

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ РЕЛАКСАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯГИВАНИЯ РОВНИЦЫ В МОКРОМ ПРЯДЕНИИ ЛЬНА

Е.А. ПЕСТОВСКАЯ

(Костромской государственной технологической университет,
Научно-внедренческий центр "Блеск" (г. Кострома))
E-mail: info@kstu.edu.ru

Установлено, что для количественного описания кривой растяжения стеклообразного сетчатого полимера можно применять уравнение Кельвина-Фойхта, при этом время релаксации вынужденно-эластической деформации следует оценивать по времени достижения предельной деформации с момента нагружения образца. Этот подход и был применен для количественного описания кривых утонения льняной ровницы в мокром прядении льна с учетом применяющегося напряжения в процессе вытягивания.

It is stated that for the quantitative description of the stretching curve for the solid network it is possible to use the equation of Kelvin – Feucht, and by that, the time of the relaxation of the forced – elastic deformation should be evaluated according to the time of reaching the maximum deformation from the moment of the sample's loading. That approach was used for the quantitative description of the curves of the thinning of the flax roving in the wet spinning of flax considering the changing tension during the stretching process.

Ключевые слова: лигнин, мокрое прядение льна, вытягивание ровницы, вытяжной прибор, деформация, утонение ровницы, макромолекулы, свойства полимеров, ползучесть.

Обрывность и структурная неровнота льняной пряжи являются результатом поведения волокна в динамическом процессе вытягивания ровницы в вытяжном приборе прядильной машины. Теоретический подход к прогнозированию этих показателей прядильной способности льняных волокон возможен только при рассмотрении процесса вытягивания мокрой ровницы в вытяжном приборе на основе молекулярно-кинетических представлений о долговечности полимерных материалов при растяжении, учитывающих релаксационные свойства материала в процессе вытягивания. В работе [1] рассмотрен процесс перемещения технических комплексов льняных волокон друг относительно друга на основе необратимой деформации вязкого течения высокомолекулярных нецеллюлозных компонентов срединных пластинок

(пектинов и лигнина), носящей вязкоупругий релаксационный характер, исследованы релаксационные свойства льняных волокон в процессе вытягивания и их влияние на характер кривых утонения льняной ровницы в вытяжном приборе прядильной машины. При этом для описания релаксационных процессов при вытягивании льняной ровницы была применена механическая модель Кельвина-Фойхта. Однако данная модель была предложена для описания обратимой высокоэластической деформации идеального сетчатого эластомера, а процесс вытягивания льняной ровницы является необратимым [2], [3]. В связи с этим возникает необходимость более четкого рассмотрения природы деформации в процессе вытягивания ровницы в мокром прядении льна.

Поскольку разрывное удлинение элементарных волокон льна незначительное (1...2%), то процесс утонения ровницы в мокром прядении происходит главным образом в результате продольного перемещения комплексов волокон относительно друг друга по срединным пластинкам, где находятся нецеллюлозные полимерные компоненты – пектиновые вещества и лигнин, имеющие сетчатое строение. Пектиновые вещества достаточно легко удаляются в процессе химической обработки льняной ровницы, поэтому ее способность к вытягиванию определяется в основном механическим поведением остаточного лигнина. Полагаем, что лигнин, являясь малоподвижным сетчатым высокомолекулярным соединением, находится в мокрой льняной ровнице в аморфном стеклообразном состоянии. Поэтому процесс перемещения технических комплексов волокон друг относительно друга осуществляется в результате необратимой вынужденно-эластической деформации лигнина срединных пластинок, носящей вязкоупругий релаксационный характер.

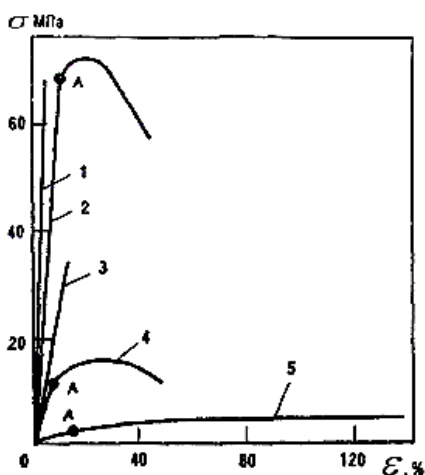


Рис. 1

Вязкоупругий характер деформаций полимеров определяется цепным строением макромолекул полимеров и наличием флуктуационной сетки межмолекулярных связей [3]. Деформационные свойства полимеров обычно оценивают по кривым напряжение — деформация ($\sigma - \epsilon$). На рис. 1 приведены диаграммы растяжения для

различных полимеров (оргстекла (1), капрона (2), эпоксидного компаунда (3), полиэтилена высокой плотности (4) и наполненной резины (5)) [4].

Несмотря на разный характер кривых, на всех можно выделить начальный участок до точки А, где наблюдается линейная зависимость между σ и ϵ , то есть выполняется закон Гука. Напряжение, соответствующее точке А, называют пределом упругости $\sigma_{упр}$, а деформацию – упругой $\epsilon_{упр}$. При дальнейшем нагружении при $\sigma > \sigma_{упр}$ (точка А) закон Гука уже не выполняется. В общую деформацию таких систем, кроме упругой составляющей $\epsilon_{упр}$, входят высокоэластическая $\epsilon_{вэл}$ и вязкотекучая $\epsilon_{вт}$:

$$\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{вт}. \quad (1)$$

При упругой деформации $\epsilon_{упр}$ на начальном участке кривой происходит мгновенное изменение валентных углов и расстояний между атомами в макромолекулах. После снятия нагрузки эти углы снова восстанавливаются под действием возникшего в самой макромолекуле напряжения.

При высокоэластической деформации $\epsilon_{вэл}$ изогнутые макромолекулы частично выпрямляются путем последовательного перемещения сегментов, преодолевая при этом сопротивление соседних молекул и энергетические барьеры внутреннего вращения. Это выпрямление в зависимости от величины сопротивления требует определенного промежутка времени, что находит свое выражение во времени запаздывания (релаксации). Высокоэластическая деформация обратима, так как после снятия нагрузки выпрямленные макромолекулы возвращаются к исходному состоянию с той или иной скоростью (обратимость данного процесса возможна при условии, когда тепловая кинетическая энергия сегментов макромолекул превышает энергетические барьеры внутреннего вращения и энергию межмолекулярных взаимодействий).

После и частично во время выпрямления полимерных молекул, если деформирующее усилие достаточно велико и меж-

молекулярные силы не слишком большие, начинается взаимное скольжение цепей, полимер течет, деформируясь необратимо (вязкотекучая деформация, $\varepsilon_{вт}$). В сетчатом полимере при наличии поперечных химических связей такое скольжение сопровождается разрывом этих связей и поэтому требует применения очень больших напряжений. Относительный вклад каждого вида деформации определяется условиями деформирования (температуры, скорости), физическим и фазовым состояниями полимера и его структурой.

На ход кривой $\sigma - \varepsilon$ оказывает влияние и релаксационный характер деформации, наиболее ярко проявляющийся в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии. Наиболее изучены релаксационные явления в эластомерах. Однако основные закономерности релаксационных свойств полимеров являются общими как для эластомеров, так и для стеклообразных и кристаллических полимеров.

В процессе деформации происходит переход макромолекулы из одного равновесного состояния (конформации) в другое, сопровождающийся перестройкой флуктуационной сетки, которая определяет внутреннюю вязкость полимерной системы. Вследствие этого деформация реальных аморфных полимеров в любом физическом состоянии (стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем) имеет неравновесный характер. Переход системы из неравновесного состояния в равновесное под действием внутренних сил называется релаксацией. Если при этом состояние системы характеризуют по изменению деформации, то говорят о релаксации деформации; если по изменению напряжения – то о релаксации напряжения.

Скорость релаксационных процессов характеризуют временем релаксации τ , которое зависит от вязкоупругих свойств полимера:

$$\tau = \frac{\eta}{E},$$

где η – вязкое сопротивление перемещению сегментов, которое зависит от энер-

гии межмолекулярных взаимодействий; E – модуль упругости, возникающей в полимере при распрямлении цепей в результате перемещения сегментов.

Соотношение $\frac{\eta}{E}$ характеризует стремление полимера к равновесию.

Релаксационные процессы описываются определенными законами. Например, изменение напряжения при релаксации напряжения подчиняется уравнению Максвелла:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-t/\tau^*), \quad (2)$$

где σ_t – напряжение в момент времени t ; σ_0 – напряжение в начальный момент растяжения при $t = 0$; τ^* – время релаксации.

По этому уравнению можно рассчитать напряжение σ_t в образце в любой момент времени t , зная первоначальное напряжение σ_0 и время релаксации τ^* . При $\tau^* = t$ уравнение (2) принимает вид:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-1} = \sigma_0 / e. \quad (3)$$

Из этого уравнения следует, что время релаксации определяет продолжительность процесса, в течение которого первоначальное напряжение уменьшается в e раз.

Релаксацию деформации растяжения полимерного материала обычно исследуют при постоянной нагрузке σ , такой процесс в механике полимеров называют ползучестью. Ползучесть идеального сетчатого эластомера, обусловленная релаксацией высокоэластической деформации, хорошо описывается механической моделью Кельвина-Фойхта [2]. Поперечные химические связи в сетчатом эластомере препятствуют необратимому перемещению целых макромолекул, но не препятствуют перемещению сегментов. Поэтому образец после снятия нагрузки полностью восстанавливает свои первоначальные размеры, и необратимая деформация отсутствует. Высокоэластическая деформация осуществляется лишь в той мере, в какой позволяет сетка химических связей: ползучесть развивается, достигая предела (идеальные эластомеры представляют собой пространствен-

но-шитые эластомеры с малой частотой сетки при температуре существенно выше температуры стеклования). Согласно модели Кельвина-Фойхта кривые ползучести идеального сетчатого эластомера подчиняются уравнению (4) [2], [3]:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau}), \quad (4)$$

где ε_t – деформация растяжения при времени t ; ε_∞ – предельное значение деформации; t – время действия силы; τ – время релаксации.

У стеклообразных полимеров тепловое движение сегментов макромолекул отсутствует, так как кинетической энергии сегментов недостаточно для преодоления внутренних потенциальных барьеров вращения. Однако релаксационные процессы в полимерах происходят не только под влиянием теплового движения, но и под влиянием действующей силы, то есть тогда, когда сегмент накапливает суммарный запас тепловой и механической энергии, достаточной для преодоления энергетического барьера. В стеклообразном состоянии вклад механической энергии является решающим: в его отсутствие релаксационные процессы вообще не происходят. Таким образом, при действии достаточно больших напряжений в стеклообразных полимерах происходит деформация, имеющая высокоэластическую природу (обусловленную перемещением сегментов). Она отличается от обычной высокоэластической тем, что происходит при вынуждающем действии больших напряжений и имеет необратимый характер. Поэтому она была названа вынужденно-эластической деформацией, а критическое напряжение $\sigma_{кр}$, с которого начинается ее проявление, – пределом вынужденной эластичности.

Явление вынужденной эластичности тесно связано со временем релаксации. Под влиянием действующего напряжения уменьшается время релаксации τ в соответствии с выражением:

$$\tau = A e^{\frac{U - a\sigma}{KT}}, \quad (5)$$

где A – константа; σ – напряжение; U – энергия активации; K – константа Больцмана; a – коэффициент, зависящий от объема сегмента макромолекулы.

Предел вынужденной эластичности представляет собой то напряжение, при котором механическая энергия ($a \cdot \sigma$) достигает величины порядка энергетического барьера U . С этого момента резко снижается время вынужденно-эластической релаксации, и скорость деформации быстро доходит до скорости приложения нагрузки без существенного возрастания напряжения в дальнейшем. Иначе говоря, при вынужденно-эластической деформации скорость релаксации равна скорости деформации (при этом скорость возрастания напряжения становится равной скорости его рассасывания) [5].

Исследование ползучести стеклообразного полистирола [3] показало, что при нагружении мгновенно увеличивается длина образца за счет развития упругой деформации. Далее развивается замедленная вынужденно-эластическая деформация, качественно аналогичная развитию высокоэластической деформации, которая подчиняется уравнению Кельвина-Фойхта. Таким образом, для количественного описания кривой растяжения стеклообразного сетчатого полимера можно применять уравнение Кельвина-Фойхта, при этом время релаксации вынужденно-эластической деформации следует оценивать по времени достижения предельной деформации с момента нагружения образца (в соответствии с уравнением (4)).

Кривые релаксации деформации вытягивания льняной ровницы имеют вид, характерный для растяжения сетчатых стеклообразных полимеров [1]. Независимо от величины времени релаксации общая деформация за время действия силы достигает предельного значения, равного величине установленной вытяжки ровницы. На основании проведенного выше анализа релаксационных процессов кривые релаксации деформации вытягивания льняной ровницы можно количественно описывать уравнением Кельвина-Фойхта (4).

Следует отметить, что в процессе вытягивания льняной ровницы ее поперечное сечение уменьшается по закону релаксации деформации (4), следовательно, по этому же закону увеличивается напряжение в процессе вытягивания, что приводит к увеличению скорости релаксации деформации. Следовательно, кривые релаксации деформации вытягивания льняной ровницы в вытяжном приборе должны описываться уравнением:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{выт}} (1 - e^{-2t/\tau}). \quad (6)$$

В технологии прядения определяют кривые утонения ровницы по уменьшению линейной плотности вытягиваемого продукта (мычки):

$$\varepsilon_{\text{выт}} = T_{\text{ровн}} / T_{\text{пряжи}}, \quad \varepsilon_t = T_{\text{мычки}} / T_{\text{пряжи}}, \\ T_{\text{мычки (ровницы)}} = \varepsilon_0 T_{\text{пряжи}} + \varepsilon_{\text{выт}} T_{\text{пряжи}} (1 - e^{-2t/\tau}). \quad (7)$$

Время релаксации τ в уравнении (6) было определено экспериментально по сдвигу технических комплексов волокон с помощью КЛА-2. Нами была разработана методика расчета релаксационных характеристик ровницы в процессе вытягивания по показателям длины и толщины комплексов волокон в ровнице и пряже, быстро и точно определяемых с помощью автоматизированного комплекса КЛА-2 [6].

ВЫВОДЫ

1. С позиций представлений о релаксационном характере вязкоупругой деформации полимеров кривые утонения льняной ровницы в вытяжном приборе прядильной машины мокрого прядения представляют собой кривые релаксации вынужденно-эластической деформации растяжения сетчатого лигнина, находящегося в стеклообразном состоянии в срединных пластинках технических комплексов воло-

кон, при действии растягивающих напряжений, возникающих вследствие разной скорости вращения питающих и вытяжных пар цилиндров.

2. Вынужденно-эластическая деформация обусловлена перемещением сегментов макромолекул под действием внешних нагрузок и по своей природе аналогична развитию высокоэластической деформации, которая подчиняется уравнению Кельвина-Фойхта. Таким образом, для количественного описания кривой растяжения стеклообразного сетчатого полимера можно применять уравнение Кельвина-Фойхта, при этом время релаксации вынужденно-эластической деформации следует оценивать по времени достижения предельной деформации с момента нагружения образца. Этот подход и был применен для количественного описания кривых утонения льняной ровницы в мокром прядении льна с учетом изменяющегося напряжения в процессе вытягивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пестовская Е.А., Иванов А.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009, №3. С.23...27.
2. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. – Л.: Химия, 1983.
3. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1988.
4. Тугов И.И., Кострыгина Г.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1989.
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для университетов – М.: Высшая школа, 1981.
6. Пестовская Е.А., Иванов А.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009, №1. С.44...48.

Рекомендована кафедрой механической технологии волокнистых материалов КГТУ. Поступила 28.11.09.