

УДК 541.64:539.319

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ  
В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ*В. П. Костромин, Э. А. Пакшвер*

Учитывая микро- и макропористость полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, в работе [1] была предложена модель их строения, с помощью которой сделана попытка объяснить особенности их поведения при изометрическом нагреве. В данной работе рассматриваются особенности релаксации напряжения в волокнах ПАН в интервале температур 40–160°. Для этой цели снимали кривые релаксации напряжения, по которым рассчитывались константы в уравнении Кольрауша.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования служили волокна ПАН, полученные по водно-диметилформамидному способу, на основе сополимера акрилонитрила следующего состава, %: акрилонитрил — 92,5, метилметакрилат — 6, винилсульфонат — 1,5. Исследовали волокна с различной предысторией формования.

Расчет параметров уравнений Кольрауша проводили по методике, описанной в работах [2, 3]. Время нагружения не превышало 20 сек., продолжительность релаксационных испытаний составляла 30–40 мин. Фиксируемая деформация образца на протяжении всего опыта оставалась постоянной. Величина заданной деформации для каждого типа образца была взята из расчета времени растяжения на 70% от разрывной нагрузки в интервале температур релаксации 40–80°. Деформацию образцов в области температур 120–160° задавали величиной, равной заданной деформации при 80°. Значения величин заданной деформации приведены в таблице. Деформацию волокон замеряли с помощью катетометра КМ-6, время выдержки образца перед испытанием (нагрев образца до температуры испытания, замер первоначальной длины) составляло 3 мин.

## Зависимость времени релаксации, структурной константы и кажущейся энергии активации релаксации напряжения от предыстории формования волокна

$\lambda_{1-2}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	Заданная деформация $\epsilon_0^*$ , отн. ед.		т <sub>p</sub> , мин.		K		$U_p$ , ккал/моль	
		I	II	I	II	I	II	I	II
4,0	40	0,145	0,218	4,82	2,6	0,4625	0,4326	5,5	5,4
	80	0,157	0,220	4,76	2,5	0,4557	0,4367		
	160	0,150	—	1,0	—	0,4675	—		
6,75	40	0,130	0,188	6,95	5,2	0,4871	0,4382	5,6	4,8
	80	0,125	0,202	7,0	5,0	0,4843	0,4703		
	120	0,131	0,193	1,2	1,7	0,4800	0,4570	8,6	5,5
	160	0,135	0,193	1,0	1,2	0,4636	0,4825	3,9	4,3
10,15	40	0,114	0,155	8,2	5,4	0,5302	0,5387	4,5	4,8
	80	0,120	0,160	8,1	5,6	0,5335	0,5569		
	120	0,122	0,157	4,7	4,6	0,4876	0,5000	20,4	15,9
	160	0,125	0,150	1,4	1,8	0,5451	0,4892	3,8	4,3

\*  $\epsilon_0 = \ln \frac{l}{l_0}$ , где  $l$  — текущая длина образца, мм;  $l_0$  — начальная длина образца, мм.

Примечание. I — изометрическая сушка и II — сушка в свободном состоянии.

Учитывали средние значения параметров релаксационных свойств из расчета не менее пяти параллельных кривых. Воспроизводимость между параллельными опытами составляла не менее 90%. Сравнением вычисленных и экспериментально измеренных величин проверяли пригодность применяемого уравнения релаксации напряжения. Проверка показала хорошее совпадение расчетных значений с экспериментальными кривыми, что свидетельствует о применимости уравнения Кольрауша для волокон ПАН.

## Результаты и их обсуждение

В интервале температур релаксации  $40-80^\circ$  с ростом температуры величина релаксирующей части напряжения  $\sigma_r$  возрастает, а величина остаточного (равновесного) напряжения  $\sigma_\infty$  уменьшается (рис. 1). В этом же интервале температур релаксации с ростом величины пластификационной вытяжки  $\lambda_{1-2}$  величина  $\sigma_r$  несколько падает, а величина  $\sigma_\infty$  резко возрастает. При  $120^\circ$  влияние вытяжки на величину  $\sigma_r$  возрастает со сменой знака углового коэффициента, а зависимость величины  $\sigma_r$  от  $\lambda_{1-2}$  падает, так же как и сами абсолютные величины. При  $160^\circ$  зависимость  $\sigma_r$  и  $\sigma_\infty$  от кратности пластификационной вытяжки имеет тот же характер, что и при  $120^\circ$ , но значительно ниже по абсолютным значениям  $\sigma_r$  и  $\sigma_\infty$  (рис. 1). Известно [4], что абсолютные значения  $\sigma_\infty$  зависят от температуры, степени поперечного взаимодействия (или химического спшивания), в том числе и от степени кристалличности полимера. Можно предположить, что в волокнах ПАН, не прошедших глубоких термических и химических обработок, степень поперечного спшивания обеспечивается в основном за счет межмолекулярных связей типа диполь-дипольного взаимодействия. Абсолютные величины  $\sigma_r$  и  $\sigma_\infty$ , а также время релаксации  $\tau_p$  в интервале температур  $40-80^\circ$  для образцов, высущенных в изометрических условиях (рис. 1, б), выше по сравнению с теми же величинами для образцов, прошедших сушку в свободном состоянии (рис. 1, а).

На основании роста абсолютных значений величин  $\sigma_\infty$  и  $\tau_p$  для образцов, высущенных в изометрических условиях, можно сделать вывод об увеличении поперечного взаимодействия в структурных элементах таких образцов волокна, что обусловлено большим количеством когезионных связей по местам бывших пор.

При рассмотрении зависимостей  $\sigma_r$  и  $\sigma_\infty$  от температуры релаксации  $T_p$  (рис. 2) можно отметить как бы три температурные зоны с различным поведением волокон ПАН: до  $80^\circ$ , от  $80$  до  $120^\circ$  и  $>120^\circ$ . Зависимость  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\infty$  от температуры релаксации для образцов, высущенных в изометрических условиях, имеет тот же характер, а абсолютные значения их немного выше по сравнению с теми же значениями, полученными на образцах, высущенных в свободном состоянии. Для того, чтобы сопоставить температурный ход релаксационных характеристик для различных волокон ПАН, мы воспользовались принципом Ландела — Ферри и пронормировали их по величинам начальных (активных)  $\{\sigma(0)\}$  и остаточных напряжений  $\sigma_\infty$ . Результаты такого приведения показаны на рис. 3, из которого хорошо видно наличие трех температурных зон для волокон ПАН, независимо от их истории. Из наклона отдельных участков кривых (рис. 3) могут быть примерно оценены величины энергии активации процесса релаксации напряжения в разных температурных зонах. На основании полученных результатов можно представить процесс релаксации напряжения в волокнах ПАН следующим образом. В интервале температур  $40-80^\circ$  релаксация напряжения происходит за счет разрыва когезионных связей между элементами каркасной сетки [1] без нарушения связей в надмолекулярных структурах, составляющих ее узлы и элементы. Энергия активации близка к энергии межмолекулярного взаимодействия. При переходе в область температур  $80-120^\circ$  релаксация напряжения происходит за счет движения элементов каркасной сетки (вследствие чего энергия активации довольно большая), связанной с разрывом межмолекулярных связей в узлах каркас-

ной сетки. В области температур 120–160° релаксация напряжения происходит за счет движения более мелких структурных единиц в узлах и элементах каркасной сетки. Энергия активации последнего процесса близка к энергии межмолекулярного взаимодействия. С уменьшением кратности пластификационной вытяжки времена релаксации уменьшаются (таблица). В интервале температур 120–160° для одного и того же типа образца время

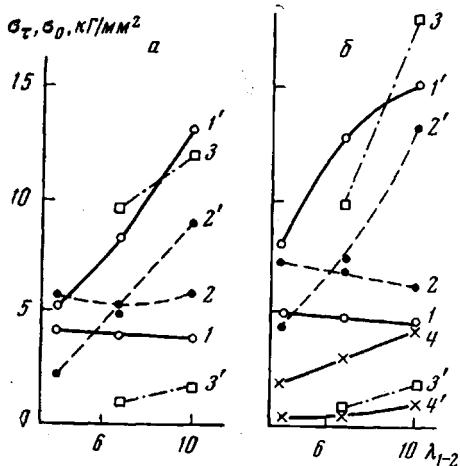


Рис. 1

Рис. 1. Релаксирующая  $\sigma_r$  (1–4) и равновесная  $\sigma_\infty$  части напряжения (1'–4') для волокон, высушенных в свободном состоянии (a) и в изометрических условиях (б) при  $T_p = 40$  (1, 1'); 80 (2, 2'); 120 (3, 3'); 160° (4, 4')

Рис. 2. Зависимость  $\sigma_r$  (1, 2) и  $\sigma_\infty$  (1', 2') для волокон, высушенных в свободном состоянии, от  $T_p$  при  $\lambda_{1-2} = 6,75$  (1, 1') и 10,15 (2, 2')

Рис. 3. Зависимость логарифма относительной величины релаксирующей части напряжения от обратной температуры для волокон, высушенных в свободном состоянии при  $\lambda_{1-2} = 6,75$  (○) и 10,15 (×)

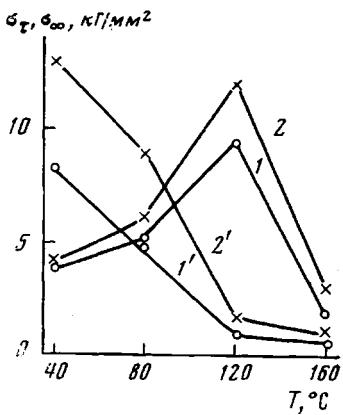


Рис. 2

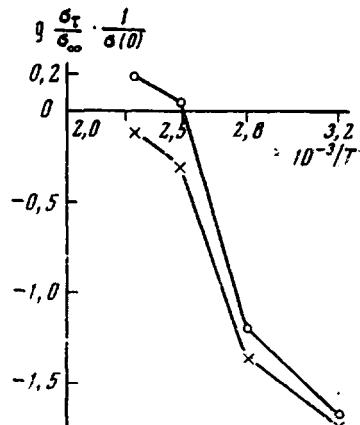


Рис. 3

релаксации становится несколько меньше для образцов, высушенных в изометрических условиях. Очевидно, «замороженные» внутренние напряжения в осте каркасной сетки [1] способствуют перемещению элементов каркасной сетки, ускоряют их перемещение и вносят вклад в перестройку структуры.

Структурный коэффициент  $K$  в уравнении Колърауша, зависящий обычно от природы полимера, в данном случае увеличивается с ростом пластификационной вытяжки. Для образцов, высушенных в изометрических условиях, он несколько выше, чем для образцов, высушенных в свободном состоянии. Этот прирост обусловлен, очевидно, дополнительной ориентацией полимерного материала в осте каркасной сетки за счет внутреннего ориентирующего поля, создаваемого силами капиллярной контракции при сушке волокна в изометрических условиях.

## Выводы

Важнейшие механо-структурные характеристики ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_\infty$ ,  $\tau_p$ ,  $K$ ), определяющие вязкоупругие свойства материала, задаются не только химической природой и строением макромолекул, но и структурными особенностями волокон полиакрилонитрила (ПАН), которые в свою очередь зависят от их предыстории. Характер температурной зависимости релаксационных свойств волокон ПАН определяется свойствами полимера и имеет три области температур — до 80, от 80 до 120 и выше 120°, в которых релаксационное поведение волокон резко различается, независимо от их предыстории.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического волокна

Поступила в редакцию  
23 VIII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Костромин, Ю. П. Семенов, Л. С. Герасимова, Э. А. Пакшвер. Химич. волокна, 1972, № 6, 25.
2. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 314, 1964.
3. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
4. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1966.

---

## PECULIARITIES OF STRESS RELAXATION IN POLYACRYLONITRILE FIBERS

*V. P. Kostromin, E. A. Pakshver*

### Summary

The results of an investigation of the stress relaxation peculiarities in polyacrylonitrile (PAN) fibers are discussed on the basis of a network fiber model. The most important structural-mechanical characteristics ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_\infty$ ,  $\tau_p$ ,  $K$ ) determining the viscoelastic properties of the material are governed not only by the chemical nature and structure of macromolecules, but also by structural and topological peculiarities of PAN fibers, which, in their turn, depend on their prehistory.