

## 14 Начальная стадия релаксации напряжения в ориентированных полимерах

© А.Г. Макаров<sup>1</sup>, Г.Я. Слуцкер<sup>1</sup>, И.В. Гофман<sup>2</sup>, В.В. Васильева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна.  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: galina-slutsker@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2015 г.)

Для выяснения вопроса о начальной стадии процесса релаксации напряжения — снижения со временем напряжения в растянутом твердом теле при фиксированной длине образца — в качестве объекта исследования выбраны ориентированные волокна линейного полимера полипропилена. Получены экспериментальные данные и проведен анализ напряжения в объекте от момента начала нагружающего растяжения образца. Установлено, что релаксация напряжения, обусловленная термофлуктуационными конформационными переходами в натянутых цепных полимерных молекулах, происходит с момента начала растяжения волокна. Выявлена зависимость релаксации напряжения волокон полипропилена от времени на всех начальных этапах деформации волокон.

В ИВС РАН работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 14.Z50.31.0002).

### 1. Введение

В твердых телах реализуется явление, носящее название релаксации напряжения [1–3]. Оно заключается в том, что в деформированном внешней нагрузкой теле при фиксации достигнутой деформации и наличии напряжения упругости в момент остановки деформирования, вызванного нагружением тела, с течением времени происходит снижение напряжения (релаксация напряжения). Это явление объясняется присущей реальным телам комбинацией двух видов деформации при действии нагрузки: упругой и неупругой (с соответствующими различными элементарными актами). Упругая деформация тела складывается из деформации растяжения или сжатия межатомных связей. Актами неупругой деформации являются перегруппировки атомов, вызывающие изменение линейных размеров элементов надатомной структуры тела. Для полимеров сочетание упругого и неупругого видов деформации проявляется особенно сильно, что обусловлено специфическим молекулярным строением полимеров: цепочечностью молекул и, как следствие, способностью цепных молекул принимать различные конформации [4], что ведет к локальным деформациям в объеме полимера. Конформационные переходы требуют преодоления потенциальных барьеров флуктуациями тепловой энергии, что определяет релаксационный характер неупругого деформирования полимеров: зависимости скорости деформирования от температуры и напряжения. Отмеченная гетерогенность деформационных процессов вызывает разные случаи изменения соотношения упругой и неупругой составляющих тела в зависимости от условий нагружения.

Так, при растягивающем нагружении и предоставлении телу возможности удлиняться под действием нагрузки будет происходить возрастание и упругой, и неупругой деформации, при этом вся деформация тела является суммой упругой и неупругой составляющих.

Если остановить возрастание нагрузки, зафиксировав ее величину, но не препятствовать удлинению тела, то упругая деформация тела (и растягивающее напряжение тела) возрастет перестанет, а нарастание неупругой деформации будет продолжаться. Неупругая деформация нагруженного тела при постоянной нагрузке носит название ползучести [5].

Если же приложением растягивающей нагрузки вызвать в теле и неупругую, и главное упругую деформацию растяжения (растяжение межатомных связей) и затем воспрепятствовать дальнейшей деформации тела, то элементарные акты неупругого растяжения тела будут и далее происходить (растягивающее напряжение упругости продолжает действовать!). Однако при фиксации длины тела акты неупругого удлинения элементов структуры тела неизбежно вызовут уменьшение упругого растяжения межатомных связей, а это вызовет уменьшение растягивающего напряжения — релаксацию напряжения во времени (кинетику релаксации напряжения).

Можно считать, что в условиях фиксации длины тела при действии растягивающего напряжения упругости в теле идет „внутренняя“ ползучесть, которая и вызывает релаксацию напряжения.

„Внутренняя“ ползучесть состоит из тех же элементарных актов, что и обычная („внешняя“) ползучесть, но только элементарные акты „внутренней“ ползучести осуществляются в стесненных условиях по сравнению с актами „внешней“ ползучести, что и приводит

к несколько меньшей скорости „внутренней“ ползучести (показано для полимеров в [6]).

В экспериментальных исследованиях релаксации напряжения принято, как правило, отсчитывать эту релаксацию от момента остановки растяжения образца или от близкого момента времени достижения максимального напряжения упругости, вызванного растяжением. Явление релаксации напряжения во время нарастания задаваемого растяжения детально не рассматривалось. Но, очевидно, условия для актов „внутренней“ ползучести — наличие растягивающего напряжения (пусть и меняющегося со временем) — на стадии роста растягивающей силы имеются. Поэтому есть основания предполагать, что релаксация напряжения должна начинаться не с момента остановки растяжения, а с момента начала растяжения образца.

Задачей настоящей работы является исследование кинетики (зависимости от времени) релаксации напряжения от момента начала растяжения образца на одном из видов твердых тел — полимерах.

Полимерные тела в одноосно-ориентированном состоянии, создаваемом вытяжкой образцов, характеризуются тем, что цепные молекулы распрямляются и их оси располагаются параллельно и вдоль одного направления — оси ориентации образца. Такие объекты вследствие их одномерной молекулярной структуры могут выступать в качестве модельных при анализе деформационно-силовых процессов в одноосно-нагруженном твердом теле.

Поскольку есть основания считать, что процесс ползучести (как „внешней“, так и „внутренней“) на протяжении сравнительно длительного времени (до десятков минут и более) состоит из элементарных актов различной формы, последовательно доминирующих в кинетике ползучести, выявление релаксации напряжения еще до момента остановки растяжения будет способствовать уточнению „спектра“ элементарных актов ползучести полимеров.

## 2. Объект и методика исследования

Объектом исследования был выбран один из простейших линейных полимеров — полипропилен (ПП), структурная формула цепной молекулы которого имеет вид  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$  [7]. Ориентирование образцов ПП осуществлялось растяжением на 400% при температуре 420 К.

Для исследования были взяты волокна ориентированного ПП диаметром  $D = 160 \mu\text{m}$ . Ранее на этом объекте были выполнены исследования ползучести и релаксации напряжения за сравнительно длительный промежуток времени (от 15 до  $\sim 1200$  s) [8], результаты которых использовались при проведении исследований в настоящей работе.

Измерения зависимости от времени напряжения, возникающего при растягивающем нагружении волокон

и релаксации напряжения, проводились на установках INSTRON 1122 и AG-100 kNX. Исходное расстояние между зажимами (базовая длина деформируемого участка образца) имело величину  $l_0 = 100$  mm.

На установке AG-100 kNX проводились также измерения зависимости от времени удлинения образцов. Средняя скорость растягивания образцов имела величину  $\left\langle \frac{dl}{dt} \right\rangle \simeq 7$  mm/s или в относительном измерении  $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} \simeq \frac{1}{l_0} \left\langle \frac{dl}{dt} \right\rangle \simeq 0.07$  s<sup>-1</sup>. При такой скорости растяжения образцов задавалось значение удлинения волокна  $\Delta l = 8$  mm, которое в относительном измерении составляло  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = 0.08$ . По достижении такого удлинения растягивание останавливалось и величина удлинения фиксировалась. Время растягивающего нагружения образцов до остановки составляло  $t_{\text{str}} \simeq 1.1$  s (stretch — растяжение). После остановки растягивания начиналась регистрация снижения во времени достигнутой к моменту остановки силы упругости — прямое измерение релаксации напряжения. Все измерения проводились при температуре, близкой к 293 К.

## 3. Результаты измерений

Результаты измерения изменения упругой силы за сравнительно продолжительное время  $t \simeq 1200$  s (от момента начала растягивания волокна ( $t = 0$ ) до момента остановки и затем после остановки, когда происходило только уменьшение силы упругости) показаны на рис. 1. Сила упругости  $P$  пересчитывалась в напряжение  $\sigma = \frac{P}{S}$ , где  $S = \frac{\pi D^2}{4} = 2 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup> — площадь исходного поперечного сечения волокон ПП. На рис. 1 приведена зависимость  $\sigma(t)$  и показано прохождение максимума напряжения упругости  $\sigma_m$ .

В выбранном на рис. 1 масштабе времени вызываемый растяжением волокна ПП до  $\varepsilon = 8\%$  рост напряжения до  $\sigma_m \simeq 430$  МПа представлен отрезком  $0-\sigma_m$  на оси

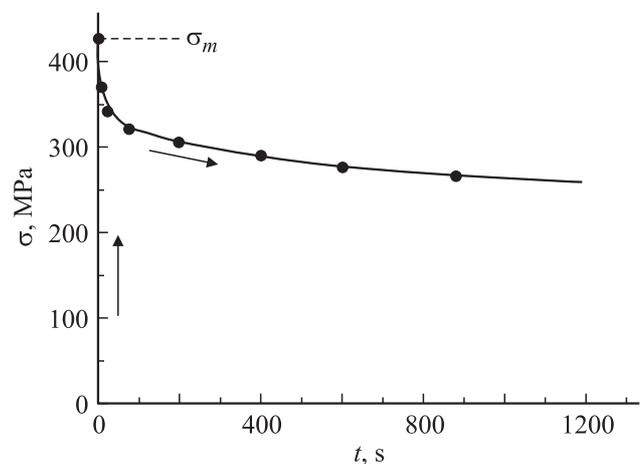
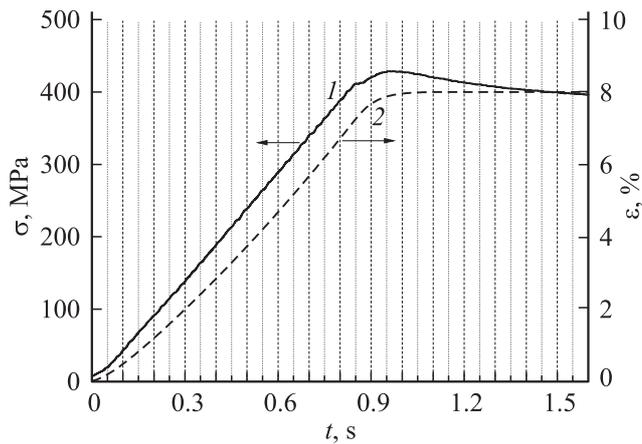
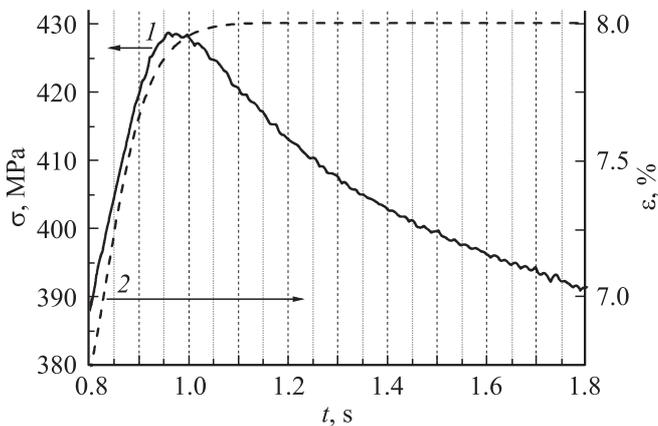


Рис. 1. Релаксация напряжения в волокне ПП за длительное время.



**Рис. 2.** Начальная стадия испытания волокна ПП на релаксацию напряжения. 1 — зависимость напряжения упругости от времени, 2 — зависимость величины растяжения от времени.



**Рис. 3.** Фрагмент зависимостей  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  на участке максимума напряжения  $\sigma(t)$  и торможения вплоть до остановки растяжения волокна  $\varepsilon(t)$ . 1 — зависимость напряжения упругости от времени, 2 — зависимость величины растяжения от времени.

ординат. Затем от  $\sigma_m$  происходит очень резкий (почти вертикальный) спад (релаксация) напряжения до  $\sim 370$  МПа, после чего проявляется замедление скорости релаксации напряжения. Таким образом, в представленном масштабе времени детализация деформационно-силовых процессов на участках нарастания напряжения и перехода напряжения от нарастания к спаду (релаксации) оказывается скрытой. Анализ именно этих участков общей зависимости  $\sigma(t)$  и является основной задачей настоящей работы. Поэтому для проведения анализа зависимости  $\sigma(t)$  промежуток времени от  $t = 0$  до 1.6 s, включающий разные формы зависимости  $\sigma(t)$ , представлен в более крупном масштабе (рис. 2).

На этом же рисунке совместно с  $\sigma(t)$  синхронно приведена и зависимость удлинения волокна ПП от времени  $\varepsilon(t)$ . Для удобства обсуждения результатов на рис. 2 (а также на рис. 3) даны вертикальные линии,

разделяющие промежутки времени в 0.05 s. На рис. 2 видна близкая к линейной (пропорциональной) зависимость  $\sigma(t)$  на восходящем участке (от  $t = 0$  до  $\approx 0.85$  s), что дает среднее значение скорости нарастания напряжения на этом участке  $\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt} \approx 4.8 \cdot 10^2$  МПа/s. Затем зависимость  $\sigma(t)$  становится все более полой, проходит горизонтальный участок (при  $t \approx 0.95$  s), переходит через максимум  $\sigma_m$  и далее начинает монотонно спадать, что демонстрирует „видимую“ релаксацию напряжения.

Из данных рис. 2 видно, что зависимость удлинения волокна от времени  $\varepsilon(t)$ , хотя не столь четко, как зависимость  $\sigma(t)$ , но тоже имеет близкий к линейному характеру от  $t = 0$  до  $\approx 0.85$  s. Затем кривая зависимости  $\varepsilon(t)$  становится все более полой (торможение растяжения волокна) и при  $t \approx 1.1$  s переходит в горизонтальную линию при значении  $\varepsilon = 8\%$ , что означает остановку удлинения образца при заданном увеличении длины волокна.

Интересная ситуация наблюдается на зависимостях  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  в промежутке времени от  $t \approx 0.8$  до 1.8 s, когда зависимость  $\sigma(t)$  проходит через максимум при монотонном „выполаживании“ до горизонтальной линии зависимости  $\varepsilon(t)$ . Именно на этом промежутке времени требуется провести анализ на основе синхронизированного сопоставления зависимостей  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  с целью детализации деформационно-силового механизма реакции волокна на испытание, носящее название измерения релаксации напряжения.

Для обеспечения количественной надежности результатов анализа участки зависимостей  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  в промежутке времени от  $t = 0.8$  до 1.8 s совместно представлены в еще более крупном масштабе по ординатам ( $\sigma$  и  $\varepsilon$ ) (рис. 3).

#### 4. Анализ экспериментальных данных

Уже из простого „визуального“ сопоставления зависимостей  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  на рис. 3 следует важный результат. Действительно, на участках от  $t = 0$  до 0.95 s обе зависимости —  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  — демонстрируют одинаковый характер изменения: обе величины монотонно возрастают. Это имеет простое объяснение: нарастание удлинения образца задается, что вызывает растяжение межатомных связей и тем самым ведет к нарастанию силы упругости (напряжения упругости). Но на участке от  $t = 0.95$  до 1.00 s величина  $\varepsilon(t)$  продолжает нарастать, а величина  $\sigma(t)$  в это же самое время остается практически постоянной (!) (прохождение максимума зависимости  $\sigma(t)$ ). Более того, на участке от  $t = 1.00$  до 1.10 s величина  $\sigma(t)$  снижается, в то время как  $\varepsilon(t)$  все еще продолжает возрастать. А после  $t \approx 1.10$  s, когда величина  $\varepsilon$  становится постоянной, а  $\sigma(t)$  монотонно снижается, наступает „привычная“ релаксация напряжения. Таким образом, нуждается в выяснении деформационно-силовая ситуация на участке в районе максимума зависимости  $\sigma(t)$ , где зависимости  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$

демонстрируют случаи противоположных знаков изменения величин  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , что особенно ясно видно из рис. 3.

Начнем с простого объяснения максимума зависимости  $\sigma(t)$ . Почему на участке времени от 0.95 до 1.00 s, когда образец удлиняется и напряжение упругости должно было бы возрастать, величина  $\sigma$  остается практически постоянной? Очевидно, следует принять, что на этом участке времени наряду с удлинением волокна, повышающем напряжение упругости на величину  $\Delta\sigma_{el}$ , действует еще один фактор, вызывающий снижение напряжения, компенсирующее его возрастание за счет удлинения. Таким естественным фактором можно признать механизм релаксации напряжения. Основанием для такого предположения служат зависимости  $\sigma(t)$  на близлежащих участках по времени. Действительно, на участке от  $t \simeq 1.10$  и далее на правом „склоне“ зависимости  $\sigma(t)$ , когда растягивания волокна ПП уже не производится, механизм релаксации напряжения несомненно действует, о чем свидетельствует регистрируемое снижение напряжения  $\sigma(t)$ . Установлено, что скорость релаксации напряжения в ПП зависит (примерно пропорционально) от величины самого напряжения [6]. На участке от  $t = 1.10$  до 1.15 s действует напряжение  $\sigma \simeq 420\text{--}417$  МПа, которое и задает скорость релаксации напряжения на этом участке. На участке максимума зависимости  $\sigma(t)$  — от  $t = 0.95$  до 1.00 s — действует напряжение  $\sigma \simeq 428$  МПа, близкое (с точностью до 2%) к напряжению на правом „склоне“ вблизи максимума. Поэтому на участке максимума  $\sigma(t)$  имеются фактически те же условия для релаксации напряжения, что и на близлежащем (почти соседнем) участке „склона“ от  $t = 1.10$  до 1.15 s.

Тогда следует признать, что на участке максимума  $\sigma(t)$  от  $t = 0.95$  до 1.00 s ( $\Delta t = 0.05$ ) действует механизм релаксации напряжения, приводящий к снижению напряжения на этом участке, по величине близкому к измеряемому снижению напряжения на участке  $\sigma(t)$  от  $t = 1.10$  до 1.15 s (т.е. такой же продолжительности  $\Delta t = 0.05$ ), которое составляет  $\Delta\sigma_{rel} \cong -4.4$  МПа (рис. 3).

Оценим величину возрастания напряжения из-за удлинения  $\Delta\varepsilon$  волокна на участке максимума  $\sigma(t)$  от  $t = 0.95$  до 1.00 s. Из данных зависимости на рис. 3 следует, что на участке от  $t = 0.95$  до 1.00 s удлинение волокна ПП составляет  $\Delta\varepsilon \sim 0.79 \cdot 10^{-3}$ .

Для оценки возрастания напряжения упругости  $\Delta\sigma_{el}$ , вызванного таким удлинением, требуется значение модуля упругости (модуля Юнга  $E$ ) волокна ПП, поскольку  $\Delta\sigma_{el} = E\Delta\varepsilon$ . Приближенную оценку модуля Юнга получаем из данных рис. 2. Исходя из квазилинейных монотонно возрастающих зависимостей  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  в интервале времени от  $t = 0$  до 0.85 s приходим к среднему значению модуля Юнга:  $E = \frac{\sigma(t=0.85\text{ s})}{\varepsilon(t=0.85\text{ s})} \simeq 5.7 \cdot 10^3$  МПа. Тогда получаем, что в области максимума  $\sigma(t)$  на участке от  $t = 0.95$  до 1.00 s за счет удлинения волокна ПП напряжение упругости возрастает на величину  $\Delta\sigma_{el} = E\Delta\varepsilon \simeq 4.5$  МПа.

Как видно, абсолютная величина возрастания напряжения упругости за счет удлинения волокна на участке максимума  $\sigma(t)$  от  $t = 0.95$  до 1.00 s, т.е. величина  $\Delta\sigma_{el} \simeq 4.5$  МПа, весьма близка к значению релаксации напряжения на этом участке  $\Delta\sigma_{rel} \simeq -4.4$  МПа. Противоположность же знаков  $\Delta\sigma_{el}$  и  $\Delta\sigma_{rel}$  приводит к компенсирующему влиянию релаксации напряжения:  $\Delta\sigma_{el} + \Delta\sigma_{rel} \simeq 0$ .

Установив проявление релаксации напряжения в волокнах ПП еще до остановки удлинения образца, но незадолго (за  $\sim 0.1$  s) до этого, перейдем к рассмотрению всего периода времени, когда производилось растяжение образцов: от  $t = 0$  до 1.10 s, т.е. перейдем к рассмотрению того периода времени, когда в образце ПП действовали два механизма: наращивание напряжения упругости вследствие растяжения и снижение напряжения — релаксация напряжения.

Разобьем все время измерения зависимости упругого напряжения от времени  $\sigma(t)$  на четыре участка:

- 1) квазилинейное нарастание напряжения с постоянной скоростью  $\dot{\sigma}_1 \simeq 4.8 \cdot 10^2$  МПа  $\cdot$  s $^{-1}$  в промежутке от  $t = 0$  до 0.85 s, когда в волокне совместно действуют два механизма (удлинительного наращивания напряжения упругости и релаксации напряжения) при квазипостоянной скорости растягивания волокна  $\langle \dot{\varepsilon} \rangle \simeq 0.09$  s $^{-1}$ ;
- 2) наступление „торможения“ — снижение скорости растягивания образца в промежутке от  $t = 0.85$  до 0.95 s, на котором также совместно действуют оба механизма. Продолжающееся нарастание напряжения  $\sigma(t)$  на этом участке можно аппроксимировать как линейное с меньшей, чем на первом участке, скоростью  $\dot{\sigma}_2 \simeq 2.1 \cdot 10^2$  МПа  $\cdot$  s $^{-1}$ ;
- 3) завершение „торможения“ — растягивание в промежутке от  $t = 0.95$  s до остановки растягивания при  $t \simeq 1.10$  s, на котором при еще продолжающемся действии обоих механизмов началось снижение напряжения во времени;
- 4) участок после остановки растягивания начиная с  $t \simeq 1.10$  s, когда регистрируемое снижение напряжения (рис. 1 и 2) происходит при действии только одного механизма — релаксации напряжения.

Обратимся к описанию релаксации напряжения последовательно на названных участках времени растягивания волокон ПП.

На участке 1 имеет место нарастание напряжения со временем  $t$ :  $\sigma(t) = \dot{\sigma}_1(t)$ , где  $\dot{\sigma} \simeq 4.8 \cdot 10^2$  МПа  $\cdot$  s $^{-1}$  — скорость роста напряжения. Таким образом, на этом участке релаксация напряжения происходила при изменяющемся значении напряжения.

Выше уже отмечалось, что скорость релаксации напряжения зависит от величины самого напряжения. В [6] измерялась релаксация напряжения волокон ПП, „стартовавших“ от различных значений напряжения. Было показано, что скорость релаксации напряжения (снижения напряжения)  $\dot{\sigma}_{rel}$  в начальные моменты отсчета релаксации напряжения пропорциональна величине

исходного напряжения  $\sigma$

$$\dot{\sigma}_{\text{rel}} = \frac{d\sigma_{\text{rel}}}{dt} \simeq q\sigma, \quad (1)$$

где  $q$  — коэффициент пропорциональности.

Для определения значения коэффициента  $q$  на анализируемом участке времени от  $t = 0$  до 2–3 s используем опять данные по участку  $\Delta t = 0.05$  s от  $t = 1.10$  до 1.15 s (рис. 3), на котором действует только один механизм релаксации напряжения (поскольку удлинение волокна ПП уже остановлено). Из рис. 3 следует, что на этом участке

$$\dot{\sigma}_{\text{rel}} = \frac{\Delta\sigma_{\text{rel}}}{\Delta t} \simeq -90 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}$$

и напряжение  $\sigma(t = 1.10 \text{ s}) \simeq 420$  МПа. Тогда из (1) получаем  $q = \frac{\dot{\sigma}_{\text{rel}}}{\sigma} \simeq -0.21 \text{ s}^{-1}$ . Обращаемся к участку 1 (от  $t = 0$  до 0.85 s), на котором  $\sigma(t) = \dot{\sigma}_1 t$ . Из (1) получаем

$$d\sigma_{\text{rel}} = q\sigma(t)dt = q\dot{\sigma}_1 t dt. \quad (2)$$

После этого находим зависимость релаксации напряжения от времени  $\sigma_{\text{rel}1}(t)$  на участке 1 от  $t = 0$  вплоть до  $t \simeq 0.85$  s

$$\sigma_{\text{rel}1}(t) = \int_0^t d\sigma_{\text{rel}} = q\dot{\sigma}_1 \int_0^t t dt = \frac{1}{2} q\dot{\sigma}_1 t^2.$$

При значениях  $q = -0.21 \text{ s}^{-1}$  и  $\dot{\sigma}_1 = 4.8 \cdot 10^2 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}$  находим

$$\sigma_{\text{rel}1}(t) = -0.5 \cdot 10^2 t^2 \text{ [МПа]}.$$

Зависимость  $\sigma_{\text{rel}1}(t)$  на участке 1 построена на рис. 4: участок кривой от  $t = 0$  до 0.85 s,  $\sigma_{\text{rel}1}(t = 0.85 \text{ s}) = -36$  МПа.

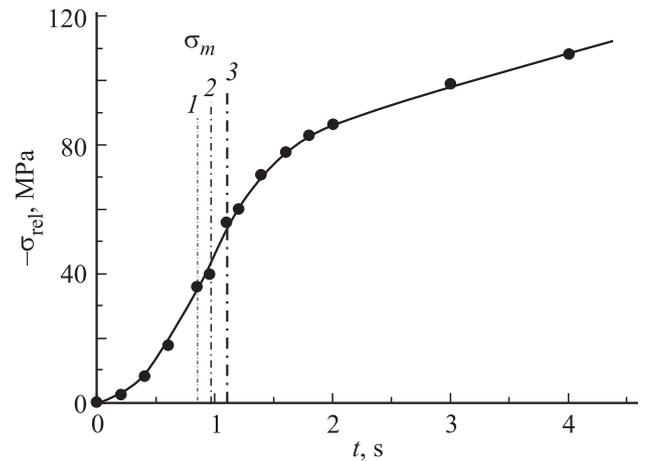
Таким образом, на участке 1 происходит нарастание величины релаксации напряжения с увеличивающейся скоростью ( $\dot{\sigma}_{\text{rel}}$  пропорциональна  $t$ ), что обусловлено нарастанием напряжения.

Переходим к участку 2 (от  $t = 0.85$  до 0.95 s). Здесь нарастание удлинения волокна продолжается, но с меньшей скоростью, которую приближенно принимаем постоянной и равной  $\dot{\sigma}_2 \simeq 2.1 \cdot 10^2 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}$ . Пользуясь тем же, что для участка 1 выражением (2), находим приращение релаксации напряжения на участке 2

$$\Delta\sigma_{\text{rel}2}(t) = q\dot{\sigma}_2 \int_{t=0.85 \text{ s}}^t t dt = \frac{1}{2} q\dot{\sigma}_2 (t^2 - 0.72).$$

Для верхней границы участка 2 получаем  $\Delta\sigma_{\text{rel}2}(t = 0.95 \text{ s}) \simeq -4$  МПа. Зависимость  $\Delta\sigma_{\text{rel}2}(t)$  надстраивается над зависимостью  $\sigma_{\text{rel}1}(t)$  начиная с  $\sigma_{\text{rel}1}(t = 0.85 \text{ s}) = -36$  МПа и заканчивая значением релаксации напряжения  $\sigma_{\text{rel}2}(t = 0.95 \text{ s}) = \sigma_{\text{rel}1}(t = 0.85 \text{ s}) + \Delta\sigma_{\text{rel}2}(t = 0.95 \text{ s}) = -40$  МПа (рис. 4).

На участке 3 (от  $t = 0.95$  до 1.10 s) ввиду сложного рельефа зависимости  $\sigma(t)$  применяем усредненное



**Рис. 4.** Временная зависимость релаксации напряжения волокна ПП от начала растяжения. 1 — верхняя граница участка 1, 2 — верхняя граница участка 2, 3 — верхняя граница участка 3 и граница начала участка 4.

описание релаксации напряжения. Принимаем приближение, заключающееся в том, что напряжение на этом участке считаем постоянным, что может быть оправдано малыми изменениями напряжения на данном участке (от 428 до 420 МПа). Значение напряжения на этом участке принимаем средним:  $\langle\sigma\rangle = 424$  МПа. И тогда значение релаксации напряжения  $\Delta\sigma_{\text{rel}3} \simeq q\langle\sigma\rangle\Delta t$ , где  $\Delta t = 0.15$  s — продолжительность участка 3.

Для участка 3 находим  $\Delta\sigma_{\text{rel}3} \simeq -13$  МПа. Этот прирост релаксации напряжения пристраиваем к значению релаксации напряжения  $\sigma_{\text{rel}2}(t = 0.95 \text{ s}) = -40$  МПа вплоть до  $t = 1.10$  s (рис. 4) и выводим релаксацию напряжения на значение  $\sigma_{\text{rel}3}(t = 1.10 \text{ s}) = \sigma_{\text{rel}2} + \Delta\sigma_{\text{rel}3} = -53$  МПа.

Таким образом, мы получили нарастание релаксации напряжения во времени на протяжении трех участков, на которых действовало нагружающее удлинение волокна ПП, создающее нарастание напряжения упругости. Но, как следует из результата анализа, это напряжение вызывало и релаксацию (снижение) напряжения, причем интенсивность релаксации возрастала с ростом напряжения.

Обратимся к последнему участку — участку 4 (от  $t = 1.10$  s), где рост напряжения упругости, вызываемого растягиванием волокна, был прекращен. На этом участке регистрируется релаксация (монотонное снижение) того напряжения упругости  $\sigma_{\text{rel}3} = -53$  МПа, которое было в волокне в момент остановки удлинения волокна при  $\sigma(t = 1.10 \text{ s}) = 420$  МПа (рис. 3). Для этого участка в отличие от предыдущих релаксация напряжения непосредственно приведена на рис. 2 и 3. Релаксацию напряжения на участке 4 отсчитываем от значения  $\sigma(t = 1.10 \text{ s}) = 420$  МПа, так что изменение величины релаксации с ростом времени имеет вид  $\Delta\sigma_{\text{rel}4}(t) = \sigma(t) - \sigma(t = 1.10 \text{ s})$ . Прирост релаксации напряжения на участке 4 присоединяем к значению релак-

сации напряжения  $\sigma_{rel3}(t = 1.10 \text{ s}) = -53 \text{ МПа}$  и получаем общую зависимость  $\sigma_{rel}(t)$ , которую продолжаем для примера до значения  $\sigma(t \simeq 5 \text{ s})$  (рис. 4).

Значения  $\sigma(t)$  от  $t = 1, 10$  до  $5 \text{ s}$  берутся из данных рис. 3 и 1.

Можно отметить, что стыковка четырех участков зависимости  $\sigma(t)$  прошла достаточно „гладко“ и четко обрисовался общий характер зависимости  $\sigma(t)$ . Сначала (от  $t = 0$  до  $0.8 \text{ s}$ ) релаксация идет с нарастающей скоростью (результат нарастания величины напряжения  $\sigma(t)$ ). Затем от  $t \simeq 0.8$  до  $1.10 \text{ s}$  релаксация идет с квазипостоянной скоростью (результат малого изменения величины напряжения в этом промежутке времени), а после  $t \simeq 1.10 \text{ s}$  релаксация идет с замедлением, что характерно для релаксации напряжения, стартующей от установленного напряжения [1–3].

## 5. Выводы

1. Механизм релаксации напряжения в волокне ПП начинает работать сразу после включения растягивающего нагружения. Это следует подчеркнуть, поскольку, как уже отмечалось во Введении, говорить о релаксации напряжения и отсчитывать ее принято только от достигнутого при нагружении максимума напряжения  $\sigma_m$ , находящегося по времени вблизи момента остановки растяжения волокна (на рис. 3 при  $t = 0.975 \text{ s}$  находится  $\sigma_m$ , а остановка растяжения происходит при  $t \simeq 1.10 \text{ s}$ ). Таким образом, к „привычному“ моменту начала регистрации релаксации напряжения (для волокна ПП это момент  $t \simeq 1.0 \text{ s}$ ) в волокне ПП уже накопилась немалая (по сравнению с набором релаксации напряжения в последующее после  $t \simeq 1.0 \text{ s}$  время) величина релаксации напряжения

$$\sigma_{rel}(t \simeq 1.0 \text{ s}) \simeq -45 \text{ МПа.}$$

2. Что же собственно означает „накопление“ релаксации напряжения за время от  $t = 0$  до  $\sim 1 \text{ s}$ ? „Накопительный“ характер релаксации отвечает механизму процесса релаксации напряжения. Этот механизм для ориентированных полимеров заключается в конформационных перегруппировках участков цепных молекул, приводящих к неупругому удлинению этих участков [9,10].

Речь идет о переходах участков цепных молекул — конформеров — из одной формы в другую: гош-конформеров („изогнутых“) в транс-конформеры („распрямленные“), что и вызывает увеличение осевой длины данных участков молекулы [10]. Такое конформационное удлинение цепных молекул происходит при условии сокращения упругого растяжения скелетных межатомных связей, что и означает релаксацию (уменьшение) напряжения упругости волокон.

В структуре полимера до нагружения имеется некоторое ограниченное число участков цепных молекул (гош-конформеров), способных к переходу в „распрямленное“ состояние (переходу в транс-конформеры). С течением

времени в нагруженном полимере постепенно уменьшается число (концентрация), способных к удлинению конформеров.

Таким образом, „накопление“ релаксации напряжения означает накопление числа транс-конформеров, появившихся в результате гош–транс-переходов, стимулированных напряжением. А уменьшение со временем концентрации гош-конформеров при заданном начальном напряжении вызывает характерное уменьшение скорости релаксации напряжения („выполаживание“ зависимости  $\sigma_{rel}(t)$ ).

3. Конформационные переходы происходят при преодолении потенциальных барьеров за счет локальных флуктуаций тепловой энергии. Поэтому частота переходов определяется высотой барьеров (при заданной температуре и напряжении). Барьеры же для данного полимера имеют, как правило, разную высоту: из-за вариации межмолекулярного взаимодействия, из-за степени кооперативности переходов, из-за связи переходов с разрывами цепных молекул. Поэтому появляется „спектр“ в зависимости  $\sigma_{rel}(t)$ : прежде всего происходят переходы со сравнительно низкими барьерами, которые задают начальную высокую скорость релаксации напряжения и ее быстрое снижение (быстрое исчерпание участков с низкими барьерами переходов), а затем последовательно реализуются переходы со все более высокими барьерами и со все более медленным исчерпанием их концентрации.

Таким образом, наличие „спектра“ барьеров усиливает начальную резкость „выполаживания“ зависимости  $\sigma_{rel}(t)$ . Для исследованных ориентированных образцов ПП в зависимости  $\sigma_{rel}(t)$  за длительное время (до  $\sim 1.2 \cdot 10^3 \text{ s}$ ) можно приблизительно наметить такие стадии релаксации напряжения по средней скорости  $\dot{\sigma}_{rel}$ :

$$\begin{aligned} \text{от } t = 0 \text{ до } \approx 1 \text{ s } \dot{\sigma}_{rel} &\approx -50 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}, \\ \text{от } t \approx 1 \text{ до } \approx 10 \text{ s } \dot{\sigma}_{rel} &\approx -5 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}, \\ \text{от } t \approx 10 \text{ до } \approx 100 \text{ s } \dot{\sigma}_{rel} &\approx -0.5 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}, \\ \text{от } t \approx 100 \text{ до } \approx 1200 \text{ s } \dot{\sigma}_{rel} &\approx -0.05 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Видно, что вариация частот релаксационных переходов достигает четырех десятичных порядков.

Релаксация напряжения с наименьшей скоростью  $\dot{\sigma}_{rel} \approx -0.05 \text{ МПа} \cdot \text{s}^{-1}$ , по-видимому, отвечает конформационным переходам, контролируемым элементарными актами разрывов цепных молекул ПП с их высокими барьерами (3–4 eV), что следует из природы длительной ползучести ориентированных полимеров [11].

Установленное в настоящей работе действие релаксации напряжения уже на стадии нагружения полимера требует учета при анализе „обычной“ зависимости  $\Delta\sigma_{rel}(t)$ , отсчитываемой от  $\sigma_m$  на зависимости  $\sigma(t)$ . Такой учет нужен потому, что к моменту достижения  $\sigma_m$  в полимере уже „израсходована“ заметная доля способных к гош–транс-переходам конформеров. Для правильного представления „спектра“ источников релаксации напряжения на основе данных „обычного“ измерения релаксации напряжения эта доля источников должна включаться в анализ.

## Список литературы

- [1] Физический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия, М. (1984). С. 634.
- [2] А.М. Борздыка, Л.Б. Гецов. Релаксация напряжения в металлах и сплавах. Металлургия, М. (1972). 304 с.
- [3] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1977). Т. 3. С. 327.
- [4] М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1959). 455 с.
- [5] Физическая энциклопедия. Большая российская энциклопедия, М. (1994). Т. 4. С. 10.
- [6] А.Г. Макаров, Г.Я. Слуцкер, Н.В. Переборова, В.В. Васильева, В.И. Вагнер. Технология легкой промышленности. **28**, 2, 104 (2015).
- [7] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1977). Т. 3. С. 208.
- [8] А.Г. Макаров, Г.Я. Слуцкер, Н.В. Переборова, В.В. Васильева, В.И. Вагнер. Технология легкой промышленности. **27**, 1, 101 (2015).
- [9] И.И. Новак, Е.С. Цобкалло, П.М. Пахомов, В.Е. Корсуков. Высокомолекуляр. соединения А **29**, 1, 17 (1978).
- [10] П.М. Пахомов. Конформационная структура и механика полимеров. Изд-во Твер. гос. ун-та, Тверь (1999). 234 с.
- [11] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.