

WPLYW TEMPERATURY I SZYBKOŚCI ROZCIĄGANIA NA WYTRZYMAŁOŚĆ WŁÓKIEN POLIESTROWYCH O NISKIM STOPNIU ORIENTACJI

ANDRZEJ WŁOCHOWICZ, MAREK LINEK (BIELSKO-BIAŁA)

Wstęp

Rozwój prac badawczych w dziedzinie polimerów zmierza w dwóch zasadniczych kierunkach — fenomenologicznym i statystycznym.

Grupa pierwsza jest reprezentowana przez opracowania FRAUDENTHALA [1], TRUESDELLA [2], NOLLA [3], COLEMANNA [4], ERINGENA [5] i innych [6, 7], druga zaś prace ZIMMA [8], ROUSE'A [9], CERFA [10], BUCHEGO [11], PETERLINA [12], KARGINA [13] czy ZAWADZKIEGO [14].

Prace w grupie pierwszej opierają się na koncepcji mikroskopowej ośrodków ciągłych uwzględniając termodynamiczne teorie materiałów z „pamięcią”, z drugiej zaś na modyfikowaniu teorii typu statystycznego przy uwzględnieniu indywidualnych cech struktury cząsteczkowej elementów składowych makrocząsteczek.

W polimerach, w zależności od ich stanu fizycznego, naprężenia, struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej, warunków badania, przebiegają złożone procesy fizyko-chemiczne, których wynikiem są zjawiska termokinetyczne i zmiany struktury wewnętrznej.

Wytrzymałość charakteryzuje zdolność włókna do zachowania spójności pod działaniem sił zewnętrznych. Stanowi więc ważną w praktyce własność ciał stałych. Szczególny przypadek stanowi wytrzymałość na rozrywanie. Istnieje w tym względzie szereg teorii i metod badawczych [15], z których na wyróżnienie zasługują opracowane w ostatnich latach dwie — PETERLINA [12], oraz ŻURKOWA i ABASOWA [17-19].

PETERLIN zakłada, że wytrzymałość włókna jest uwarunkowana układem makrocząsteczek w warstwie rozdzielającej (wiążącej) sąsiednie lamele krystaliczne, wykazującej najniższą trwałość mechaniczną w fibryli. Żurkow i Abasow twierdzą, że decydujący wpływ na rozwój destrukcji tworzywa włókna mają drgania cieplne atomów. Fluktuacje cieplne mogą spowodować zerwanie poszczególnych wiązań, co może dać początek przegrupowaniu cząsteczek oraz pojawieniu się mikroszczelin w objętości badanego włókna. Teoria Żurkowa — Abasowa wyróżnia się prostym ujęciem ilościowym procesu niszczenia mechanicznego opartym na elementarnych zjawiskach fizycznych. Występujący w równaniu ŻURKOWA graniczny współczynnik strukturalny γ jest funkcją parametrów budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzywa włókna. Znalezienie postaci tej funkcji stworzyłoby podstawy teoretyczne do projektowania włókien chemicznych o z góry danych własnościach makroskopowych. Rozwiązanie tego zagadnienia wymaga jednak uprzedniej analizy równania Żurkowa w zastosowaniu do zmiennych obciążeń badanego włókna, co jest treścią niniejszego opracowania.

Zarys teorii Żurkowa-Abasowa

Termomechaniczna teoria ŻURKOWA [19] jako podstawową przyczynę procesu destrukcji polimerów przyjmuje fluktuacje drgań ciepłych atomów w makrocząsteczkach. Naprężenia występujące w tworzywie polimeru pod działaniem sił zewnętrznych są jedynie czynnikiem stymulującym proces zrywania wiązań głównych w makrocząsteczkach przez obniżenie bariery energetycznej. Wzrost temperatury zwiększa prawdopodobieństwo fluktuacji drgań ciepłych, co także aktywizuje proces destrukcji. Wielkością makroskopową charakteryzującą wytrzymałość polimeru na zrywanie jest wg Żurkowa „czas życia” próbki τ pod działaniem stacjonarnych naprężeń σ w stałej temperaturze T . Wielkości te są związane równaniem typu Arrheniusa:

$$(1) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

gdzie:

$\tau_0 = 10^{-13 \pm 1}$ — okres drgań własnych atomu, niezależny od rodzaju tworzywa,
 u — bariera energetyczna wiązań głównych równa średniej energii dysocjacji,
 γ — współczynnik strukturalny zależy od parametrów budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej, odzwierciedlający nierównomierności rozkładu naprężeń wewnętrznych,
 σ — naprężenie.

Równanie (1) nie odzwierciedla jednak szeregu zjawisk towarzyszących procesowi destrukcji, np. przy małych wartościach naprężeń istotną rolę odgrywa proces rekombinacji zerwanych wiązań. Istnieje zatem pewna wartość naprężeń, przy której proces rekombinacji równoważny proces destrukcji wiązań, (włókno zachowuje spistość).

Nadto występuje zależność między ciągłością przemian zachodzących w strukturze nadcząsteczkowej tworzywa włókna w procesie rozciągania a długością badanej próbki. Występuje więc szereg ograniczeń w stosowalności równania Żurkowa podanego w postaci (1).

W praktyce, podczas rozrywania włókien rzadko stosuje się obciążenia stacjonarne. Założenie o nieodwracalności elementarnych aktów destrukcji wiązań, czyli o ich sumowaniu się (co jest do przyjęcia dla dostatecznie dużych naprężeń) prowadzi przy dowolnym programie naprężenia $\sigma(t)$ w stałej temperaturze (T) do równości (2) [20].

$$(2) \quad \int_0^{\tau} \frac{dt}{A \exp[-\alpha\sigma(t)]} = 1,$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{\gamma}{kT},$$

$$A = \tau_0 \exp \frac{U}{kT},$$

Z równania (2) wynika, że podczas zrywania włókien średni czas życia τ zależy od zmian naprężenia $\sigma(t)$. Wielkością charakteryzującą własności wytrzymałościowe tworzywa włókna jest współczynnik strukturalny γ .

Równanie (2) poszerza zakres stosowalności równania (1) i można je przyjąć za kryterium zgodności z teorią Żurkowa w przypadku zmiennych naprężeń. Przy stałej szybkości wzrostu naprężeń σ z równania (2) można wyznaczyć wartości naprężeń zrywających w postaci funkcji

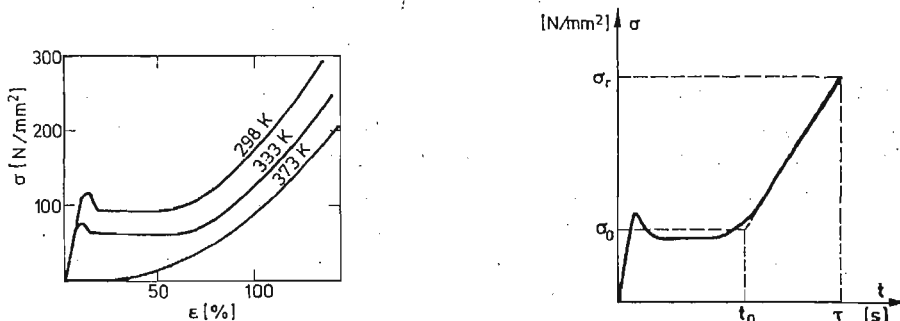
$$(3) \quad \sigma_r = \frac{\ln(A \cdot \alpha)}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \ln \dot{\sigma}$$

$$\dot{\sigma} = \text{const}$$

Słuszność powyższego rozumowania (równania 1 i 3) dla różnych materiałów potwierdzają dane doświadczalne w pracy [21].

Wyznaczanie współczynnika strukturalnego γ , oraz energii aktywacji U przy stałej prędkości rozciągania włókien

W praktyce badań wytrzymałościowych włókien na rozciąganie najczęściej prowadzi się ocenę wytrzymałości rozciągając włókno ze stałą prędkością rozciągania. Sprawdzenie kryterium (2) wymaga wówczas znalezienia funkcji $\sigma(t)$ w oparciu o krzywą doświadczalną $\sigma(\epsilon)$ dla każdego przypadku zmiany parametrów strukturalnych tworzywa lub temperatury pomiaru. Na rys. 1 przedstawiono zależności $\sigma(\epsilon)$ dla włókien poliestrowych o niskim



Rys. 1. Doświadczalne zależności $\sigma(\epsilon)$ dla włókien poliestrowych o niskiej orientacji wewnętrznej, w różnych temperaturach rozciągania włókna.

Rys. 2. Sposób wyznaczania stałych σ_0 , σ_r , t_0 , τ z krzywej $\sigma(t)$.

stopniu orientacji wewnętrznej, rozciąganych ze stałą prędkością v , w różnych ustalonych temperaturach T . Zależność $\sigma(t)$ (rys. 2) z dobrym przybliżeniem opisuje funkcja (4):

$$(4) \quad \sigma(t) = \begin{cases} \sigma_0 & \text{dla } 0 \leq t \leq t_0, \\ \sigma_0 + \frac{\sigma_r - \sigma_0}{\tau - t_0} (t - t_0) & \text{dla } t_0 \leq t \leq \tau. \end{cases}$$

Sposób wyznaczenia stałych σ_0 , σ_r , t_0 , τ dla funkcji aproksymacyjnej (4) podano na rys. 2. Zmiana prędkości rozciągania nie wpływa praktycznie na postać funkcji (4), zmienia jedynie wartości σ_r , t_0 , τ . Podstawiając funkcję (4) do równania (2) i wykonując całkowanie otrzymuje się zależność między czasem życia τ a naprężeniem zrywającym σ_r w postaci

$$(5) \quad \ln \tau = \frac{U_0 - \gamma \sigma_r}{kT} - \ln \frac{kT(1 - \beta)}{\gamma(\sigma_r - \sigma_0) \tau_0}$$

gdzie:

$\beta = \frac{t_0}{\tau} = 0,33$ — czas względny, w którym $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$, niezależny od v (rys. 2).

Uwzględniając zależność

$$(6) \quad \tau = \frac{\varepsilon_r \cdot l_0 \cdot 60}{v} \text{ [s]},$$

oraz włączając wolnozmiennne wyrazy równania (5) do stałej C (wprowadza to błąd $\leq 0,5\%$) otrzymuje się zależności:

$$(7) \quad \sigma_T(v) = \frac{kT}{\gamma} \ln v + C_1 \quad \text{gdy } T = \text{const},$$

gdzie:

$$(7a) \quad C_1 = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\varepsilon_r \cdot l_0 \cdot 60(1-\beta) \cdot kT}{\tau_0(\sigma_r - \sigma_0)\gamma},$$

lub

$$(8) \quad \sigma_{v[T]} = \frac{U}{\gamma} - C_2 T \quad \text{gdy } v = \text{const},$$

w której

$$(8a) \quad C_2 = \frac{k}{\gamma} \ln \frac{\varepsilon_r \cdot l_0 \cdot 60(1-\beta)kT}{v \cdot \tau_0(\sigma_r - \sigma_0)\gamma}.$$

Zależności (7) i (8) pozwalają w oparciu o dane doświadczalne wyznaczyć wartość współczynnika γ i U . BUECHE [11] wychodząc z nieco odmiennych od Żurkova założeń, lecz także opartych na termofluktuacyjnym charakterze procesu zrywania wiązań w makrocząsteczce, dochodzi do równania analogicznego do równania (7).

Liniowa zależność między naprężeniem zrywającym włókna σ_{rv} jest spełniona dla badanych włókien poliestrowych przy prędkościach rozciągania mniejszych od 300 mm/min.

Równanie (8) nie daje również wartości σ_r zgodnych z doświadczeniem. Wpływ temperatury na wytrzymałość włókien jest znacznie wyższy niż wyrażony w równaniu (8) przez współczynnik kierunkowy C_2 przy czym liniowa zależność $\sigma_{rv}(T)$ jest zachowana.

Podstawową przyczyną niezgodności równania (8) z danymi doświadczalnymi wydaje się być przyjęcie w równaniu (1) jako energii aktywacji, niezależnej od temperatury energii dysocjacji wiązań głównych w łańcuchu makrocząsteczki. W tworzywach z polimerów organicznych istotną rolę odgrywa kohezja cząsteczkowa. W temperaturach niskich, w których ruchliwość grup bocznych łańcucha głównego jest niewielka, wiązania międzycząsteczkowe przenoszą część naprężeń działających na makrocząsteczkę na pewien obszar jej otoczenia. W takim przypadku fragmentaryzacja makrocząsteczki jest możliwa dopiero po przekroczeniu bariery energetycznej równej sumie energii dysocjacji wiązań głównych (U_d) i energii kohezji cząsteczkowej (U_k).

$$(9) \quad U_0 = U_d + U_{k0}.$$

Ze wzrostem temperatury wzrasta ruchliwość cieplna łańcucha makrocząsteczki i jej grup bocznych, zatem wpływ wiązań międzycząsteczkowych na degradację makrocząsteczki maleje. Oznacza to, że U_k maleje ze wzrostem temperatury. Z doświadczenia wynika,

że zależność ta jest liniowa w szerokim przedziale temperatur. Można więc napisać, że:

$$(10) \quad U_k = U_{k_0} - \alpha T,$$

lub

$$(11) \quad U = U_0 - \alpha T,$$

Dane doświadczalne zawarte w pracy [22], otrzymane dla poliamidu 6 w zakresie temperatur 253 - 330 K, potwierdzają słuszność równania (11).

Konsekwencje przyjęcia w równaniu Żurkova liniowej zależności $U(\sigma)$

Występująca w równaniu (1) energia aktywacji przedstawiona jest w postaci liniowej funkcji naprężenia, co stanowi duże uproszczenie, zwłaszcza gdy badane tworzywo poddawane jest naprężeniom w szerokim przedziale wartości. W celu określenia konsekwencji takiego uproszczenia prześledzmy jedną z metod obliczania energii aktywacji.

Energję potencjalną dwóch atomów połączonych wiązaniem głównym w zależności od odległości środków ciężkości tych atomów można opisać równaniem Morse'a (rys. 3a):

$$(12) \quad U = U_0 + U_d[1 - e^{-b(r-r_0)}]^2,$$

gdzie:

U_0 — wartość energii w stanie równowagi (głębokość studni potencjału),

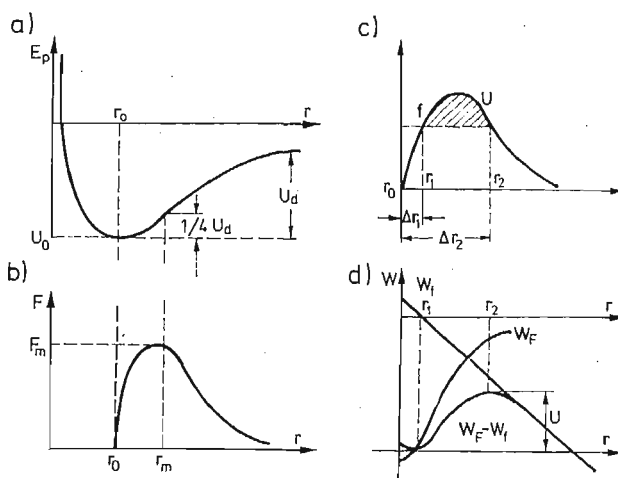
U_d — energia dysocjacji wiązania,

r_0 — odległość między atomami w stanie równowagi,

b — stała.

Siła potrzebna do rozciągnięcia wiązania głównego będzie równa (rys. 3b):

$$(13) \quad F = \frac{dU}{dr} = 4Fm[e^{-b(r-r_0)} - e^{-2b(r-r_0)}],$$



Rys. 3. a) Krzywa zmiany energii potencjalnej głównego wiązania chemicznego według r . Morse'a. b) Siła oddziaływania atomów w dwuatomowej cząsteczce w funkcji odległości. c) i d) Sposób wyznaczania energii aktywacji destrukcji wiązania przy stałej sile rozciągającej f .

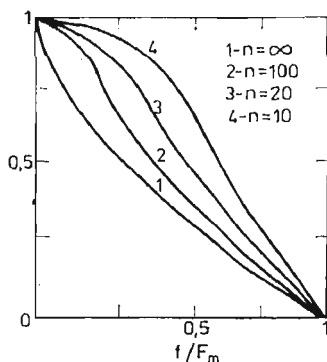
gdzie:

$$F_m = \frac{b}{2} U_d \text{ — maksymalna wartość } F(r).$$

Energia aktywacji procesu zrywania wiązań pod działaniem stałej siły f równa jest pracy potrzebnej do przejścia atomu z położenia równowagi trwałej przy deformacji Δr_1 do położenia równowagi chwiejnej przy deformacji Δr_2 (rys. 3c i 3d):

$$(14) \quad U(f) = \int_{\Delta r_1}^{\Delta r_2} [F(r) - f] dr = U_d \left[\sqrt{1 - \frac{f}{F_m}} - \frac{f}{2F_m} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{f}{F_m}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{f}{F_m}}} \right].$$

Rys. 4 przedstawia zależność energii aktywacji od przyłożonej siły rozciągającej wiązanie dla różnych ilości (n) ogniw merowych w łańcuchu makrocząsteczki [25].



Rys. 4. Zależność energii aktywacji od siły przyłożonej do makrocząsteczki dla różnych długości łańcucha [26]. Ilość ogniw merowych w łańcuchu makrocząsteczki: 1 — ∞ , 2 — 100, 3 — 20, 4 — 10.

Równanie (14) z dobrym przybliżeniem opisuje zależność $U(f)$ dla makrocząsteczek o wysokim stopniu polimeryzacji ($n \rightarrow \infty$).

Krzywe z rys. 4 przedstawiają także z dokładnością do stałej przebieg zmienności funkcji $\ln \tau \left(\frac{f}{F_m} \right)$ dla stacjonarnych naprężeń rozrywających przy $T = \text{const}$:

$$(15) \quad \frac{U}{U_d} = \frac{kT}{U_d} \ln \frac{\tau}{\tau_0}.$$

O liniowej zależności można tu mówić jedynie dla wąskich przedziałów wartości naprężeń stacjonarnych, przy czym nachylenia prostych zmieniają się w kolejnych przedziałach. A zatem przybliżenie liniowe prowadzi do różnych wartości energii dysocjacji U_d w zależności od rozważanego przedziału naprężeń rozrywających. Przebiegi krzywych dla skrajnych wartości f/F_m nie mają praktycznego znaczenia, gdyż dla wartości bliskich zera występuje silny efekt rekombinacji wiązań, natomiast wartości bliskie jedności są praktycznie nieosiągalne — przyłożenie zewnętrznej siły rozrywającej wywołuje ustalenie się naprężeń lokalnych w próbce w skończonym różnym od zera przedziale czasu, a więc rozerwanie zachodzi przed osiągnięciem maksymalnej wartości naprężeń średnich. Ogólnie można stwierdzić, że dla małych wartości n (np. kryształy metaliczne) równanie (1) daje

zawsze zawyżone wartości $U_d (U_0 > U_d)$, natomiast dla n z przedziału 50 - 150 (np. polimery) otrzymujemy przy małych wartościach $f/F_m U_0 > U_d$, zaś przy dużych — $U_0 < U_d$.

Rozpatrzmy z kolei przypadek zmiennych naprężeń opisanych równaniem (4), przyjmując energię aktywacji w postaci (14). Wprowadzimy przy tym oznaczenie

$$(16) \quad z = \frac{f}{F_m} = \frac{q \cdot \sigma}{\sigma_t},$$

gdzie:

σ — naprężenie średnie,

σ_t — naprężenie teoretyczne (wytrzymałość teoretyczna),

q — współczynnik spiętrzenia naprężeń lokalnych.

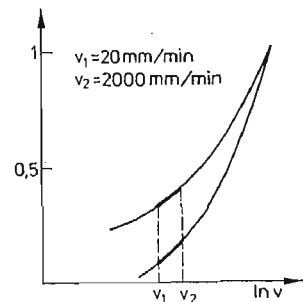
Analiza intensywności przebiegu procesu destrukcji na podstawie równania (2), przy liniowo zmiennych naprężeniach wykazuje, że ponad 99% aktów destrukcji wiązań głównych zachodzi w końcowym przedziale wartości (z) o szerokości $z_r - z = 0,1$, niezależnie

od wartości $z_r \left(z_r = \frac{q \cdot \sigma_r}{\sigma_t} \right)$.

Fakt ten pozwala na następujące uproszczenia w rozważaniach ilościowych: granice w równaniu (2) można zredukować do przedziału t_0, τ , gdyż w początkowej fazie rozciągania występuje głównie przegrupowanie jednostek kinetycznych tworzywa bez zrywania wiązań głównych, ponadto funkcję (14) można do całkowania zastąpić styczną w punkcie z_r . Prowadzi to do następującej zależności:

$$(17) \quad \ln v = \ln \frac{\varepsilon_r \cdot l_n \cdot 60(1-\beta)kT}{-z \ln \sqrt{\frac{1-\sqrt{1-z}}{1+\sqrt{1-z}}} \left(1 - \frac{\sigma_0}{\sigma_r}\right) \tau_0 u_d} - \frac{u_d}{kT} \left(\sqrt{1-z} + z_0 \ln \sqrt{\frac{1-\sqrt{1-z}}{1+\sqrt{1-z}}} \right).$$

Przebieg zmienności funkcji (17) przedstawiony jest dla dwóch różnych wartości energii na rys. 5. W przedziale prędkości stosowanych w eksperymencie (linia ciągła



Rys. 5. Przebieg zmienności funkcji $z(\ln v)$ dla różnych wartości energii aktywacji (r. 17).

na rys. 5) przebieg jest z dobrym przybliżeniem prostoliniowy, a więc analogiczny do opisanego równaniem (7). Sposób postępowania, prowadzący do równania (17) eliminuje wpływ na wartość energii dysocjacji przybliżenia występującego w równaniu Żurkova w postaci liniowej zależności $U(\sigma)$.

Jednakże i w tym przypadku dane doświadczalne wskazują na zależność energii aktywacji od temperatury, przy czym wartość energii dysocjacji otrzymana z równania (17) jest wyższa niż przy stosowaniu równania (8). Wynika to stąd, że dla poliestrów n wynosi 100 - 140, a więc $U(z)$ odpowiada krzywej 2 na rys. 4. Równanie (17) można wykorzystać do oszacowania wartości z , odpowiadających eksperymentalnym wartościom σ_r . I tak dla $T = 298$ K otrzymujemy $z = 0,39 - 0,42$ a dla $T = 453$ K $z = 0,25 - 0,27$. Równanie stycznej do krzywej 2 w przedziale pierwszym daje dobrą zgodność z przybliżeniem Żurkowa, natomiast stosując równanie Żurkowa do danych z drugiego przedziału należałoby oczekiwać wyższych wartości U_d (efekt przeciwny do obserwowanego w eksperymencie).

Reasumując, można stwierdzić że obserwowane dla poliestrów odstępstwa od teorii Żurkowa wynikają z pominięcia w równaniu (1) oddziaływań między cząsteczkowych, natomiast przyjęcie liniowej zależności $U(\sigma)$ może jedynie zmieniać wartość współczynnika w równaniu (11). Równanie Żurkowa w postaci (1) może więc stanowić podstawę do analizy jakościowej wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na proces destrukcji podczas rozciągania tworzywa. Wpływ ten powinien ujawnić się w postaci zależności $U(T)$ oraz $\gamma(v, T)$.

Wpływ temperatury i prędkości rozciągania włókien na wartość współczynnika strukturalnego γ

Wzrost temperatury wpływa nie tylko na wartość energii aktywacji (11), lecz także na koncentrację naprężeń podczas rozciągania próbki.

Wskutek różnej długości i kształtu makrocząsteczek łączących poszczególne obszary krystaliczne oraz ich silnego powiązania wzajemnego, rozciąganiu próbki towarzyszy bardzo nierównomierny rozkład sił działających na makrocząsteczki. Powoduje to sukcesywne zrywanie łańcuchów makrocząsteczek, przy czym w pierwszej kolejności ulegają naprężeniu i rozrywaniu makrocząsteczki łączące o najmniejszej długości i najbardziej wyprostowane, a następnie dłuższe i bardziej skłębione. Tak więc, naprężenie rozciągające jest przenoszone przez względnie małą liczbę makrocząsteczek. Ilościowo efekt ten ujmuje współczynnik strukturalny γ .

W niskich temperaturach (poniżej temp. zeszklenia T_g) ze względu na małą ruchliwość termiczną łańcuchów lub ich fragmentów oraz grup bocznych, oddziaływania międzycząsteczkowe są znaczne. Rozkład naprężeń jest wówczas optymalny dla danych parametrów strukturalnych tworzywa włókna. Ze wzrostem temperatury zmniejsza się udział długich, silnie skłębionych, makrocząsteczek w przenoszeniu naprężeń. Wynika z tego, że wzrost temperatury powoduje wzrost wartości współczynnika γ . Proces przegrupowywania makrocząsteczek i obszarów krystalicznych, rozwijania i rozprostowywania skłębionych łańcuchów makrocząsteczek powoduje wzrost stopnia orientacji tworzywa włókna. Towarzyszy temu relaksacja naprężeń w obszarach o dużej ich koncentracji zwiększającą równomierność rozkładu naprężeń. Stopień zrelaksowania naprężeń wzrasta z czasem trwania procesu. Nie eliminuje to jednak destrukcji wiązań, zwłaszcza w makrocząsteczkach silniej naprężonych, przy czym prawdopodobieństwo rozerwania wiązania w wyniku termofluktuacji rośnie z czasem działania naprężenia. Oba procesy wywołują przeciwny wpływ na wytrzymałość tworzywa poddanego naprężeniom rozciągającym. Wynika

z tego, że istnieje taki czas życia próbki, przy którym występują najmniej korzystne warunki dla procesu destrukcji, a więc naprężenia zrywające σ_r osiągają wartość maksymalną.

Zależność $\sigma_r(\ln v)$ nie może więc być liniową [22, 24] ani monotonicznie zmienną.

Proces częściowej relaksacji naprężeń zmniejsza się ze wzrostem prędkości, zatem wzrost prędkości wywołuje zwiększenie γ . Wprowadźmy współczynnik korekcyjny $\beta(v, T)$ i niech

$$(18) \quad \gamma = \frac{\gamma_0}{\beta(v, T)}.$$

Wielkości v oraz T wpływają na γ w sposób niezależny, można więc napisać, że:

$$(19) \quad \beta(v, T) = f_1(v) \cdot f_2(T).$$

Ilościowy wpływ przegrupowania makrocząsteczek na wartość naprężeń można rozpatrzyć w pierwszym przybliżeniu w oparciu o model reologiczny Kelvina — Voigta. Związek między wydłużeniem względnym ε podczas pełzania tworzywa włókna a naprężeniami stacjonarnymi w funkcji czasu, opisuje równanie:

$$(20) \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{E}{\eta} \cdot t \right] \right\}$$

gdzie:

- σ — naprężenie,
- E — moduł Younga,
- η — współczynnik lepkości,
- t — czas.

Zakładając, że wartości chwilowe σ i ε spełniają równanie (20) dla poszczególnych makrocząsteczek przy zmiennych obciążeniach, wpływ szybkości rozciągania włókna na wartość naprężeń lokalnych można określić porównując naprężenia przy jednakowych wartościach ε dla $v = 0$ (maksymalna relaksacja — σ_0) i dowolnej wartości v (relaksacja częściowa — σ), zatem

$$(21) \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{1 - \exp \left(- \frac{\text{const}}{v} \right)}.$$

Ze wzrostem stopnia relaksacji naprężeń rośnie liczba makrocząsteczek przenoszących działanie sił zewnętrznych, w wyniku czego naprężenia makroskopowe w znacznie mniejszym stopniu zależą od prędkości rozciągania. Równanie (21) odzwierciedla jedynie wpływ prędkości na spiętrzenie naprężeń lokalnych. Wynika stąd, że funkcja $f_1(v)$ może mieć postać:

$$(22) \quad f_1(v) = 1 - \exp \left(- \frac{\text{const}}{v} \right).$$

Na drodze empirycznej otrzymano, że:

$$(23) \quad f_1(v) = 1 - C \exp \left(- \frac{v_0}{v} \right),$$

oraz

$$(24) \quad f_2(T) = 1 - \frac{T}{T_0}$$

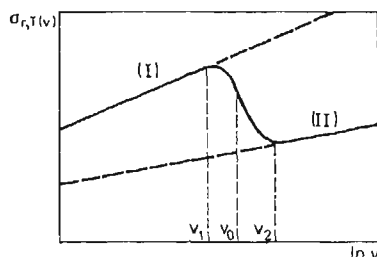
gdzie:

C, v_0, T_0 — stałe

Stała C obrazuje nierównomierność procesu relaksacji naprężeń w poszczególnych makrocząsteczkach obszaru bezpostaciowego. Ostatecznie współczynnik korekcyjny $\beta(v, T)$ przyjmuje postać:

$$(25) \quad \beta(v, T) = \left[1 - C \exp\left(-\frac{v}{v_0}\right) \right] \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)$$

Na rysunku 6 przedstawiony jest schematycznie przebieg zmienności funkcji $\sigma_r(v)$ na podstawie równania (7) z uwzględnieniem funkcji $f_1(v)$ (23).



Rys. 6. Przebieg zmienności funkcji $\sigma_r(v)$ wyliczony na podstawie równania (7) z uwzględnieniem funkcji $f_1(v)$.

Przy małych szybkościach rozciągania czas trwałości próbki jest dostatecznie długi do pełnego, maksymalnego dla danej próbki przegrupowania makrocząsteczek lub ich zespołów, niezależnie od szybkości rozciągania. Współczynnik strukturalny γ_1 , decydujący o nachyleniu odcinka prostej (I) z rysunku 6 ma wartość odpowiadającą strukturze tworzywa w momencie zerwania, jednakową dla wszystkich próbek.

Przy dużych szybkościach rozciągania rozkład naprężeń lokalnych jest funkcją parametrów struktury wyjściowej próbki. Czas trwałości jest zbyt krótki, aby podczas rozciągania zaszły w próbce istotne zmiany strukturalne. Współczynnik strukturalny γ_2 jest więc także niezależny od szybkości rozciągania, przy czym $\gamma_2 > \gamma_1$. Odpowiada to odcinkowi prostoliniowemu (II) krzywej z rysunku 6.

Dla tworzyw kruchych współczynniki γ_1 i γ_2 mogą być w przybliżeniu równe. W takim przypadku nie wystąpi obniżenie wytrzymałości przy dużych szybkościach rozciągania.

Wyniki pomiarów

Pomiary wytrzymałości badanych włókien poliestrowych prowadzono na zrywarce Instron model 1122, stosując szybkość rozciągania 20 - 2000 mm/min w temperaturach 298 - 453 K. Minimalna długość próbek była ograniczona konstrukcją komory temperaturowej i wynosiła $l_0 = 100$ mm. Średnica przekroju poprzecznego włókna była równa $d = 0,025$ mm. W celu wyeliminowania wpływu skurczu termicznego wyraźnie ujawniającego się w temperaturach powyżej T_g , próbki wprowadzone były w szczękę zrywarki za pomocą specjalnego uchwytu, zapewniającego ich stałą długość początkową (dokładniej — stałą masę próbki).

Naprężenie zrywające badanych włókien w funkcji v i T , przy stałej prędkości rozciągania w ustalonej temperaturze obliczono z równania (5) przy uwzględnieniu funkcji (19) i (25).

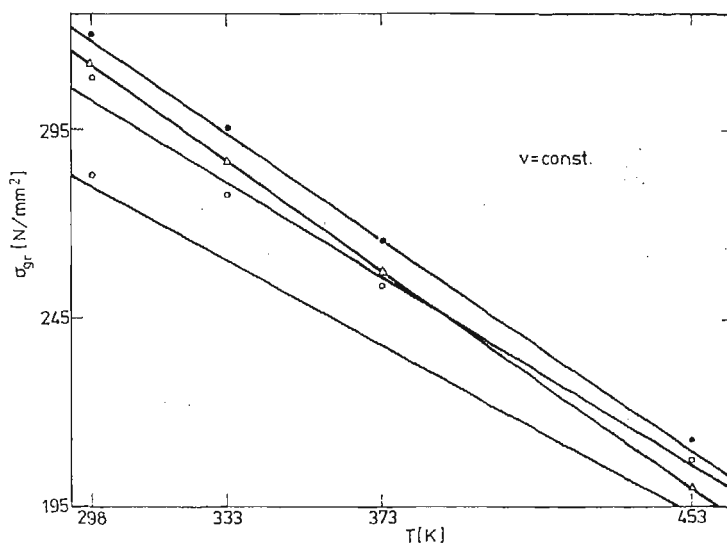
Ostatecznie po przekształceniu równanie (5) ma postać:

$$(26) \quad \sigma_r(v, T) = \left[\frac{U_0 - \alpha T}{\gamma_0} - \frac{kT}{\gamma_0} \ln \frac{\varepsilon_r \cdot l_0 \cdot 60 \cdot (1 - \beta) kT}{v \cdot \tau_0 (\sigma_r - \sigma_0) \gamma} \right] \times \\ \times \left[1 - C \exp \left(- \frac{v_0}{v} \right) \right] \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)$$

Przy stałych prędkościach rozciągania $v < 300$ mm/min, ($\dot{\varepsilon} < 3$ min⁻¹) i $T = \text{const}$ równanie (26) przechodzi w zależność liniową podobną do równania (7). Wprowadzenie współczynnika $f_2(T)$ zmienia nieco wartość U_0 i γ_0 w porównaniu z obliczonymi z równania (7). Wartości stałych otrzymane z równania (26) przy uwzględnieniu danych doświadczalnych wynoszą:

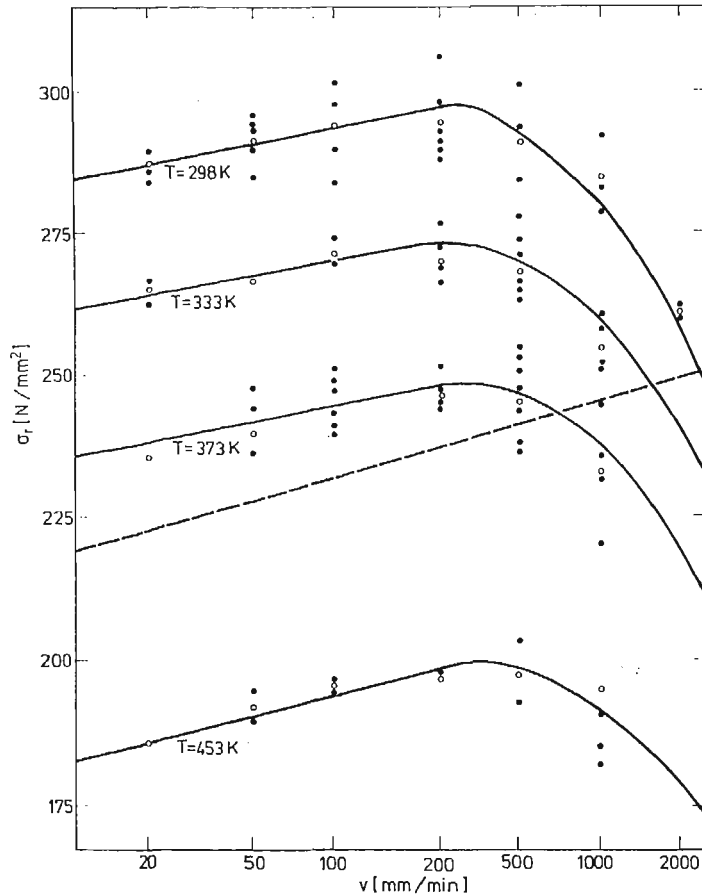
$$U_0 = 74,9 \text{ [kcal/mol]}, \quad \gamma = 1,344 \text{ [kcal/mol/kG/mm}^2\text{]}, \\ T_0 = 3130 \text{ K}, \quad V_0 = 1400 \text{ [mm/min]}, \quad \alpha = 0,03 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{K]}, \\ C = 0,3.$$

Na rys. 7 przedstawiono wykresy przebiegu zmienności $\sigma_{r,T}(\ln v)$ na podstawie równania (26), oraz dane doświadczalne.



Rys. 7. Przebieg zmienności funkcji $\sigma_{r,T}(v)$ dla różnych wartości T (wg r. 26) oraz dane doświadczalne.

Rys. 8 ilustruje analogiczne zależności temperaturowe $\sigma_{r,v}(T)$. Z porównania krzywych wynika, iż zgodność równania (22) z danymi doświadczalnymi jest duża. Średnie odchylenie standardowe dla poszczególnych punktów pomiarowych (średnia z 20 pomiarów wykonanych dla włókien elementarnych składających się na przędzę), oraz dla wartości średnich przędzy, są tego samego rzędu i zawierają się w przedziale 0,1 - 0,2 kG/mm².



Rys. 8. Przebieg zmienności funkcji $\sigma_{r,v}(T)$, dla różnych wartości v (wg r. 26) oraz dane doświadczalne.

Tabela 1. Wyniki pomiarów wartości U i γ dla włókien poliestrowych o niskiej orientacji wewnętrznej

TK	0	298	333	373	453	530
U [kcal/mol]	74,9	66,0	64,9	63,7	61,3	59,0
U [J/mol]	314	277	272	267	257	247
γ $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} / \frac{\text{kG}}{\text{mm}^2} \right]$	1,34	1,49	1,50	1,53	1,57	1,62

W tabeli (1) zestawiono wartości energii aktywacji obliczonej z równania (26) dla badanych włókien poliestrowych w przedziale temperatur 298 - 453 K. Ekstrapolując te wartości dla $T = 0$ K, otrzymamy, że $U_0 = 74,9$ [kcal/mol], zaś dla temperatury topnienia włókna $T_f = 530$ K, $U_T = 59,0$ [kcal/mol].

Można więc stwierdzić, że wpływ grup bocznych łańcucha głównego na przenoszenie naprężeń zanika dopiero w pobliżu temperatury topnienia tworzywa włókna, czyli gdy $U_d = U_T$.

Wartość energii dysocjacji U_d i energii kohezji cząsteczkowej U_{k0} znalezione przez PIEREPELKINA [23] wynoszą odpowiednio: $U_d = 62,6 - 68,9$ [kcal/mol], $U_{k0} = 11,0 - 14,6$ [kcal/mol] i dobrze spełniają równanie (9).

Podsumowanie

Przedstawione wyniki pomiarów potwierdzają termofluktuacyjny charakter procesu destrukcji tworzywa włókna poliestrowego podczas rozciągania, stanowiący podstawę teorii Żurkowa. Nieuzasadnione jest jednak przyjęcie w równaniu (1) stałej wartości energii dysocjacji wiązań głównych w makrocząsteczce tworzywa włókna. Wydaje się koniecznym uwzględnienie energii kohezji cząsteczkowej. W skrajnym przypadku oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami mogą decydować o wytrzymałości, gdyż znaczna część makrocząsteczek łączących może ulec wysunięciu bez zerwania wiązań głównych. Jedynie dla włókien o wysokim stopniu krystaliczności wpływ temperatury na wartość U , a także γ , może być pomijany. Dla włókien o niskim stopniu orientacji nie można pomijać także procesu przegrupowywania makrocząsteczek i obszarów uporządkowanych, powodującego zmianę rozkładu naprężeń lokalnych. Należy więc uwzględnić wpływ szybkości rozciągania na wartość γ . Dla włókien poliestrowych zależność naprężeń rozrywających σ_r od $\ln v$ jest nieliniowa. Przy dużych szybkościach rozciągania występuje znaczne zmniejszenie wytrzymałości tworzywa włókna w porównaniu z przewidywaną przez teorię Żurkowa.

Literatura cytowana w tekście

1. A. M. FREUDENTHAL, H. GEIRINGER, *Encyclopedie of Physics*, vol. VI, Berlin, Springer Verlag 1958.
2. C. TRUESDELL, R. A. TAUPIN, *Handbuch der Physik*, Berlin 1960. Bd. III/1 str. 226.
3. W. NOLL, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **3**, 195 1958.
4. B. D. COLEMAN, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **17**, 197/1964.
5. A. C. ERINGEN, *Nonlinear Theory of Continuous Media*. London 1962, McGraw-Hill.
6. W. NOWACKI, *Teoria pelzania*, Warszawa 1963, Arkady.
7. P. PERZYNA, *Teoria lepkoplastyczności*, Warszawa 1968, PWN.
8. B. ZIMM, *Journal Chem. Phys.* **24**, 269, 1956.
9. P. E. ROUSE, *Journal Chem. Phys.* **21**, 1272, 1953.
10. R. CERFA, *Journal Phys. Rad.* **19**, 122, 1957.
11. F. J. BUCHE, *Journal Appl. Phys.* **26**, 1133, 1955, **28**, 784, 1957, **29**, 123, 1958.
12. A. PETERLIN, *Journal Polimer Sci.* **A2**, 7, 1151, 1969.
13. V. A. KARGIN, G. L. SLONIMSKIJ, *Kratkije očerki po fiziko-chimii polimerov*. Moskwa 1967, Izd. „Chimija”.
14. J. ZAWADZKI, *Problemy wyteżenia i znużenia polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych*, Warszawa 1979, PWN.
15. G. W. URBAŃCZYK, *Fizyka włókna*, Warszawa 1974, PWN.
16. L. R. G. TRELOAR, *Trans. Far. Soc.*, **40**, 324, 1944.
17. S. N. ŻURKOW, S. A. ABASOW, *Wysokomol. Sojed.* **3**, 441, 650, 1961.
18. S. N. ŻURKOW, S. A. ABASOW, *Wysokomol. Sojed.* **4**, 1703, 1962.
19. S. N. ŻURKOW, *Fiz. Twierd. Tiela*, **4**, 2184, 1962.
20. J. BAILEY, *Glass Industry*, **20**, 21, 1939.

21. W. R. REGIEL, *Minetičeskaja priroda pročnosti twierdych tiel*, Moskwa 1974, Izd. Nauka.
22. S. MAZURKIEWICZ, *Zeszyty Naukowe Politech. Krakowskiej* 22, 9 (1975).
23. К. Е. ПЕРЕПИЕЛКИН, *Chim. Volok.* 2, 3, 1966, *Faserforschung u. Textiltechnik*, 22, 4, 171, 1971.
24. G. WŁODARSKI, *Włókna Chemiczne*, Warszawa 1977, WNT.
25. E. TOMASZEWSKI, *Fiz. Twierd. Tiela*, 12, 3202, 1970.

Резюме

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ РАСТЯЖЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ
ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН С МАЛОЙ ВЫТЯЖКОЙ

В работе дана модификация уравнения Журкова, расширяющая предел его применения на вещества, характеризующиеся течением во время растяжения.

Для таких веществ структурный коэффициент γ зависит от скорости растяжения и температуры.

Эффектом этого является потеря прочности вещества с увеличением скорости при больших её величинах и значительно сильнее влияние температуры на прочность, чем предполагает Журков.

Кроме того учтено влияние межмолекулярных связей на напряжения в веществе, ответственное за линейное падение энергии активации процесса деструкции при повышении температуры. Анализ уравнения Журкова подтверждён результатами измерений проведенными для полиэфирных волокон с малой вытяжкой.

Summary

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND STRETCHING RATE ON THE STRENGTH
OF POLYESTER FIBRES OF SMALL ELONGATION

The modification of Žurkov equation widening the range of its application for materials characterized by strong flow during stretching is described in this paper. For such materials the structural coefficient γ is stretching rate and temperature-dependent. This results in loss of material strength with rise in stretching rate, when stretching rate reaches high value, and temperature dependence considerably greater than it is assumed by Žurkov. Moreover, the effect of intermolecular bounds on stress transfer in material, responsible for linear loss in activation energy of destruction with increase in temperature has been regarded. Taken into account.

The analyses of Žurkov equation has been confirmed by data of measurements carried out on polyester fibres of small elongation.

INSTYTUT WŁÓKIENNICZY
FILIA POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ — BIELSKO-BIAŁA

Praca została złożona w Redakcji dnia 25 lipca 1979 roku.