

УДК 677.017.7

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЯХ

Е.С. ЦОБКАЛЛО, А.А. ТИХОМИРОВ, Л.Н. ПЕТРОВА, А.С. БАЛАНЁВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

Полипропиленовые (ПП) пленочные нити завоевали лидирующее положение в производстве тканей для тарной продукции, упаковочного материала, успешно заменив более дорогостоящие веревочные материалы и шнуры. Во многих практических случаях переработки и эксплуатации нити подвергаются механическим воздействиям, в результате которых протекают процессы релаксации напряжений, приводящие к изменению их эксплуатационных свойств.

В работах [1...3] была установлена взаимосвязь деформационных характеристик со структурными изменениями, вызванными релаксационными процессами в

ПП пленочных нитях. Методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что следствием релаксации напряжений является упорядочение структуры аморфных областей, что проявляется в увеличении деформационной жесткости ПП нитей, а молекулярно-деструкционные процессы возникают с начальных стадий удлинения и продолжаются вплоть до разрыва. Выявленные структурные процессы в деформированных ПП пленочных нитях должны отражаться и на процессах релаксации напряжений этого материала.

Задачи настоящей работы состоят в исследовании длительных процессов релак-

сации напряжений в растянутых ПП пленочных нитях в широком диапазоне деформаций при различных температурах, в разработке методов аналитического описания и прогнозирования этих процессов на длительные времена.

Объектами исследования являлась ПП пленочная нить, производства ОАО "Тверьхимволокно", г. Тверь; кратность вытяжки $\lambda=6$; $T=130$ текс; $\sigma_p=580$ МПа; $\varepsilon_p=22\%$. Исследования механических свойств нитей выполнялись на установке Instron-1122.

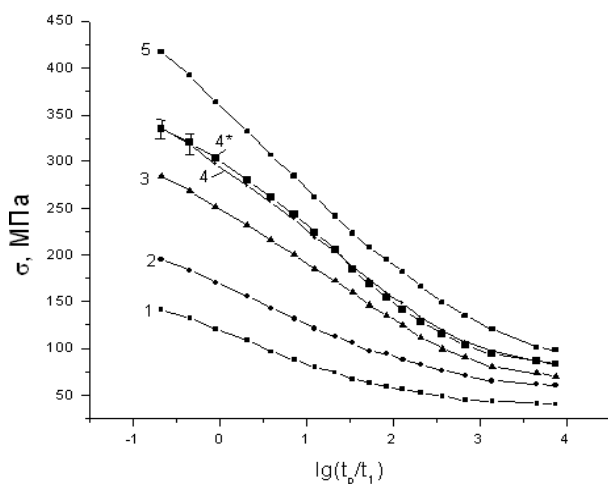


Рис. 1

На рис. 1 приведены семейства кривых релаксации напряжений $\sigma\{lg(t_p/t_1)\}$ нити в диапазоне удлинений от $1\% < \varepsilon < 15\%$ и длительности процесса 67 ч; $T=20^\circ\text{C}$; $\varepsilon, \%$: 5(1), 7(2), 11(3), 13(4 – эксп., 4* – расч.), 15(5). Типичным свойством процесса релаксации напряжений является высокая скорость изменения напряжений в начальный период времени, и замедление этого процесса во времени, поэтому релаксационные кривые представлены в полулогарифмической системе координат. Следует отметить, что процесс релаксации напряжений в ПП нити протекает достаточно интенсивно, особенно при высоких значениях $\varepsilon = 11, 13, 15\%$, при которых значения σ уменьшаются в 1,5...2 раза, что подтверждает протекание заметных структурных изменений, выявленных в [1...3]. Следует отметить, что при длительности процесса релаксации напряжений менее 10^3 с

зависимости $\sigma\{lg(t_p/t_1)\}$ могут быть аппроксимированы прямыми линиями, то есть для описания процесса может быть использована простейшая логарифмическая функция, что было отмечено для ориентированного полипропилена и в [4]. Из такого подхода следует, что напряжения должны полностью исчезнуть через определенное время. Однако при длительных временах процесс релаксации напряжений "выходит на асимптоты", то есть подобная аппроксимация не может быть использована при длительных временах.

Для выяснения особенностей процессов релаксации напряжений в ПП нити зависимости $\sigma\{lg(t_p/t_1)\}$ были перестроены в координаты $E - lg(t_p/t_1)$, где $E = \sigma(t)/\varepsilon$ – релаксационный модуль (рис. 2; $T=20^\circ\text{C}$).

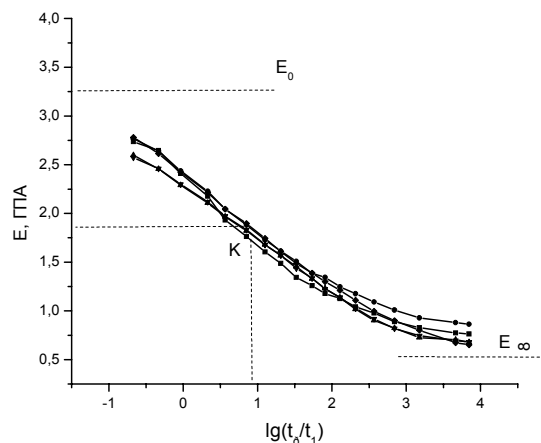


Рис. 2

Для исследуемой нити релаксационный процесс можно охарактеризовать как линейный, так как зависимости $E\{lg(t_p/t_1)\}$, соответствующие различным ε , можно считать полностью совпадающими. Полученная "общая" S-образная зависимость $E\{lg(t_p/t_1)\}$ позволяет получать зависимости $\sigma\{lg(t_p/t_1)\}$, соответствующие различным ε , только на основании одной экспериментальной релаксационной кривой (при любом значении ε), что существенно облегчает процесс описания и прогнозирования релаксационных процессов у ПП нитей.

Для аналитического описания и прогнозирования на длительные времена про-

цессов релаксации напряжений в работе применялось уравнение (1), широко используемое при описании релаксационных процессов в ориентированных синтетических нитях [5], [6]:

$$\sigma(\varepsilon, t) = E_0\varepsilon - (E_0 - E_\infty)\varepsilon\varphi(t), \quad (1)$$

где $\varphi(t)$ – нормированная релаксационная функция, меняющаяся от 0 до 1; E_0 ; E_∞ – асимптотические значения релаксационного модуля, полученные при $t \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$, соответственно.

В режиме деформирования при $\varepsilon = \text{const}$ уравнение (1) принимает следующий вид:

$$E(t) = E_0 - (E_0 - E_\infty)\varphi(t). \quad (2)$$

В качестве нормированной релаксационной функции $\varphi(t)$ был использован интеграл вероятности, предложенный ранее в работах [5], [6] для описания упруго-релаксационных процессов у синтетических ориентированных материалов:

$$\varphi(t) = (2\pi)^{-0,5} \int_{-\infty}^{V(\varepsilon, t)} \exp(-0,5z^2) dz, \quad (3)$$

где a – константа распределения; $V(\varepsilon, t)$ – силовременной аргумент, определяющийся через значения характеристической деформационной функции f_ε :

$$V(\varepsilon, t) = a^{-1}(\lg t/t_1 + \lg f_\varepsilon). \quad (4)$$

При условии линейности вязкоупругих свойств справедливо следующее соотношение:

$$\lg f_\varepsilon = - \lg \tau_p, \quad (5)$$

где τ_p – время релаксации, имеющее постоянное значение при заданной температуре в случае линейных вязкоупругих свойств материала.

Значения параметров, входящих в уравнения (1)...(5), определяются экспериментально из зависимости $E\{\lg(t_p/t_1)\}$ (рис.2) согласно методике [5], [6]. В нашем

случае $E_0 \cong 3,25$ ГПа; $E_\infty \cong 0,5$ ГПа; значение $\lg \tau_p = 0,95$ получаем графически как абсциссу точки К, найденной из зависимости $E(\lg t/t_1)$ – как середина интервала ($E_0 - E_\infty$). Значение $E'_{\text{et}} = 0,5$ ГПа находим как тангенс угла наклона касательной к кривой $E\{\lg(t_p/t_1)\}$ в точке К:

$$E'_{\text{et}} = \left. \frac{\partial E_{\text{et}}}{\partial \lg \frac{t_p}{t_1}} \right|_{t = t_1}. \quad (6)$$

Значение параметра a определяется также из зависимости $E\{\lg(t_p/t_1)\}$:

$$a^{-1} = \frac{2,5|E'|}{E_0 - E_\infty}, \quad a^{-1} = \frac{2,5 \cdot 0,5}{3,25 - 0,5} = 0,45. \quad (7)$$

Проведено количественное описание процесса релаксации напряжений в широком диапазоне деформирования и показано, что предложенный метод позволяет прогнозировать этот процесс по кратковременным экспериментальным данным на длительные времена и для широкого диапазона заданных деформаций. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные кривые для $\varepsilon = 13\%$. Следует отметить, что в случае линейной вязкоупругости для проведения подобного прогнозирования необходимо иметь только одну кривую релаксации, полученную при относительно небольших временах и при одном каком-то значении ε . На основе предложенного метода разработана программа для ЭВМ, реализующая алгоритм прогнозирования [7].

Были исследованы процессы релаксации напряжений в ПП нити и при повышенной температуре. Температура стеклования (T_g) ПП составляет около -12°C , то есть физическое состояние ПП при температуре выше T_g можно формально рассматривать как высокоэластическое. Однако ПП не проявляет "каучукоподобные" свойства выше T_g , что объясняется высокой степенью кристалличности этого материала, составляющей около 75...85% [4].

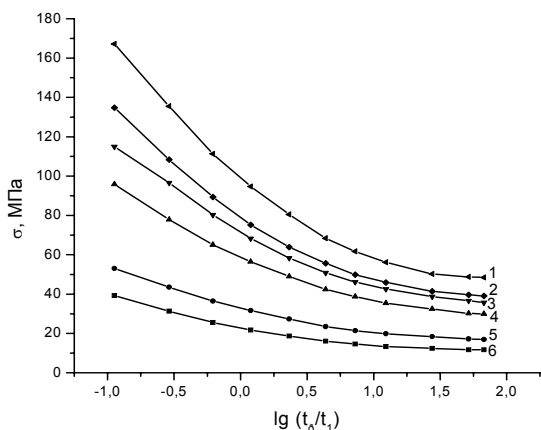


Рис. 3

На рис. 3 представлены кривые релаксации напряжений, полученные при $T=90^{\circ}\text{C}$ в широком диапазоне ε : 13(1), 10(2), 9(3), 7(4), 3(6). Повышение температуры приводит к значительному увеличению интенсивности и к изменению характера релаксационного процесса. Асимптотический уровень напряжений σ_{∞} при $T=90^{\circ}\text{C}$ появляется за более короткое время (10 мин).

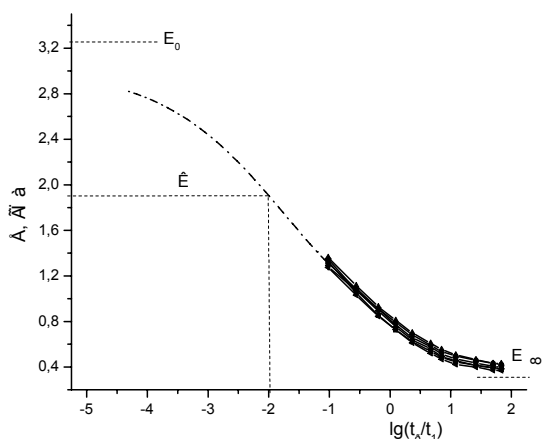


Рис. 4

Анализ построенных зависимостей $E\{\lg(t_p/t_1)\}$ (рис.4) позволил охарактеризовать релаксационный процесс в ПП нитях и при повышенных температурах ($T=90^{\circ}\text{C}$ – сплошные линии) как линейный, что позволило применить для его описания рассмотренный выше подход. Однако на кривой $E\{\lg(t_p/t_1)\}$ четко выяв-

ляется лишь квазиравновесный модуль E_{∞} . Ускорение релаксационных процессов при повышении температуры не позволяет "уловить" асимптотическое значение E_0 . Было сделано предположение, что начальная асимптота является величиной постоянной, то есть не зависящей от температуры, то есть в момент времени $t \rightarrow 0$ релаксационные процессы "начинаются" с одного уровня. С учетом этого предположения был аппроксимирован процесс релаксации напряжений при $T=90^{\circ}\text{C}$ на малые времена (рис. 4), что необходимо для определения времени релаксации $\lg t_p$ и величины E'_{et} . Проведено аналитическое описание процесса релаксации напряжений ПП пленочных нитей при $T=90^{\circ}\text{C}$ для различных уровней заданной деформации. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений σ показало, что эти значения близки.

Выбранная нами температура $T=90^{\circ}\text{C}$ является весьма высокой, с чем и связаны трудности в получении полной релаксационной кривой. При понижении температуры аппроксимирующий участок, связанный с продлением релаксационного процесса на малые времена, будет не столь значительным. Следует отметить, что величина параметра скорости релаксации $E'_{et}=0,5$ ГПа оказалась не зависящей от температуры, что означает лишь "сдвиг" обобщенной кривой релаксации в область малых времен при увеличении температуры. Уменьшение параметра E_{∞} при повышении температуры связано с протеканием необратимых структурных изменений, таких как термодеструкция, что и было показано в [3].

Проведение исследований релаксационных процессов при других температурах, определение релаксационных параметров этих процессов позволят получить зависимость $\lg t_p(T)$, что открывает возможность прогнозирования релаксационных процессов в ПП нитях не только в широком диапазоне деформаций, но и при различных значениях температуры.

ВЫВОДЫ

Показано, что в широком диапазоне деформаций у ПП пленочной нити проявляются линейные вязкоупругие свойства. Разработан метод описания и прогнозирования релаксационных процессов в ПП пленочных нитях в широком диапазоне деформаций, основанный на выявленной линейной вязкоупругости свойств этих материалов. На основе предложенного метода разработана программа для ЭВМ, реализующая алгоритм прогнозирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tsobkallo K., Tikhomirov A., Tshmel A.* // Polymer. – 2004. V 24. P.1689...1696.

2. *Цобкалло Е.С., Чмель А.Е., Тихомиров А.А.* // Химические волокна. – 2006, №1. С.32...35.

3. *Tsobkallo K., Tikhomirov A, Bozdogan A., Tshmel A.* // J. of Applied Polymer Science. – 2006 V.102. P.6074...6080.

4. *Перепелкин К.Е.* Структура и свойства волокон. – М.:Химия,1985.

5. *Сталевич А.М.* Деформирование высокоориентированных полимеров. Теория линейной вязкоупругости. Конспект лекций. Ч.1. – СПб: СПГУТД, 1995.

6. *Сталевич А.М.* // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 1989, №3. С.23...29.

7. *Тихомиров А.А., Цобкалло Е.С.* Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. № 2006611468. Дата регистрации 28 апреля 2006.

Рекомендована кафедрой сопротивления материалов. Поступила 25.12.06.