

ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ОДНООСНООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К РАСЧЕТУ ДИАГРАММ РАСТЯЖЕНИЯ

В.В. Головина¹, П.П. Рымкевич², А.А. Романова³

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна (СПбГУТД), 191186,
Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

^{2,3}Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики (СПбГУСЭ),
191015, Санкт-Петербург, ул. Кавалергардская, 7

В работе предложено новое определяющее уравнение вязкоупругости, позволяющее описать поведение одноосноориентированных полимерных нитей и пленок. В качестве примера рассмотрено прогнозирование диаграмм растяжения поликапроамидной пленочной нити.

Ключевые слова: потенциальный барьер, поликапроамид, пленочные нити, диаграммы растяжения, «семейства» кривых ползучести и релаксации напряжений.

DEFINING EQUATION OF POLYMER VISCOELASTIC BEHAVIOR AND ITS APPLICATION TO STRESS-STRAIN CURVES DESCRIPTION

V. V. Golovina, P. P. Rymkevich, A.A. Romanova

Technology and design St. Petersburg State University, 191186, St. Petersburg, Bolshaya Morskaya St., 18

*St.-Petersburg state university of service and economy (SPbSUSE),
191015, St.-Petersburg, street Kavalergardsky, 7 A.*

A new viscoelasticity defining equation, which allows to describe the behavior of pultruded polymer threads and films, is proposed in the report. Polycapraamide film thread tension diagram prediction is considered as an example.

Keywords: potential barrier, nylon 6, polymer film thread, stress-strain curves, experimental "families" of creep and stress relaxation curves.

Полимерные материалы и изделия на их основе нашли широкое применение практически во всех отраслях промышленности. Полимерные волокна, нити, пленки, композиционные материалы стали незаменимыми в качестве материалов бытового назначения, деталей автомобилей и т.д. В настоящее время трудно найти отрасль, которая не использовала бы пленочные материалы в виде покрытий, свободных пленок или изделий из них. При этом полимерные материалы, применяемые для различных целей бытового назначения, должны обладать соответствующими деформационными и прочностными свойствами. Данная работа посвящена моделированию и прогнозированию упругих и релаксационных свойств одноосноориентированных полимерных нитей и пленок. В качестве примера предлагаемый метод применен для прогнозирования точек диаграмм

растяжения поликапроамидных (ПКА) пленочных нитей, являющихся перспективным материалом для использования его в бытовой технике.

Большинство ориентированных аморфно-кристаллических полимеров при наличии механических воздействий проявляют нелинейные реологические свойства. Для описания механизмов их поведения разработан ряд теорий нелинейной вязкоупругости [1-5], основанных на известном принципе наследственности Л. Больцмана. Современные теории нелинейной вязкоупругости отличаются видом ядра релаксации и обосновываются либо анализом большого числа экспериментальных данных, либо некоторыми общими физическими аналогиями [6-11]. Использование гладких ядер в интегральном определяющем уравнении имеет ряд чисто математических удобств, что позво-

ляет вполне удовлетворительно описывать широкий класс полимерных материалов.

Тем не менее, анализ поведения синтетических полимерных материалов в различных режимах деформирования показал, что уравнение напряженно-деформированного состояния можно представить в виде:

$$\Phi(\sigma, \varepsilon, \dot{\sigma}, \dot{\varepsilon}) = 0, \quad (1)$$

где: σ – механическое напряжение; ε – деформация; $\dot{\sigma}$ – скорость изменения механического напряжения; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации.

Весьма сложная и многообразная надмолекулярная структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров [2, 3] определяет вязкоупругие свойства полимерных материалов. При деформировании материалов данного класса основную долю деформации составляет обратимая вязкоупругая часть деформации. В общем случае полную деформацию ε можно представить в виде суммы упругой (ε_y), вязкоупругой, или конформационной (ε_k), и необратимой (ε_n) частей деформации.

Скачкообразность и длительность процессов деформирования свидетельствует о том, что все основные перестройки при деформировании полимеров происходят на мезоуровне с достаточно большими временами релаксации ($10^{-2} \div 10^1$) и определяются его надмолекулярной структурой. Таким образом, следует признать, что на мезоуровне полимеры в нагруженном состоянии могут находиться в различных квазиравновесных состояниях. Экспериментальным подтверждением данному выводу могут служить обнаруженные Б.М. Гинзбургом кристаллоподобные тяжи [12]. Наиболее правдоподобной является гипотеза о том, что на мезоуровне существует не менее двух устойчивых структур, которые в соответствии с терминологией, принятой в работе [13], будем называть активными конформационными элементами (АКЭ), природа которых для механического описания не имеет принципиального значения. Переход из одного состояния в другое сопровождается квантом деформации δ . При таком подходе вязкоупругая часть деформации лимитируется обратимыми переходами АКЭ из одного состояния в другое.

В работе [13] выведено в явном виде определяющее уравнение вязкоупругого состояния (1) при условии, что высоты потенциаль-

ных барьеров, разделяющих квазиравновесные состояния АКЭ, линейно зависят от уровня механического напряжения, что обычно принимается в большинстве теорий разрушения. В окончательном виде определяющее уравнение, полученное в работе [13], имеет вид:

$$\frac{d}{d\tau} \left[\varepsilon - \frac{\sigma}{E_0} \right] + \left(\varepsilon - \frac{\sigma}{E_0} \right) ch \frac{1}{2} \left(U^* + \frac{\gamma^* \sigma}{E_0} \right) = \dots$$

$$\dots = q \left(\frac{\gamma^* \sigma}{2E_0} \right) \quad (2)$$

где: $\tau = \frac{2}{\tau_0} \exp[-H^*]$ – собственное безразмер-

ное время; $U^* = \frac{U}{k_B T}$ – приведенная энергия

энергетического зазора между двумя квазиравновесными состояниями АКЭ; $H^* = \frac{H}{k_B T}$ –

приведенная высота энергетического барьера между двумя квазиравновесными состояниями АКЭ; γ^* – приведенный структурно-чувствительный коэффициент; E_0 – модуль упругости, определяющий упругую часть деформации; $\frac{1}{\tau_0}$ – частота подхода к барьеру –

константа для данного материала; $q = \frac{\delta m_0}{2ch \left(\frac{U^*}{2} \right)}$

– параметр, описывающий активирующую роль нагрузки; δ – величина кванта абсолютной деформации при единичном конформационном переходе; m_0 – число АКЭ на единицу длины.

Анализ решения определяющего уравнения (2) показывает, что данное уравнение в некоторых пределах вполне удовлетворительно описывает вязкоупругое поведение полимерных нитей.

Однако детальный анализ показывает, что в более широком диапазоне нагрузок имеются некоторые значимые отклонения от теории. Прежде всего, это вызвано тем, что высота энергетического барьера меняется за счет наличия упругой энергии АКЭ. Как известно, упругая энергия является квадратичной формой от

механического напряжения. Поэтому уравнение (2) в этом случае примет вид:

$$\frac{d}{d\tau}(\varepsilon - x) + (\varepsilon - x) \left[\exp(\gamma x^2) + \exp(U^* - \gamma x^2) \right] = \dots = qsh(\gamma x^2), \quad (3)$$

где: $x = \frac{\sigma}{E_0}$ – упругая часть деформации;

$q = \frac{2\delta m_0}{[1 + \exp(-U^*)]}$; γ – структурно-чувствительный коэффициент, определяемый из эксперимента.

Рассмотрим применение уравнения (3) к изучению диаграмм растяжения, полученных с квазипостоянной скоростью растяжения $\dot{\varepsilon} = const$, а именно:

$$\dot{\varepsilon}(1 - x'_\varepsilon) + (\varepsilon - x) \left[e^{\gamma x^2} + A e^{-\gamma x^2} \right] = \dots = qsh(\gamma x^2), \quad (4)$$

здесь для краткости $A = e^{U^*}$.

Уравнение (4) представляет собой обыкновенное дифференциальное уравнение, задача Коши для которого $\varepsilon = 0$, $x = 0$.

Рассмотрим сначала статическую диаграмму растяжения, для которой $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$. Имеем:

$$\varepsilon = x + \frac{q[1 - e^{-2\gamma x^2}]}{2[1 + A e^{-2\gamma x^2}]}. \quad (5)$$

Общий вид этой зависимости изображен на рис.1. Физический смысл данной диаграммы достаточно очевиден. При малых деформациях основную роль играют упругие деформации, далее начинают «работать» конформационные переходы, т.е. происходит дополнительное ориентирование. Для гибкоцепных полимеров (кривая 1) разрушение может произойти раньше, чем все АКЭ перейдут в более устойчивое состояние. Для жесткоцепных (например, СВМ, Армос и т.д.) и среднежесткоцепных полимеров (полиэтилентерефталат) по мере увеличения уровня деформации происходит эффект насыщения, когда при наличии двух устойчивых состояний все АКЭ перейдут в ориентированное состояние. Далее работает только упругая часть деформации, т.е. получа-

ется типичная S-образная диаграмма растяжения (кривая 2).

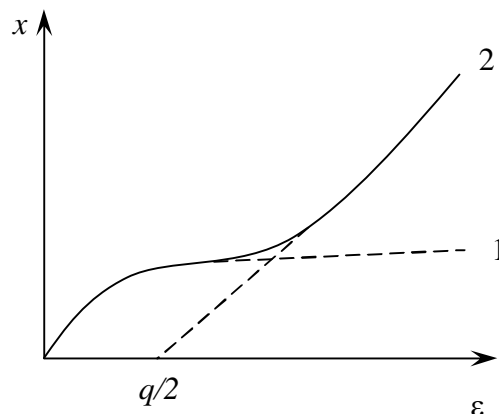


Рисунок 1. Статическая диаграмма растяжения

В общем случае уравнение (4) не интегрируется в конечном виде.

В случае гибкоцепных полимеров ($\gamma x^2 < 1$), уравнение (4) представляет собой уравнение Риккарти:

$$\dot{\varepsilon}x'_\varepsilon + q\gamma x^2 + (1 + A)x - (1 + A)\varepsilon - \dot{\varepsilon} = 0. \quad (6)$$

Путем стандартных замен переменных уравнение (6) превращается в уравнение Эйри:

$$y''(\theta) - \theta y = 0, \quad (7)$$

решения которого выражаются через известные табулированные функции $A_i(\theta)$ и $B_i(\theta)$ Эйри первого и второго рода, соответственно, здесь:

$$\theta = \left(\frac{q\gamma(1 + A)}{\dot{\varepsilon}^2} \right)^{1/3} + \dots + \frac{4\gamma\dot{\varepsilon} - (A + 1)^2}{4\dot{\varepsilon}^2} \cdot \left(\frac{q\gamma(1 + A)}{\dot{\varepsilon}^2} \right)^{-2/3}, \quad x = \frac{\dot{\varepsilon}}{q\gamma} \frac{Z'}{Z},$$

$$Z(\varepsilon) = e^{-\frac{(A+1)}{2\dot{\varepsilon}}\varepsilon} y(\varepsilon).$$

Анализ результатов многочисленных экспериментов для небольших скоростей деформирования показал, что зависимость вида диаграммы растяжения от $\dot{\varepsilon}$ слабая. Для гибкоцепных полимеров зависимость $\varepsilon(x)$ с точностью до $\dot{\varepsilon}^2$ имеет вид:

$$\varepsilon(x) = x + \frac{q\gamma}{(1 + A)} x^2 - \frac{2q\gamma\dot{\varepsilon}x}{(1 + A)[(1 + A) + 2q\gamma x]} + \dots + \frac{2q\gamma(1 + A)\dot{\varepsilon}^2}{[(1 + A) + 2q\gamma x]^4}. \quad (8)$$

Считая $\dot{\varepsilon}$ малым параметром с точностью до $\dot{\varepsilon}$ в первой степени, решение уравнения (4) в общем виде для большинства высокоориентированных нитей и пленок можно представить так:

$$\varepsilon(x) = x + \frac{q}{2} \left[\frac{1 - e^{-2\gamma x^2}}{1 + A e^{-2\gamma x^2}} \right] + \dots$$

$$\dots + \dot{\varepsilon} \frac{2\gamma q(1+A)e^{-2\gamma x^2} x}{(1 + A e^{-2\gamma x^2})^2 + 2\gamma q(1+A)e^{-2\gamma x^2} x} \cdot (9)$$

Данное представление решения уравнения (4) предлагается использовать для прогнозирования диаграмм растяжения одноосноориентированных полимерных материалов.

В качестве объектов исследования рассматриваются одноосноориентированные пленочные нити на основе ПКА. Экспериментальные образцы ПКА различной степени вытяжки ($\lambda=2.4$; 4.1; 5.5) получены в лаборатории «Элементарных актов разрушения» в отделе Физики прочности Физико-технического института имени А.Ф.Иоффе РАН на установке путем многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки пресованных пленок. Диаграммы растяжений, а также «семейства» релаксации напряжений и ползучести с восстановлением исследуемых объектов получены в лаборатории «Релаксационных явлений» кафедры Сопротивления материалов Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Процессы ползучести с восстановлением и релаксации напряжения представляют собой наиболее простые варианты нагруженного состояния материала, поскольку один из параметров либо σ при ползучести, либо ε при релаксации напряжений поддерживается неизменным в течение эксперимента. Из диаграмм растяжений можно получить первоначальные сведения о прочностных и деформационных характеристиках исследуемых образцов, но сами по себе они не дают полного представления о физико-механических свойствах. Однако в них все-таки содержится важная информация о структурных изменениях. Для объективного оценивания физико-механических свойств ПКА необходимо изучение процессов ползучести и релаксации напряжений, анализ которых дает информацию о вязкоупругих свойствах материала.

Таким образом, для определения неизвестных констант, входящих в уравнение (4), использовались статические экспериментальные кривые ползучести и кривые релаксации напряжений [14, 15]. На рисунке 2 представлены экспериментальные зависимости деформации (кривые ползучести) и релаксирующего модуля от логарифмической шкалы времени ($t_1=60$ с) для образцов предельной степени вытяжки ($\lambda=5.5$).

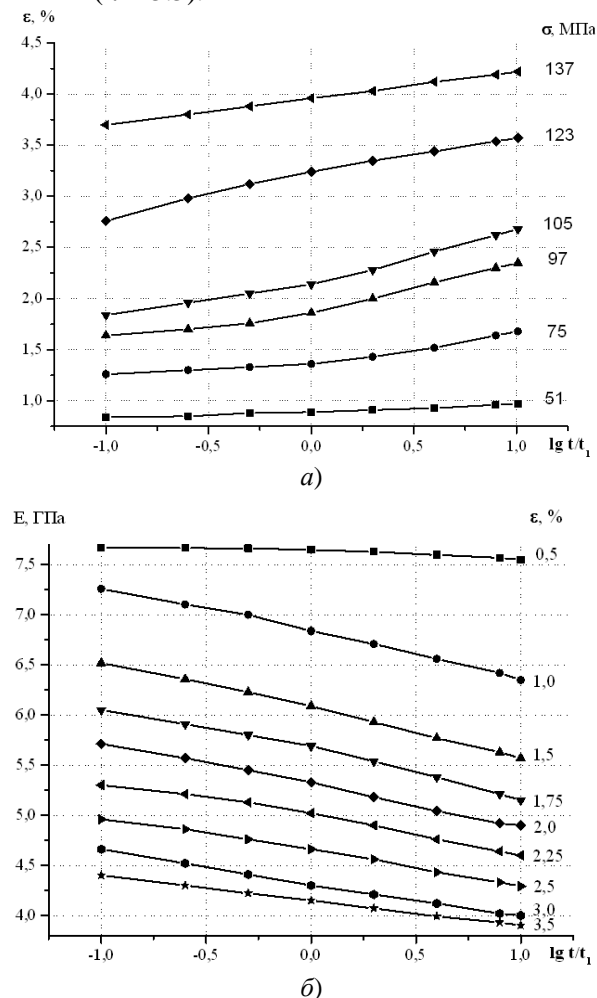


Рисунок 2. «Семейства» кривых ползучести (а) и релаксирующего модуля для образцов ПКА (б)

Расчет более сложного режима деформирования, а именно, точек диаграмм растяжений производился по полученным значениям вязкоупругих характеристик и уравнению состояния (9).

Диаграммы растяжений исследуемых образцов (рис. 3) получены на универсальной установке Instron 1122 при скорости деформирования 100 мм/мин, базовой длине образцов 30 мм, температуре 21°C и относительной влажности 46%. Как можно видеть, вид диаграммы растяжения сильно зависит от степени вытяжки λ образцов. Для предельно ориентированного образца диаграмма имеет обычный

для капрона S-образный вид. Как и следовало ожидать, уменьшение λ до 4 приводит к значительному уменьшению разрывного напряжения σ_r , двукратному увеличению разрывной деформации ϵ_r , но S-образный характер диаграммы при этом сохраняется. Существенно иной характер имеет диаграмма для образцов с $\lambda=2,4$. Как можно видеть, в данном случае продолжается существенная доориентация образца в процессе растяжения. Разрывная деформация ϵ_r достигает 100%, то есть образец удлиняется в 2 раза.

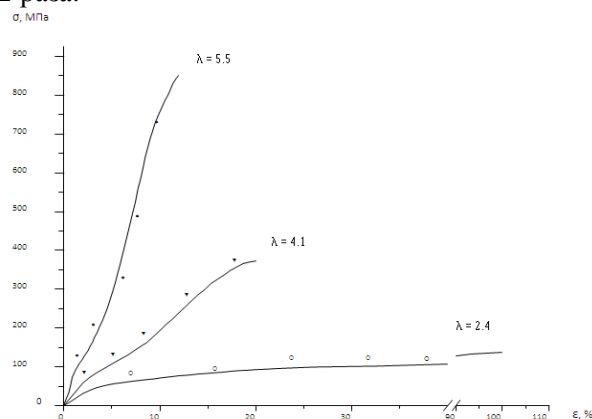


Рисунок 3. Экспериментальные диаграммы растяжения для образцов ПКА различной степени вытяжки

Как следует из графиков на рис. 3, расчетные значения вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, предложенное уравнение состояния (4) с квадратичной формой зависимости упругой энергии более точно позволяет описать и спрогнозировать поведение одноосноориентированных полимерных материалов.

Литература

1. Работнов Ю.М. Элементы наследственной механики твердых тел.- М.: Наука, 1977.-384 с.
2. Ферри ДЖ. Вязкоупругие свойства полимеров.- М.: Наука, 1970.-535 с.
3. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров.- М.: ИЛ, 1952.-720 с.
4. Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров.- СПб.: СПГУТД, 2002.-250 с.

5. Бугаков И.И. Исследование взаимодействия между нелинейными уравнениями вязкоупругости, основанными на принципе сложения//Вестник ЛГУ. Матем., Механ.- 1987.- №8.- Вып.2.- С. 47-51.

6. Макаров А.Г., Демидов А.В. Методы математического моделирования механических свойств полимеров.- СПб.: Изд-во СПб гос.ун-та технологии и дизайна, 2009.-392 с.

7. Бугаков И.И. Ползучесть полимерных материалов.- М.: Наука, 1973.-288 с.

8. Екельчик В.С., Рябов В.М. Об использовании одного класса наследственных ядер в линейных уравнениях вязкоупругости //Механика композитных материалов.- 1981.- №3.- С. 393-404.

9. Макаров А.Г., Демидов А.В. Оптимизация методов спектрального моделирования деформационных процессов полимеров.- СПб.: Изд-во СПб гос.ун-та технологии и дизайна, 2008.-280 с.

10. Демидов А.В., Макаров А.Г., Сталевич А.М. Вариант моделирования нелинейно-наследственной вязкоупругости полимерных материалов//Известия РАН. Механика твердого тела.- 2009.- №1.- С.155-165.

11. Сталевич А.М., Макаров А.Г. Простейший вариант наследственного ядра релаксации ориентированного аморфно-кристаллического полимера//Физико-химия полимеров/Сб.научн.тр.Тверской гос.ун-т. Вып.5.-Тверь, 1999.-С.58-64.

12. Romanova A., Rymkevich P., Gorshkov A., Stalevich A., Ginzburg B., A New Phenomenon-Amplitude-Modulated Free Oscillations (Beatings) in Loaded, Highly Oriented Fibers from Semicrystalline Polymers//Journal of Macromolecular Science/Part B: Physics.- 2007.- №46.- P. 467-474.

13. Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Кинетическая теория конформационных переходов в полимерах//Физико-химия полимеров/Сб.научн.тр.Тверской гос.ун-т. Вып.5.-Тверь, 1999.-С.52-58.

14. Головина В.В, Сталевич А.М., Марихин В.А. Изменение спектра релаксации при варьировании степени ориентации ПКА пленки//Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Выпуск 8. Тверь. 2002. С.72-76.

15. Головина В.В., Марихин В.А., Слуцкер Г.Я., Сталевич А.М. Расширение спектров релаксации и запаздывания в результате одноосной ориентационной вытяжки полиамидной пленки.//Высокомолекулярные соединения, Серия А, - 2007.- Т. 49.- №6.- С. 1-5.

¹ Головина Виктория Владимировна, соискатель СПбГУТД, моб.: +7(921)5695170, e-mail: svt0505@yandex.ru;

² Рымкевич Павел Павлович – кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры «Прикладная физика», СПбГУСЭ, моб.:+7(911) 224 59 13, e-mail: prymkevich@gmail.com.

³ Романова Алла Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Прикладная физика», СПбГУСЭ, моб.:+7(911) 211 34 26, e-mail:romallaa@yandex.ru.