефекты поверхности образца (шероховатости, резкие переходы расположения поверхностей), внутренние дефекты образца (пустоты, чужеродные включения), дефекты материала (внутренние напряжения, дефекты физической структуры). В связи с этим к качеству образцов предъявляются повышенные требования. Чем меньше размеры образца, тем качественнее он должен быть изготовлен. Особенно требовательно необходимо относиться к изготовлению надрезов, искусственно уменьшающих живое сечение образца механической обработкой.

Кроме того, полученные на приборе «Динстат» или по Изоду результаты нельзя сопоставлять с двухопорным ударным изгибом. Они могут использоваться только для сравнительных характеристик, что удобно в лабораторной практике при ограниченных количествах

получаемых материалов.

Ударной вязкостью называют отношение энергии разрушения образца (A , кДж) к площади его поперечного сечения (m^2):

$$a = \frac{A}{b \cdot h}, \text{ кДж/м}^2$$

Работа разрушения оценивается по изменению энергии маятника 1 (рис. 9). Перед испытанием маятник взводят на определенный угол α , предельное значение которого составляет π радиан, а образец 4 закрепляют в держателе. При разрушении образца маятником затрачивается часть накопленной энергии, поэтому угол взлета маятника меньше угла установки ($\beta < \alpha$). По показаниям измерительного устройства (2, 3) оценивают энергию разрушения. Для приведенной на рис. 9 схемы

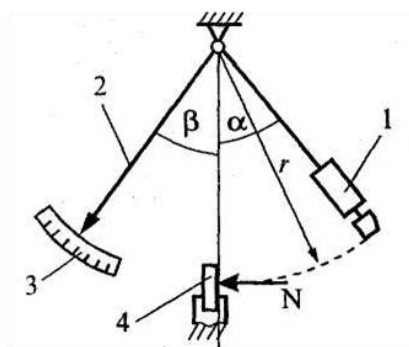


Рис. 8. Схема действия маятникового копра

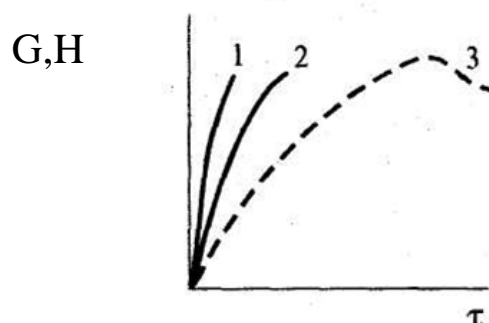


Рис.9. Развитие напряжения изгиба при ударе в масштабе времени: 1 — 1:1; 2 — 3:1; 3 — 10:1

$$A = G \cdot r[(1 - \cos\alpha) - (1 - \cos\beta)], \text{ Дж}$$

где G — сила веса маятника, Н; r — радиус дуги движения бойка, м.

В современных копрах измерительное устройство располагается в маятнике: оно фиксирует усилие разрушения и длительность импульса, которые передаются на микропроцессор и далее на экран дисплея. При развертке показателей G по времени τ от реального масштаба 1:1 (рис. 9, кривая 1) до масштабов 3:1 и 10:1 можно видеть, что и при ударном разрушении полимер успевает

продемонстрировать вязко-упругие свойства, наблюдаемые обычно лишь в статических условиях. Получение такой информации позволяет более полно оценить роль отдельных, в том числе физико-химических или рецептурных факторов в формировании динамических свойств материалов. При испытаниях в стандартизованных условиях скорость нагружения должна составлять 3,5 м/с.

При определении удельной ударной вязкости следует учитывать, что работа деформации полимера до разрыва при прочих равных условиях немонотонно изменяется в зависимости от температуры и скорости деформации. В настоящее время большое число изделий из полимеров эксплуатируется в режимах больших скоростей деформации, между тем как стандартная скорость испытания на маятниковом копре сравнительно мала.

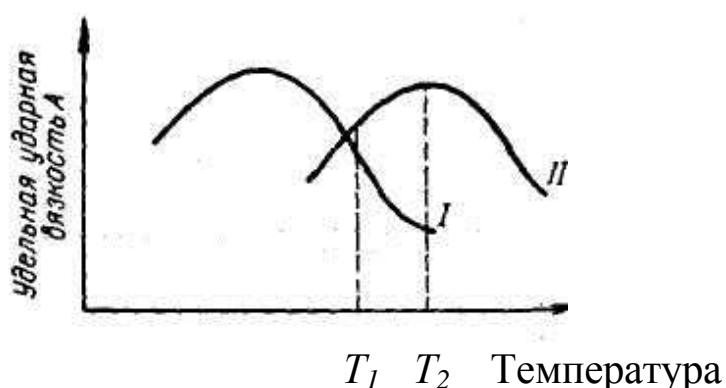


Рис. 10. Влияние скорости деформации при испытании на удар на характер зависимости удельной ударной вязкости от температуры (кривая I соответствует меньшей скорости испытания, чем кривая II)

Влияние скорости деформации на работу деформации до разрушения очень велико. Кривая $a = f(T)$ с увеличением скорости деформации смещается в область более высоких температур. Таким образом, несоответствие между скоростью деформации при испытании и в реальных условиях работы полимера в изделии может привести не только к резкому несоответствию значений ударной вязкости при испытании и при эксплуатации, но даже к противоположным температурным зависимостям.

Рассмотрим зависимость величины ударной вязкости от температуры. На рис. 10 изображены зависимости $a = f(T)$ для двух скоростей испытания. Рассмотрим зависимость $a = f(T)$ в интервале температур от T_1 до T_2 . Для меньшей скорости испытания (кривая I) справедливо утверждение, что величина a уменьшается с повышением температуры. Однако если изделие эксплуатируется при большей скорости (кривая II), то, наоборот, величина a с повышением температуры возрастает.

2. Порядок работы

2.1. Изучить теоретические положения и ответить на контрольные вопросы.

2.2. Ознакомиться с устройством и принципом действия прибора испытаний пластмасс на ударную вязкость: маятниковым копром КМ-0.5 Т.

2.3. Подготовить 12 образцов заданных размеров для испытаний.

2.4. Провести испытания образцов и рассчитать ударную вязкость испытываемого материала.

2.5. Установить зависимость ударной вязкости пластмасс от условий испытаний.

3. Описание оборудования

Маятниковый копер КМ-0.5 Т

Техническая характеристика:

- углы зарядки маятника - 94° , - 116° , - 154° ;
- запас энергии при угле зарядки, кг м - 94° - 0.25,
- 116° - 0.34,
- 154° - 0.45;
- допустимая погрешность показаний, % - 4 ;
- скорость удара при угле зарядки, м/с - 94° - 3.0,
- 116° - 3.5,
- 154° - 4.0;
- расстояние от оси качания маятника до центра удара, мм - 430 ;
- расстояние между опорами, мм - 40 - 100 .

Общий вид маятникового копра представлен на рис.11.

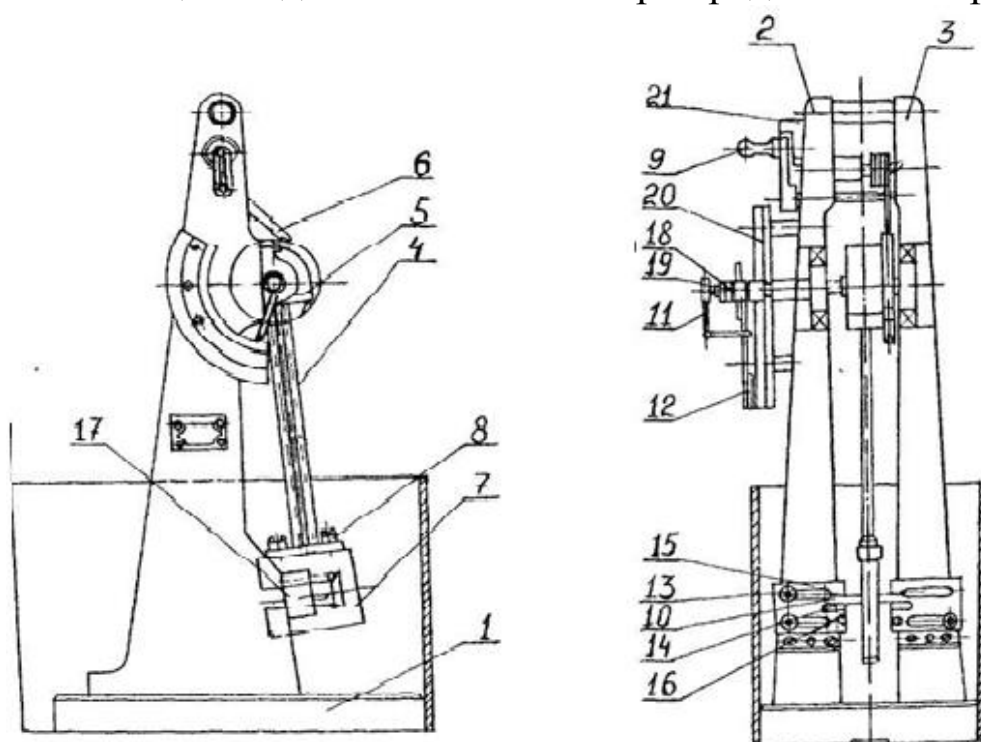


Рис. 11. Общий вид маятникового копра КМ-0.5Т

Копер состоит из чугунного основания 1, на котором укреплены две стойки 2 и 3. На стойках в шарикоподшипниках смонтирован маятник 4 со сменными молотами. На оси маятника жестко укреплено спусковое колесо 5, позволяющее с помощью крючка 6 устанавливать его в трех различных положениях в зависимости от необходимого запаса энергии для испытания и необходимой скорости удара. Для спуска маятника из любого взведенного положения на стойке имеется ручка 9, поворотом которой по часовой стрелке освобождается маятник. Падая, маятник на своем пути встречает образец 10, разрушает его и отклоняется дальше, увлекая за собой при помощи поводка 11 стрелку 12. При обратном ходе маятника его следует остановив рукой. Для предотвращения самопроизвольного спуска маятника предусмотрен предохранитель 21, который фиксирует ручку 9 при повороте по часовой стрелке.

Расстояние между опорами может меняться в зависимости от длины образца в пределах от 40 до 100 мм. Закрепляются опоры с помощью гаек 13. Для установки образца по высоте служат два угольника 14, которые могут опускаться и подниматься относительно

опор 15 и закрепляться в необходимом положении винтами 16.

Испытуемый образец на опорах устанавливается так, чтобы удар пришелся по его широкой стороне. Образец должен плотно без всяких зазоров прилегать к опорам.

Стрелка, указывающая работу разрушения образца, фиксируется в определенном положении за счет сил трения, вызываемых пружинами. Для регулировки нажатия пружин предусмотрены гайка 18 с контргайкой 19.

Шкалы копра, сделанные в виде секторов, являются сменными. Для быстрой смены конструкция шкал выполнена на штифтах без какого-либо другого дополнительного крепления.

Кроме копра при ведении работы используется термощкаф для нагрева или охлаждения испытываемых образцов до заданной температуры испытаний.

4. Порядок выполнения работы

4.1. Перед началом работы получить образцы для испытаний и провести их поверхностный осмотр. По форме они должны представлять собой бруски прямоугольного сечения без надреза и иметь следующие размеры:

Таблица 4.1

| Размер, мм | Размеры образцов | | |
|-------------|------------------|-------------|--------------|
| | Тип образца | | |
| | I | II | III |
| длина (l) | 120 ± 2.0 | 50 ± 1 | 80 ± 1.0 |
| Ширина (b) | 15 ± 0.5 | 6 ± 0.2 | 10 ± 0.2 |
| Толщина (h) | 10 ± 0.5 | 4 ± 0.2 | 4 ± 0.2 |

Образцы должны иметь гладкую поверхность, без трещин, вздутий, сколов и других видов дефектов.

4.2. Измерить ширину и толщину средней части образца с точностью до 0.1 мм, образцы пронумеровать и данные измерений занести в таблицу,

4.3. Выбрать и поставить на место шкалу, соответствующую необходимому запасу энергии.

4.4. Рассчитать скорость удара маятника в зависимости от угла зарядки маятника по формуле

$$V_{\text{уд}} = [2 g L (1 - \cos \alpha)]^{0.5},$$

где g - ускорение свободного падения;

$L = 430.0$ мм (расстояние от оси качания маятника до центра ударного ножа);

α - угол зарядки маятника.

Данные занести в таблицу.

4.5. Для каждого угла зарядки определить работу холостого хода (без установки образца), данные занести в таблицу.

4.6. Провести первую серию испытаний при комнатной температуре. Для этого отвести маятник на необходимый угол (в зависимости от установленной шкалы), установить образец. Расстояние между опорами для образцов толщиной 5 мм и менее должно быть 40.0 ± 0.2 мм, а для образцов толщиной более 5 мм - 70.0 ± 0.2 мм

4.7. Повернуть стопорную ручку по часовой стрелке для освобождения маятника. После разрушения образца маятник остановить рукой и по шкале произвести отсчет затраченной на разрушение работы с точностью, равной половине цены деления шкалы. Повторить испытания для других образцов (минимальное количество образцов - 3). Полученные результаты занести в таблицу.

4.8. Удар по образцу производится один раз. В тех случаях, когда образец не разрушится, он должен быть заменен другим для испытания на копре с большей энергией удара, но при сохранении той же скорости.

4.9. В случае исследования влияния скорости удара на ударную вязкость поменять шкалу на копре, отвести маятник на соответствующий шкале угол и повторить испытание по п.4.7.

4.10. В случае оценки влияния температуры поместить образцы в термошкаф, предварительно нагретый до заданной преподавателем температуры, и выдержать в нем в течение 15 мин, затем быстро достать щипцами и установить на опоры копра. Произвести испытание при тех же углах зарядки по п.4.6, 4.7, Результаты занести в таблицу.

4.11. Нагреть шкаф до следующей температуры и повторить испытания по п. 4.10.

4.12. Рассчитать ударную вязкость по формуле:

$$a_{уд} = \frac{A_p - A_{xx}}{b \cdot h \cdot 1000}, \quad \text{кДж/м}^2,$$

где A_p - работа, затраченная на разрушение образца, Дж;

A_{xx} - работа холостого хода, Дж;

b - ширина образца, м;

h - толщина образца, м.

Результаты занести в таблицу 4.2.

4.13. Сравнить полученные результаты со справочными значениями ударной вязкости для исследуемых материалов и объяснить наблюдаемые отличия

4.14. Построить графики зависимости ударной вязкости от исследуемых параметров (скорость удара или температура) для испытываемых материалов, объяснить полученные зависимости, а так же отличие в значениях ударной вязкости для разных материалов.

Таблица 4.2

Протокол испытаний

| № обр. | Материал | b , м | h , м | $T, ^\circ\text{C}$ | d , град | $V_{уд}$, м/с | A_{xx} , Дж | A_p , Дж | $a_{уд i}$, кДж/м ² | $a_{уд ср}$, кДж/м ² |
|-----------|----------|------------|------------|---------------------|---------------|-------------------|------------------|---------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | | | | | | | |

5. Указания по технике безопасности

5.1. Работа без ограждения на копре не разрешается.

5.2. Ловить маятник на один из зубцов спускового колеса во время качания или спуска маятника категорически запрещается.

5.3. Производить какие-либо работы, кроме установки образца на опору, при поднятом маятнике категорически запрещается.

5.4. Не допускать посторонних лиц к копру во время проведения испытаний.

5.5. При обнаружении какой-либо неисправности работу на копре немедленно прекратить.

6. Содержание отчета

Отчет должен содержать:

1) цель работы;

- 2) порядок проведения работы;
- 3) протокол испытаний;
- 4) расчет скорости удара и ударной вязкости;
- 5) график зависимости ударной вязкости от условий испытания;
- 7) выводы.

7. Контрольные вопросы

- 7.1. Теоретическая и техническая прочность твердых тел.
- 7.2. Основные представления теории прочности Гриффита.
- 7.3. Статистическая термофлуктуационная теория прочности.
- 7.4. Механизм разрушения твердых полимеров.
- 7.5. Ударная вязкость как деформационная характеристика пластмасс. Основные способы ее определения.
- 7.6. Другие характеристики ударопрочности пластмасс.
- 7.7. Наполнение полимеров - общие определения. Типы наполнителей, способы их введения.
- 7.8. Механизм усиления полимеров наполнителями. Влияние формы наполнителя на свойства наполненных полимеров.
- 7.9. Определение оптимальной степени наполнения полимеров.

Список рекомендуемой литературы

1. Аскадский, А. А., Матвеев, Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М. : Химия, 1983. -248 с.
2. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров. - М. : Химия, 1978. - 327 с.
3. Кулезнев, В. Н., Шершнев, В. А. Химия и физика полимеров : учебник для вузов / Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Колосс, 2007. - 366 с.
4. Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений : учебное пособие для студентов химико-технологических вузов / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. . - М. : КолосС , 2008. - 395 с.
5. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров. - М. : Химия, 1978. – 544 с.
6. Тугов, И. И., Кострыкина, Г. И. Химия и физика полимеров. - М. : Химия, 1989. - 431 с.
7. Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения : учебник / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. — 2- е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 512 с. — ISBN 978-5-8114-1473-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/168512> (дата обращения: 18.04.2022). — Режим доступа: для авториз. пользователей.