

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

С. Н. Журков, С. А. Абасов

Изучение физических основ прочности твердых тел, в частности полимерных веществ, начатое в [1—4] привело к установлению общей закономерности изменения прочности от температуры и времени. Было показано, что между временем разрыва, т. е. долговечностью испытуемого образца под нагрузкой τ , разрывающим напряжением σ и абсолютной температурой T имеется однозначная связь, которая хорошо передается формулой:

$$\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}. \quad (1)$$

В этом уравнении τ_0 , u_0 и γ — постоянные коэффициенты, определяющие прочностные свойства твердого тела. Соотношение (1) проверялось на металлах, сплавах и некоторых полимерах.

При испытании с постоянной температурой формула (1) упрощается и приобретает вид:

$$\tau = A e^{-\alpha\sigma}, \quad (2)$$

где $A = \tau_0 e^{u_0/kT}$, а $\alpha = \gamma/kT$.

Следующая из равенства (2) линейная зависимость $\lg \tau$ от σ наблюдалась на опыте рядом исследователей прочности полимеров [5—10].

Данная работа ставит своей целью установить, применима ли общая температурно-временная закономерность прочности, выражаемая формулой (1) для ориентированных высокопрочных волокон из различных полимерных материалов.

Испытание на прочность проводили на приборе, схематически изображенном на рис. 1.

Прочность волокон измеряли при одноосном растяжении. Из опыта находилось время (долговечность), прошедшее от начала нагружения до момента разрыва образца, для разной температуры и напряжений. Чтобы получить надежные данные, необходимо во время испытания каждого образца как при длительном, так и при кратковременном нагружении, поддерживать температуру и напряжение постоянными. Поддержание постоянства температуры не представляет большой трудности. В наших опытах она сохранялась постоянной в интервале от +150° до —120° с точностью в 1°.

Сохранить постоянное напряжение при испытании значительно труднее. Испытуемый образец во время опыта удлиняется, его поперечное сечение уменьшается, а напряжение при постоянном подвешенном грузе возрастает. Для компенсации нарастания напряжения во время испытания груз P подвешивался не прямо к волокну, а через посредство фигурного рычага A , плечо которого автоматически меняется по мере увеличения длины волокна. Полагая, что поперечное сечение уменьшается пропорционально относительному удлинению, т. е. объем остается неизменным и волокно вытягивается однородно по длине, можно рассчитать профиль фигурного рычага (рис. 1) из отношения $R/r = (R_0/r)(1/(1+\varepsilon))$, в котором ε — относительное удлинение, r — радиус круглой части рычага, R_0 и R — проекции радиуса-вектора на горизонтальную ось в начальном и нагруженном положениях. Это соотношение позволяет построить фигурный рычаг, при котором обеспечивается постоянство напряжения для заданной длины образца, независимо от поперечных размеров, длительности испытания и закона удлинения материала во времени.

Разрывная машина, на которой проводились опыты, имела семикратный рычаг, рассчитанный на образцы длиной волокон в 22 мм. Варьируя величину разрывного

напряжения, можно было проследить изменение долговечности в широких пределах от десятых долей секунды до двух месяцев, т. е. на 6—7 порядков.

В первую очередь необходимо было решить, следует ли проводить опыты на моноволокне или возможно использовать нити, составленные из многих волокон. С этой целью сравнивались результаты, полученные на капроновом моноволокне диаметром в 52 μ , и вити, составленной из 25 таких волокон. Результаты контрольных опытов представлены на рис. 2. По оси абсцисс нанесены разрывные напряжения σ ($\text{кг}/\text{мм}^2$), а по оси ординат логарифм долговечности — $\lg \tau$ (т, сек.). Каждая точка на графике получена в результате усреднения 5—10 повторных измерений. Сравнение проводилось при комнатной температуре.

Как видно на рисунке, результат не зависит от того, испытывается ли отдельное волокно или пучок волокон. В обоих случаях опытные данные укладываются на одну прямую, соответствующую уравнению $\tau = A e^{-\alpha \sigma}$. Опыты с моноволокнами не дают преимуществ. Более того, испытания показали, что разброс для моноволокна больше, а благодаря малой разрывной нагрузке измерения менее точны.

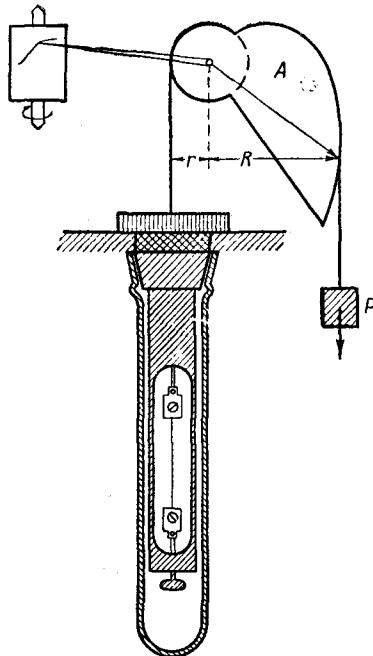


Рис. 1

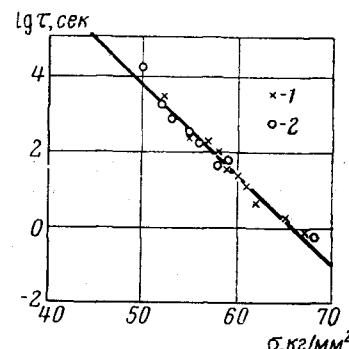


Рис. 2

Рис. 1. Схема разрывной установки

Рис. 2. Зависимость долговечности капронового волокна от напряжения при комнатной температуре:

1 — моноволокно; 2 — нить из моноволокон

Опираясь на эти данные, дальнейшие опыты проводили на нитях, составленных из большого числа элементарных волокон, в том виде, в котором они поступают из фильтры в процессе формования волокна. Прочностные свойства исследовали в широкой температурной области от +150° до —120° на различных синтетических и искусственных волокнах, физико-механические показатели которых приведены в табл. 1.

В и ск о з н о е в о л о к н о. Исследование прочности гидратцеллюлозных волокон проводили на нитях фабричного производства. Образцы в виде пучка параллельных волокон перед опытом тщательно высушивали и затем испытывали на разрыв в атмосфере сухого воздуха. Сушка необходима, чтобы исключить влияние влажности на результаты измерений при различной температуре. Длина нити между зажимами равнялась 22 мм.

Долговечность вискозных волокон под нагрузкой измеряли при четырех температурах: +150, +80, +20 и —75°. Найденная из опыта зависимость долговечности от нагрузки при указанных температурах показана на рис. 3. Каждая точка на этом графике получена при усреднении 5—8 повторных опытов. Как видно, долговечность волокна закономерно меняется от нагрузки и температуры.

Во всей исследованной температурной области долговечность экспоненциально возрастает с уменьшением напряжения. Наблюдается линейная связь между $\lg \tau$ и растягивающим напряжением σ . Отсюда следует, что

Таблица 1
Физико-механические показатели исследованных волокон

Название волокна	Плотность, г/см ³	Число волокон в нити	Поперечное сечение нити, мм ²	Диаметр элеменарного волокна, м	Влажность, %	Разрывная прочность, кг/дм ²	Разрывное удлинение, %
Вискозное (ориентированное)	1,55	735	0,0130	15,0	8,6	55	12,3
Капроновое (высокоориентированное)	1,13	80	0,025	20,0	1,7	98	19,2
Плиопропиленовое	0,92	50	0,022	24,0	—	62	36,0
Полиакрилнитрильное (нитрон)	1,15	250	0,016	9,0	—	53	8,7
Полихлорвиниловое (хлорин)	1,39	36	0,012	21,0	—	25	26,2

прочностные свойства ориентированных вискозных волокон при $T = \text{const}$ можно описать уравнением $\tau = Ae^{-\alpha\sigma}$, которое хорошо выполняется при изменении долговечности на 6—7 порядков. Температура влияет на коэффициенты A и α : чем ниже температура, тем больше величины A и α и резче меняется долговечность волокна от напряжения.

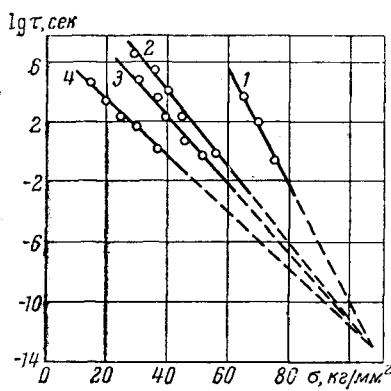


Рис. 3

Рис. 3. Изменение долговечности вискозного волокна от напряжения и температуры:
1 — 75°; 2 — +20°; 3 — +80°; 4 — +150°

Рис. 4. Температурная зависимость долговечности вискозного волокна:

$$1 - \sigma = 60; 2 - \sigma = 40; 3 - \sigma = 20 \text{ кг/мм}^2$$

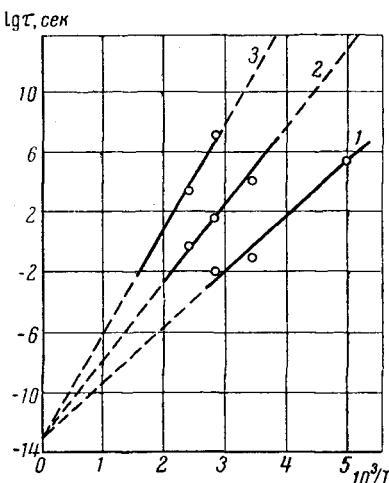


Рис. 4

Графически температурно-временные изменения прочности изображаются веерообразным семейством прямых, которые при экстраполяции сходятся в одной точке — полюсе (рис. 3). Чтобы убедиться, подчиняется ли это семейство прямых уравнению (1), построим по найденным из опыта значениям $\lg \tau$ зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ (рис. 4). Если формула (1) справедлива, прямые, отвечающие разным σ , должны при экстраполяции пересекаться в точке, лежащей на оси ординат при $1/T = 0$. Время, соответствующее этой точке, определит предэкспоненциальный множитель τ_0 , величина которого для вискозного волокна получалась равной $\sim 10^{-13}$ сек.

Воспользовавшись полученным значением τ_0 , определим две другие постоянные уравнения (1) u_0 и γ . Из уравнения (1) следует, что

$$u_0 - \gamma\sigma = 2,303 kT (\lg \tau - \lg \tau_0). \quad (3)$$

Величины, входящие в правую часть равенства, известны; следовательно, можно вычислить $u_0 - \gamma\sigma$ для всех значений σ и T . Результаты такого расчета нанесены на рис. 5. Найденные величины в зависимости от σ , как видно, достаточно точно легли на прямую, отвечающую уравнению $u = u_0 - \gamma\sigma$, из которой можно определить интересующие нас постоянные u_0 и γ . Эти константы оказались для вискозной нити соответственно равны: $u_0 = 40$ ккал/моль и $\gamma = 0,39$ ккал/моль·мм²/кг.

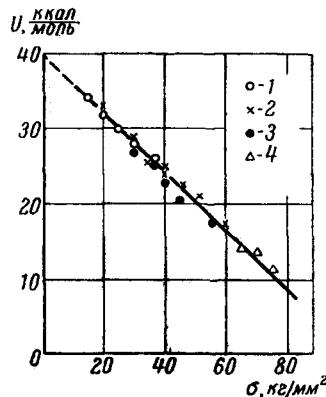


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость энергии активации от напряжения для вискозного волокна. Температура испытания:
1 — +150°; 2 — +80°; 3 — +20°; 4 — -75°

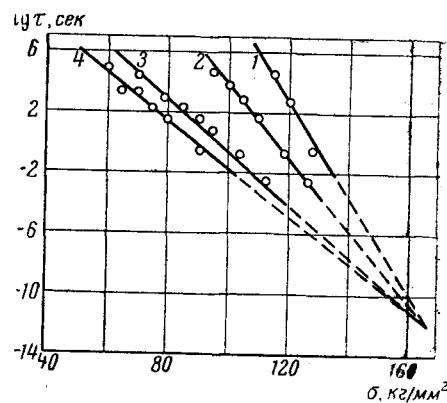


Рис. 6

Рис. 6. Изменение долговечности капронового волокна от напряжения и температуры:
1 — -120°; 2 — -75°; 3 — +20°; 4 — +80°

Коэффициенты u_0 и γ можно вычислить другим способом, не требующим знания предэкспоненциального множителя τ_0 . Воспользуемся для этого данными, изображенными на рис. 4. Тангенс угла наклона прямых зависимости $\lg \tau = f(1/T)$ определяется величиной $u_0 - \gamma\sigma$. Вычисленные по наклону прямых для разных напряжений значения $u_0 - \gamma\sigma$ нанесены звездочками на рис. 5. Как видно, они достаточно точно легли на прямую, ранее полученную при помощи равенства (3), т. е. коэффициенты u_0 и γ , вычисленные двумя способами, совпадают.

К а п р о н о в о е в о л о к н о. Испытания, подобные опытам с вискозными нитями, были проведены также на полиамидном волокне — капроне. Испытания проводили на сильно ориентированной высокопрочной нити. Прочность этого синтетического волокна при низкой температуре и кратковременных испытаниях достигала 130 кг/мм². Зависимость прочности от времени определялась при +80, +20, -75 и -120°. Долговечность волокна в этих опытах варьировала на 6—7 порядков. Ввиду малой гигроскопичности капрона дополнительную сушку не проводили. Прочность определяли на упомянутой выше установке с автоматическим поддержанием постоянства напряжения и температуры.

Найденные из опыта величины долговечности при разных условиях испытания (температура и напряжение) показаны на рис. 6. Каждая точка на графике получена при усреднении нескольких повторных измерений. Эти данные показывают, что температурно-временные изменения прочности капроновых волокон подобны изменению вискозных. Графически они представлены семейством веерообразных прямых, сходящихся

в полюсе. Количественная проверка показала, что общая закономерность (1) оправдывается (рис. 7 и 8) и ее можно использовать для вычисления постоянных: τ_0 , u_0 и γ . Предэкспоненциальный множитель для капроновой нити оказался равным $\sim 10^{-12}$ сек. Постоянная u_0 получилась равной 45 ккал/моль, а коэффициент $\gamma = 0,29$ ккал/моль · $\text{мм}^2/\text{кг}$.

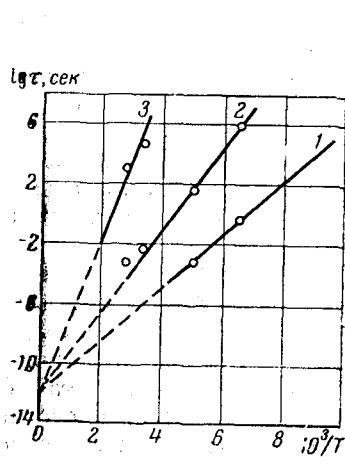


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость долговечности капронового волокна:
1 — $\sigma = 130$; 2 — $\sigma = 110$; 3 — $\sigma = 70$ кг/мм²

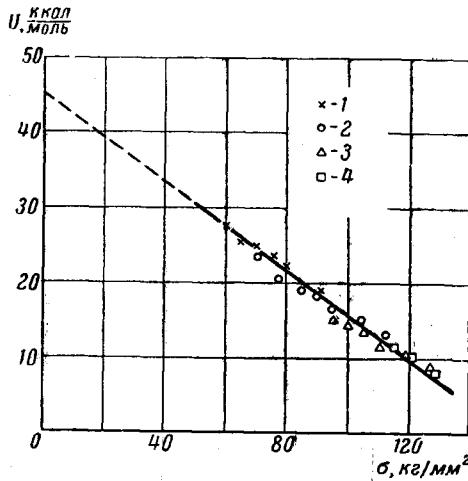


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость энергии активации от напряжения для капронового волокна. Температура испытания:
1 — $+80^\circ$; 2 — $+20^\circ$; 3 — -75° ; 4 — -120°

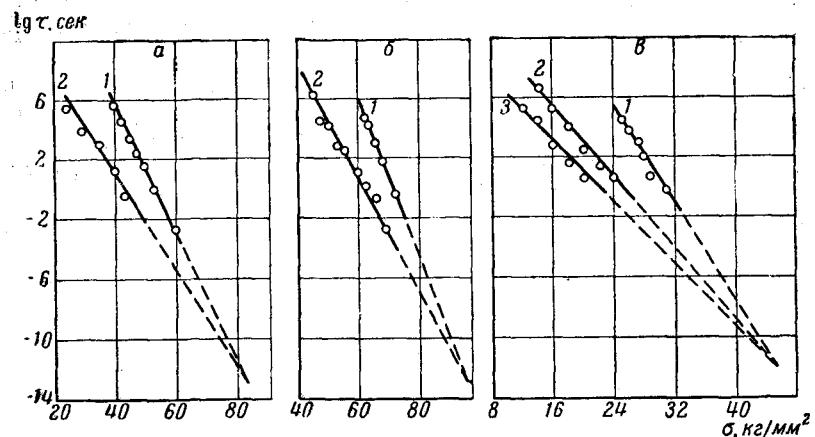


Рис. 9. Изменение долговечности полиакрилнитрильного (а), полипропиленового (б), поливинилхлоридного (в) волокна от напряжения и температуры:

а: 1 — $+20^\circ$; 2 — $+100^\circ$; б: 1 — -75° ; 2 — $+20^\circ$; в: 1 — -50° ; 2 — $+20^\circ$; 3 — $+60^\circ$

Полипропиленовое, полиакрилнитрильное и поливинилхлоридное волокна. Чтобы убедиться, оправдывается ли общая закономерность и для других волокон, были изучены прочностные свойства указанных трех синтетических волокон. Условия опытов сохраняли те же, что и ранее. Нити, составленные из элементарных волокон, испытывали такими, какими они были получены после формования и вытяжки в производственных условиях и никакой дополнительной обработке не подвергали.

Здесь следует отметить, что в производственных условиях полипропиленовое волокно получали при 6-кратной вытяжке при 90° (в глицерине), а полиакрилнитрильное — при 17-кратной вытяжке волокна при его формировании из раствора. Экспериментальные данные о долговечности этих волокон под нагрузкой приведены на рис. 9, а, б, в. Количественная обработка результатов исследования прочностных свойств трех указанных волокон показала, что закономерность $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$ достаточно точно выполняется во всех случаях.

Вычисленные значения постоянных τ_0 , u_0 и γ приведены в табл. 2, а зависимость $u = f(\sigma)$ для этих волокон показана на рис. 10.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов работы и их значения для выяснения природы прочности полимерных волокон, необходимо сделать уточнение. Хорошее согласие эксперимента с формулой $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$ имеет место лишь при соблюдении определенных требований к условиям испытания. Эти требования вытекают из смысла уравнения (1). Необходимо, чтобы коэффициенты τ_0 , u_0 и γ , определяющие прочностные свойства полимера, сохранялись неизменными во время опыта при выбранных условиях испытания, т. е. изучаемое вещество не должно изменяться в процессе измерения. Как видно из приведенных в работе данных, эти требования могут быть удовлетворены даже в тех случаях, когда измерения проводят в широкой температурной области и при разных напряжениях.

Однако в ряде случаев это сделать не удается, например, если материал нестабилен под нагрузкой и во время испытания подвергается дополнительной ориентации. В этом случае коэффициенты уравнения (1) будут изменяться и закономерность перестанет выполняться. То же относится и к термической неустойчивости вещества во время испытания. Эти соображения необходимо учитывать при применении уравнения (1) для решения практических задач.

Таблица 2

Постоянные τ_0 , u_0 и γ для некоторых синтетических волокон

Волокно	τ_0 , сек.	u_0 , ккал/моль	γ , ккал·моль/кг
Полипропиленовое	$\sim 10^{-13}$	56	0,64
Полиакрилнитрильное	$\sim 10^{-13}$	48	0,59
Поливинилхлоридное (хлорин)	$\sim 10^{-12}$	35	0,75

Обсуждение результатов

Зависимость прочности от времени для полимерных материалов была обнаружена сравнительно давно, почти сразу после того, как они получили широкое применение. Однако этот факт лишь в последнее время

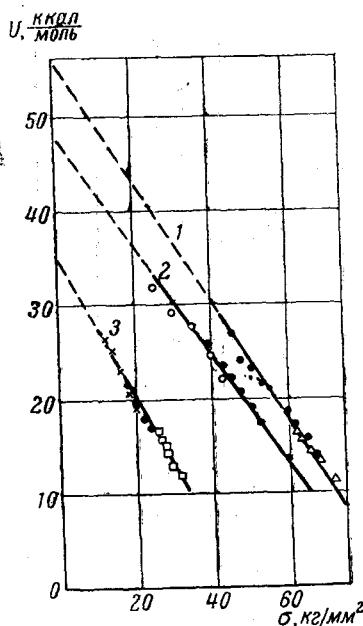


Рис. 10. Зависимость энергии активации от напряжения:

1 — полипропилен; 2 — полиакрилнитрильное; 3 — поливинилхлорид

приобрел большое научное значение для понимания механизма разрыва твердых тел.

До сих пор было принято прочность и усталость рассматривать независимо. За меру прочности обычно принимается величина предельной нагрузки, которую способно выдержать тело без разрушения. Усталость при статическом и динамическом испытаниях принято измерять временем или числом циклов, которые необходимы, чтобы наступил разрыв. Такое разделение двух прочностных характеристик вытекало из принятого определения прочности как предела, выше которого тело теряет устойчивость и разрывается на части, а при меньшем напряжении может сохраняться целым как угодно долго.

При таком определении прочности возможность рассмотрения явления разрыва как временного процесса исключается. Временные эффекты прочности поэтому часто понимаются как побочные, обусловленные различными факторами.

В данной работе сделана попытка распространить временную концепцию прочности на ориентированные волокна. В работах, посвященных изучению общей закономерности прочности, временному фактору придается первостепенное значение.

Установленная из опыта связь между долговечностью, разрывным напряжением и температурой указывает на фундаментальную роль времени в механизме разрыва полимера. Она показывает, что измерять прочность только величиной разрывного усилия без учета времени, в течение которого испытуемое тело желательно сохранить неразорванным, невозможно. При длительном испытании прочность ниже, при кратковременном — выше. Поэтому обычно принятая мера прочности — величина разрывного напряжения неоднозначна и не имеет определенного физического смысла. Она может быть сохранена лишь как условная, практически удобная мера прочности.

Уравнение $\tau = Ae^{-\alpha t}$ показывает, что можно с равным правом измерять прочность волокон как величиной разрывного напряжения σ при заданном времени испытания, так и временем разрыва τ , т. е. долговечностью под нагрузкой при фиксированном напряжении σ . Необходимо при этом помнить, что τ и σ связаны соотношением (2). Учет такой связи приводит к иному толкованию результатов испытания на обычной разрывной машине, отличному от принятого.

Исходя из представления о пределе прочности, кажется совершенно очевидным, что разрывная машина измеряет предел прочности материала. Однако с точки зрения временной концепции такое утверждение ошибочно.

Испытание на разрывной машине дает не предел прочности, а долговечность при нарастающей нагрузке.

В процессе испытания напряжение в образце постепенно увеличивается. Следовательно, долговечность его согласно (2) будет экспоненциально сокращаться до тех пор, пока напряжение не достигнет величины σ_p , при которой долговечность τ_p станет соизмеримой с длительностью опыта. При этом условии образец разорвется. Изменяя режим испытания, например увеличивая скорость растяжения на машине, можно сократить время испытания, т. е. уменьшить время τ_p и тем самым повысить разрывное напряжение σ_p .

Наблюдаемая из опыта зависимость прочности от скорости испытания на разрывной машине получает, таким образом, естественное объяснение. Исходя же из представления о пределе прочности, такая зависимость необъяснима и принимается как априорное допущение об изменении предела прочности от времени.

Изложенный подход к проблеме прочности полимеров позволяет также объяснить и совместно рассмотреть результаты динамических и статических испытаний прочности.

Ранее было показано, что разрушения в теле, подвергнутом механическим напряжениям, необратимы и их можно суммировать [1]. Применяя закон суперпозиции, можно рассчитать долговечность при сложном режиме нагружения.

Такая попытка была предпринята в работе [11], в которой проведены расчеты для нагружения с постоянной скоростью при спадающем напряжении (релаксация), и циклического нагружения прямоугольными импульсами и сопоставлены с опытом. Далее, температурно-временная закономерность указывает, что разрушение полимера под действием механических сил есть временной процесс, управляемый температурой и напряжением и подчиняющийся формуле $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$.

Это соотношение показывает, что многообразие прочностных свойств полимерных волокон обусловлено тремя постоянными этого уравнения: предэкспоненциальным множителем τ_0 , активационным барьером u_0 и коэффициентом γ .

Изучение этих постоянных и зависимости их величины от различных факторов, влияющих на прочность, позволяет сделать определенное суждение о механизме разрыва полимеров и роли в нем химических и межмолекулярных связей.

Выводы

1. Проведены измерения прочности на разрыв вискозных, капроновых, полипропиленовых, нитрильных и хлорвиниловых волокон при различных статических нагрузках в интервале температур от +150° до -120°.

2. Обнаружена однозначная связь между величиной разрывного напряжения σ , абсолютной температурой T и долговечностью волокна под нагрузкой τ , а именно: $\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}$.

3. Для разных полимерных волокон вычислены постоянные τ_0 , u_0 и γ , определяющие прочностные свойства волокна. Найдено, что предэкспоненциальный множитель τ_0 для всех изученных волокон имеет (по порядку) одну и ту же величину 10^{-12} — 10^{-13} сек. Коэффициент u_0 , определяющий энергию активации процесса разрушения полимерных волокон, соответствует энергиям химической связи. Множитель γ , имеющий размерность объема, оказался весьма чувствительным к структурным изменениям волокон.

4. Высказано предположение об активационном механизме разрыва полимеров, который рассматривается как временной процесс, развивающийся в полимере под действием температуры и механических напряжений.

Физико-технический институт
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
- С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 25, 66, 1955.
- С. Н. Журков, Т. П. Сапфирова, Докл. АН СССР, 101, 237, 1955.
- С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 11, 75, 1957.
- Б. Р. Регель, Ж. техн. физики, 21, 287, 1951.
- W. Busse, E. Lessing и др., J. App. Phys., 13, 715, 1942.
- C. C. Hsiao, F. A. Sauer, J. App. Phys., 21, 1071, 1950.
- Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 9, 53, 1955.
- F. J. Bueche, J. App. Phys., 26, 1133, 1955; 28, 784, 1957.
- B. D. Colema, F. Polymer Sci., 20, 447, 1956; J. App. Phys., 27, 862, 1956, 28, 1058, 1957; 29, 968, 1958.
- С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд. АН СССР, 1959, ст. 68.

**TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF STRENGTH OF POLYMER
FIBERS. I.**

S. N. Zhurkov, S. A. Abasov

S u m m a r y

The time-temperature dependence of the tensile strength of viscose, capron, polypropylene, nitrile and chlorovinyl fibers has been investigated over the temperature range 150—120° C. It has been shown that the experimental data are in good agreement with the equation: $\tau = \tau_0 e^{u_0 - \gamma\sigma/kT}$. According to the equation the fiber life τ decreases exponentially with increase in stretching stress σ and absolute temperature T . The constants τ_0 , u_0 and γ , determining the strength of the fiber have been calculated. The pre-exponential factor τ_0 has been found to possess the same order of value for all the fibers investigated, namely 10^{-12} — 10^{-3} sec. The coefficient u_0 determining the activation energy of the breakdown of the polymer fibers corresponds to chemical bond energy. The factor γ of the dimensions of volume was found to be highly susceptible to changes in the structure of the fibers. An activation mechanism of polymer rupture has been suggested. This is conceived of as a process developing in time under the action of temperature and mechanical stress.