

ДИНАМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ (АМИДНОГО И ПОЛИЭФИРНОГО РЯДА)

Романова А. А., Пестриков В. М.

*Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики,
romallaa@yandex.ru, vpest@mail.ru*

Высокопрочные синтетические нити на основе полу- и жесткоцепных полимеров и композиционные волокнистые материалы имеют широкое применение в технических областях использования, в частности, в авиакосмической технике, в парашютостроении, в системах защиты от вибровоздействий. В реальных условиях производства, переработки и эксплуатации полимерные и композиционные материалы подвергаются сложному механическому воздействию, включающему в себя не только статическое, но и динамическое нагружение. Ярко выраженная зависимость свойств этих материалов от различного рода внешних факторов (температура, время, технология процесса производства, активность среды и т.д.), существенно затрудняет теоретическое описание напряженно-деформированного состояния материала. В связи с этим возникает необходимость во всестороннем экспериментальном исследовании их физико-механических свойств и в дальнейшем построении теории способной предсказать эти свойства в условиях эксплуатации. При этом необходимо отметить, что в процессе эксплуатации полимеры могут подвергаться не только статическим нагрузкам, но и циклическим воздействиям со стороны вибрирующих узлов технического устройства.

Одним из наиболее эффективных и максимально приближенных к условиям производства и эксплуатации динамических механических методов исследования является метод малых свободных продольных колебаний, который нашел широкое применение для определения демпфирующих параметров и коэффициентов жесткости различных конструкционных материалов.

В работах [1, 2] были проведены экспериментальные исследования процессов динамического деформирования под действием неразрушающей статической нагрузки

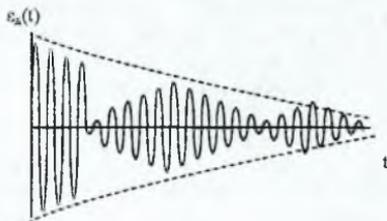


Рис. 1. Амплитудно-модулированные колебания

высокомолекулярных синтетических нитей из ароматического полиамида на основе гетероциклических и карбоциклических арамидов (СВМ, армос, терлон), а также нитей на основе ароматических полиэфиров (ПЭТФ) и полиамидов (ПА) и микропластиков на их основе, с особо прочными свойствами. Величина действующей нагрузки изменялась в широком диапазоне значений при постоянной температуре.

В исследовании использовался метод малых продольных свободных колебаний в сочетании с ползучестью. В результате были установлены эффекты неустойчивостей в напряженных состояниях, проявляющиеся в появлении биений (амплитудно-модулированных колебаний АМК) в определенном диапазоне напряжений и при температуре ниже температуры стеклования (рис. 1).

Обнаруженные особенности трудно объяснить с помощью известных теорий описания напряженно-деформируемого состояния вязкоупругих материалов. В связи с этим, были проведены исследования упруго-релаксационных свойств синтетических нитей при динамическом неразрушающем режиме. Деформирование нитей проводи-

лось до напряжений, не превышающих 50 % от разрывных напряжений в интервале температур 20-450°C.

Было отмечено, что для всех объектов исследования в ограниченной области деформаций начальной стадии деформирования ($-0,4 \div 0,5$ %) по мере увеличения приложенной статической нагрузки появляются амплитудно-модулированные колебания. Эти колебания, достигнув своего максимума, постепенно исчезают. При этом вне этой области наблюдаются экспоненциально затухающие колебания без модуляций.

Отклонения от экспоненциальности существуют в широкой области температур вплоть до температуры стеклования, выше которой этот эффект исчезает скачкообразно во всем интервале нагрузок, что позволяет использовать это обстоятельство как метод определения температуры стеклования исследуемых объектов.

Для полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии (полиэтилен, полипропилен), эффект отсутствует. Биения наблюдаются в некотором интервале напряжений (или уровнях статической деформации), причем, у низкомолекулярных полимеров, например, у поликапромида, эта область находится в области очень малых нагрузок, что значительно усложняет исследование. Под действием γ -облучения молекулярные цепи поликапромида становятся более жесткими, что подтверждает метод рентгеновской дифракции. Это обстоятельство позволяет наблюдать данный эффект при более высоких нагрузках.

В области неэкспоненциальности имеет место острый максимум тангенса угла механических потерь, что говорит о резком увеличении демпфирования. При этом динамический модуль упругости E , рассчитанный традиционным способом, имеет минимум (рис. 2).

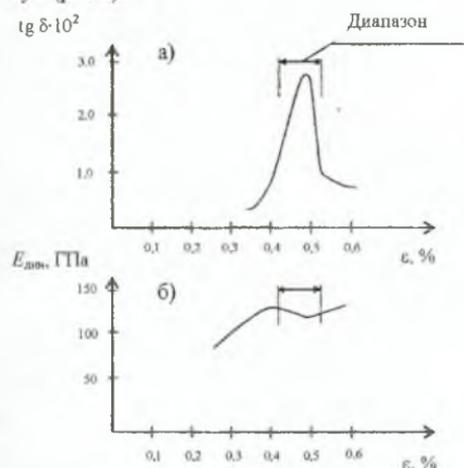


Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и динамического модуля упругости $E_{\text{дин}}$ (б) от деформации при $T = 293$ К (СВМ, $T = 29,4$ тес)

Анализ экспериментальных данных дает основания предполагать, что причина этого явления заключена в специфике строения исследованных ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Данное предположение подтверждается тем, что амплитудно-модулированные колебания не наблюдаются при тех же значениях частот у пружин с подобранным коэффициентом жесткости и металлических проволок. Особенности строения высокомолекулярных соединений, имеющих анизотропную и гетерогенную структуру, основные элементы которой взаимодействуют на межмолекулярном и надмолекулярном уровнях, приводят к специфике свойств, которых у низкомолекулярных твердых тел в данных условиях проведения эксперимента не наблюдалось.

Полученные результаты могут быть описаны интегральным определяющим уравнением с осциллирующим релаксационным ядром. Простая механическая модель Каргила-Слонимского приводит к такому ядру. Сложный режим деформирования можно рассматривать как взаимодействие статической и динамической частей наследственно-

го ядра релаксации. Тогда для периодических процессов определяющее интегральное уравнение Больцмана-Вольтерра будет иметь вид:

$$\sigma_o(t) = E_{o0} \varepsilon_o(t) - \int_0^t r_o(\varepsilon_{cm}, t - \theta) \varepsilon_o(\theta) d\theta, \quad (1)$$

где t – время; ε – уровень статической деформации; $\sigma_o(t)$ – механическое напряжение, соответствующее периодической деформации $\varepsilon_o(t)$; E_{o0} – начальный динамический модуль упругости; $r_o(\varepsilon_{cm}, t)$ – наследственное осциллирующее динамическое ядро при уровне статической деформации ε_{cm} . При этом предполагается, что динамическое нагружение происходит в условиях квазиравновесного статического деформирования, при котором выполняется неравенство $\varepsilon_{cm} \tau_o \ll 1$, где τ_o – характеристическое время динамического процесса.

Можно показать, что динамическая часть ядра релаксации в (1) имеет вид:

$$r_o(t) = 2E_1 \sqrt{\frac{2}{\pi t^3}} e^{-\beta t} \sin(2\omega_o t + \frac{\pi}{4}). \quad (2)$$

Для объяснения поведения полимеров с физической точки зрения была предложена структурно-кинетическая модель полимера с учетом функции распределения активных конформационных элементов (АКЭ) [3,4]. Согласно этой модели, сегменты макромолекулы аморфной части полимера (АКЭ) могут находиться в двух состояниях: условно свернутом (состояние 1) и условно распрямленном (состояние 2) и в равновесии подчиняются статистике Больцмана. При этом абсолютная деформация характеризует переход из состояния 1 в состояние 2 с энергиями E_1 и E_2 , соответственно, которые разделены потенциальным барьером высотой $H > 0$; при этом энергии состояний 1 и 2 отличаются на величину $U = E_1 - E_2$, а переход из состояния 1 в состояние 2 характеризуется величиной абсолютной деформации $\delta > 0$.

Таким образом, каждый АКЭ характеризуется тремя числовыми характеристиками: величиной энергетического барьера H ; энергетическим барьером U ; деформационным квантом δ .

При допущении того, что все макромолекулы, содержащие АКЭ и несущие нагрузку, случайным образом распределены по всему образцу и конформационные переходы статистически независимы, т.е. деформационные кванты не взаимодействуют друг с другом, механическое состояние описывается следующим уравнением:

$$\frac{\sigma}{E_0} = \varepsilon - \langle \delta m \rangle \quad (3)$$

Здесь: m – число вынужденных переходов из состояния 1 в состояние 2 на единицу длины, $\langle \delta m \rangle$ – среднестатистическая часть деформации, обусловленная конформационными перегруппировками.

Для простой двухуровневой модели кинетическое уравнение для числа переходов m из одного состояния в другое можно представить в виде:

$$\frac{d m}{d t} + 2 W m \operatorname{ch} \frac{1}{2} \left[U^* + \gamma^* \frac{\sigma}{E_0} \right] = W m_0 \frac{\operatorname{sh} \left(\frac{1}{2} \frac{\gamma^* \sigma}{E_0} \right)}{\operatorname{ch} \left(\frac{U^*}{2} \right)}, \quad (4)$$

где $W = W_0 \exp[-H^*] = \frac{1}{\tau_0} \exp[-H^*]$; m_0 – число АКЭ на единицу длины; $W_0 = \frac{1}{\tau_0}$ – частота подхода к барьеру; N_s – поверхностная плотность макромолекул в сечении образца; $\gamma^* = \frac{\gamma}{k_b T} = \frac{\delta E_b}{N_s k_b T}$ – структурно-чувствительный коэффициент, определяющий отношение работы упругих сил при абсолютной деформации δ к тепловой энергии $k_b T$; звездочкой обозначены приведенные значения энергетических барьеров.

С учетом уравнения состояния (1) кинетическое уравнение (4) примет вид:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\sigma}{E_0} - \varepsilon \right] + \left(\frac{\sigma}{E_0} - \varepsilon \right) \operatorname{ch} \frac{1}{2} \left(U^* + \frac{\gamma^* \sigma}{E_0} \right) = -q \operatorname{sh} \left(\frac{\gamma^* \sigma}{2 E_0} \right), \quad (5)$$

где $\tau = 2W_0 t = \frac{2t}{\tau_0} \exp[-H^*]$ – собственное безразмерное время, а $q = \langle \delta m_0 \rangle / \left(2 \operatorname{ch} \left(\frac{U^*}{2} \right) \right)$.

Уравнение (5) представляет собой определяющее уравнение механического “поведения” синтетической нити. Полученное уравнение является нелинейным дифференциальным уравнением первого порядка, которое содержит четыре модельных константы (для изотермических условий) E_0 , γ , U , q и трансформированное время τ . Анализ решения уравнения (5) показывает, что даже при сделанных упрощающих допущениях данное уравнение с достаточной точностью описывает кривые ползучести, релаксацию механического напряжения, диаграммы растяжения с разными скоростями деформирования, изометрический нагрев и другие режимы деформирования. Отметим, что из уравнения (5) вытекает определенная форма температурно-сило-временной аналогии.

Таким образом, деформационный процесс в молекулярных цепях аморфно-кристаллических полимеров сопровождается перераспределением нагрузки между основными структурными элементами ориентированного полимера. Причем, релаксация этих напряжений происходит с существенно отличающейся скоростью. Это обстоятельство приводит к тому, что сильно нагруженные цепи быстрее релаксируют, чем менее нагруженные, вследствие чего нагрузка перераспределяется. Когда частота основных колебаний совпадает с частотой указанного перераспределения, наблюдаются амплитудно-модулированные колебания.

Разработанные методы и модели могут быть использованы для определения динамических деформационных характеристик, которые используются при анализе физико-механических свойств синтетических нитей. Полученные результаты также могут быть использованы при прогнозировании напряженных состояний материалов в условиях динамических воздействий. Это позволяет расчетным путем определить реологические характеристики полимеров и композитов, сопротивление деформированию и механические потери, а, следовательно, локальный и общий разогрев полимеров, их усталость, процессы трения и износа при разных температурах и режимах работы элементов конструкций из полимерных материалов.

Список литературы

1. Романова А.А., Сталевич А.М. //Пробл. прочности матер. и сооруж.: Матер. Всесоюз. науч.-тех. конф. - Л., 1990.-С.43-46.
2. Романова А.А., Рымкевич П.П., Сталевич А.М. //Изв. ВУЗов. ТТП.-2000. - №1 - С.56-61.
3. Романова А.А., Горшков А.С., Рымкевич П.П., Сталевич А.М. /В кн. Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и примененис.- Тверь, 2003.- В. 9.- С. 85-89.
4. Сталевич А.М., Рымкевич П.П., Псрвезников Е.Н. // Изв. ВУЗов. ТЛП. - 1992. - №1. - С. 27-31.