

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаенко В. В., Некрасов А. В., Смолянинов В. В., Бодун Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 780.
2. Barson C. F. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 2. P. 125.
3. Barson C. A., Fenn D. R. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 11. P. 833.
4. Barson C. A., Fenn D. R. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 11. P. 835.
5. Burfield D. R., Jumangat K. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. № 2. S. 63.
6. Татарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколовая Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 14.
7. Burfield D. R., Savariar C. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. № 6. P. 515.
8. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
9. Kelen T., Tudos F. J. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. Pittman C. U., D'Arcy Rounsefell Th. // Computers in Polymer Science/Ed by Dekker M. N. Y., 1977. P. 146.
11. Alfrey T., Price C. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 101.
12. Круглова В. А., Анненков В. В., Ратовский Г. В., Шиверновская О. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 233.
13. Bamford C. H., Schofield E. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1227.

Институт иммунологии МЗ СССР

Поступила в редакцию

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

7.12.88

УДК 541.64:539.3

ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В РАСТЯНУТЫХ ОБРАЗЦАХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Бронников С. В., Веттегрен В. И., Калбина Н. С.,
Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.

Систематические исследования упругих свойств высокоориентированных полимеров позволили установить эмпирическую зависимость модуля Юнга E от температуры T и времени нагружения τ [1]

$$E = E_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где E_0 — значение модуля при $T \rightarrow 0$; k — постоянная Больцмана; W_0 — энергия активации процесса релаксации модуля; $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с.

В экспериментах по определению модуля Юнга обычно задается деформация ε и определяется возникающее в образце напряжение σ . Поэтому, домножая обе части уравнения (1) на ε , получим

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{kT}{W_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

где $\sigma_0 = E_0 \varepsilon$.

Цель настоящей работы — экспериментальная проверка данного соотношения для высокоориентированных моноволокон полимеров промышленного производства: ПЭ, ПЭТФ, ПА-6 и Арамид ВМ.

¹ Под временем нагружения понимается величина, обратно пропорциональная скорости деформирования (при определении модуля статическим методом) или частоте возбуждающих колебаний (при определении модуля динамическим или акустическим методом).

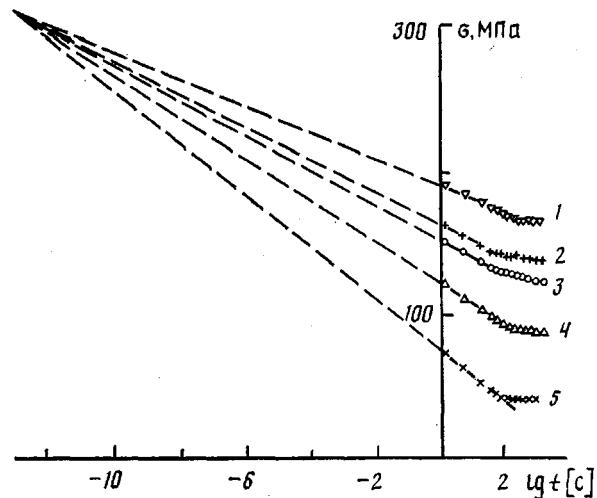


Рис. 1. Зависимость напряжений от времени для ПЭТФ при 183 (1), 213 (2), 253 (3), 268 (4) и 293 К (5) при $\varepsilon_a=3,3\%$

Диаметры волокон составили соответственно 230, 350, 243 и 27,3 мкм. Напряжения определяли на испытательной машине УМИВ-3. Образцы длиной 15 мм выдерживали в термокамере прибора в течение 1 мин при фиксированной температуре и затем растягивали до заданного значения ε_a . С этого момента начинали записывать развивающиеся в образце напряжения в зависимости от времени. Измерения проводили в температурных диапазонах 183–358 (ПЭ), 183–293 (ПЭТФ), 203–293 (ПА-6), 273–423 К (Аримид ВМ), т. е. в тех областях, где в изученных ориентированных полимерах не происходят явно выраженные релаксационные переходы.

На рис. 1 приведены типичные экспериментальные результаты для ПЭТФ в координатах $\sigma - \lg t$. Видно, что до $\sim 10^2$ с напряжения в выбранных координатах уменьшаются по линейному закону. При $t > 10^2$ с наблюдаются отклонения зависимостей от линейности в сторону уменьшения скорости релаксации.

Продолжим прямые $\sigma(\lg t)$ в область малых t . Как следует из рис. 1, при $t=t_0 \approx 10^{-12}$ с прямые, полученные при различных температурах, сходятся в одну точку σ_0 . Следовательно, зависимость $\sigma(t)$ можно описать формулой $\sigma=\sigma_0(1-B \ln t/t_0)$, где B – некоторый коэффициент, который, как экспериментально установлено, увеличивается пропорционально T . Следовательно, коэффициент B с учетом сохранения размерности в предыдущей формуле можно выразить в виде $B=kT/Q_0$, где Q_0 – параметр, имеющий размерность энергии; k – постоянная Больцмана. Таким образом, взаимосвязь между σ , T и t можно выразить уравнением

$$\sigma=\sigma_0\left(1-\frac{kT}{Q_0} \ln \frac{t}{t_0}\right)=\sigma_0-\frac{kT}{\Phi} \ln \frac{t}{t_0}, \quad (2)$$

где $\Phi=Q_0/\sigma_0$ – параметр, имеющий размерность объема.

Соотношение (2) удовлетворительно описывает зависимость напряжения от температуры и времени до $\approx 10^2$ с для всех исследованных полимеров².

В таблице приведены значения параметров Q_0 и t_0 , полученные при обработке экспериментальных данных в соответствии с формулой (2). Видно, что значения t_0 для исследованных объектов заключены в интервале $10^{-12}-10^{-14}$ с, т. е. совпадают со значениями параметра t_0 в уравнении (1), описывающем релаксацию модуля Юнга. Совпадают также значения энергетических параметров процессов релаксации напряжений и

² Использование уравнения (2) оказалось успешным для описания релаксации напряжений других полимеров и металлов. Экспериментальные данные [2–7] для материалов различной природы могут быть с хорошей точностью аппроксимированы линейной зависимостью в координатах $\sigma - \lg t$ в области $t \leq 10^3-10^4$ с.

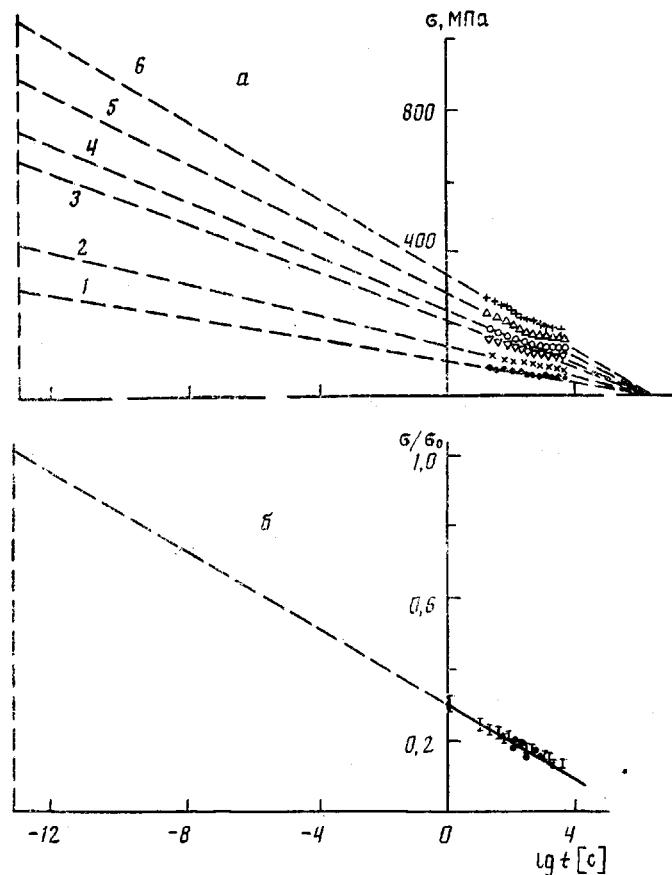


Рис. 2. Зависимости исходных (а) и приведенных напряжений (б) от времени для ПЭ при $\varepsilon_0 = 3,3$ (1), 5 (2), 8 (3), 10 (4), 12 (5) и 14% (6); 293 К

модуля Юнга: $Q_0 = W_0$. Следовательно, уравнение (1) является отражением закономерностей процесса релаксации напряжений.

Из формулы (2) следует, что относительные напряжения σ/σ_0 не должны зависеть от величины предварительного растяжения ε_0 . С целью экспериментальной проверки данного вывода изучали релаксацию ориентированного ПЭ при значениях ε_0 от 3,3 до 14% (таблица, рис. 2). Значения σ_0 при этом менялись в пределах 290–1080 МПа. Как следует из рис. 2, б, при $T=\text{const}$ относительные напряжения в зависимости от $\lg t$ до $t \approx 10^2$ с действительно укладываются на единую прямую вне зависимости от ε_0 .

Условия испытаний образцов и экспериментально определенные параметры уравнений (1) и (2)

Полимер	ε_0 , %	$\lg t_0$ [с]	σ_0 , МПа	Q_0	W_0 кДж/моль
ПЭ	3,3	12	290	120	120
	5	12	430	120	
	8	12	660	120	
	10	12	740	120	
	12	12	880	120	
	14	12	1080	120	
ПЭТФ	3,3	12	320	130	140
ПА-6	8	13	600	180	180
Аримид ВМ	1,3	14	950	160	170

Причиной, вызывающей релаксацию напряжений в твердых телах, как известно, является микроползучесть материала [5–7]. Воспользуемся известным уравнением для скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ [8, 9]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (3)$$

где $\dot{\epsilon}_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с; U_0 – энергия активации ползучести, численно равная энергии активации разрушения; γ – активационный объем ползучести. Умножая обе части уравнения (3) на модуль Юнга ($E\dot{\epsilon} = \dot{\sigma}$ и $E\dot{\epsilon}_0 = \dot{\sigma}_0$), получим формулу для описания скорости релаксации напряжений

$$\dot{\sigma} = -\dot{\sigma}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right).$$

Интегрируя последнее выражение в предположении, что U_0 и γ не зависят от времени и $t/t_0 \gg 1$ ($t_0 = 1/\dot{\sigma}_0$), получим формулу, аналогичную соотношению (2) [5–7]

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{t}{t_0},$$

где $\sigma_0 = U_0/\gamma$.

Величина начальных напряжений (при $t \approx 0$) в описанных опытах, а также в экспериментах по определению модуля Юнга, значительно меньше разрушающих напряжений за время измерения. Следовательно, релаксация напряжений, по-видимому, обусловлена развитием процессов на начальном участке кривой ползучести (неустановившаяся или нестационарная ползучесть), где, как известно [5], скорость ползучести монотонно уменьшается со временем вследствие уменьшения активационного объема ползучести. Вероятно, последнее является основной причиной отклонения от линейности наблюдаемых зависимостей в координатах $\sigma - \lg t$ при $t > 10^2$ с.

Обнаруженные закономерности справедливы в областях температур, в которых отсутствуют явно выраженные релаксационные переходы. Если последние имеют место, релаксацию напряжений более удобно описывать зависимостью $\sigma(t) = \sigma_0 E(t)$, где $E(t) = \int_0^\infty E(\tau_p) \exp(-t/\tau_p) d\tau_p$.

В последнем интегральном выражении $E(\tau_p)$ – релаксационный модуль, τ_p – времена релаксации. Такой подход к описанию релаксации напряжений хорошо известен [10–12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронников С. В., Веттергрен В. И., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 9. С. 1963.
2. Wilding M. A., Ward I. M. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19, № 2. P. 629.
3. Bradley W. V., Williams H. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 1. P. 288.
4. Rizzo G., Spadaro G. // Polymer Bul. 1987. V. 18. № 9. P. 361.
5. Розенберг В. М. Основы жаропрочности металлических материалов. М., 1973. 328 с.
6. Борзыка А. М., Гецов Л. Б. Релаксация напряжений в металлах и сплавах. М., 1972. 304 с.
7. Фелтам П. Деформация и прочность материалов. М., 1968. 410 с.
8. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
9. Журков С. Н., Санфирова Г. П. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 2. С. 237.
10. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М., 1973. 357 с.
11. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л., 1975. 288 с.
12. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1979. 352 с.