

УДК 678.01:53+678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ*Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина*

Целью данной работы было изучение релаксационных процессов в кристаллическом полимере различной глубины кристаллизации и выявление закономерностей релаксации напряжения в этом состоянии. До сих пор изучение проводилось главным образом в высокоэластическом состоянии [1].

Объекты и методика измерения

Объектом исследования был выбран изотактический полипропилен, не содержащий аморфных фракций, с мол. весом 350 000. Пленки из него получали прессованием при давлении 100 кГ/см² и температуре 210°. Скорость охлаждения расплава составляла 2—3°/мин. При закалке образцов путем введения пресс-форм, нагретых до 210°, в смесь сухого льда с толуолом, получали образцы так называемой мезоморфной структуры [2], типичной для закаленного быстрым охлаждением состояния полипропиленена, которое является просто слабо закристаллизованным состоянием. Из пленок вырубали прямоугольные образцы, которые подвергали быстрому растяжению на приборе Поляни [3], после чего измеряли спад напряжения во времени. Исследовано влияние на процесс релаксации напряжения температуры, а также величины и скорости деформации.

Как известно, в зависимости от незначительных изменений условий получения пленки меняется ее структура и соответственно ход релаксационных кривых; поэтому каждую серию измерений проводили на образцах, вырубленных из одной и той же пленки.

Расчет экспериментальных данных

Релаксация напряжения в аморфных полимерах с большой точностью следует уравнению (4)

$$\sigma = \sigma_0 e^{-at^k} + \sigma_\infty = E_0 e^{-at^k} + E_\infty \varepsilon, \quad (1)$$

где σ — напряжение в образце в момент времени t ; σ_0 — максимальная величина релаксирующей (переменной) части напряжения; σ_∞ — равновесное напряжение в образце по окончании релаксационного процесса; E_0 — переменная часть модуля упругости.

E_∞ — равновесный модуль упругости; ε — деформация; a и k — постоянные, характеризующие материал образца.

Если ввести понятие о времени релаксации при помощи соотношения $\sigma = \sigma_0 e^{-at^k} + \sigma_\infty = \sigma_0 e^{-(t/\tau)^k} + \sigma_\infty$, то за время τ переменная часть напряжения σ_0 убывает в e раз по сравнению со своим значением в начальный момент. Легко заметить, что $\tau = 1/a^{1/k}$.

Уравнение (1) было использовано нами для случая релаксации напряжения в кристаллическом полимере с целью выяснения его применимости и характера отклонений от него. Типичный пример приведен на рис. 1.

Если после расчета констант σ_0 , σ_∞ , a , k (метод расчета публикуется отдельно) построить теоретическую кривую релаксации напряжения согласно приведенному уравнению, то, как видно из графика, экспериментальные точки ложатся на эту кривую с удовлетворительной точностью. Некоторая неточность обусловлена влиянием конечного времени растяжения, которое особенно ощутимо в первые минуты релаксационного процесса. Такие же результаты получены в большинстве опытов, что говорит о принципиальной возможности применения указанного уравнения для описания релаксации напряжения в кристаллическом полимере.

Результаты опытов

1. Влияние величины деформации на процесс релаксации напряжения. На рис. 2 представлено влияние величины деформации кристаллического полипропилена на релаксацию напряжения. Согласно кривой растяжения этого полимера, приведенной на том же рисунке, при деформациях, меньших 17%, происходит только упругая деформация. При деформации $\sim 17\%$ напряжение достигает максимума (напряжение рекристаллизации) и далее убывает вследствие образования шейки. В области деформаций от 70 до 500% идет дальнейшее развитие шейки при постоянном напряжении (площадка на кривой), а начиная с 500% деформируется весь рекристаллизованный образец.

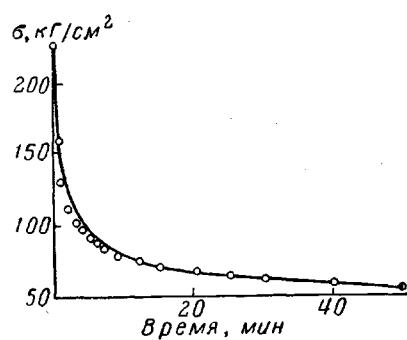


Рис. 1. Соотношение экспериментальной и расчетной кривой релаксации напряжения

Кристаллический полипропилен, 50°, деформация первичного растяжения 88%

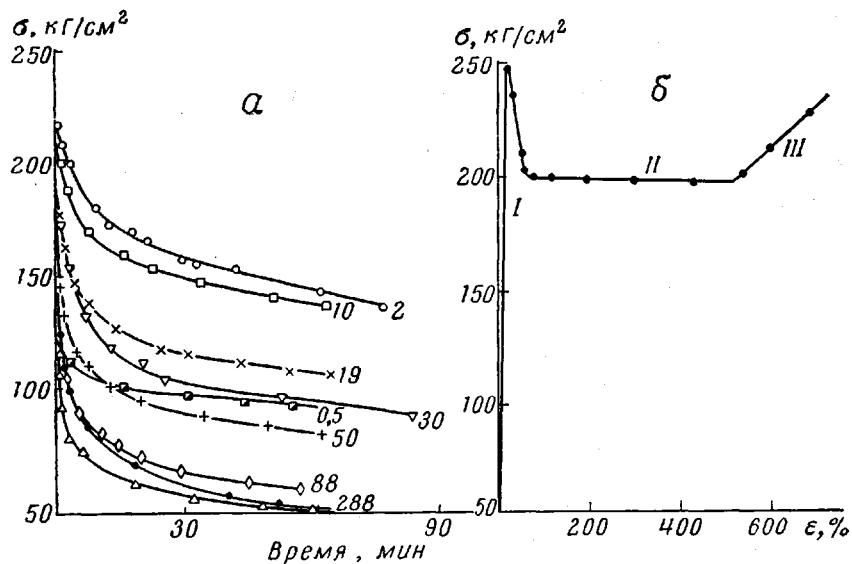


Рис. 2. а — Влияние величины деформации на релаксацию напряжения кристаллического полипропилена при 50° (деформации в % указаны на кривых); б — зависимость напряжения от деформации для кристаллического полипропилена при 50°

Напряжения на приведенном графике отнесены, как обычно, к исходному сечению. Однако, поскольку с увеличением деформации сечение образца уменьшается, в данном случае правильнее рассчитывать напряжение на истинное сечение. Ниже приведены константы уравнения (1), причем величины σ_0 и σ_∞ и соответственно E_0 и E_∞ на первом участке

указанны в расчете как на исходное, так и на истинное сечение. После начала образования шейки образец неоднороден (имеется толстая и тонкая часть), и существуют два истинных напряжения.

Зависимость констант от величины деформации такова:

$\epsilon, \%$	2	4	10	30	50	88	288	590
σ_0 , условное	69	99	149	108	110	171	175	179
σ_0 , истинное	71	103	164	—	—	—	—	—
E_0 , истинное	3560	2470	1640	—	—	—	—	—
σ_∞ , условное	134	124	126	95	77	56	50	46
σ_∞ , истинное	136	129	139	—	—	—	—	—
E_∞ , истинное	6800	3080	1390	—	—	—	—	—
τ_{\min}	17,1	28,9	27,5	7,8	6,5	2,4	2,0	1,5

Как видно из приведенных данных, на первом участке кривой растяжения (до образования шейки) релаксирующая часть истинного напряжения возрастает, а равновесная его часть (σ_∞) почти не изменяется; поскольку при этом деформация возрастает, то соответствующие модули

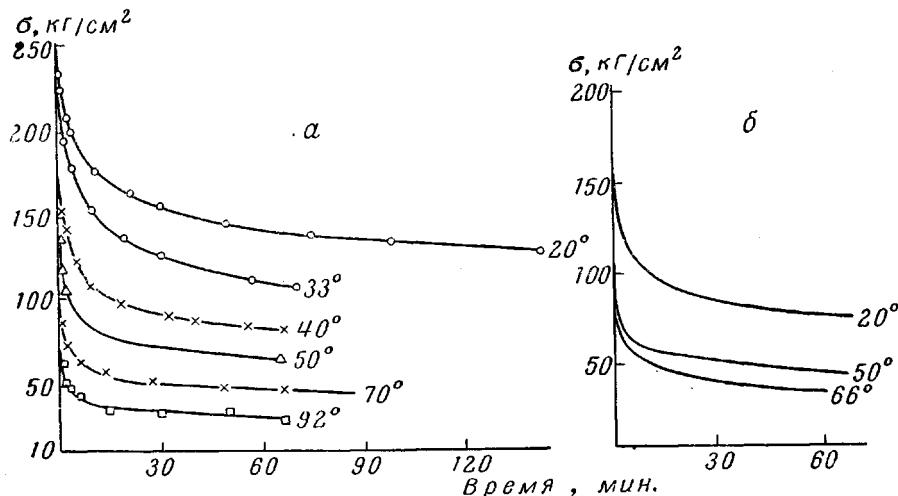


Рис. 3. Влияние температуры на релаксацию напряжения: *а* — кристаллического полипропилена; *б* — закаленного полипропилена. Деформация первичного растяжения 50%

E_0 и E_∞ уменьшаются; время релаксации при этом возрастает. При дальнейшем увеличении начальной деформации время релаксации падает, а при деформациях, соответствующих выходу кривой растяжения на плоскую, становится почти постоянным. При всех деформациях более 70% (включая деформации, соответствующие III участку кривой растяжения) релаксирующая и равновесная части напряжения сохраняют почти постоянное значение.

2. Влияние температуры на процесс релаксации напряжения. Как видно из рис. 3, при повышении температуры уменьшаются начальное напряжение и равновесная его часть, в то время как релаксирующая часть напряжения не обнаруживает в наших опытах определенной зависимости от температуры. Это, по-видимому, обусловлено слишком медленным первичным растяжением образцов.

Из рис. 4, где приведена температурная зависимость равновесного напряжения, видно, что оно экстраполируется к нулевому значению при температурах $\sim 165-170^\circ$, т. е. при температуре плавления полипропилена. Это говорит о том, что величина равновесного напряжения характе-

ризует кристаллическое состояние полимера и может быть непосредственно связана с температурой его плавления. Естественно, что если бы удалась экстраполяция к нулю величины релаксирующей части напряжения, то можно было бы получить температуру стеклования полимера.

Из расчета температурных зависимостей релаксации напряжения кристаллического и закаленного полипропилена (рис. 3) следует, что с увеличением кристалличности возрастают равновесный модуль упругости E_∞ , а также переменная часть модуля E_0 .

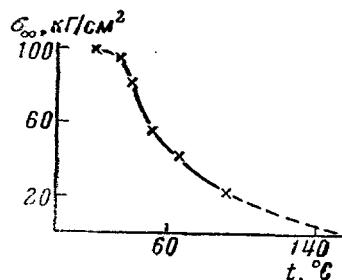


Рис. 4. Зависимость равновесного напряжения σ_∞ от температуры протекания релаксационного процесса. $\varepsilon = 50\%$

Соответствующие данные для трех температур приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	20	50	66
σ_0 , кристаллический	251	146	120
закаленный	86	87	112
σ_∞ , кристаллический	100	57	44
закаленный	68	40	30
$\tau, \text{мин}$ кристаллический	6	1	1
закаленный	10,8	2,13	1,48

Анализ этих данных указывает на то, что в наших условиях эксперимента релаксационные процессы с увеличением кристалличности проявляются более интенсивно.

3. Влияние скорости деформации на процесс релаксации напряжения. На рис. 5, а приведены кривые растяжения кристаллического полипропилена до 715% при 3 различных скоростях и кривые релаксации напряжения, измеренного сразу по прекращении растяжения с этими скоростями. Из графика видно, что чем больше скорость растяжения, тем выше расположена кривая растяжения и тем ниже соответствующая ей релаксационная кривая. Для кристаллического полипропилена с увеличением скорости деформирования возрастает релаксирующая часть напряжения σ_0 , убывает равновесная его часть σ_∞ и резко возрастает скорость релаксационного процесса (т. е. убывает время релаксации τ). Для закаленного полипропилена зависимость релаксации напряжения от скорости деформирования выражена значительно слабее (рис. 5, б) — различие кривых релаксации наблюдается только при самых малых значениях скоростей.

Обсуждение результатов

Из изложенных экспериментальных и расчетных данных можно заключить, что характер изменения рассчитанных констант при изменении условий первичного растяжения указывает на специфику процесса релаксации напряжения в кристаллическом состоянии полимера. Известно, что в случае высокоэластических полимеров равновесный модуль упругости E_∞ однозначно связан со степенью пространственной структурированности полимера, которая, согласно современной статистической теории высокоэластичности, равна числу узлов в пространственной макромолекулярной сетке, приходящихся на 1 см³ вещества. При деформациях высокоэластического полимера (в условиях, когда механические разрывы макромолекул не происходят) степень его структурированности сохраняется и поэтому величина E_∞ остается постоянной при изменении механического режима

деформации (например, скорости деформации), а при изменении температуры равновесный модуль возрастает прямо пропорционально абсолютной температуре, как этого требует термодинамическая теория высокого эластичности. В случае кристаллического полипропилена величина E_∞ и соответствующая ей величина $\sigma_\infty = E_\infty \epsilon$ существенно зависят от условий деформации; она монотонно убывает при повышении температуры, экстраполируясь к нулевому значению при температуре плавления полипропилена, что указывает на уменьшение степени пространственной структурированности при повышении температуры. При повышении скорости деформирования с возрастанием величины напряжения происходит убывание E_∞ , а также времени релаксации τ .

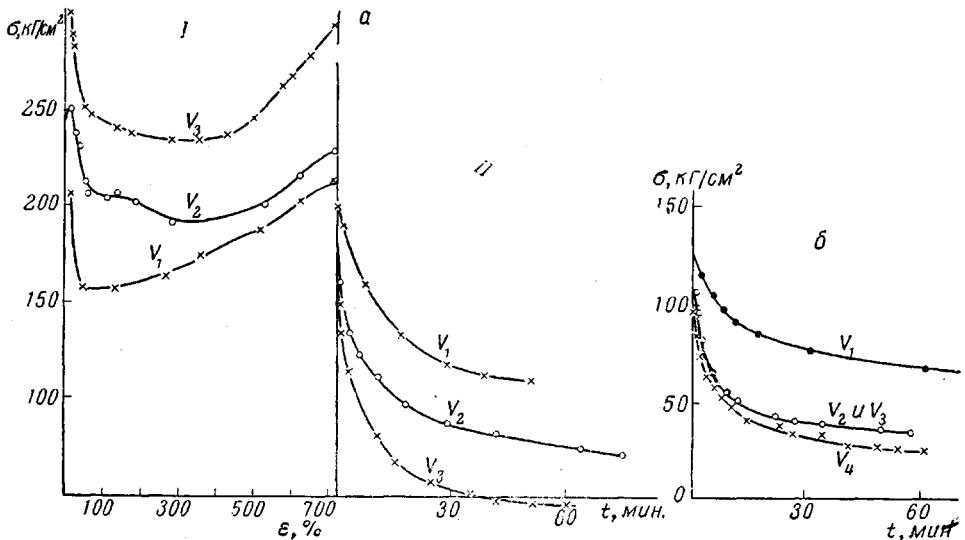


Рис. 5. Влияние скорости деформации на релаксацию напряжения: *a* — кристаллического полипропилена:

I — зависимость напряжения от деформации; *II* — зависимость напряжения от времени:

$$v_1 = 0,009 \text{ мм/сек}, \quad v_2 = 0,08 \text{ мм/сек}$$

$$v_3 = 0,73 \text{ мм/сек};$$

b — закаленного полипропилена

$$v_1 = 0,007 \text{ мм/сек}, \quad v_2 = 0,066 \text{ мм/сек},$$

$$v_3 = 0,59 \text{ мм/сек}, \quad v_4 = 5 \text{ мм/сек}$$

С возрастанием величины деформации значение E_∞ также убывает, а при деформации, соответствующей выходу кривой растяжения на площадку, по-видимому, достигает малых значений, близких к нулю.

Такая зависимость равновесного модуля упругости (а также времени релаксации) от условий деформации, очевидно, может быть связана только с тем, что в процессе деформации разрушается кристаллическая структура материала, что приводит к уменьшению степени пространственной структурированности. В процессе последующей релаксации напряжения происходит восстановление этой разрушенной структуры. С этой точки зрения легко понять, что при возрастании величины и скорости деформации рост величины напряжения приводит к более глубокому разрушению структуры, что и сказывается на большем убывании E_∞ . Достижение очень малого значения E_∞ при деформациях, соответствующих выходу кривой растяжения на площадку, происходит в результате полного разрушения всех структур. Интересно, что образование шейки происходит при меньшей деформации, точно соответствующей максимальному напряжению, когда, судя, по значениям E_∞ , разрушена только часть (но не все) структуры. Из рис. 5 видно, что если в кристаллическом полипропилене величины E_∞ и τ убывают при возрастании скорости, то в закаленном полипро-

пилене, начиная со скорости деформации 0,066 мм/сек, E_∞ и т остаются неизменными. Естественно, что закаленный полипропилен обладает менее совершенной структурой, поэтому напряжения, соответствующего этой скорости, уже достаточно для разрушения всех имеющихся структур, и дальнейшее повышение напряжения в результате возрастания скорости не приводит к изменению структуры.

Таким образом, количественное изучение релаксации напряжения в кристаллическом полипропилене ясно показало наличие и разрушение его пространственной структуры при деформации. Естественно возникает вопрос о механизме разрушения и о природе этой структуры. Из многочисленных структурных исследований последних лет [5] известно, что в полимерах, как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии, имеется большое разнообразие вторичных структурных образований. Показано наличие пачек цепей, образующих ленты и пластины, из которых далее строятся либо сферолиты и еще более крупные элементы структуры, либо (при благоприятных условиях) монокристаллы. Удалось показать влияние различия таких вторичных структур на механические свойства полимеров [6]. Из наших и литературных данных ясно, что в кристаллическом состоянии полимера механизм релаксации напряжения иной, чем в высокогибкостном состоянии и связан с разрушением и перемещением вторичных структурных образований. Глубина этого разрушения структуры может, вероятно, быть различной; например, в работе [7] показано, что в кристаллическом полипропилене при более высоких температурах релаксация напряжения протекает путем образования трещин. Этот случай соответствует наиболее грубому процессу разрушения структуры.

Таким образом, двумя независимыми путями — структурным [6, 7] и феноменологическим, приведенным в этой статье, обнаружены некоторые характеристики надмолекулярных структур в кристаллических полимерах и их изменение при деформации. Естественно, что соединение обоих этих методов позволит глубже разобраться в механизме процессов, протекающих при деформации полимеров и после нее.

Выводы

1. Показана возможность расчета релаксаций напряжения в растянутых образцах кристаллического полипропиленена.

2. Анализ зависимостей констант, характеризующих релаксационный процесс, от температуры, величины и скорости деформации, а также глубины кристаллизации позволяет сделать общие заключения о влиянии этих факторов на структуру кристаллического полимера.

3. Растижение кристаллического полимера приводит к тем более глубокому разрушению его физической структуры (способной в дальнейшем к восстановлению), чем больше величина и длительность действия напряжения. Мерой физической структурированности кристаллического полимера является равновесный модуль упругости E_∞ .

4. Совершенно необходимо сочетать современные методы исследования надмолекулярных структур в полимерах с количественным анализом релаксационных процессов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Tobolsky, *Properties and structure of polymers*, New York — London, John Wiley, 1960; J. B. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. New York — London, John Wiley, 1961.
2. R. L. Miller, *Polymer* 1, 135, 1960.
3. Г. Ш. Израэлит, *Механические испытания резины и каучука*, Госхимиздат, Л.—М., 1949, стр. 134.
4. Г. Л. Слонимский, *Ж. техн. физ.*, 9, 1791, 1939; F. Kohlrausch, *Pogg. Ann.*, 119, 337, 1863.

5. A. Keller, *Phyl. Mag.*, **2**, 1171, 1957; P. H. Till, *J. Polymer Sci.*, **24**, 301, 1957;
 6. В. А. Каargin, Современные проблемы науки о полимерах, Изд-во МГУ, 1962.
 7. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 165, 169, 1964.
 7. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 107; В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Докл. АН СССР, **147**, 407, 1962.
-

INVESTIGATION OF THE STRESS RELAXATION PROCESS IN POLYPROPYLENE

G. L. Slonimskii, L. Z. Rogovina

Summary

It has been shown that stress relaxation on stretched specimens of crystalline polypropylene can be calculated. The constants characterizing the relaxation processes and sensitive to structural changes have been presented. A quantitative study has been made of the effects of temperature, the extent and rate of deformation and the degree of crystallization on the physical structure of the polymer. It has been stressed that quantitative calculations of stress relaxation should be combined with purely qualitative investigations of the supermolecular structures of polymers.