

ОЦЕНКА ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Тиранов В.Г., Саркисов В.Ш.

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
Санкт-Петербург, ул. Б.Морская 18,
ivg@sutd.ru.*

В работе рассматриваются деформационные свойства высоко ориентированных полимеров из гибко и жесткоцепных полимеров, особенности их нелинейной вязкоупругости. Нелинейная вязкоупругость объясняется с позиции активирующего действия напряжений и изменения параметров структуры за счет увеличения количества цепей, воспринимающих нагрузку.

Предлагается механическая модель и аналитическое описание для описания релаксационных процессов в ориентированных полимерах.

Исторически сложилось так, что первичную информацию о механических свойствах ориентированных полимеров получали по их прочностным характеристикам. В настоящее время, видимо, уже не найдется такого специалиста, который при выборе материала для того или иного изделия удовлетворился бы только прочностными характеристиками. С появлением машин, позволяющих записывать диаграммы растяжения, в практику оценки свойств вошли такие характеристики как начальный модуль, определяемый отношением $E = \sigma/\varepsilon$, касательный модуль, определяемый отношением $E_k = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$, и секущий модуль, определяемый отношением $E_c = \sigma_i/\varepsilon_i$.

Имеются работы, в которых анализируется характер диаграммы растяжения по зависимости, так называемого касательного модуля $E_k = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ от деформации. Нам представляется значимость такой характеристики безусловной при анализе диаграмм растяжения для сравнительного анализа нитей различных исходных структур и, таким образом, получении информации о структурно-обусловленных деформационных свойствах. Однако при оценке эксплуатационных свойств нитей характеристика жесткости, определяемая отношением $E_c = \sigma_i/\varepsilon_i$, представляется более обоснованной. Последняя, по существу, является характеристикой отклика материала на тот или иной уровень механического воздействия и может быть использована при расчетах конструкций и параметров технологических процессов.

К недостаткам рассматриваемой характеристики жесткости $E_c = \sigma_i/\varepsilon_i$, определяемой из диаграммы растяжения, как, впрочем, и касательного модуля, следует отнести их интегральность, т.е. их одновременную зависимость от нагрузки и времени. Как известно, скорость деформирования существенным образом изменяет соотношение между напряжением и деформацией при одинаковых деформациях, т.е. изменяет отклик материала на механическое воздействие. На наш взгляд причина кроется в изменении параметров структуры по мере растяжения и зависимости отклика и характера нелинейности от временных эффектов.

В дальнейшем, подчиняясь требованиям техники, технологии получения, переработки и эксплуатации ориентированных полимеров мы направили свои исследования на изучение не только фактора времени, но и на выявление взаимосвязи между временем-деформацией-нагрузкой-температурой и на аналитическое описание этой взаимосвязи. В отличие от блочных полимеров, особенностью релаксационных процессов у ориентированных полимеров и текстильных нитей, является существенная нелинейность взаимосвязи между напряжением и деформацией, причем и характеры нелинейности существенно отличны. Все это потребовало разработки своего подхода при описании нелинейности. Отличие характера нелинейности высокоориентированных полимеров от блочных рассмотрим на примере ползучести нитей из гибко и жесткоцепных полимеров – капрон, лавсан, СВМ. Типичная серия кривых ползучести для полиамидной нити приведена на рис. 1,а. Следует обратить внимание на уменьшение скорости ползучести при достижении некоторого значения напряжения (рис. 1,б).

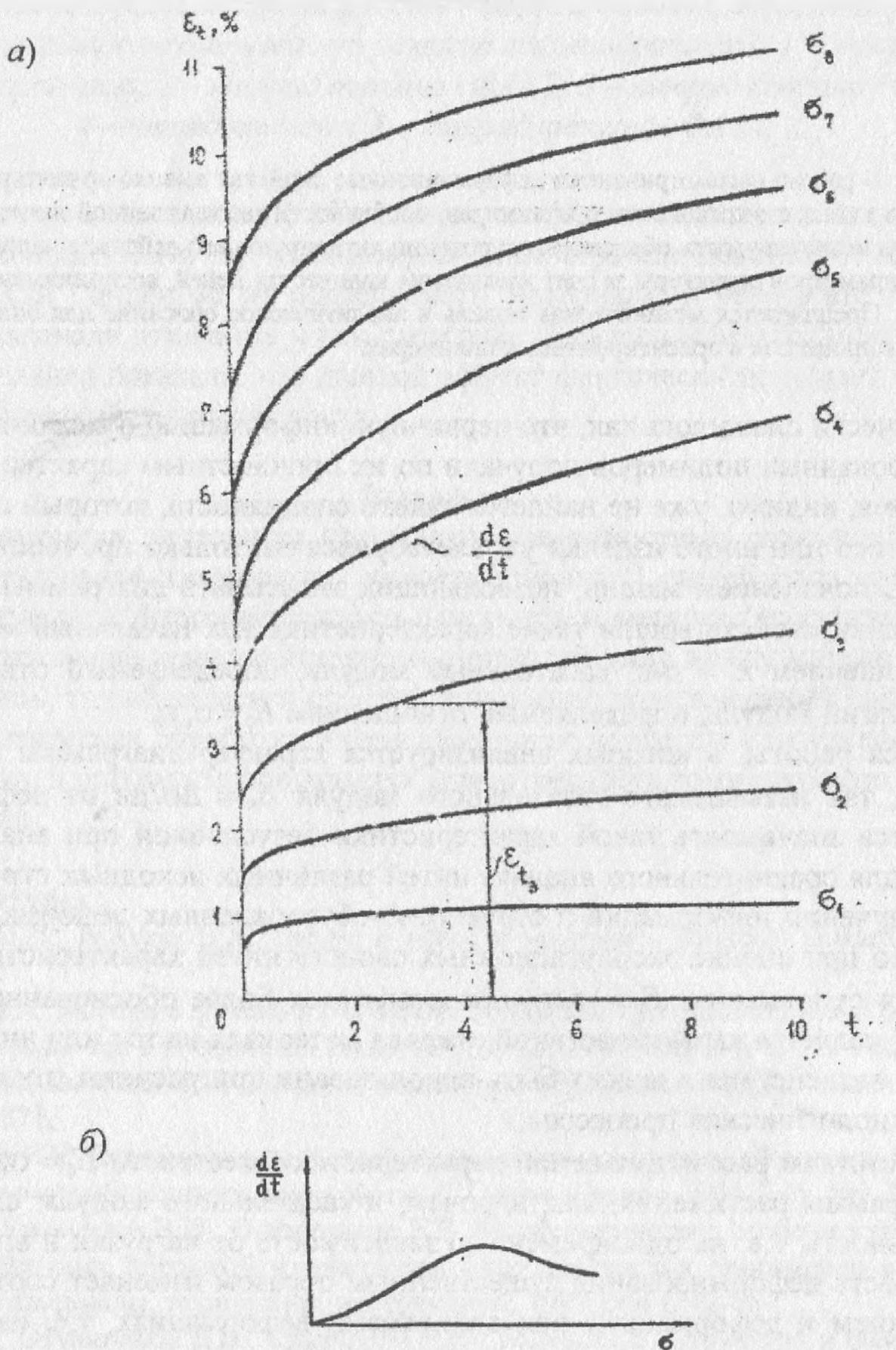


Рис. 1. Зависимость деформации от времени при постоянных напряжениях (а) и зависимость скорости ползучести от напряжения при $t = \text{const.}$ (б).

Для анализа длительных релаксационных процессов (релаксации напряжений, ползучести), экспериментальные данные удобно представлять в полулогарифмической системе координат. Пример кривых ползучести для полиэфирной нити приведен на рис.2. Зависимости изохронных значений деформаций ϵ_1 (при $t = 1$ мин.) и параметра скорости процесса ползучести — $\partial\epsilon/\partial \lg(t/t_1)$ от напряжения приведены на рис.3.

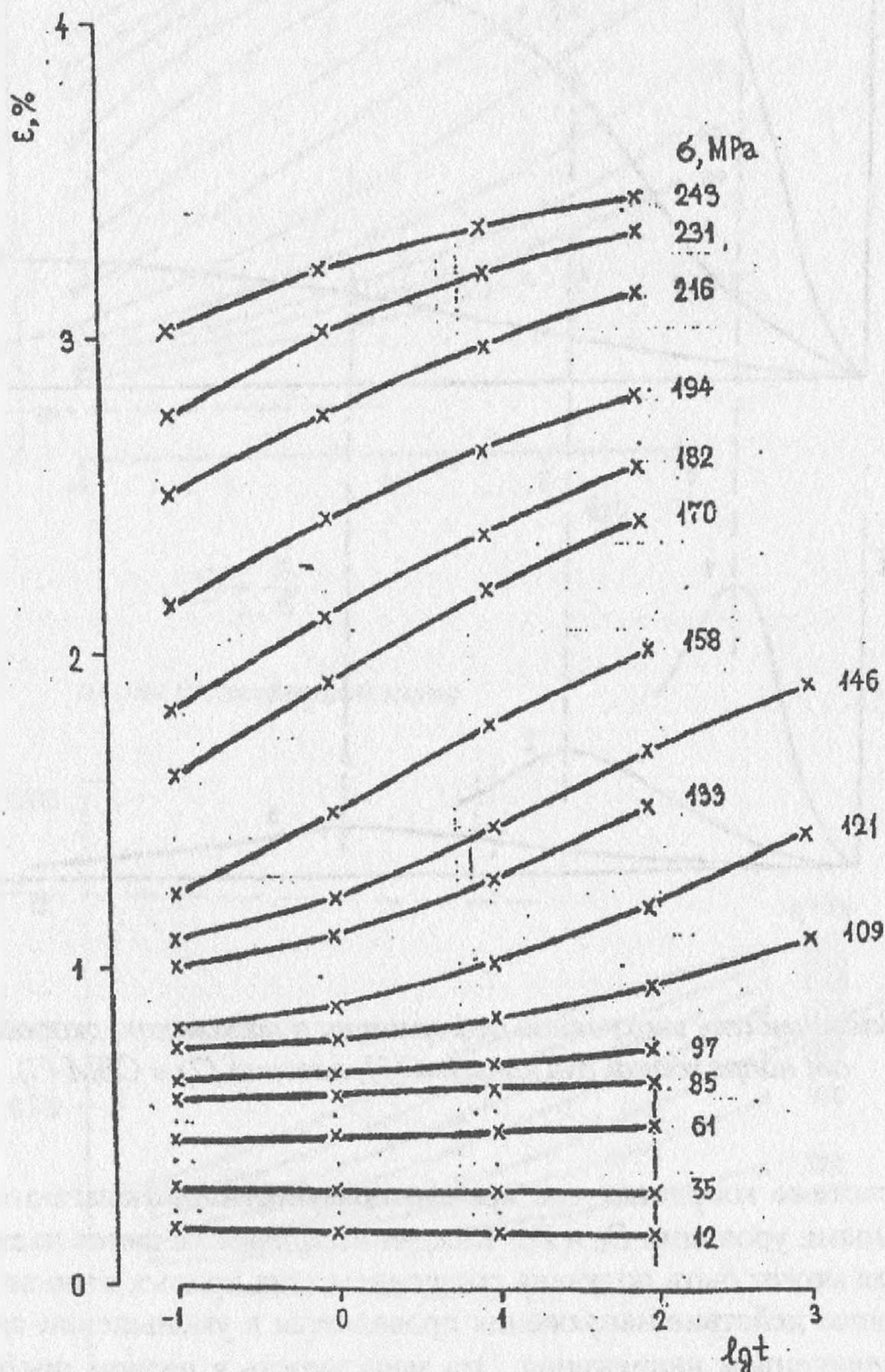


Рис.2. Зависимость деформации от логарифма времени при различных напряжениях для комплексной нити лавсан.

Нелинейный характер зависимости деформации и параметра скорости от напряжений можно объяснить с позиций двух процессов — активирующего действия напряжений и заторможенности сегментальной подвижности с последующим увеличением количества цепей, воспринимающих нагрузку.

Активирующее действие напряжений проиллюстрируем на примере комплексных нитей СВМ и лавсан в системе координат $D(t) - \lg(t/t_1)$, где $D_t = \epsilon_t/\sigma$.

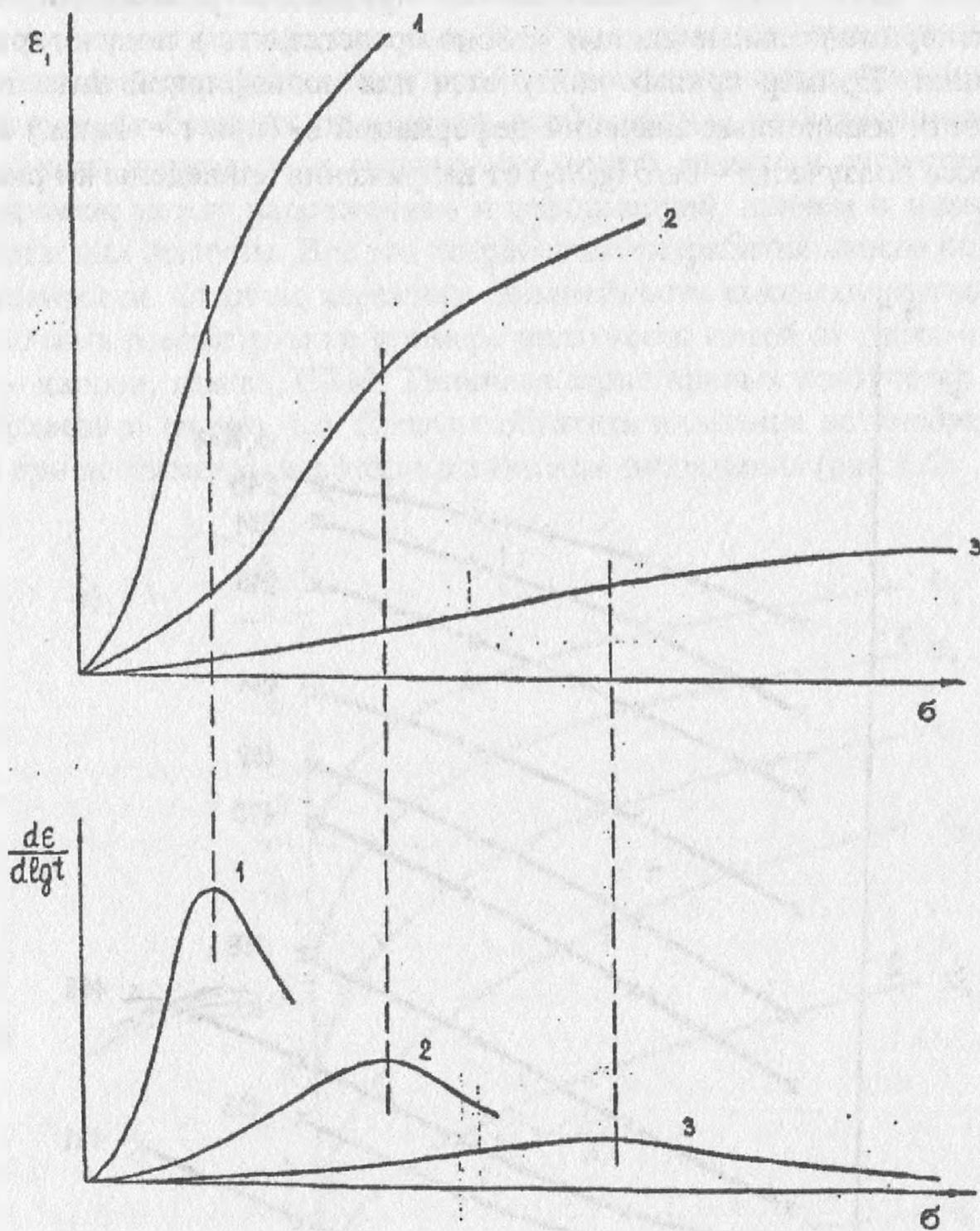


Рис. 3. Зависимость изохронной деформации и параметра скорости ползучести от напряжений для капрона (1), лавсана (2) и СВМ (3).

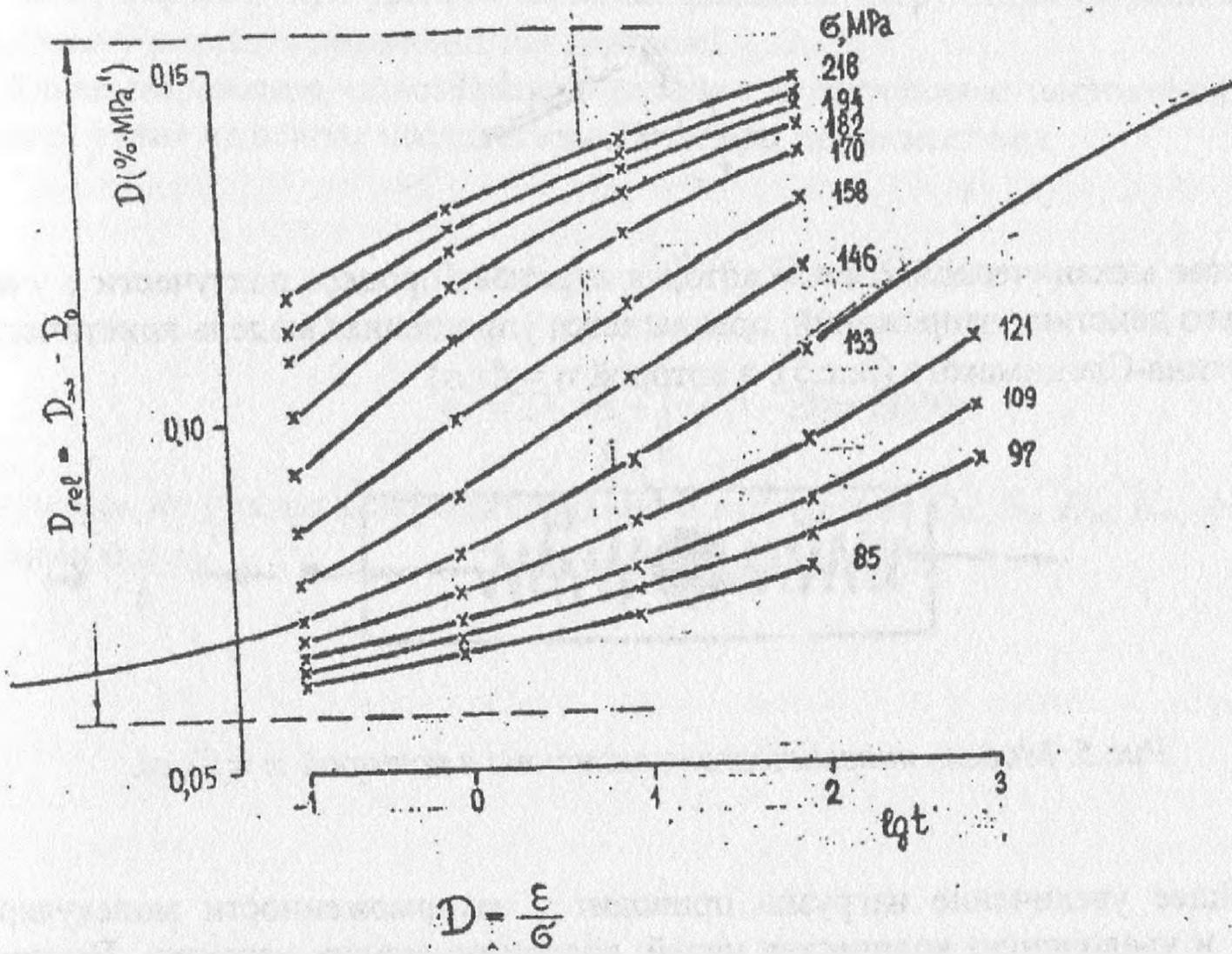
В этой системе координат все кривые ползучести располагаются между двумя квазиравновесными уровнями D_0 и D_∞ . Каждая из кривых является частью обобщенной кривой, которая может быть получена смещением этих кривых относительно друг друга. Активирующее действие напряжения проявляется в уменьшении времени запаздывания " τ " с увеличением напряжения. Эта зависимость в первом приближении может быть описана выражением вида:

$$\tau_\sigma = \tau_1 * e^{-\alpha(\sigma - \sigma_1)}$$

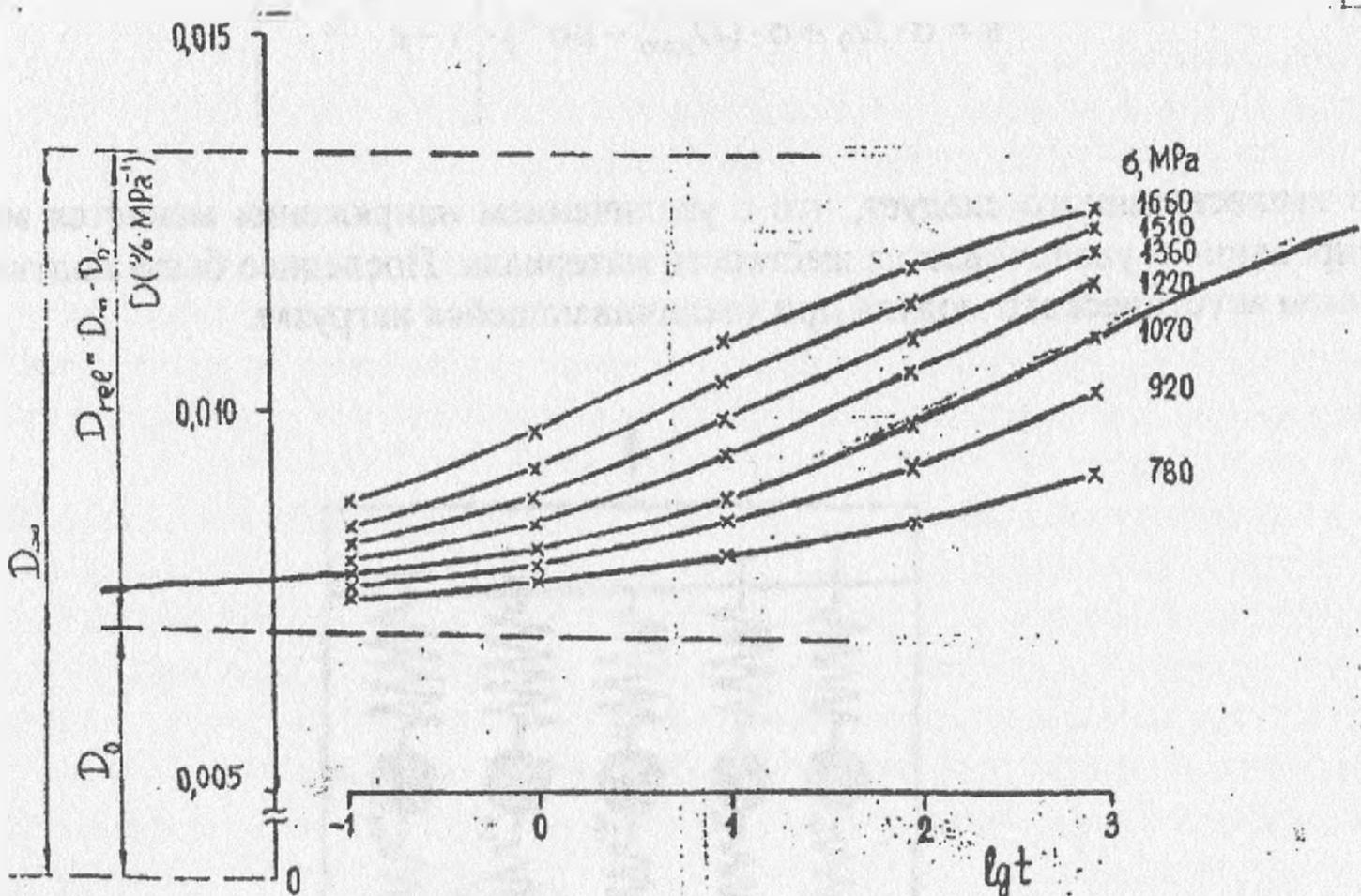
В этом случае на первой стадии деформирования ползучесть при различных напряжениях может быть описана уравнением:

$$\varepsilon_t = D_0 * \sigma + (D_\infty - D_0) * \varphi\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right),$$

где D_0 – податливость, характеризующая квазиупругую компоненту деформации; D_∞ – квазиравносная податливость; τ_σ – время запаздывания, зависящее от напряжения.



а) для полиэфирной нити



б) для нити СВМ.

Рис. 4. Зависимость податливости $D_t = \epsilon/\sigma$ от логарифма времени при разных напряжениях.

В качестве функций $\varphi(t/\tau_\sigma)$ нами использовались различные функции меняющихся от нуля до единицы ($0 \leq \varphi \leq 1$): функция Кольрауша, интеграл вероятности, алгебраическая функция и др.

$$\varphi\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^K}$$

В качестве механической модели которая отражает процесс ползучести с учетом активирующего действия напряжений, предлагается упрощенная модель кинетического сегмента Каргина-Слонимского (рис. 5), в которой $\eta = f(t, \sigma)$.

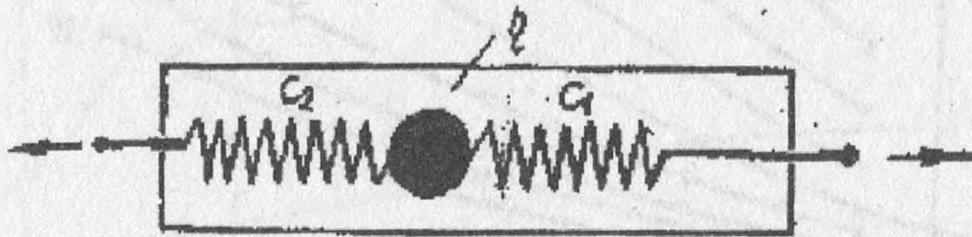


Рис. 5. Модель кинетического сегмента в которой $\eta = f(t, \sigma)$.

Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к заторможенности молекулярной подвижности и увеличению количества цепей, воспринимающих нагрузку. Последнее можно проиллюстрировать моделью, приведенной на рис. 6, где деформация может быть описана выражением вида:

$$\varepsilon = \sigma \cdot D_0 + \sigma \cdot (D_{\text{элоо}} - \beta \sigma^n) \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_\sigma}\right)^K} \right]$$

Из вышесказанного следует, что с увеличением напряжения меняется механизм деформирования и увеличивается жесткость материала. Последнее было подтверждено измерением акустического модуля при увеличивающейся нагрузке.

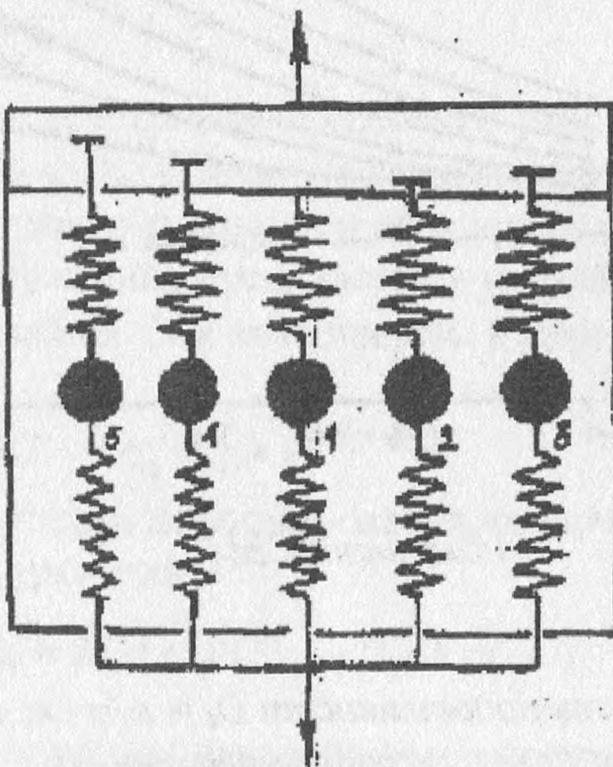


Рис. 6. Модель, иллюстрирующая активирующее действие нагрузки.

Таким образом, при расчете сложных режимов нагружения (ступенчатых и др.) необходимо учитывать изменение параметров D_0 , D_∞ , τ_σ .

Общее выражение, описывающее режимы нагружения с постоянной скоростью деформирования на основе наследственной теории принимает вид:

$$\sigma_t = E_0 \cdot \varepsilon - \int_0^t E'(t - \Theta, \varepsilon) \varepsilon(\Theta) \partial \Theta ;$$

$$\varepsilon_t = D_0 \cdot \sigma + \int_0^t D'(t - \Theta) \sigma(\Theta) \partial \Theta .$$

Для сложных же режимов деформирования и нагружения D_0 , E_0 , D_∞ , E_∞ оказываются функциями σ и ε_0 .