

УДК 541.64:539.3

ДВА МЕХАНИЗМА РОСТА МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ВОЛОКОН СВМ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

© 2000 г. С. Л. Баженов, А. К. Рогозинский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.04.2000 г.

Принята в печать 22.05.2000 г.

Исследовано поведение модуля упругости E волокон СВМ при растяжении. Обнаружен рост модуля при растяжении волокон до деформации $\epsilon = 1.6\%$. Предлагается два возможных механизма этого роста. При $\epsilon < 0.6\%$, когда между напряжением и деформацией имеется однозначная, не зависящая от времени связь, рост E обусловлен нелинейной упругостью волокон. При $\epsilon > 0.6\%$ модуль растет в результате ползучести волокон. Соответственно появляется зависимость модуля упругости от времени. Физической причиной роста модуля при ползучести является, по-видимому, уменьшение концентрации дефектов структуры полимерного кристалла при растяжении. Формально такое снижение концентрации дефектов может быть описано как перестройка дефектных, более мягких, фрагментов полимерных цепочек в более жесткие фрагменты. Существенно, что рост модуля обратим. После разгрузки волокон происходит постепенное снижение модуля со временем. Показано, что рост модуля и его возврат к исходной величине не связаны с дополнительной ориентацией и последующей разориентацией макромолекул и других морфологических образований. После снижения растягивающего напряжения с 1.6 до 0.27 ГПа наблюдалось самопроизвольное увеличение напряжения и модуля упругости со временем, если длина волокон была фиксирована. Одновременное измерение E акустическим и механическим методами позволяет определить величину упругой и запаздывающей-упругой компонент деформации.

ВВЕДЕНИЕ

В линейно-упругих материалах напряжение прямо пропорционально их удлинению (закон Гука), и коэффициент этой пропорциональности называют модулем упругости или модулем Юнга E . Модуль упругости определяется потенциалом межатомного взаимодействия, который в кристаллических материалах и металлах ангармоничен. Ангармонизм потенциала приводит к небольшому, но вполне измеримому отклонению от закона Гука уже на идеально-упругой стадии деформирования при удлинениях $\sim 0.1\%$. В кристаллах отклонение от закона Гука всегда проявляется в виде снижения E с ростом деформации. Появление пластичности способствует дополнительному снижению модуля упругости.

Обратная ситуация возникает иногда в полимерах. Рудаков и Бессонов [1–3] обнаружили явление увеличения модуля упругости с деформацией при растяжении ориентированных полимер-

ных волокон. После разгрузки модуль упругости возвращался к исходному значению, следовательно, эффект не был связан с доориентацией волокон. Рост модуля в этих работах объяснен аномальным поведением потенциала межатомного взаимодействия в полимерной цепи. Отметим, что увеличение модуля с деформацией наблюдали также при растяжении волокон аморфного стекла и плавленого кварца [4].

Не связанный с ориентацией рост модуля упругости при растяжении весьма характерен для арамидных волокон, в частности, для волокон СВМ [5–11], Кевлар-49 [11–15], Терлон и Армос [11]. Особенностью арамидных волокон является относительно большой прирост E . Например, в волокнах СВМ модуль возрастает почти вдвое, от начальных 110–120 до 215 ГПа при $\epsilon = 3\%$ [10, 11]. Такая величина E близка к теоретическому пределу продольной жесткости кристалла СВМ при

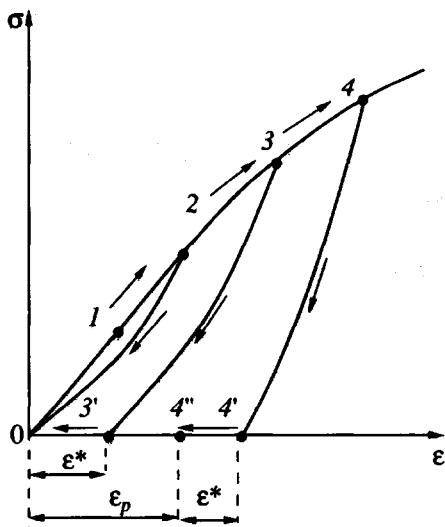


Рис. 1. Схема поведения полимера в циклах нагружение–разгрузка. ϵ^* – запаздывающая компонента деформации, ϵ_p – пластическая деформация.

абсолютном нуле температуры (210–250 ГПа) [16, 17].

Публикации, в которых исследован эффект роста модуля упругости волокон при удлинении, можно разделить на две группы. В первой группе увеличение модуля объясняется нелинейной упругостью волокон. Абрамчук объяснял рост модуля тем, что валентные углы в молекулярной цепочке велики [7]. В связи с этим механическое поведение цепочки аналогично поведению упругой балки в форме тупого угла. При растяжении жесткость такой балки растет с деформацией. Allen и Roche трактовали увеличение модуля волокон Кевлар-49 как следствие уменьшения угла разориентации микрофибрилл (5° – 8° относительно оси волокон) при удлинении [15]. Данная модель близка к предыдущей, однако нелинейная упругость в ней обусловлена особенностями надмолекулярной структуры полимера. Общей чертой этой группы работ является то, что модуль упругости однозначно связывается с деформацией, а влияние времени и релаксационных процессов не рассматривается.

Во второй группе работ рост модуля объясняется структурной перестройкой на молекулярном уровне, как некий переход в структуре полимерной цепи [8–11]. Переход имеет активационный барьер, и для его преодоления необходимо время. При небольшой энергии активации переход может проявляться в виде нелинейной упругости.

Заметим, что арамидные волокна являются аморфно кристаллическими, причем температура стеклования T_g волокна СВМ ($\sim 280^\circ$) намного превышает температуру растяжения (комнатную). Поэтому межкристаллитные прослойки СВМ находятся в стеклообразном состоянии. Ниже T_g в полимерах деформация имеет упругую ϵ_e , запаздывающую упругую ϵ^* (называемую иногда упругим последействием) и пластическую ϵ_p компоненты. Полная деформация равна сумме этих компонент $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon^* + \epsilon_p$, которые схематически иллюстрируются рис. 1.

При малых деформациях полимеры ведут себя упруго. При нагружении до точки 1 на рис. 1 разгрузка описывается той же кривой, что и нагружение. Для упругого поведения характерна однозначная, не зависящая от времени и пути нагружения, связь между напряжением и деформацией, которая может быть как линейной (гуковской), так и нелинейной. При нагружении между точками 1–2 кривая разгрузки перестает совпадать с кривой нагружки, что свидетельствует о появлении запаздывающей компоненты упругой деформации. В англоязычной литературе для обозначения запаздывающей упругой деформации используется термин *anelastic*, что переводится как “неупругость”. При появлении запаздывающей упругой деформации напряжение зависит уже не только от деформации, но и от времени или скорости деформирования. После разгрузки длина волокна полностью восстанавливается. При дальнейшем увеличении растягивающего напряжения до точки 3 восстановление длины образца может происходить не сразу, а лишь через некоторое время по пути 3'–0, причем время восстановления может достигать нескольких дней.

При дальнейшем повышении напряжения до точки 4 появляется пластическая компонента деформации ϵ_p , которая при температуре намного ниже T_g не исчезает даже через несколько месяцев. Сразу же заметим, что пластическая компонента деформации в данной работе не исследовалась. В полимерах пластическая деформация ϵ_p исчезает частично или полностью, если их нагреть выше T_g . Исчезающую выше T_g пластическую деформацию называют высокоэластической [18, 19]. Механизм высокоэластичности состоит в конформационной перестройке полимерных цепей [18]. Согласно работам Олейника с соавторами [20, 21], при температурах значительно ниже T_g механизм запаздывающей упругости не связан с конформационными переходами и отличен от механизма высокоэластичности. Следовательно, различие между запаздывающей упругой и плас-

тической компонентами деформации не сводится лишь к различию во временах релаксации, и эти компоненты деформации связаны с физически различными процессами.

По аналогии с деформацией модуль упругости также может быть представлен в виде суммы трех компонент. Эти компоненты модуля мы предлагаем называть нелинейно-упругой, запаздывающе-упругой и необратимой. После растяжения до $\epsilon = 2.5\text{--}3\%$ и снятия нагрузки волокна СВМ демонстрируют необратимое увеличение модуля на 5–10 ГПа. Это гораздо ниже величины максимального прироста модуля $\Delta E \approx 100$ ГПа при удлинении ~3% [11]. Необратимый рост модуля невелик даже при первом нагружении. При последующих циклах нагружения–разгрузки необратимая компонента модуля вообще не наблюдается. В настоящей работе необратимая компонента E , соответствующая пластической компоненте деформации волокна, не исследовалась. Изучена лишь роль упругой и запаздывающе-упругой компонент деформации в изменении E .

Для арамидных волокон рост модуля упругости наблюдали различными способами: при прямых механических испытаниях [10, 11, 15], а также акустическим [7, 8, 10–12], рентгеновским [8, 9, 13, 14] и ИК-спектральным методами [22, 23]. Разные методы чувствительны к различным физическим характеристикам материала. Акустический метод основан на измерении скорости звука в волокне. Звуковая волна в волокне СВМ движется со скоростью ~10 км/с, и процессы, ответственные за запаздывающую компоненту деформаций, оказываются замороженными. Как следствие, “акустический” модуль определяется лишь упругой компонентой деформации ϵ_e . Скорость распространения звука, а значит и акустический модуль, не зависит от частоты ультразвуковой волны [6]. В этом состоит отличие ультразвукового модуля от динамического механического E , который, как известно, сильно зависит от частоты нагружения.

Поскольку скорость звука высока (~10 км/с), акустическому модулю соответствуют механические испытания с очень высокой скоростью растяжения и динамический модуль E' при $\omega \rightarrow \infty$. При растяжении с постоянной скоростью модуль $E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon$ – приращение деформации, равное сумме упругой и запаздывающе-упругой компонент $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_e + \Delta\epsilon^*$. Определяемый таким методом модуль упругости именуют статическим модулем. Поскольку статический модуль определяется

полной деформацией волокна, запаздывающая упругая деформация $\Delta\epsilon^*$ способствует заметному снижению статического модуля по сравнению с акустическим.

На первый взгляд, рост жесткости полимерных волокон при удлинении неудивителен. Хорошо известно, что вытяжка полимерных волокон приводит к их ориентации. Однако обсуждаемый в настоящей работе рост модуля упругости, по-видимому, не связан с ориентацией, так как температура стеклования волокон СВМ очень высока (~280°C), а ориентация полимеров при температурах намного ниже T_g необратима. В то же время после снятия нагрузки модуль упругости и длина волокон СВМ постепенно снижаются до начальных величин. По этой же причине рост модуля упругости волокон СВМ под нагрузкой, видимо, не связан и с вынужденной высокоэластичностью, которая обусловлена конформационными переходами и при температуре намного ниже T_g необратима [20, 21]. Отметим, однако, что необратимость конформационных переходов при температуре заметно ниже T_g прямыми экспериментами доказана лишь для неориентированных полимеров.

В работах [8–11] предполагалось, что возрастание E при растяжении обусловлено неким молекулярным переходом, и стоял вопрос о механизме этого перехода. Переход связывался с распрямлением молекулярных “кинков” под нагрузкой [8, 9]. Близкое описание механизма перехода было дано нами [10, 11]. Мы предполагали, что переход состоит в распрямлении молекулярных петель при растяжении, т.е. в исчезновении пары кинков. Распрямление молекулярного кинка или петли имеет конформационную природу и представляет собой переход *гом*- или *цис*-конформеров в *транс*-зигзаг. Например, распрямление кинка в ПЭ состоит в переходе $g^+tg^- \rightarrow tt$. Структура конформационных переходов в волокнах СВМ подробно описана [24]. Увеличение модуля упругости волокон СВМ объяснялось переходом *цис*-конформеров в более жесткий *транс*-зигзаг [9].

Модели, описывающие эффект роста модуля упругости, являются не более чем гипотезами. И хотя с открытия эффекта Рудаковым и Бессоновым прошло более тридцати лет, нам не известно ни одной попытки экспериментальной проверки или критического анализа этих гипотез. Однако такой анализ необходим. К примеру, нелинейная упругость не может объяснить рост модуля упругости в процессе ползучести, поскольку она предполагает мгновенный отклик на изменение нагрузки и запаздывание описать принципиально

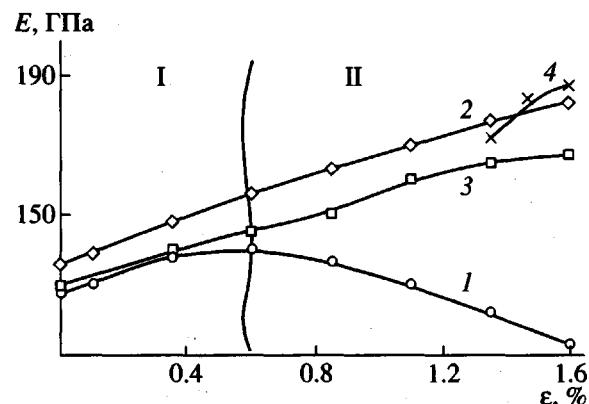


Рис. 2. Зависимость модуля упругости волокон E от деформации при растяжении: 1 – статический модуль упругости, 2 – акустический модуль, 3 – статический модуль после выдержки нити под нагрузкой в течение 20 мин, 4 – статический модуль при разгрузке. Пояснения в тексте.

неспособна. Вызывает сомнение и конформационная модель распрямления под нагрузкой молекулярных "кинков" и петель. Несомненным достоинством этой модели является ясность, однако ей противоречит обратимый характер увеличения модуля.

Противоречие между моделью конформационных переходов и обратимостью эффекта роста модуля вовсе не означает отказ от гипотезы о существовании молекулярных переходов, приводящих к изменению жесткости полимерной цепи. В настоящей работе повышение модуля упругости будет объяснено переходом неких гипотетических "мягких" фрагментов полимерной цепи в "жесткие" фрагменты. Механизм этого перехода обсуждаться не будет. Целью работы является попытка экспериментальной проверки данной гипотезы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили нити, состоящие из 300 волокон СВМ. Линейная плотность нитей составляла 58 текс. Модуль упругости измеряли одновременно двумя методами – механическим и акустическим. Рабочая длина образцов 600 мм. Концы образцов имели специальные конусообразные наконечники из отверженной эпоксидной смолы для ввода и вывода УЗ-сигнала.

Механическое нагружение нити осуществляли двумя различными способами. В режиме ползучести к нижнему подвижному концу нити последовательно подвешивали грузы и измеряли удлинение нити. В режиме релаксации напряжения нить

растягивали на испытательной машине "Инстрон 1122", и при некоторой нагрузке нагружение прекращали. При обоих способах испытания через образец пропускали продольные УЗ-импульсы с несущей частотой 250 кГц и частотой повторения 900 Гц. Это позволяло одновременно определять статический и динамический модули. Акустический модуль упругости определяли по скорости ультразвука [25] как

$$E_a = \rho c^2, \quad (1)$$

где ρ – плотность волокон, c – скорость ультразвука. Скорость ультразвука определяли делением длины образца на время прохождения импульса.

Скорость ползучести волокон весьма чувствительна к влиянию влаги. Поэтому перед началом измерений образцы сушили нагреванием до 110°C. Затем производили тренировку волокон путем нагружения до напряжения 2–2.5 ГПа, разгрузкой и отжигом при 150°C в течение 1.5 ч. После тренировки образцы были на ~0.5% длиннее, чем до нее, а модуль возрастал от начальных 120 до 125–128 ГПа. Такое увеличение модуля составляет менее 10% от величины максимального прироста ΔE_a при $\epsilon = 2\text{--}3\%$. При последующих циклах нагружения–разгрузки деформация полностью восстанавливалась после отжига при 150°C. Тренировка позволяла исключить пластическую компоненту деформации и исследовать лишь упругую и запаздывающую упругую компоненты деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 приведена зависимость модуля упругости E от деформации растяжения ϵ . Кривая 1 соответствует статическому модулю, определяемому путем последовательного нагружения образца грузами через каждые 30 с

$$E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon, \quad (2)$$

где $\Delta \epsilon$ – приращение деформации вследствие увеличения нагрузки. Статический модуль вначале возрастает с повышением ϵ , а затем начинает постепенно снижаться. Акустический модуль (кривая 2) монотонно растет до величины ~185 ГПа. При малых деформациях ($\epsilon < 0.6\%$, область I на рис. 2) разница между акустическим и статическим модулями сравнительно мала. При $\epsilon > 0.6\%$ (область II) различие становится значительным.

Поведение волокон под нагрузкой зависит от величины деформации. При $\epsilon < 0.4\%$ ползучесть не обнаруживается и волокна ведут себя нелинейно-упруго. Следовательно, рост модуля упругости при малых деформациях на рис. 2 обусловлен

нелинейной упругостью волокон. При деформации $\varepsilon > 0.4\%$ заметной становится ползучесть, т.е. постепенное удлинение волокон со временем при постоянной растягивающей силе. Увеличение этой силы приводит к повышению скорости ползучести и снижению статического модуля, вследствие чего увеличивается разница между акустическим и статическим модулями в области II (рис. 2).

Чтобы доказать, что различие между статическим и акустическим модулями вызвано ползучестью волокон, нить нагружали ступенчато по следующей методике. После подвешивания груза весом 500 г нить в течение 20 мин выдерживали под нагрузкой. Когда скорость ползучести снижалась, подвешивали следующий груз. При определении модуля по формуле (2) $\Delta\varepsilon$ находили как разницу между деформациями непосредственно перед подвешиванием груза и через 10–15 с после этого. Измеренный таким образом статический модуль (рис. 2, кривая 3) близок к акустическому. Кривая 4 на рис. 2 относится к данным для такой же методики измерения при снятии грузов. Статический модуль при разгрузке практически совпадает с акустическим модулем. Таким образом, наблюдаемая при стандартных измерениях разница между акустическим и статическим модулями несомненно связана с ползучестью волокон.

В терминах компонент общей деформации эту разницу можно объяснить так. При определении статического модуля приращение деформации равно сумме упругой и запаздывающей упругой компонент $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon^*$. Выдержка волокон под нагрузкой приводит к тому, что запаздывающая упругая компонента деформации $\Delta\varepsilon^*$ "выбирается" в процессе ползучести, и после добавления груза скорость ползучести остается сравнительно невысокой. В результате, статический модуль приближается к акустическому.

На рис. 3 (кривая 1) показана зависимость общей деформации волокон ε от времени t при ползучести под действием постоянного растягивающего напряжения $\sigma = 1.6$ ГПа. При ползучести общая деформация σ возрастает за счет увеличения запаздывающей упругой компоненты $\Delta\varepsilon^*$. Деформация волокон ε в полулогарифмических координатах описывается S-образной кривой. Скорость ползучести снижается со временем. Кривая 2 показывает, что одновременно растет акустический модуль упругости E_a . Кривые 1 и 2 по форме одинаковы. Модуль упругости и деформация в процессе ползучести ведут себя совершенно аналогично. Это указывает на существование однозначной связи между ε^* и E_a в процессе ползучести при постоянной нагрузке.

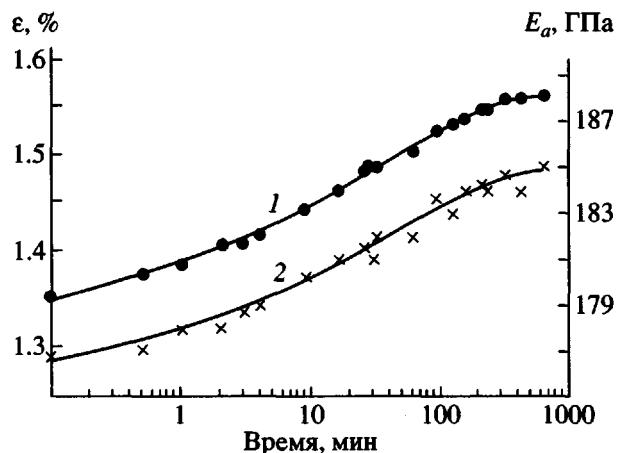


Рис. 3. Ползучесть волокон под напряжением 1.6 ГПа: 1 – полная деформация волокон ε , 2 – акустический модуль упругости E_a .

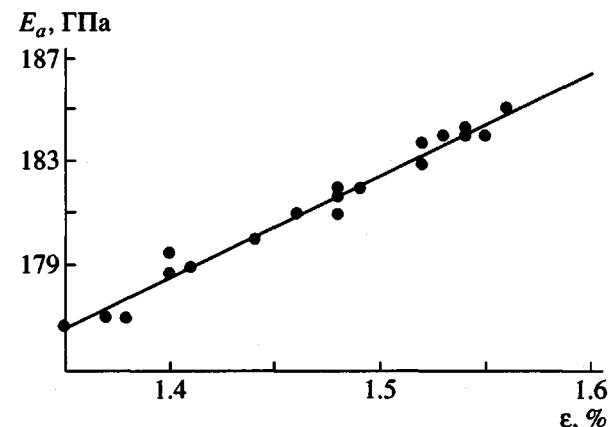


Рис. 4. Акустический модуль упругости E_a в зависимости от полной деформации ε при ползучести под напряжением 1.6 ГПа.

На рис. 4 приведена зависимость акустического модуля упругости E_a от общей деформации ε при ползучести. Точки получены пересчетом данных, взятых из рис. 3. Нагрузка постоянна, поэтому при комнатной температуре увеличение общей деформации обусловлено исключительно приращением запаздывающей упругой компоненты деформации ε^* . Модуль растет с ε линейно. Наклон прямой $\Delta E_a / \Delta \varepsilon^*$ характеризует чувствительность модуля упругости к изменению ε^* .

Рисунок 5 иллюстрирует поведение волокон после резкого снижения нагрузки. Нить была нагружена до напряжения 1.96 ГПа и "ползла" в течение 16 ч. Затем напряжение было снижено до 0.49 ГПа. После уменьшения нагрузки поведение нити было весьма необычным. Нить начала по-

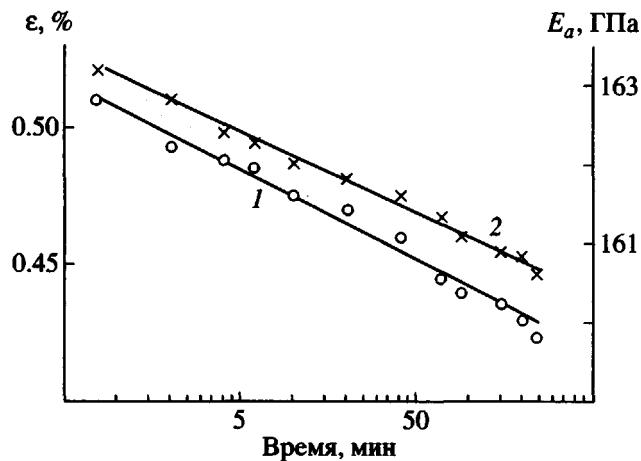


Рис. 5. Восстановление длины волокон СВМ после снижения растягивающего напряжения от 1.96 до 0.49 ГПа: 1 – деформация волокон ε при постоянном растягивающем напряжении; 2 – акустический модуль упругости волокон E_a .

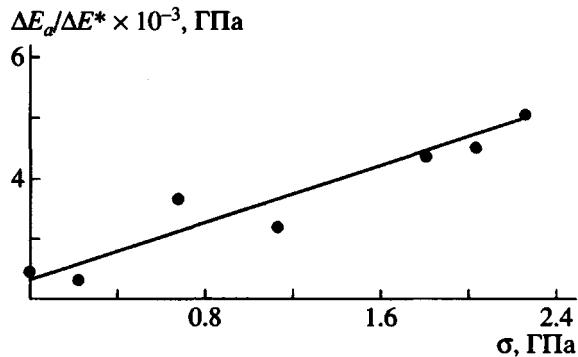


Рис. 6. Зависимость отношения $\Delta E_a / \Delta \varepsilon^*$ от напряжения σ при ползучести.

степенно сокращаться, а висящая на ней двухкилограммовая гиря ползла вверх. Отметим, что нить была тонкой и ее сечение составляло лишь $1/25 \text{ мм}^2$. Кривая 1 отражает зависимость общей деформации волокон ε от времени t после снижения нагрузки. Сокращение нити после снижения нагрузки иногда называется восстановлением размеров. В нашем случае восстановление длины обусловлено уменьшением ε^* . В не слишком большом диапазоне времен длина волокон уменьшается пропорционально логарифму времени. Кривая 2 показывает, что восстановление длины волокон сопровождается одновременным снижением акустического модуля упругости.

Поведение волокон свидетельствует о том, что имеется некоторая единственная равновесная длина (деформация) волокон, соответствующая

приложенной нагрузке. В зависимости от предыстории нагружения приближение к равновесной длине может происходить как путем постепенного увеличения длины при ползучести (рис. 3), так и путем уменьшения длины при снижении нагрузки (рис. 5). В рамках упомянутой выше модели рост длины и модуля упругости в процессе ползучести описывается структурным переходом “мягких” дефектных фрагментов полимерной цепи в более длинные и “жесткие” фрагменты. Восстановление длины после резкого снижения нагрузки может быть объяснено возникновением обратных структурных переходов “жестких” фрагментов цепи в более короткие “мягкие” фрагменты.

Очевидно, что работа, совершаемая нитью при поднятии груза, не может иметь энтропийный характер, поскольку типичные значения связанного с энтропией напряжения $\varepsilon < 5 \text{ МПа}$. В данном случае напряжение в 100 раз выше даже после снижения нагрузки. Это означает, что при ползучести в волокнах запасается большое количество внутренней энергии, которая совершает работу и поднимает груз после уменьшения нагрузки.

Отметим, что линейная связь модуля упругости с приращением ε^* наблюдается не только при ползучести, но и при восстановлении длины. На рис. 6 представлена зависимость отношения $\Delta E_a / \Delta \varepsilon^*$ от величины растягивающего напряжения σ . Здесь же приведены данные для ползучести и для восстановления длины. Отношение $\Delta E_a / \Delta \varepsilon^*$ характеризует чувствительность акустического модуля к изменению ε^* . Это отношение увеличивается вдвое (от 2500 до $\sim 5000 \text{ ГПа}$) при росте σ от нуля до 2 ГПа.

МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕХОДА

Влияние ползучести волокон на модуль упругости будем анализировать, как в работе [10]. Рассмотрим ориентированные волокна, полимерные цепи в которых вытянуты вдоль оси волокна. Предположим, что цепь можно разбить на периодически повторяющиеся фрагменты, которые могут находиться в одном из двух состояний, имеющих различную жесткость и немного различающуюся длину. Тогда цепь будет описываться как последовательность фрагментов, каждый из которых может случайно находиться в одном из двух состояний. Предположим, что фрагменты могут переходить из одного состояния в другое и наоборот. Механическая жесткость такой цепи определяется жесткостью последовательно соединенных пружин, как показано в левой части рис. 7.

Предположим, что более жесткие фрагменты имеют несколько большую длину. Тогда ползучесть будет описываться как переход более коротких "мягких" пружин в более длинные "жесткие" пружины, а восстановлению длины будет соответствовать обратный переход. Ползучесть в этой модели аналогична обратимой химической реакции.

Рассмотрим одиночную полимерную цепь и предположим, что доля "жестких" фрагментов равна P , а доля "мягких" фрагментов $1 - P$. Модуль упругости последовательно соединенных пружин (фрагментов) задается формулой

$$\frac{1}{E} = \frac{1-P}{E_1} + \frac{P}{E_2}, \quad (3)$$

(E_1 и E_2 – модули упругости "мягких" и "жестких" фрагментов). Предположим, что малая доля фрагментов dP перешла из первого состояния во второе. Дифференцированием формулы (3) получаем изменение модуля

$$\frac{dE}{E^2} = \frac{E_2 - E_1}{E_1 E_2} dP \quad (4)$$

Полная длина цепочки фрагментов равна сумме их длины

$$L = N_0(1 - P)l_1 + N_0Pl_2, \quad (5)$$

где N_0 – полное количество фрагментов, l_1 и l_2 – длина "мягких" и "жестких" фрагментов (пружин) соответственно. Предполагая, что изменение длины фрагмента при переходе $l_2 - l_1$ пренебрежимо мало по сравнению с l_2 , на основании формулы (5) получаем

$$d\epsilon^* = \frac{l_2 - l_1}{l_2} dP \quad (6)$$

Подставляя уравнение (6) в формулу (4), получаем выражение, описывающее связь модуля с деформацией при ползучести

$$\frac{dE}{E^2} = \frac{(E_2 - E_1)l_2}{E_1 E_2 (l_2 - l_1)} d\epsilon^* \quad (7)$$

Выражение перед $d\epsilon^*$ является константой, определяемой лишь параметрами "мягкой" и "жесткой" пружин

$$K = \frac{(E_2 - E_1)l_2}{E_1 E_2 (l_2 - l_1)} \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) имеем

$$\frac{dE}{d\epsilon^*} = KE^2 \quad (9)$$

Уравнение (9) предсказывает, что результат деления отношения $\Delta E/\Delta\epsilon^*$ на квадрат модуля упругости является константой. На рис. 8 приведена величина $dE/E^2 d\epsilon^*$ в зависимости от напряжения σ . Точки получены пересчетом данных рис. 6. Несмотря на некоторый разброс точек, величину $dE/E^2 d\epsilon^*$ можно считать константой в согласии с выражением (9). Эта формула выполняется не только при ползучести, но и при восстановлении длины. Различия в значениях коэффициента K при ползучести и при восстановлении замечено не было и $K = 0.12 \pm 0.02 \text{ ГПа}^{-1}$. Таким образом, рассматриваемая модель имеет предсказательную силу.

Интегрируя уравнение (9) и определяя константу интегрирования, получаем связь E_a с приращением запаздывающей-упругой деформации $\Delta\epsilon^*$

$$\frac{1}{E_a} = \frac{1}{E_0} - K\Delta\epsilon^*, \quad (10)$$

где $\Delta\epsilon^*$ – изменение деформации при ползучести или восстановлении, E_0 – начальное значение модуля.

Зависимость модуля от приращения деформации при ползучести $\Delta\epsilon^*$ на рис. 4 описывается прямой линией. Однако уравнение (10) предсказывает нелинейную связь между $\Delta\epsilon^*$ и E_a . Это расхождение объясняется тем, что вследствие экспериментальных ошибок нелинейность можно заметить лишь при значительном изменении деформации $\Delta\epsilon^*$. Наибольшее изменение деформации нам удалось получить не при ползучести, а в процессе восстановления длины волокон после полного снятия нагрузки. Зависимость E_a от деформации ϵ^* для этого случая приведена на рис. 9. Она действительно нелинейная, причем знак ее кривизны согласуется со знаком, предсказываемым уравнением (10). Заметим, что в координатах $1/E_a - \Delta\epsilon^*$ зависимость модуля от деформации спрямляется в соответствии с уравнением (10).

АНАЛИЗ МОДЕЛИ

Таким образом, предположение о том, что ползучесть обусловлена структурной перестройкой молекулярной цепи, подтверждается экспериментом. Рисунок 7 схематически иллюстрирует этот гипотетический переход. Очень важно,

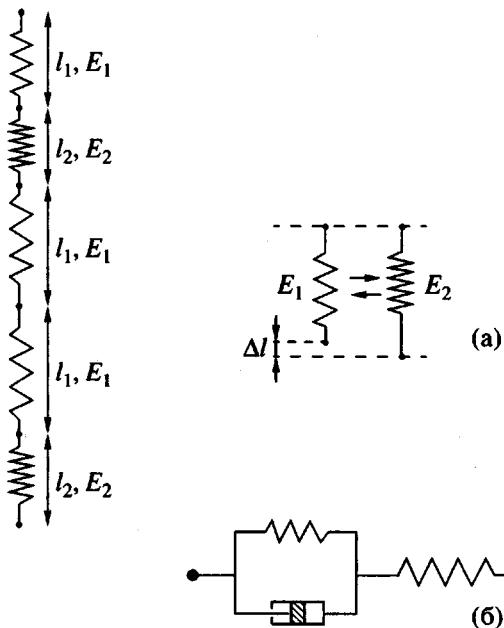


Рис. 7. Модель полимерной цепи (а) и механическая модель Зенера (б).

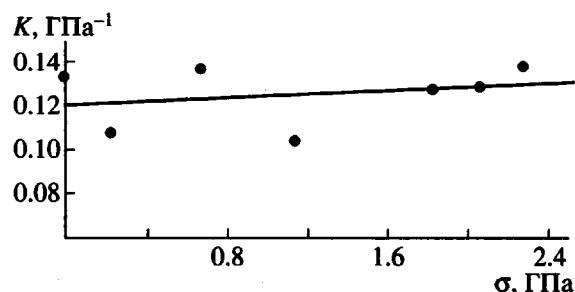


Рис. 8. Зависимость величины $K = dE/E^2 d\varepsilon^*$ от напряжения σ .

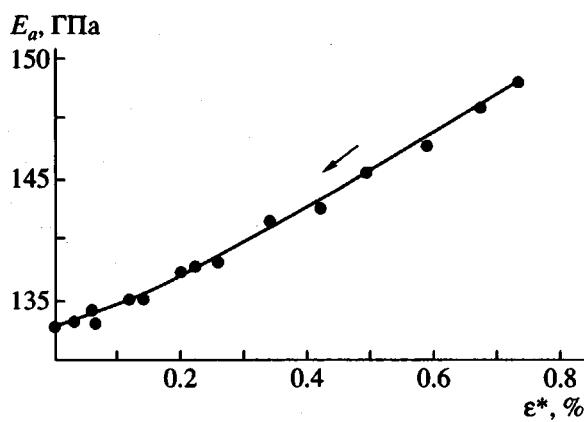


Рис. 9. Модуль упругости E_a в зависимости от деформации волокон ε при восстановлении длины после полной разгрузки волокон.

что данный переход является единственным вне зависимости от напряжения, о чем свидетельствует рис. 8. Однако это верно лишь в отношении запаздывающе-упругой компоненты деформации.

Ранее мы предполагали, что этим же переходом обусловлена и нелинейная упругость. Различие между нелинейно-упругой и запаздывающе-упругой компонентами модуля мы видели лишь в энергии активации перехода. Более внимательный анализ показывает, что это не так. При малых деформациях ($\varepsilon < 0.4\%$) волокна СВМ не ползут. Тем не менее, модуль упругости возрастает (рис. 2). Следовательно, имеется еще один механизм роста жесткости волокон.

Покажем это путем количественного анализа. Предположим, что изображенный на рис. 7 переход является единственным механизмом изменения модуля. Тогда увеличение акустического модуля при ползучести опишется уравнением (10). Статический модуль упругости $E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$, где $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon^*$ – полная деформация волокон. Акустический модуль упругости определяется лишь упругой компонентой деформации и $E_a = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon_e$. Учитывая уравнения (2) и (10), получаем

$$dE_a = KE_a(E_a - E)d\varepsilon, \quad (11)$$

где dE_a и $d\varepsilon$ – малые приращения (дифференциалы) акустического модуля и полной деформации соответственно.

На рис. 10 (кривая 1) представлены результаты численного интегрирования уравнения (11): прирост модуля ΔE в зависимости от полной деформации волокна ε . При расчетах E и E_a брались из рис. 2, а коэффициент K считался равным 0.12 ГПа^{-1} . Кривая 1 характеризует расчетную величину ΔE , обусловленную переходом “мягких” фрагментов молекулярных цепей в более жесткое состояние. Для сравнения на рис. 10 приведены экспериментальные данные (кривая 3). Между экспериментом и теорией имеется существенное различие. Расхождение эксперимента и теории свидетельствует о том, что помимо молекулярного перехода существует еще один механизм роста модуля упругости.

Очевидно, этим механизмом является нелинейная упругость волокон. Обусловленное нелинейной упругостью возрастание модуля иллюстрируется кривой 2 на рис. 10. Полный рост модуля обусловлен в основном нелинейной упругостью. При деформациях $\epsilon < 0.8\%$ вкладом релаксационных переходов можно вообще пренебречь. При $\epsilon > 1.2\%$ переходы оказывают заметное влияние на рост E . Тем не менее, даже при $\epsilon = 1.6\%$ вклад переходов составляет немногим более 1/5 от полного прироста модуля. Отметим, что кривая 1 описывает интегральную долю запаздывающей компоненты модуля.

Результаты вычисления дифференциальных вкладов $dE/d\epsilon$, определенных из наклона кривых 1–3 на рис. 10, приведены на рис. 11. Видно, что при $\epsilon < 0.8\%$ рост E определяется главным образом нелинейной упругостью, а влиянием запаздывающей компоненты модуля можно пренебречь. Это понятно, поскольку при малых деформациях скорость ползучести низка, а при $\epsilon < 0.4\%$ ползучесть вовсе не регистрируется. При более высоких деформациях ($\epsilon > 1.5\%$) увеличение E вызвано главным образом запаздывающей компонентой модуля несмотря на то, что интегральный вклад этой компоненты остается не слишком большим (рис. 10).

Прямое доказательство существования не связанныго с ползучестью механизма роста модуля дается следующим экспериментом. Сначала нить нагружали до напряжения 1.6 ГПа и в течение 25 мин выдерживали под нагрузкой. После этого испытательная машина была включена в обратном направлении. Когда напряжение уменьшилось до 0.27 ГПа, машина была вновь остановлена. Рисунок 12 иллюстрирует изменение растягивающего напряжения (кривая 1) и акустического модуля E_a (кривая 2) после снижения напряжения. При неподвижных захватах машины (фиксированной длине образца) наблюдается рост напряжения со временем. За 15 мин напряжение увеличилось от 270 до 310 МПа. Таким образом, отдых волокон после снижения нагрузки приводит к повышению напряжения. При этом наблюдается также рост модуля упругости.

Увеличение напряжения при постоянной длине образца обусловлено релаксационными процессами. Очевидно, при полной разгрузке эти процессы приводят к восстановлению длины волокон, а при фиксированной длине – к росту напряжения. Такое поведение волокон может быть объяснено тем, что резкое снижение нагрузки изменяет направление молекулярных переходов, вследствие чего “жесткие” фрагменты начинают переходить в более короткие и более “мягкие”

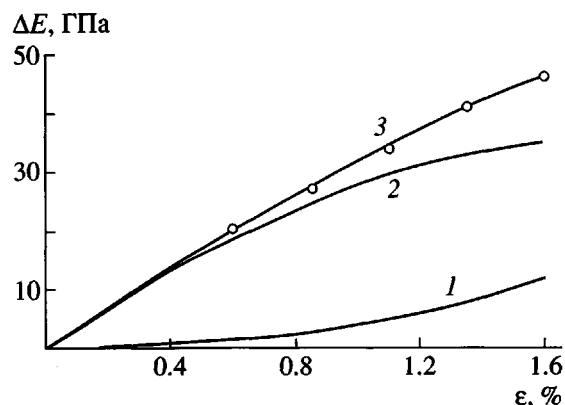


Рис. 10. Прирост модуля упругости в зависимости об общей деформации волокон ϵ : 1 – запаздывающая компонента модуля, 2 – нелинейно-упругая компонента, 3 – полный модуль.

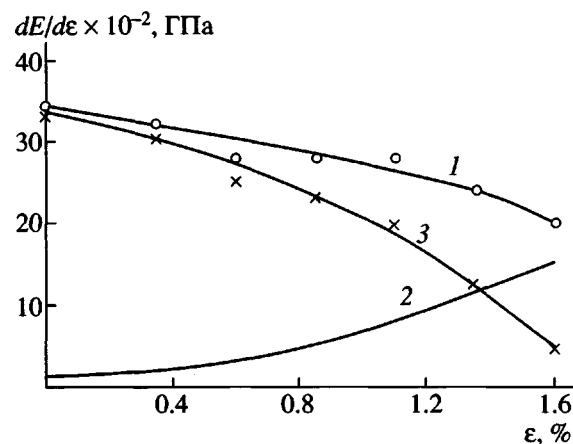


Рис. 11. Зависимость $dE/d\epsilon$ от величины деформации растяжения ϵ : 1 – эксперимент, 2 – запаздывающая компонента модуля, 3 – нелинейно-упругая компонента.

фрагменты. Сокращение длины молекулярных цепей объясняет рост напряжения, поскольку длина волокон остается неизменной. Несмотря на повышение концентрации “мягких” фрагментов, на рис. 12 наблюдается увеличение модуля упругости. Это доказывает, что помимо рассматриваемых структурных переходов существует еще один механизм роста E .

Этим механизмом является нелинейная упругость, приводящая к росту модуля с повышением напряжения. После уменьшения нагрузки изменение модуля обусловлено двумя факторами. С одной стороны, возрастание напряжения способствует увеличению модуля вследствие нелинейной упругости. С другой стороны, повышение концентрации

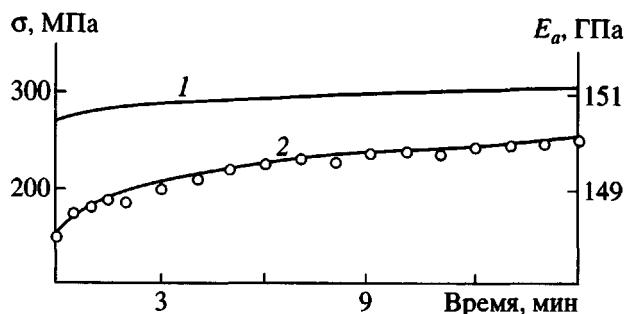


Рис. 12. Растигивающее напряжение σ (1) и акустический модуль E_a (2) в зависимости от времени t после снижения нагрузки от 1.6 до 0.27 ГПа. Длина волокон постоянна.

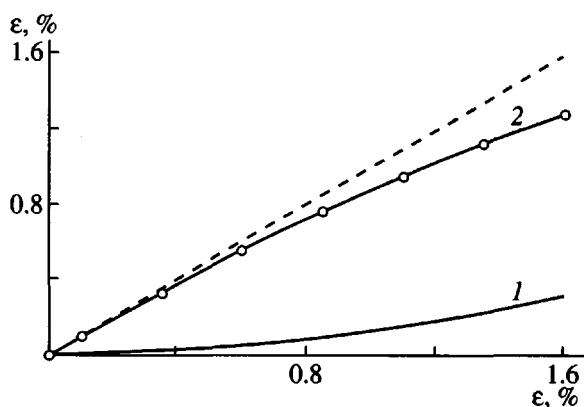


Рис. 13. Запаздывающая упругая (1) и нелинейно-упругая (2) компоненты деформации волокон СВМ в зависимости от полной деформации волокон ϵ . Штриховая прямая – полная деформация.

“мягких” фрагментов снижает модуль. Эти факторы действуют в противоположных направлениях. Поскольку их суммарное действие, как видно из рис. 12, состоит в росте E_a , основное влияние при малых деформациях оказывает нелинейная упругость, что подтверждает данные рис. 11. Отметим, что рост E_a после снижения напряжения наблюдается лишь при фиксированной длине образца. Напротив, в режиме восстановления длины при постоянной нагрузке, когда переходы являются единственным механизмом изменения E_a , модуль снижается со временем (рис. 5).

Поведение волокон свидетельствует о том, что имеется некоторая равновесная концентрация молекулярных дефектов, зависящая от напряжения и, очевидно, от температуры. Изменение напряжения выводит волокно из состояния равновесия, для достижения которого требуется

время. Изменение длины и модуля упругости волокон симбатны. Увеличение длины сопровождается ростом модуля и, наоборот, уменьшение длины приводит к снижению модуля. Под нагрузкой наблюдается рост E со временем, а после разгрузки – его снижение. Именно этим может быть объяснено постепенное снижение модуля упругости волокон ПЭ в течение года после ориентации, описанное в работе [26] и названное “релаксацией модуля” [27, 28].

Выше, на рис. 10 приведены результаты расчетов нелинейно-упругой и запаздывающей компонент модуля упругости. Заметим, что одновременное измерение акустического и статического модулей позволяет вычислить не только компоненты модуля, но и величины отдельных компонент деформации. Подставляя уравнение (9) в формулу (11), получаем

$$d\epsilon^* = \frac{E_a - E}{E_a} d\epsilon \quad (12)$$

На рис. 13 приведены результаты расчета запаздывающей (кривая 1) и нелинейно-упругой (кривая 2) компонент деформации в зависимости от полной деформации ϵ . При интегрировании E и E_a брались из рис. 2. Доля запаздывающей компоненты деформации увеличивается с повышением общей деформации, что является следствием роста скорости ползучести при увеличении нагрузки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью работы являлась экспериментальная проверка модели, в которой рост модуля упругости при удлинении волокон обусловлен перестройкой дефектных, сравнительно мягких фрагментов полимерных цепей, в более жесткие фрагменты. С одной стороны, эта модель подтверждается экспериментом и, более того, обладает предсказательной силой. С другой стороны, оказалось, что предположение о единственном механизме роста модуля приводит к противоречию с экспериментом. По-видимому, это противоречие обусловлено наличием второго механизма, не учитываемого данной моделью. При малых деформациях ползучесть и релаксационные явления отсутствуют. Несмотря на это, модуль упругости растет с деформацией, что свидетельствует о нелинейной упругости волокон. Об этом же вполне однозначно свидетельствует и поведение модуля после резкого снижения нагрузки (рис. 12).

Нелинейная упругость может быть вызвана как ангармоничностью молекулярного потенциала [1–3], так и уменьшением угла разориентации кристаллитов под нагрузкой [15]. Не исключено, что нелинейная упругость связана с молекулярным переходом с очень малым временем релаксации. Даже если это так, то данный переход должен быть принципиально отличным по своей природе от перехода, связанного с ползучестью. Рисунок 10 свидетельствует о том, что коэффициент K для этого гипотетического перехода существенно превышает 0.12 ГПа^{-1} . Иными словами, малое приращение деформации приводит к сильному увеличению модуля. Таким образом, различие состоит не столько в малом времени релаксации, сколько в гораздо более высоком значении коэффициента K .

Вопрос о физической природе дефекта, ответственного за ползучесть, в настоящее время не решен. Авторы пытались решить эту проблему ранее, однако первую попытку [10, 11] признают неудачной. Попытки описать механизм перехода без дополнительных структурных исследований в настоящее время представляются в некоторой степени спекулятивными. При температурах намного ниже T_g неупругая деформация полимеров имеет две компоненты – запаздывающе-упругую и пластическую. Согласно работам [20, 21], конформационные переходы связаны с пластической деформацией, которая исчезает лишь после нагревания полимера выше температуры стекловидения. И если расправление молекулярной петли является конформационным переходом, обратимый рост модуля упругости волокон СВМ обусловлен, по-видимому, иным механизмом.

Заметим также, что уменьшение концентрации дефектов при растяжении можно представить как постепенную кристаллизацию полимера под нагрузкой. Обзор таких процессов можно найти в работе [29]. Особенностью этого процесса в данной случае является его постепенность и отсутствие резкого перехода.

Следует также обратить внимание на то, что релаксационное поведение модуля упругости даже качественно не описывается механическими моделями типа модели Максвелла [30], разработанными для иллюстрации релаксации напряжения. К примеру, в показанной на рис. 7б модели Зенера [31] напряжение постепенно увеличивается после резкого снижения нагрузки при постоянной длине образца (рис. 12). В то же время модуль

упругости волокон в этой модели остается неизменным. Поведение модуля такая модель сможет отразить лишь если ограничить ход поршня демпфера по длине.

Поведение напряжения в процессе релаксации зависит от предыстории волокна. Если длина образца фиксирована, увеличение нагрузки обычно приводит к релаксации, т.е. снижению напряжения со временем. Напротив, после резкого снижения нагрузки напряжение растет со временем (рис. 12). Аналогично, в зависимости от предыстории нагружения, ведет себя и модуль упругости. Например, после увеличения нагрузки наблюдается рост модуля упругости со временем. В то же время после разгрузки волокон СВМ их модуль упругости снижается в процессе восстановления длины (отдыха). По-видимому, это же явление наблюдается и после ориентации полиэтиленовых волокон [26]. Повторим, что направление процесса (рост или снижение напряжения и модуля) не носит общего характера и зависит от предыстории нагружения (ориентации) волокон. Под нагрузкой модуль растет, а после разгрузки снижается.

Поведение модуля можно описать обобщенными интегральными уравнениями типа уравнения Больцмана–Вольтерры. Существенно, что ядро этого уравнения должно быть модифицировано, поскольку в настоящее время оно содержит лишь затухающие со временем функции. Вместе с тем, для описания поведения волокон СВМ ядро уравнения должно содержать и функции, растущие со временем. Это относится как к напряжению, так и к модулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что модуль упругости волокон СВМ увеличивается с ростом деформации. Этот рост обратим, и после разгрузки модуль уменьшается до начальной величины. Имеется как минимум два различных механизма увеличения модуля. При деформациях $\epsilon < 0.6\%$ рост модуля обусловлен нелинейной упругостью волокон.

При $\epsilon > 0.6\%$ появляется второй механизм увеличения модуля упругости, который при $\epsilon > 1.5\%$ становится основным. Этот механизм связан с запаздывающе-упругой компонентой деформации и состоит в термоактивационной перестройке “мягких” фрагментов полимерной цепи в более же-

сткое состояние. Вероятно, что данный переход не связан с изменением конформации цепи.

Обратный модуль упругости волокон линейно связан с изменением деформации как при ползучести, так и при восстановлении длины после снятия нагрузки. После выдержки волокон под нагрузкой резкое снижение растягивающего напряжения при постоянной длине образца приводит к росту модуля упругости и растягивающего напряжения. Если отсутствует необратимая пластическая деформация, то одновременное измерение акустического и статического модулей упругости позволяет определить абсолютную величину упругой и запаздывающей-упругой компонент деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков А.П., Бессонов М.И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 12. С. 3519.
2. Бессонов М.И., Рудаков А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 542.
3. Бессонов М.И., Рудаков А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 509.
4. Мюллиндер Ф., Проктор Б. Прочность стекла. М.: Мир, 1969.
5. Сталевич А.М., Роот Л.Е. // Хим. волокна. 1980. № 6. С. 36.
6. Абрамчук С.С., Димитриенко И.П., Киселев В.Н. // Методы диагностики несущей способности композитов. Рига: Зинатне, 1983. С. 102.
7. Абрамчук С.С. // Механика композитов. 1986. № 3. С. 387.
8. Слуцкер А.И., Исмонкулов К., Черейский Ю.З., Добровольская И.П., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 424.
9. Слуцкер А.И., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 828.
10. Рогозинский А.К., Баженов С.Л., Зеленский Э.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 437.
11. Rogozinsky A.K., Bazhenov S.L. // Polymer. 1992. V. 33. № 7. P. 1391.
12. Ballou J.W. // Polym. Prepr. 1976. V. 17. P. 75.
13. Northolt M.G. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 1199.
14. Northolt M.G., v.d. Hout R. // Polymer. 1985. V. 26. № 2. P. 310.
15. Allen S.R., Roche E.J. // Polymer. 1989. V. 30. № 5. P. 996.
16. Перепелкин К.Е., Черейский З.Ю. // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1002.
17. Gaymans R.G., Tijssen J., Harkema S., Bantjes S. // Polymer. 1976. V. 17. № 3. P. 517.
18. Бартенев Г.М. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 560.
19. Малкин А.Я. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 278.
20. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1819.
21. Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N., Shenogin S.V. // Polym. Adv. Technol. 1995. V. 6. № 1. P. 1.
22. Penn L., Milanovich F. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 31.
23. V.d. Zwaag S., Northolt M.G., Young R.J., Robinson I.M., Galiotis C., Batchelder D.N. // Polymer. 1987. V. 28. № 2. P. 276.
24. Шустер М.Н., Добровольская И.П., Черейский Ю.З., Егоров Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 348.
25. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
26. Кудашева О.В., Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 805.
27. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y. // Adv. Polym. Sci. 1996. V. 125. P. 103.
28. Бронников С.В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1998. С. 191.
29. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
30. Слонимский Г.Л. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 327.
31. Perez J. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers, Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.

Two Mechanisms of Increase in Elastic Modulus of SVM Fibers in Tension**S. L. Bazhenov and A. K. Rogozinskii***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—For SVM fibers in tension, the behavior of elastic modulus E was studied. Up to the tensile strain $\varepsilon = 1.6\%$, the elastic modulus was found to increase. To explain this effect, two alternative mechanisms are advanced. At $\varepsilon < 0.6\%$, when a well-defined and time-independent correlation between tensile stress and tensile strain exists, the increase in E is related to the nonlinear elasticity of fibers. At $\varepsilon > 0.6\%$, the increase in elastic modulus is provided by the creep of fibers. Hence, the dependence of elastic modulus on time appears. The physical reason accounting for the increase in elastic modulus upon creep is likely to be related to a decrease in the concentration of the structural defects of a polymer crystal in tension. Formally, this decrease in the concentration of defects may be presented as the structural transformation of more defect and softer fragments of polymer chains to more rigid fragments. Let us emphasize that the above increase in the elastic modulus is reversible. Upon unloading, the elastic modulus of fibers gradually decreases with time. As was shown, the increase in elastic modulus and its recovery to the initial value are not related to any additional orientation and subsequent disorientation of macromolecules and other morphological structures. As tensile stress is decreased from 1.6 to 0.27 GPa, one may observe a spontaneous increase in stress and elastic modulus with time for the fibers with a fixed length. The parallel measurements of the elastic modulus E by acoustic and mechanical methods allowed one to estimate the value of elastic and delayed elastic components of tensile strain.