

На правах рукописи



Головина Виктория Владимировна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность

05.19.01 – Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Макаров Авинир Геннадьевич

Официальные оппоненты: **Иванов Константин Георгиевич**
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет технологии и
дизайна»
заведующий кафедрой физики

Бронников Сергей Васильевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБУН «Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук»
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт проблем
машиноведения Российской академии наук»,
Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «03» декабря 2013 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Текст автореферата размещен на сайте СПГУТД: <http://www.sutd.ru>

Автореферат разослан «01» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Витковская Раиса Федоровна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Полимерные материалы и изделия на их основе, производимые на предприятиях текстильной и легкой промышленности, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Полимерные волокна, нити, пленки, композиционные материалы стали незаменимыми не только в качестве материалов бытового назначения, но и как ценное техническое сырье - за счет уникальности и универсальности своих свойств. Уникальность свойств указанных материалов состоит в сочетании высокой прочности с эластичностью и малым удельным весом, что расширяет области их эффективного применения, способствует разработке новых текстильных материалов.

Интенсивное развитие техники ставит перед текстильным материаловедением задачи как по исследованию вязкоупругих свойств новых и имеющихся материалов, так и по разработке методов прогнозирования деформационных, восстановительных и релаксационных процессов.

Эффективность производства полимерных текстильных материалов существенно зависит от развития разделов текстильного материаловедения, занимающихся как количественным и качественным описанием деформационных свойств указанных материалов в зоне действия неразрушающих механических нагрузок, соответствующих эксплуатационным режимам производимых из них изделий, так и изучением компонентного, структурного и качественного состава полимерных текстильных материалов.

Существенное расширение областей применения и условий эксплуатации полимерных текстильных материалов требует качественного исследования их деформационных свойств. Такие исследования возможны на основе математического моделирования процессов деформирования, которые включают в себя, в частности, как вязкоупругую релаксацию, так и вязкоупругую ползучесть. Поэтому разработка методик определения механических характеристик в условиях, отвечающих различным типам нагружения, является актуальной и важной задачей текстильного материаловедения. Совершенствование указанных методик позволяет решить задачу по технологическому отбору материалов, обладающих требуемыми деформационными свойствами, что немаловажно для применимости исследуемых материалов и может служить критерием совершенствования технологического процесса производства, так как позволит производить только те материалы, которые обладают наилучшими с точки зрения их применимости физико-механическими свойствами.

Сложность математического описания и физической интерпретации деформационных свойств полимерных текстильных материалов обусловлена спецификой теории вязкоупругости, на которой базируются современные представления механики полимеров. Это создает определенные трудности при решении задач по прогнозированию деформационных, восстановительных и релаксационных процессов полимерных нитей, волокон и пленок.

Цель работы состоит в развитии методов математического моделирования и расчетного прогнозирования деформационных и релаксационных свойств полимерных текстильных материалов в различных режимах их эксплуатации, а также в совершенствовании на основе указанных методов методик технологического отбора полимерных текстильных материалов, обладающих наилучшими, с точки зрения их применимости, физико-механическими свойствами.

Основные задачи работы:

– проведение системного анализа деформационных свойств полимерных текстильных материалов и методов технологического отбора указанных материалов, а

также существующих методов математического моделирования и расчетного прогнозирования деформационных свойств указанных материалов;

- получение для последующих экспериментальных исследований репрезентативной выборки образцов поликапроамидных пленочных нитей с различной надмолекулярной структурой, определяемой их степенью ориентационной вытяжки;

- разработка новой математической модели вязкоупругости полимерных текстильных материалов, позволяющей прогнозировать их деформационные и релаксационные свойства в более широком диапазоне нагрузок, деформаций и температур, по сравнению с существующими математическими моделями;

- разработка методик расчетного прогнозирования деформационных и релаксационных процессов полимерных текстильных материалов на основе новой математической модели их вязкоупругих свойств;

- проведение экспериментальных исследований в различных режимах релаксации и ползучести, а также апробирование разработанных методик прогнозирования деформационных и релаксационных процессов на достаточно большом числе полимерных материалов;

- выработка практических рекомендаций по проведению целенаправленного технологического отбора полимерных текстильных материалов, обладающих требуемыми деформационными и релаксационными свойствами.

Научная новизна работы:

- определены диапазоны температур и значения ориентирующих напряжений для каждой стадии многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки в процессе технологического производства полимеров, согласно которым получены образцы одноосноориентированных поликапроамидных (ПКА) пленочных нитей, обладающих улучшенными, с точки зрения применимости, деформационными и релаксационными характеристиками, по сравнению с известными аналогами;

- на основании современных представлений о реологическом строении полимеров разработана математическая модель, описывающая вязкоупруго-деформационные свойства одноосноориентированных полимерных текстильных материалов в широком диапазоне значений напряжений, деформаций и температур;

- разработана методика математического моделирования и расчетного прогнозирования релаксационных и деформационных процессов одноосноориентированных полимерных текстильных материалов в различных эксплуатационных режимах.

Практическая значимость работы:

- рекомендованные режимы технологического процесса многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки для ПКА позволяют получать образцы полимерных текстильных материалов в виде пленочных нитей, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с известными аналогами;

- разработанный метод математического моделирования и расчетного прогнозирования является универсальным методом, что подтверждено его апробацией на достаточно широкой группе полимерных текстильных материалов, отличающихся друг от друга различным компонентным составом, строением, макро- и микроструктурой, линейной, поверхностной и объемной плотностью, а также другими характеристиками;

- разработанная методика расчетного прогнозирования релаксационных и деформационных процессов позволяет определять параметры определяющего уравнения с целью дальнейшего его использования для прогнозирования вязкоупругих свойств полимерных текстильных материалов в различных режимах эксплуатации.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Новая математическая модель деформационных и релаксационных свойств полимерных текстильных материалов, разработанная на основе учета их структурных и физических свойств.

2. Методика определения вязкоупругих характеристик и прогнозирования релаксационных и деформационных процессов полимерных текстильных материалов, позволяющая существенно расширить температурно-деформационно-временной диапазон расчетного прогнозирования вязкоупруго-деформационных свойств изучаемых материалов.

3. Практические рекомендации по использованию разработанных методик прогнозирования деформационных и релаксационных свойств полимерных текстильных материалов при целенаправленном технологическом отборе указанных материалов, обладающих наилучшими с точки зрения их применимости деформационными и релаксационными свойствами.

Методы и средства исследований. Теоретической и методологической основой исследования явились классические и современные научные представления, разработки и положения, применяемые в текстильном материаловедении, в технологии производства полимерных текстильных материалов, а также закономерности физико-химии полимеров, механики и термодинамики. В исследовании использовались методы математической физики, а также методы вычислительной математики.

Экспериментальные измерения нагрузки и деформации производились с использованием релаксметров деформации и напряжения, сконструированных авторским коллективом лаборатории Механики ориентированных полимеров Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. В экспериментальных исследованиях применялся также универсальный испытательный комплекс INSTRON 1122 этой лаборатории и другие приборы.

Опытные образцы полимерных пленочных нитей были получены методом многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки в лаборатории Элементарные акты разрушения отдела Физика прочности Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН.

Достоверность результатов обеспечена объективной тарировкой испытательного комплекса INSTRON 1122 и других приборов, обоснованным объемом выборок исследуемых образцов, применением методов математической статистики и критериев согласия, рекомендуемых ГОСТом, а также апробацией результатов работы.

Апробация результатов работы. Результаты работы были доложены на Международной конференции Europolymer Congress (Eindhoven, the Netherlands, 2001 г.), на объединенном семинаре «Механика, материаловедение и технология полимерных и композиционных материалов и конструкций» НТО имени академика А.Н. Крылова (Санкт-Петербург, 2001 г.), на научно-технических конференциях студентов и аспирантов СПГУТД «Дни науки-2000», «Дни науки-2001» (Санкт-Петербург), на II Международной научно-практической конференции «Тенденции и инновации современной науки» (Краснодар, 24 сентября 2012 г.), на международной научно-практической конференции «Естественные и математические науки: актуальные вопросы и тенденции развития» (Новосибирск, 04 февраля 2013 г.), на городском семинаре по механике ИПМАШ РАН (СПб., 2013 г.), на XXV Международной конференции «Математическое моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Методы граничных и конечных элементов» (Санкт-Петербург, 2013 г.).

Реализация результатов. Результаты работы внедрены в ООО "Советская звезда", ООО "Институт технических суконов", ФГКОУ ВПО "Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского", ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна".

Публикации. По материалам диссертации опубликовано четырнадцать печатных работ, в числе которых пять статей в изданиях, входящих в "Перечень ВАК...".

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (Проекты № 7.4743.2011, тема: "Системный и компьютерный анализ деформационных свойства материалов текстильной и легкой промышленности", № 7.8009.2013, тема: "Математическое моделирование и компьютерное прогнозирование деформационных свойств полимерных материалов"), в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 гг. (госконтракты: № 16.740.11.0143 от 01.09.2010, тема "Научные основы моделирования деформационных свойств полимерных композиционных материалов в условиях переменной температуры. Разработка новых видов конструкционных композитов с повышенной удельной прочностью и жесткостью", № 16.740.11.0382 от 29.11.2010, тема: "Разработка научных основ и новых методов прогнозирования деформационных свойств наномодифицированных полимерных материалов на основе учета конформационно-энергетических релаксационных и деформационных переходов", № 16.740.11.0300 от 04.10.2010, тема: "Математическое моделирование и компьютерное прогнозирование вязкоупругости композиционных материалов повышенной деформационной жесткости") и в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 - 2012 гг." (госконтракт № 16.513.11.3047 от 12.04.2011, тема: "Разработка и исследование эластомеров для медицинских применений на основе математического моделирования и системного анализа их физико-механических свойств").

Структура и объем работы. Диссертация содержит введение, пять глав, выводы и список использованных источников из 197 наименований. Работа изложена на 147 страницах, содержит 58 рисунков и 12 таблиц.

Содержание работы

Во введении дана краткая оценка современного состояния выбранного исследования, обоснована актуальность развиваемого научного направления, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен обзор публикаций, посвященных основным методам получения и применения синтетических полимерных материалов, структурным представлениям о надмолекулярном строении полимеров, как в неориентированном, так и в ориентированном состоянии, а также их свойствам и методам аналитического описания вязкоупругих свойств.

Анализ существующих методов математического моделирования показал, что сегодня на практике для количественного прогнозирования поведения полимерных материалов применяются методы, в основе которых лежат уравнения, полученные при использовании классических линейных механических моделей в виде гуковских пружин, демпферов и их комбинаций, то есть классических линейных элементов Максвелла, Кельвина-Фойгта и др. При этом большинство полимерных материалов (например, текстильные синтетические волокна, нити и пленки) уже на начальном этапе механических воздействий проявляют нелинейные реологические свойства. Для

полимерных материалов с таким поведением разработан ряд теорий нелинейной вязкоупругости. Подобные теории нелинейной вязкоупругости строятся посредством обобщения уравнений линейной вязкоупругости с помощью известных представлений о температурно-сило-деформационно-временных аналогиях. Но все основанные на данных теориях методы математического моделирования и расчетного прогнозирования применимы в достаточно узком диапазоне механических нагрузок, деформаций и температур, и не позволяют, например, предсказать некоторые особенности поведения полимерных материалов. Кроме того, такие методы не охватывают и не объясняют все процессы, происходящие, в синтетических нитях и волокнах. Это связано с тем, что в интегральных уравнениях вязкоупругости не учитываются физические особенности полимеров.

Накопленный в СПГУТД опыт (Сталевич А.М., Демидов А.В., Макаров А.Г.) в отношении математического моделирования вязкоупругости полимерных материалов позволяет построить адекватную модель вязкоупругости для ориентированных синтетических полимерных материалов. А анализ экспериментальных данных по исследованию процессов ползучести и релаксации механического напряжения позволяет сделать вывод о справедливости температурно-сило-временной аналогии при описании процесса ползучести и температурно-деформационно-временной аналогии при описании процесса релаксации механического напряжения применительно к большинству полимерных объектов. Однако само существование этих аналогий требует построения физической теории, позволяющей не только описать деформационные процессы с позиции современных представлений о кинетической природе микромеханизмов деформирования, но и указать пределы применимости методов, построенных на тех или иных аналогиях.

На основании анализа научной литературы, опыта применения синтетических полимерных волокон, нитей и пленок в качестве текстильных материалов обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы по проведению теоретических и экспериментальных исследований, по анализу упругих и релаксационных свойств, по разработке метода математического моделирования и расчетного прогнозирования деформационных свойств и методики определения вязкоупругих характеристик.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям синтетических полимерных материалов. Обоснован выбор объектов исследования. Основные характеристики изучаемых в работе полимерных текстильных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики полимерных текстильных материалов

Текстильный материал	T, текс	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_0 , ГПа
ПКА пленочная нить $\lambda = 2,4$	38	137	100	1,8
ПКА пленочная нить $\lambda = 4,1$	20	372	20	2,7
ПКА пленочная нить $\lambda = 5,5$	11	850	12	8,0
Капрон (АООТ Клиноволокно г.Клин)	91	700	18	5,5
Найлон-6,6 (DuPont)	140	950	18	5,5
Фенилон (ВНИИСВ г. Тверь)	93,5	650	22	11,0
СВМ (ВНИИВ г. С.-Петербург)	29,4	2400	3,2	13,5
Лавсан (ПО Химволокно г.Могилев)	114	970	10	13,0
Нитрон (ВНИИСВ г. Тверь)	33,3	670	14,5	6,1

Также глава посвящена изучению зависимости деформационных и релаксационных свойств ПКА пленочных нитей от степени их ориентационной вытяжки. Поскольку промышленно выпускаемые образцы имеют лишь одно значение

степени вытяжки, то для проведения экспериментальных исследований потребовалось разработать технологические режимы получения таких образцов в лабораторных условиях. Приведена технология получения образцов ПКА в виде пленочных нитей с использованием метода многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки. Согласно данному методу ориентационная вытяжка выполняется в несколько стадий с постепенным ступенчатым повышением как температуры, так и ориентирующего напряжения, что позволяет свести к минимуму термо- и механодеструкцию полимерного материала. В связи с этим, выполнен подбор оптимальных режимов, а именно, температур и ориентирующих напряжений для каждой стадии вытягивания.

В результате получены образцы одноосноориентированных ПКА пленочных нитей с различными значениями степени вытяжки (λ), из которых наиболее характерными являются:

$\lambda = 2.4$ – после стадии образования шейки при ориентировании;

$\lambda = 5.5$ – предельное значение степени вытяжки по данной технологии;

$\lambda = 4.1$ – промежуточное значение.

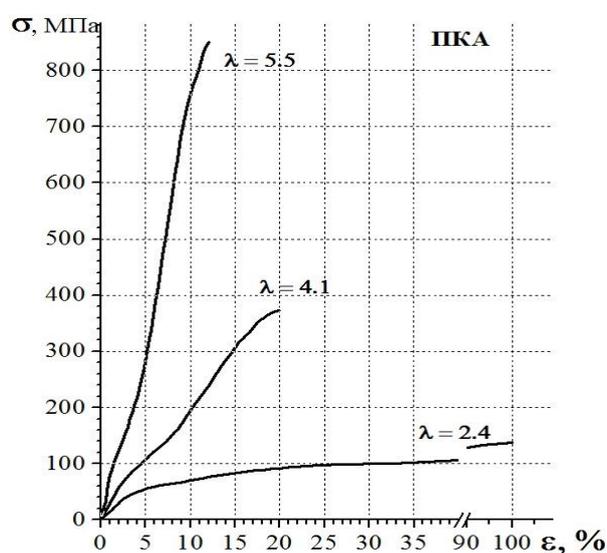


Рисунок 1 - Диаграммы растяжения ПКА пленочных нитей различной степени вытяжки

определить разрывное напряжение σ_r , разрывное удлинение ϵ_r и начальную деформационную жесткость (см. Таблицу 1). Уменьшение λ до 4 приводит к значительному уменьшению σ_r , двукратному увеличению ϵ_r и резкому снижению начальной деформационной жесткости. Существенно иной характер виден для образцов с $\lambda=2.4$. В таком образце происходит существенная доориентация в процессе растяжения. Разрывная деформация достигает 100%. При этом разрывное напряжение σ_r и начальная жесткость невелики, по сравнению с образцами, характеризующимися более высокими значениями степени вытяжки.

Третья глава посвящена математическому моделированию вязкоупругих свойств полимерных текстильных материалов с помощью метода спектрального моделирования, в основе которого лежат уравнения нелинейно-наследственной вязкоупругости. Согласно экспериментально полученным «семействам» податливости (рис. 2а) и релаксирующего модуля (рис. 2б) ПКА пленочных нитей видно, что исследуемый материал проявляет нелинейные вязкоупругие свойства даже в рассматриваемом диапазоне нагрузок и деформаций. Обработка данных «семейств» по экспресс-методу позволила определить следующие вязкоупругие характеристики: асимптотические значения модулей (податливостей) E_0 (D_0) и E_∞ (D_∞); параметр

спектра $a_{n\sigma}$ (и $a_{n\epsilon}$); деформационно-временную $f_{\epsilon t}$ (рис.3а) и сило-временную $f_{\sigma t}$ (рис.3б) функции, которые отражают активирующий характер внешнего механического воздействия; и рассчитать спектры времен релаксации и запаздывания.

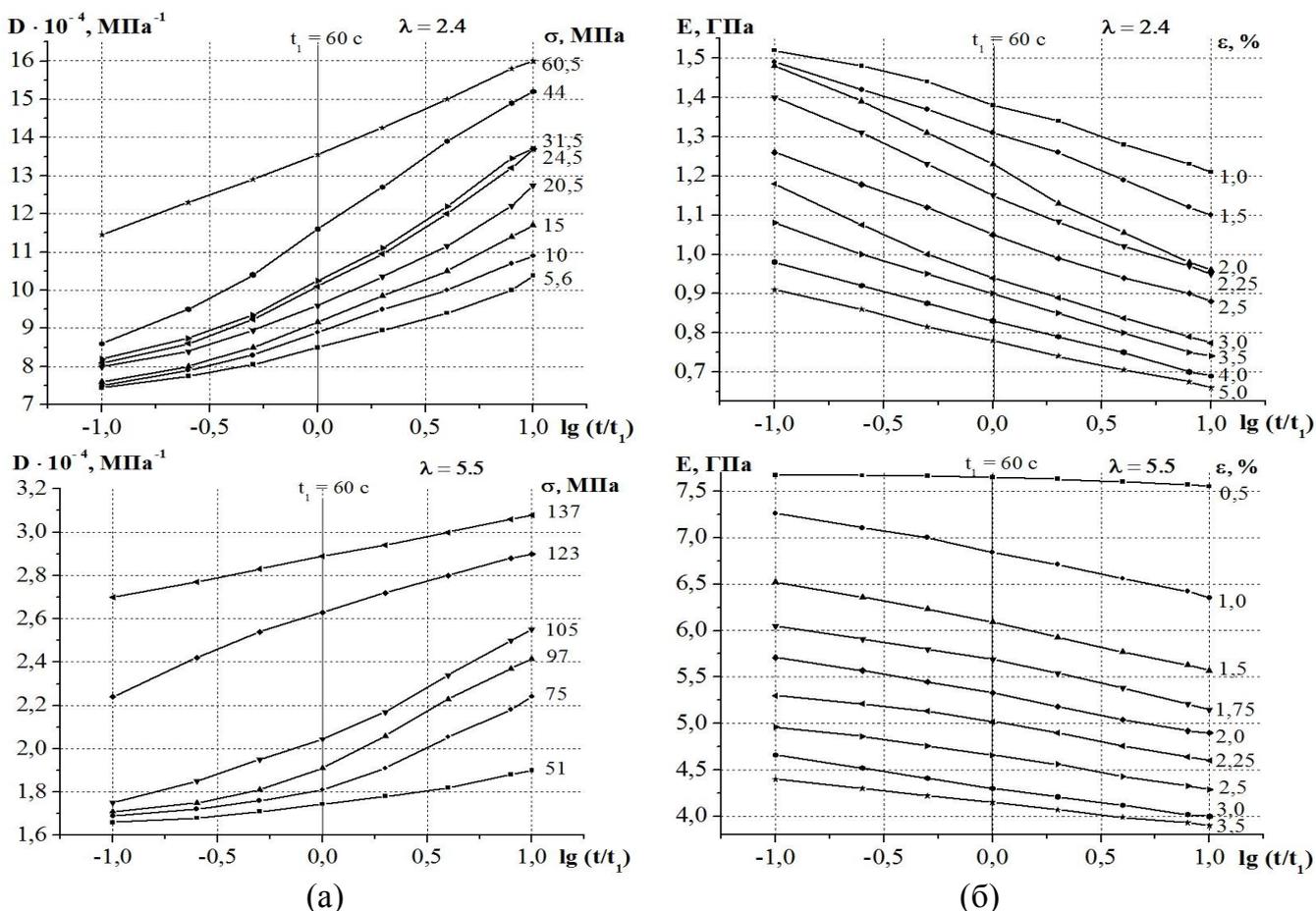


Рисунок 2 - «Семейства» кривых податливости (а) и релаксирующего модуля (б) ПКА различной степени вытяжки

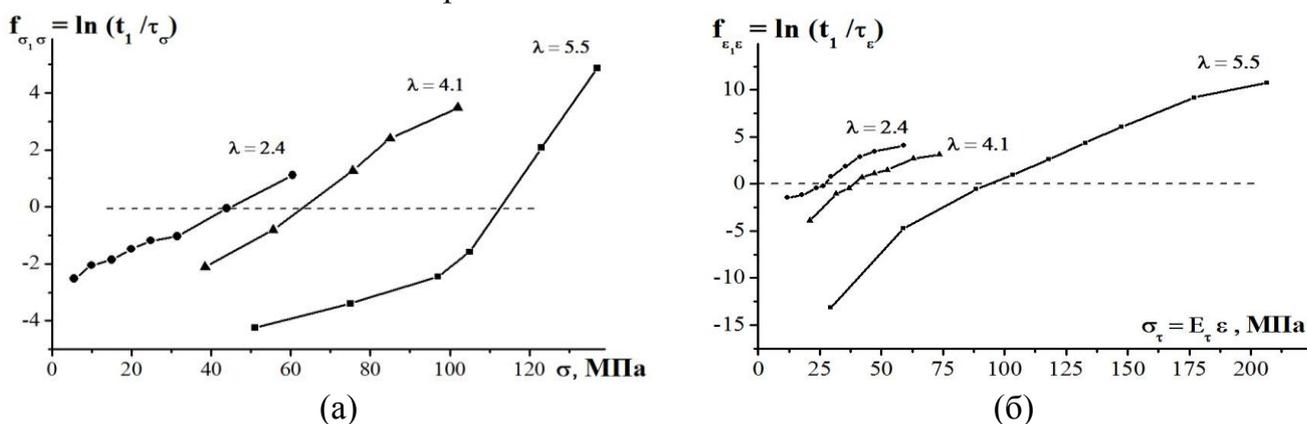


Рисунок 3 - Сило-временная (а) и деформационно-временная (б) функции

Рассчитанные вязкоупругие характеристики позволили выполнить теоретический прогноз точек диаграмм растяжения. Расхождение эксперимента и расчета составило менее $\pm 10\%$. Таким аналитическим описанием диаграмм был подтвержден глубокий, а именно «наследственный» смысл анализируемых показателей, включая среднестатистические времена релаксации « τ_ϵ » или запаздывания « τ_σ ». Следует отметить, что принципиальное отличие применяемых уравнений наследственной вязкоупругости от наиболее распространенных уравнений, заключается в учете активирующего действия внешнего механического воздействия, заложенного в ядрах релаксации и запаздывания соответственно.

В четвертой главе дана физическая интерпретация вязкоупругого поведения синтетических нитей и волокон, на основании которой получена математическая модель в виде нового определяющего уравнения, позволяющего описывать деформационные и релаксационные процессы в одноосноориентированных полимерных материалах.

Согласно предложенной модели дано физическое объяснение экспериментальным результатам по пленочным нитям, изложенным во второй главе, и результатам, полученным после классической обработки экспериментальных данных, представленных в третьей главе.

Как показано в классических работах, описывающих поведение полимерных материалов при воздействии на них температур и механических нагрузок, основным фактором, определяющим вязкоупругое поведение данного типа материалов, является преодоление различных по высоте и ширине потенциальных барьеров. Обобщая результаты ряда работ можно сделать предположение о том, что при получении полимерных пленок и нитей в результате ориентационной вытяжки при высоких температурах материал переходит в метастабильное состояние, при котором обратные переходы «заморожены». Результаты данной главы являются развитием и продолжением идеи о квантованности деформации в синтетических нитях.

Поскольку надмолекулярная структура ориентированных аморфно-кристаллических полимеров весьма сложна и многообразна, то в нагруженном состоянии полимеры могут находиться в различных квазиравновесных состояниях. Согласно современной физической картине вязкоупругая составляющая деформации может появиться вследствие перестроек различных устойчивых структур (кластеров), находящихся в состояниях, которые разделены энергетическими барьерами. Считаем, что эти кластеры или активные конформационные элементы (АКЭ), природа которых для механического описания не имеет принципиального значения, могут находиться в двух устойчивых состояниях, разделенных энергетическим барьером высотой H и шириной δ . Одно из устойчивых состояний с минимальным линейным размером – состояние 1 – назовем условно свернутым и обозначим . Второе устойчивое состояние 2 назовем условно развернутым и обозначим . То есть механическая модель представляет собой упругую пружинку, которая может находиться либо в свернутом, либо в развернутом состоянии. Таким образом, вместо классических механических моделей, состоящих из гуковских пружин, демпферов и их комбинаций, предлагается использовать нелинейную модель в виде упругой пружинки, основанную на энергетических барьерах, которые будем изображать следующим образом, представленным на рис. 4 в виде энергетической диаграммы.

Потенциальная энергия в свернутом состоянии 1 принята равной нулю, а в ориентированном состоянии 2 энергия равна U . В ненагруженном состоянии кластер находится либо в состоянии 1, либо в состоянии 2, разделенным энергетической щелью шириной U и барьером высотой H . При переходе АКЭ из состояния 1 в состояние 2 высвобождается (рождается) квант деформации δ и поглощается при противоположном переходе.

Внешняя сила оказывает активирующее действие на АКЭ, понижая или повышая потенциальный барьер на величину упругой энергии. В отличие от предыдущих работ учтено, что упругая энергия является квадратичной функцией от величины деформации. То есть внешняя сила понижает потенциальный барьер на величину упругой энергии в направлении прямого перехода и наоборот, повышает величину барьера (эту работу надо дополнительно совершить против внешних сил) в противоположном направлении (точки 1' и 2' на рис. 4.). Необратимую часть

деформации рассматривали как принципиально обратимую, но при высоких температурах. При этом температура также повышает или понижает высоту приведенного барьера. Это дает количественное объяснение температурно-временной аналогии, которая обычно используется в математических моделях описания.

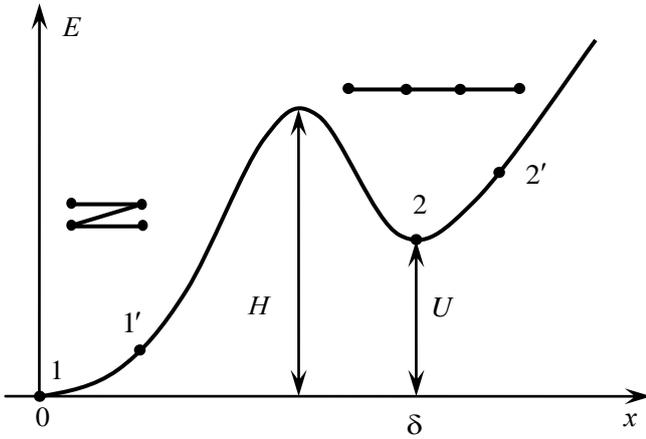


Рисунок 4 - Энергетическая диаграмма АКЭ в зависимости от размеров кластера

Состояния 1 и 2 характеризуются числами заполнения. В равновесном состоянии числа заполнения АКЭ на единицу длины образца m_1^p и m_2^p подчиняются статистике Л. Больцмана, согласно которой они не зависят от высоты барьера, а определяются шириной энергетического зазора U .

Высота энергетического барьера H определяется химическим строением полимера и определяет кинетику процесса деформирования. Высотой барьера определяется время перехода.

Как результат предлагается модель в виде упругой пружины с двумя устойчивыми состояниями АКЭ, подчиняющимися законам статистической механики. Использование при моделировании деформационных и релаксационных процессов такой нелинейной механической модели, учитывающей физические особенности полимерных материалов, дает возможность описать всю совокупность вязкоупругих свойств.

Анализ всей системы с учетом больцмановского заполнения уровней и подсчета числа переходов из состояния 1 в состояние 2 и в обратном направлении с учетом повышения и понижения барьера приводит к следующему уравнению:

$$\frac{d}{d\tau}(\varepsilon - \mu) + (\varepsilon - \mu)(e^{\gamma^* \mu^2} + A e^{-\gamma^* \mu^2}) = qsh(\gamma^* \mu^2) - \varepsilon^0(e^{\gamma^* \mu^2} + A e^{-\gamma^* \mu^2}), \quad (1)$$

где ε – полная деформация; $\mu = \frac{\sigma}{E_0}$ – усредненное механическое напряжение внутри образца; γ – структурно-чувствительный коэффициент, который определяется упругой энергией АКЭ; $\gamma^* = \frac{\gamma}{T}$ – приведенный структурно-чувствительный коэффициент;

$\tau = \frac{t}{\tau_p}$ – безразмерное время; $\tau_p = \frac{1}{\nu} e^{H^*}$ – внутреннее время релаксации,

определяемое высотой барьера; $H^* = \frac{H}{k_B T}$ и $U^* = \frac{U}{k_B T}$ – приведенная высота энергетического барьера и приведенная ширина энергетического зазора соответственно;

$A = e^{U^*}$; $\varepsilon^0 = \delta(m_2^0 - m_2^p)$ – начальная деформация в отсутствии упругих напряжений;

$q = \frac{2m_0 A \delta}{1 + A} = \frac{2m_0 \delta}{1 + e^{-U^*}}$ – константа материала, слабо зависящая от температуры.

Использование уравнения (1) в качестве определяющего уравнения вязкоупругости показывает, что такая модель вполне адекватно описывает

наблюдаемые экспериментальные данные. Решение задачи Коши для уравнения (1) требует задания начальных условий, а также вида режима деформирования.

При наличии нескольких типов АКЭ можно ввести часть конформационной деформации, вызываемой только определенным типом АКЭ, то есть

$$\varepsilon_n = \delta_n \Delta m_{2n} = \delta_n (m_{2n} - m_{2n}^p). \quad (2)$$

Тогда общую деформацию, включая и возможную необратимую часть, можно представить в виде:

$$\varepsilon - x = \sum_{(n)} \Delta m_{2n} \delta_n = \sum_{(n)} \varepsilon_n. \quad (3)$$

В результате для каждого типа кластеров определяющее уравнение примет вид:

$$\tau_n \dot{\varepsilon}_n + \left(e^{\gamma_n^* x^2} + A_n e^{-\gamma_n^* x^2} \right) \varepsilon_n = q_n sh(\gamma_n x^2). \quad (4)$$

Система уравнений (3) и (4) дает полное детальное описание вязкоупругости ориентированных полимерных материалов. Однако, для описания большинства явлений вязкоупругости достаточно уравнения (1).

В ходе исследования изучены различные процессы деформирования.

1. Режим ползучести. Применим определяющее уравнение при условии $\sigma = const$ с начальным условием $\varepsilon(0) = 0$. Поскольку на начальном этапе процесса ползучести механическое напряжение распределено равномерно, то определяющее уравнение линейно относительно деформации, и в результате интегрирования получается экспоненциальная зависимость в виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_p \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_\sigma}} \right), \quad (5)$$

где равновесное значение деформации и время релаксации процесса определяются:

$$\varepsilon_p = \mu + \frac{q_0}{2} \frac{(1 - e^{-2\gamma^* \mu^2})}{(1 + A e^{-2\gamma^* \mu^2})}, \quad \tau_\sigma = \frac{\tau_p}{e^{\gamma^* \mu^2} + A e^{-\gamma^* \mu^2}} \quad (6)$$

Общепринято, что время релаксации с увеличением нагрузки монотонно убывает. Исследуя зависимость времени релаксации процесса ползучести τ_σ от величины напряжения в соотношении (6) видно, что для малых напряжений с ростом механического напряжения время релаксации сначала растёт, достигает своего максимума, равного

$$\tau_{\sigma, \max} = \frac{\tau_p}{2\sqrt{A}} = \frac{\tau_p}{2} e^{\frac{U^*}{2}}, \quad (7)$$

и только после этого начинает убывать. Этот далеко не очевидный результат следует из предлагаемой модели. Действительно, с ростом механического напряжения начинает расти число переходов АКЭ из состояния 1 в состояние 2 – активизирующая роль нагрузки, что сокращает время релаксации. Однако, число обратных переходов, определяемое слагаемым, пропорциональным $e^{U^* - \gamma^* \mu^2}$, начинает уменьшаться, так как нагрузка повышает высоту энергетического барьера в обратном направлении. Так как частота переходов $\nu = \frac{1}{\tau_\sigma}$ согласно выражению (6) равна сумме частот всех переходов, то результирующая частота по ходу нагружения сначала начинает уменьшаться, а только потом, когда начинают доминировать прямые переходы из состояния 1 в состояние 2 – расти.

Так как время релаксации локальной ползучести порядка 1", то за время $t_1 = 6''$ реализуется большая часть локальной ползучести, а за время $t_2 = 10'$ можно считать, что локальная ползучесть реализуется полностью. Поэтому,

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p} \cong \frac{D_{t=6''}}{D_{t=10'}} = 1 - e^{-\frac{6}{\tau\sigma}}. \quad (8)$$

Согласно расчетам по экспериментальным данным для ПКА на рис. 5 виден экспоненциальный характер зависимости, который подтверждает полученный теоретический вывод. А расчеты по формуле (6) показали, что функция времени релаксации процесса ползучести в зависимости от напряжения имеет максимум, что видно из рис. 6.

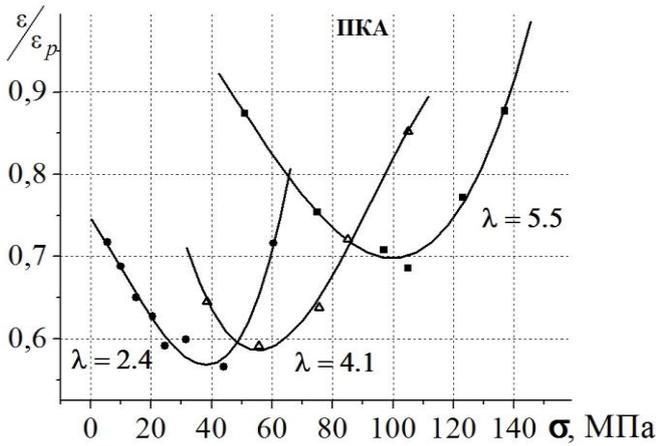


Рисунок 5 - Зависимость $\varepsilon/\varepsilon_p$ от величины нагрузки для ПКА пленочных нитей различной степени вытяжки

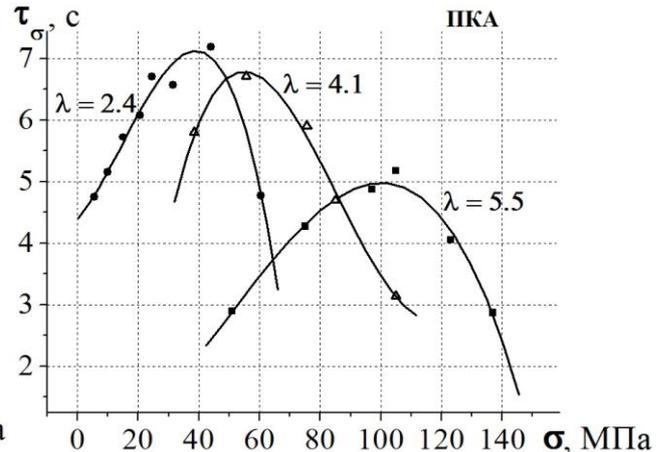


Рисунок 6 - Зависимость времени релаксации процесса ползучести от величины нагрузки для ПКА пленочных нитей различной степени вытяжки

2. Режим релаксации напряжения. Применим определяющее уравнение при условии $\varepsilon = const$. Начальное условие $\mu_0 \cong \varepsilon$ ($\sigma_0 \cong E_0\varepsilon$) зависит от начальной скорости деформирования. Уравнение при этих условиях примет вид:

$$-\frac{d\mu}{d\tau} + (\varepsilon - \mu) \left[e^{\gamma^* \mu^2} + A e^{-\gamma^* \mu^2} \right] = q_0 sh(\gamma^* \mu^2). \quad (9)$$

Общий интеграл этого уравнения имеет следующий вид:

$$\tau = \int_{\mu}^{\mu_0} \frac{dx}{q_0 sh(\gamma^* x^2) - (\varepsilon - x) \left[e^{\gamma^* x^2} + A e^{-\gamma^* x^2} \right]}. \quad (10)$$

Непосредственное исследование интеграла (10) затруднительно, так как он не выражается через известные элементарные функции. Поэтому исследуем отдельные предельные случаи. Для малых времен и в случае не очень высоких напряжений $sh(\gamma^* x^2) \sim \gamma^* x^2$. Тогда

$$\tau \cong \frac{1}{q_0 \gamma^*} \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_0} \right) = \frac{1}{q_0 \gamma^* D_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} (D - D'). \quad (11)$$

Здесь D – податливость $\left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right)$ в момент времени τ и D' – податливость в начальный момент времени. Отсюда вытекает зависимость изменения податливости от механического напряжения за фиксированный промежуток времени:

$$\Delta D = K \varepsilon \Delta t, \quad (12)$$

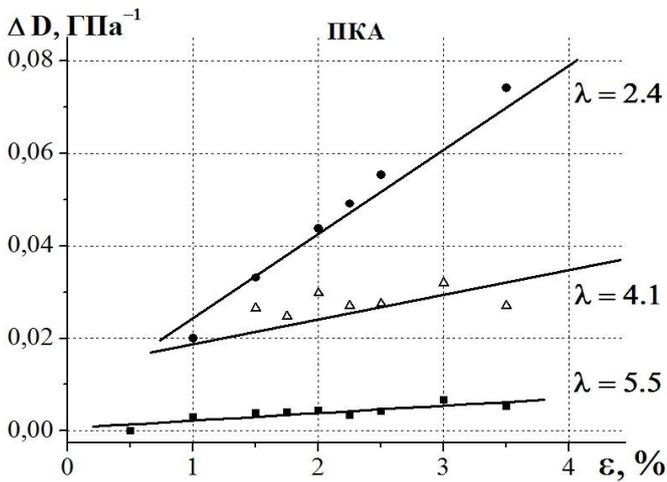


Рисунок 7 - Зависимость изменения податливости от уровня деформации за промежуток времени $\Delta t = 9''$

где $K = \frac{q_0 \gamma^* D_0}{\tau_p}$.

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов выполнено на основании данных эксперимента по релаксации напряжений ПКА. Для расчета взяты значения релаксирующего модуля в моменты времени $t_1=6''$ и $t_2=15''$. Учитывая, что податливость есть величина, обратная релаксирующему модулю, получены зависимости изменения податливости от уровня деформации за промежуток времени 9 секунд, представленные на рис. 7.

Можно видеть, расчетные значения укладываются в линейную зависимость. То есть, изменение податливости за равные промежутки времени линейно зависит от уровня деформации, что подтверждает полученный теоретический результат, описываемый формулой (12).

В пятой главе разработана и предложена методика определения параметров определяющего уравнения (1), описывающего механическое поведение полимерных текстильных материалов. Приведен алгоритм и разобран пример расчета для ПКА пленочных нитей. Проведен сравнительный анализ вязкоупругих характеристик, получаемых согласно обработке экспериментальных данных по классической и предлагаемой в работе методикам.

Также показано, что рассмотренные выше закономерности, выражаемые соотношениями (5) и (12), впервые установленные для ПКА пленочных нитей, справедливы и для других синтетических полимерных материалов, используемых в текстильном материаловедении (рис. 8, 9, 10, 11). Рассмотрена применимость предлагаемых методик исследования к комплексным нитям лавсан, нитрон, фенилон, СВМ с учетом особенностей получаемых зависимостей времен релаксации процесса ползучести от величины механического напряжения и диаграмм растяжения.

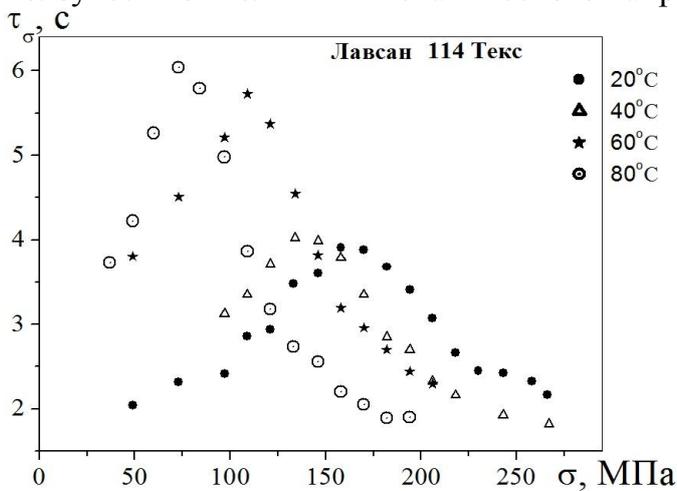


Рисунок 8 - Зависимость времени релаксации ползучести от величины нагрузки для образцов лавсана при разных значениях температуры

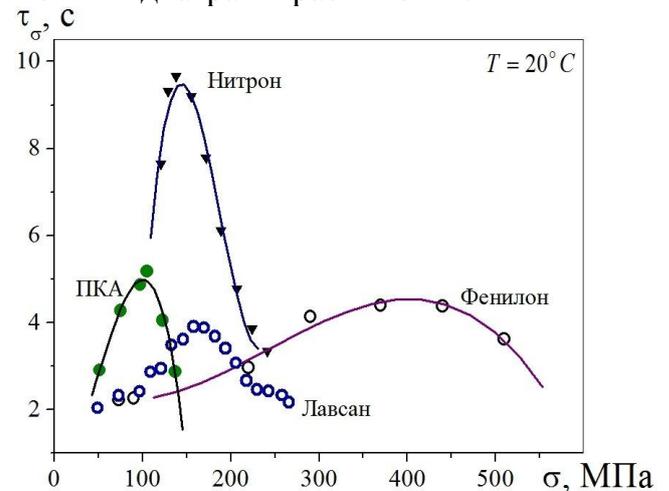


Рисунок 9 - Зависимость времени релаксации ползучести от величины нагрузки

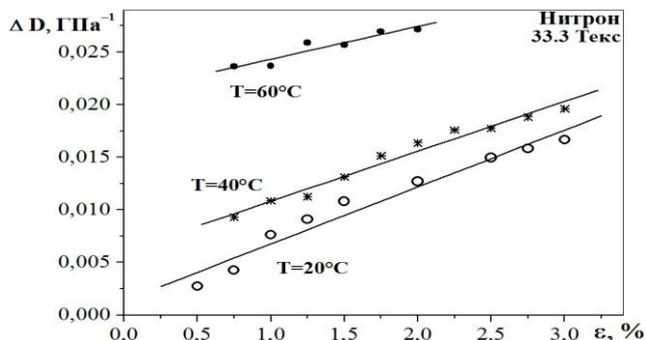


Рисунок 10 - Зависимость ΔD от деформации за промежуток времени $\Delta t = 9''$ для комплексной нити нитрон

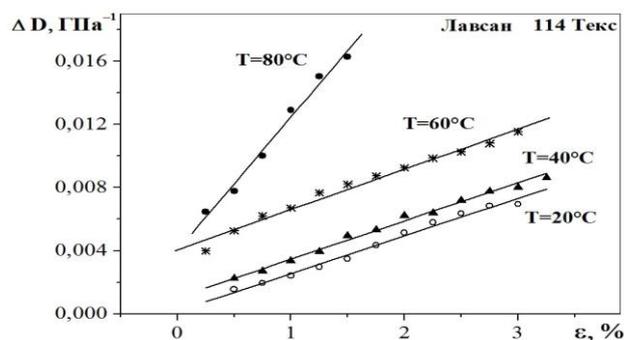


Рисунок 11 - Зависимость ΔD от деформации за промежуток времени $\Delta t = 9''$ для комплексной нити лавсан

Выработаны практические рекомендации по использованию разработанной методики для разных синтетических полимерных текстильных материалов.

Выводы:

1. На основе разработанной двухуровневой физической модели с квадратичной зависимостью высоты энергетического барьера от уровня деформирования получено новое определяющее уравнение, позволяющее описывать и прогнозировать деформационные, релаксационные, восстановительные и другие вязкоупругие процессы одноосноориентированных полимерных текстильных материалов.

2. Разработана новая методика определения вязкоупругих характеристик и прогнозирования релаксационных и деформационных процессов полимерных текстильных материалов, позволяющая существенно расширить температурно-деформационно-временной диапазон расчетного прогнозирования вязкоупруго-деформационных свойств изучаемых материалов.

3. Определенные температурные диапазоны, значения ориентирующих напряжений для стадий многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки в процессе технологического производства полимеров, а также методики целенаправленного технологического отбора полимерных текстильных материалов позволили получить образцы одноосноориентированных поликапроамидных (ПКА) пленочных нитей, обладающих улучшенными, с точки зрения применимости, деформационными характеристиками, по сравнению с известными аналогами.

4. Теоретически получена и экспериментально подтверждена зависимость времени релаксации деформационного процесса от величины механической нагрузки.

5. В рамках предложенной модели определена форма зависимости деформации в длительном деформационном процессе при высокой нагрузке от уровня механического напряжения.

6. Разработанные математическая модель и методики определения вязкоупругих характеристик и прогнозирования вязкоупругих процессов являются универсальными и были опробованы на большом числе полимерных текстильных материалов, отличающихся друг от друга компонентным составом, макро- и микроструктурой, линейной, поверхностной и объемной плотностью, а также и другими характеристиками.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в работах:

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в «Перечень... ВАК РФ»:

1. Головина, В.В. Расширение спектров релаксации и запаздывания в результате одноосной ориентационной вытяжки полиамидной пленки/В.В. Головина, В.А. Марихин, Г.Я. Слущер, А.М. Сталевич//Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №6. – С. 1126-1130.

2. Головина, В.В. Определяющее уравнение вязкоупругого поведения одноосноориентированных полимерных материалов и его применение к расчету диаграмм растяжения/В.В. Головина, П.П. Рымкевич//Технико-технологические проблемы сервиса. – 2013. – №1 (23). – С. 31-35.

3. Головина, В.В. Метод аналогий и его физическое обоснование для описания термовязкоупругости аморфно-кристаллических полимерных нитей/В.В. Головина, А.Г. Макаров, П.П. Рымкевич//Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2013. – № 1. – Том 19. – С. 67-70.

4. Rymkevich, P.P. Модель энергетических барьеров для физического описания вязкоупругости синтетических полимеров: применение к поликапроамидным пленочным нитям/P. P. Rymkevich, A. A. Romanova, V. V. Golovina, and A. G. Makarov//Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – Vol. 52. – Issue 12. – 2013. – С. 1829-1847.

5. Головина, В.В. Методика расчетного прогнозирования деформационных и релаксационных процессов полимерных материалов/ В.В. Головина, П.П. Рымкевич, А.А. Романова//Технико-технологические проблемы сервиса. – 2013. – № 2 (24). – С. 50-54.

Статьи в журналах и научных сборниках, тезисы докладов и материалы конференций:

6. Головина, В.В. Технология получения образцов высокоориентированного ПКА/В.В. Головина, А.М. Сталевич//Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной и легкой промышленности: Сб. научн. тр. Вып.1. «Дни науки – 2001» – СПб.: СПГУТД. – 2001. – С. 74-76.

7. Golovina, V.V. Вязкоупругие свойства нейлонов/V.V. Golovina, A.M. Stalevitch, V.A. Marikhin//Europolymer congress. Session 9: Structure Development. Eindhoven, July, 18, 2001.

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

9. Головина, В.В. Исследование взаимосвязи между структурой и вязкоупругими свойствами ориентированных ПКА пленок и композитов на их основе//Седьмая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов. Аннотации работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса 2002 г. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. – 2002. – С. 21.

10. Головина, В.В. Описание вязкоупругих свойств пленочных синтетических нитей с помощью квантования деформации через энергетические барьеры/В.В. Головина, П.П. Рымкевич//Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Тенденции и инновации современной науки». Краснодар, 24 сентября 2012 г. – С.72.

11. Рымкевич, П.П. Физико-механическая модель одноосноориентированного полимерного материала/П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.А. Романова, В.Б. Коцкович//Материалы международной научно-практической конференции «Естественные и математические науки: актуальные вопросы и тенденции развития». Новосибирск, 04 февраля 2013 г. – С.25-38.

12. Головина, В.В. Наследственно-реологические свойства ПАН-нитей / В.В. Головина // Сборник статей «Дни науки – 2000». СПГУТД. – 2000. – С.16.

13. Макаров, А.Г. Метод уточнения вязкоупругих характеристик нитей из полиакрилонитрила/А.Г. Макаров, В.В. Головина, А.М. Сталевич//Сборник статей «Дни науки – 2000». СПГУТД – 2000. – С.39.

14. Макаров, А.Г. Метод определения спектра релаксации для нитей из полиакрилонитрила/А.Г. Макаров, В.В. Головина, А.М. Сталевич//Сборник статей «Дни науки – 2000». СПГУТД. – 2000. – С.39-40.

Подписано в печать 30.10.2013. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 1,0. Формат бумаги 60×84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ № 173

Отпечатано в типографии СПГУТД, 191028, г. Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26.