ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 7

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. С. В. Бронников, В. И. Веттегрень, Н. С. Калбина, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель

К ОПИСАНИЮ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

На основании анализа кинетического уравнения для скорости ползучести и опытных данных предложено уравнение для описания релаксации напряжений, связывающее напряжение σ со временем t и температурой T: $(\sigma_0/\sigma)^m \simeq m\frac{t}{t_0}\exp(-Q_0/kT)$, где σ_0 – значение σ при $t\to 0$, Q_0 – энергия активации процесса релаксации напряжений, k – постоянная Больцмана, t_0 – постоянная времени, $m=\alpha_0\sigma_0/kT$, α_0 – значение активационного объема при $t\to 0$. Экспериментально установлено, что это уравнение хорошо описывает релаксацию напряжений, возникающих при растяжении высокоориентированных волокон полимеров, в широком диапазоне времен измерений и температур.

Зависимость между напряжением σ, возникающим в растянутом на величину ε_{in} (начальное растяжение) образце полимера, и временем t после прекращения деформирования обычно записывают следующим образом [1–4]:

$$\sigma(t)=\varepsilon_{in}E(t), \qquad (1)$$

где $E(t)$ – интегральная функция, учитывающая спектр (набор) релаксационных модулей $E(\tau_r)$ и времен релаксации τ_r: $E(t)=\int_0^\infty E(\tau_r)\exp(-t/\tau_r)d\tau_r$. Известны методы подбора параметров $E(\tau_r)$ и τ_r для количественного описания экспериментальных зависимостей $\sigma(t)$ [1–4]. Как показала практика, такой подход оказался весьма успешным для описания релаксации напряжений в изотропных и слабоориентированных полимерах. Однако в случае высокоориентированных полимеров возникают определенные трудности, обусловленные, в частности, эмпирическим подбором функций $E(\tau_r)$ [1].

В настоящей работе сделана попытка получить и экспериментально проверить уравнение, связывающее величину напряжения с температурой T и временем после прекращения деформирования, не требующее знания вида релаксационных функций $E(\tau_r)$. В основу вывода уравнения положены представления, согласно которым причиной релаксации в твердых телах является микроползучесть материала [5, 6].

Объектами исследований являлись высокоориентированные моноволокна полимеров промышленного производства: ПЭ, ПЭТФ, ПА-6 и Аримид ВМ. Диаметры волокон, измеренные на микроскопе, составили соответственно 230, 350, 243 и 27,3 мкм. Релаксацию напряжений изучали на испытательной машине УМИВ-3. Образцы волокон длиной 15 мм выдерживали в термо(крио)камере прибора в течение 1 мин при заданной температуре, затем быстро растягивали до значения ε_{in} (несколько процентов) и записывали возникающее в образце напряжение в зависимости от времени. Измерения проводили в диапазоне температур, где для изученных ориентированных полимеров не наблюдаются явно выраженные релаксационные переходы: 183–358 (ПЭ), 183–293 (ПЭТФ), 203–293 (ПА-6), 273–423 К (Аримид ВМ). Типичные кривые релаксации напряжений представлены на рис. 1.

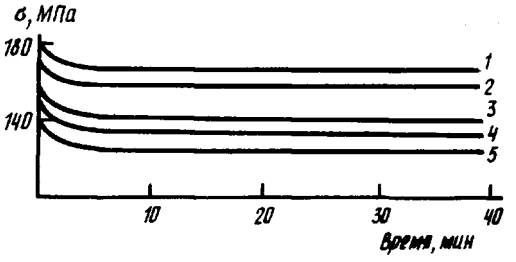

Рис. 1. Кривые релаксации напряжений для ПЭТФ при различных температурах. Здесь и на рис. 2 и 3 $T=183$ (*1*), 213 (*2*), 253 (*3*), 268 (*4*) и 298 К (*5*)

Для вывода уравнения, описывающего релаксацию напряжений, воспользуемся известным выражением для скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ [7—9]

$$\dot{\varepsilon}=\dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q_0-\alpha\sigma}{kT}\right), \tag{2}$$

где $\dot{\varepsilon}_0$ — предэкспоненциальный множитель, Q_0 — энергия активации и α — активационный объем ползучести. Умножая обе части уравнения (2) на E_0, модуль Юнга при $T\to 0$, который является константой материала ($\dot{\sigma}=E_0\dot{\varepsilon}$ и $\dot{\sigma}_0=E_0\dot{\varepsilon}_0$), имеем формулу для скорости релаксации напряжений $\dot{\sigma}$

$$\dot{\sigma}=-\dot{\sigma}_0 \exp\left(-\frac{Q_0-\alpha\sigma}{kT}\right) \tag{3}$$

Решив уравнение (3) относительно напряжения σ, получим, что σ уменьшается пропорционально $\ln t$. Ранее, однако, экспериментально было показано, что такая закономерность изменения напряжений наблюдается в диапазоне небольших времен измерений ($t\leqslant 10^2$ с) [10]. Установлено, что энергетический параметр процесса релаксации Q_0 не зависит от времени, температуры и величины предварительного деформирования [5, 6]. Следовательно, можно предположить, что нарушение пропорциональности между σ и $\ln t$ при больших временах измерений вызвано изменением параметра α в ходе процесса релаксации напряжений.

С целью проверки данного предположения вычислим по экспериментальным кривым $\dot{\sigma}(t)$ значения $\alpha\sigma$ при различных значениях t и сопоставим их со значениями σ при тех же t в координатах $\alpha\sigma-\ln\sigma$.

Из рис. 2 видно, что $\alpha\sigma$ увеличивается пропорционально уменьшению $\ln\sigma$ (при увеличении времени t). Следовательно, изменение $\alpha\sigma$ в ходе релаксации напряжений может быть выражено эмпирическим соотношением

$$\alpha\sigma=-\alpha_0\sigma_0 \ln\frac{\sigma}{\sigma_0}, \tag{4}$$

где α_0 и σ_0 — значение параметров α и σ при $t\to 0$.

Как отмечалось, релаксация напряжений вызвана развитием микроползучести. Из литературы известно, что последняя сопровождается значительным изменением величины активационного объема α [5, 6]. Полученная зависимость (4) отражает закономерность изменения параметра α, которая обусловлена развитием микроползучести.

С учетом выражения (4) уравнение (3) для скорости релаксации напряжений приобретает вид

$$\dot{\sigma}=-\dot{\sigma}_0\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \exp\left(-\frac{Q_0}{kT}\right), \tag{5}$$

где показатель степени m определяется соотношением $m=\alpha_0\sigma_0/kT$. Отличие формулы (5) от соотношения (3) обусловлено учетом изменения параметра α в ходе процесса релаксации напряжений.

Выполнив интегрирование уравнения (5), получим выражение для опи-

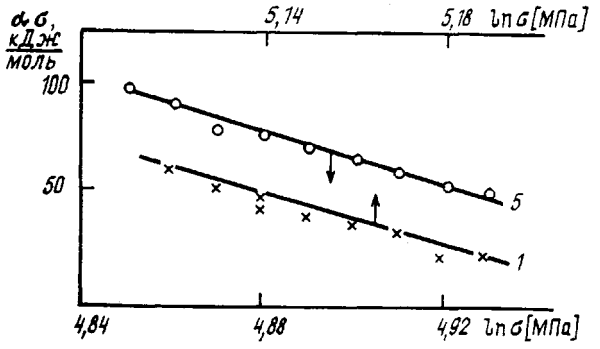

Рис. 2. Зависимость параметра $\alpha\sigma$ от $\ln\sigma$ для ПЭТФ

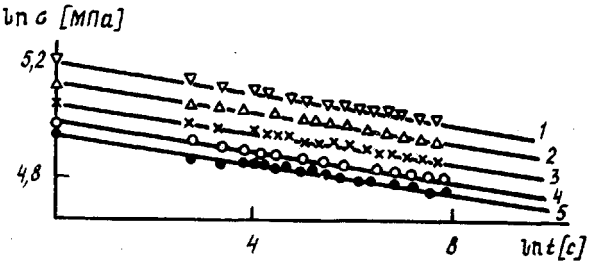

Рис. 3. Зависимость $\ln\sigma$ от $\ln t$ для ПЭТФ

сания релаксации напряжений в широком диапазоне времен измерений (при $\alpha\sigma=\mathrm{var}$) [1]

$$\frac{1}{m-1}\left[\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^{m-1}-1\right]=\frac{t}{t_0}\exp\left(-\frac{Q_0}{kT}\right), \tag{6}$$

где $t_0\equiv\sigma_0/\dot{\sigma}_0$ — постоянная времени. Уравнение (6) можно упростить, полагая, что $(\sigma_0/\sigma)^{m-1}\gg 1$ и $m\gg 1$. Тогда получим

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^{m}\simeq m\frac{t}{t_0}\exp\left(-\frac{Q_0}{kT}\right) \tag{6a}$$

С целью экспериментальной проверки уравнения (6а) его удобно прологарифмировать

$$m\ln\frac{\sigma_0}{\sigma}\simeq\ln m+\ln\frac{t}{t_0}-\frac{Q_0}{kT} \tag{7}$$

В соответствии с уравнением (7) экспериментальные данные в координатах $\ln\sigma-\ln t$ при фиксированных значениях T должны укладываться на параллельные прямые линии. Как следует из рис. 3, это заключение выполняется на практике. Из наклона прямых для исследованных полимеров были определены значения показателя степени m в уравнении (6) или (7), которые представлены в таблице. Там же приведены значения m, вы-

Экспериментальные значения параметров уравнения (7)

Полимер	ε_{in}, %	$m=\frac{\alpha_0\sigma_0}{kT}$	m (рис. 3)	Q_0, кДж/моль	
				из рис. 4	из кривых ползучести
ПЭ	3,3	30	30	120	120
ПЭТФ	3,3	40	40	130	140
ПА-6	8,0	30	35	180	180
Аримид ВМ	1,3	45	30	160	150

[1] Аналогичное выражение для описания релаксации напряжений в кристаллах было получено в работе [5] при использовании дислокационного подхода. Степенную зависимость напряжения от времени имеет также уравнение Бартенева [11] для описания прочности полимеров при больших временах измерения (долговечности) τ_f.

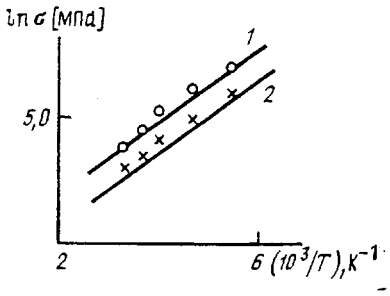

Рис. 4

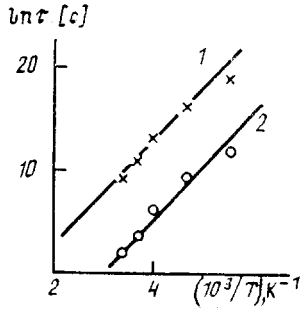

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для ПЭТФ для $\ln t=2{,}6$ (*1*) и 6,0 [с] (*2*)

Рис. 5. Зависимость $\ln t$ от $1/T$ для ПЭТФ при $\ln\sigma=4{,}7$ (*1*) и 4,9 [МПа] (*2*)

численные по соотношению $m=\alpha_0\sigma_0/kT$. Совпадение значений параметра m, найденных из наклона прямых и вычисленных по теоретическому соотношению, может служить, по нашему мнению, доказательством справедливости предлагаемого уравнения (7).

Воспользуемся найденной величиной m для определения энергии активации процесса релаксации Q_0. С этой целью изобразим экспериментальные результаты в координатах $\ln\sigma-1/T$. В соответствии с уравнением (7) в указанных координатах при фиксированных значениях t должны получаться прямые, угол наклона которых $d(\ln\sigma)/d(1/T)=Q_0/km$. Как следует из рис. 4, опытные данные действительно укладываются на прямые, из угла наклона которых были определены значения Q_0, представленные в таблице. Там же приведены значения энергии активации процесса ползучести. Как видно, энергии активации релаксации напряжений и ползучести совпали, что и следовало ожидать из сопоставления уравнений (2) и (3).

С целью определения значений параметра t_0 в уравнении (7) построим экспериментальные данные в координатах $\ln t-1/T$ (при фиксированных значениях σ). Как видно из рис. 5, в соответствии с уравнением (7) опытные значения укладываются на параллельные прямые, отсекающие на оси $\ln t$ (при $1/T\to 0$) отрезок, определяемый соотношением $\ln t=\ln t_0-\ln m+m\ln(\sigma_0/\sigma)$, откуда может быть определен параметр t_0. Обнаружено, что t_0 для исследованных полимеров имеет порядок $10^{-12}-10^{-15}$ с.

Предлагаемый в настоящей работе подход к описанию релаксации напряжений в высокоориентированных полимерах не противоречит традиционному (формула (1)), однако имеет следующие преимущества. Уравнение (7) содержит только одно характерное время t_0 вместо набора времен релаксации τ_r, поэтому для описания релаксации напряжений не требуется знания вида релаксационных функций $E(\tau_r)$. Уравнение (7) не является специфически «полимерным», а может быть использовано для описания релаксации напряжений любых твердых тел.

Уравнение (6а) целесообразно использовать в первую очередь для ориентированных полимеров в диапазоне температур вдали от релаксационных переходов. Предложенный подход в целом и уравнение (7), в частности, могут быть использованы (с применением достаточно очевидной экстраполяционной процедуры) для анализа и(или) прогноза так называемой «медленной релаксации» волокон, проявляющейся в существенном падении прочности и модуля Юнга при длительном хранении. При разных конкретных технологиях упрочнения степень выраженности медленной релаксации различна, а это уже открывает подход к объективному выбору оптимальных технологий. Возможности конкретного использования уравнения (7) для указанных целей требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 312 с.
2. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров. М., 1973. 357 с.
3. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров. Л., 1975. 288 с.
4. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
5. *Фелтам П.* Деформация и прочность материалов. М., 1968. 410 с.
6. *Розенберг В. М.* Основы жаропрочности металлических материалов. М., 1973. 328 с.
7. *Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н.* // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
8. *Журков С. Н., Санфирова Г. П.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 2. С. 237.
9. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
10. *Бронников С. В., Веттегрень В. И., Калбина Н. С., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 627.
11. *Бартенев Г. М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 19.05.89

S. V. Bronnikov, V. I. Vettegren', N. S. Kalbina, L. N. Korzhavin, S. Ya. Frenkel'

ON DESCRIPTION OF LONG-TERM STRESS RELAXATION FOR STRETCHING OF ORIENTED POLYMERS

Summary

From analysis of the kinetic equation for the creep rate and experimental data the equation for the stress relaxation is proposed relating stress σ with time t and temperature T: $(\sigma_0/\sigma)^m \simeq m(t/t_0)\exp(-Q_0/kT)$ where σ_0 is the value of σ at $t\to 0$, Q_0 is the activation energy of the stress relaxation process, k is the Boltzmann's constant, t_0 is the time constant, $m=\alpha_0\sigma_0/kT$, α_0 is the value of the activation volume for $t\to 0$. It has been shown experimentally that this equation describes the relaxation of stresses arising as a result of stretching of high-oriented polymer fibers in the wide range of measuring times and temperatures.