

УДК 541.64:539.3

**ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

***Эрфан П. Г., Барченев Г. М., Нарзуллаев Б. Н.,  
Тулминов Б. М.***

Изучены разрывное напряжение, долговечность, разрывное удлинение и ползучесть волокон из капрона и вискозы в интервале температур 20–270°. При высоких температурах кривая долговечности состоит из трех частей, причиной чего является термомеханическая деструкция. Механизм разрушения влияет только на структурно-чувствительный коэффициент уравнения долговечности.

Изучение долговечности ориентированных полимеров под нагрузкой в большинстве работ производилось в диапазоне температур до 150° [1–3]. При относительно высоких температурах, близких к температурам размягчения и разложения полимера, на разрушение оказывают существенное влияние процессы релаксации напряжений и термодеструкции. В этом случае долговечность материала определяется как величиной механической нагрузки, так и скоростью термодеструкции, изменяющей микроструктуру полимеров.

При высоких температурах наблюдалось отклонение от экспоненциальной зависимости долговечности от напряжения [4]  $\tau = \tau^{(0)} e^{-\alpha\sigma}$ , которое для неориентированного полимера было объяснено ориентацией молекулярных цепей в окрестности вершины трещины разрушения [5], приводящей к изменению в ней локальных разрушающих напряжений.

В данной работе приводятся результаты по изучению механических свойств высокоориентированных полимеров – капронового и вискозного волокон в широком интервале температур (от 20 до 270°) и напряжений (от 0,025 до 95 кГ/мм<sup>2</sup>). Образцы из капронового волокна сечением 1,95·10<sup>-3</sup> мм<sup>2</sup> и вискозного волокна из 20 параллельных моноволокон общим сечением 7,3·10<sup>-3</sup> мм<sup>2</sup> испытывали на долговечность в условиях одноосного растяжения при различных  $\sigma = \text{const}$ .

Временные зависимости прочности волокон из капрона и вискозы при различных температурах приведены на рис. 1. Каждая точка на графике соответствует среднему значению долговечности из 10 измерений. Вообще [1–3] при относительно низких температурах зависимость долговечности от напряжения описывается известной формулой Журкова [1, 4, 6–8].

$$\tau(T, \sigma) = A e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}, \quad (1)$$

где  $A \approx 10^{-12} - 10^{-13}$  сек,  $U_0$  – значение энергии активации разрушения полимера, полученное экстраполяцией зависимости  $U(\sigma, T)$  в область  $T=0$ ,  $\sigma=0$ ;  $\gamma$  – структурно-чувствительный множитель, постоянный в некотором диапазоне температур и напряжений. В нашем случае кривые 1 и 2 на рис. 1 относятся к этой области температур.

При температурах, превышающих некоторую характерную для данного полимера величину, наблюдается отклонение зависимости  $\lg \tau(\sigma)$  от линейной в области меньших напряжений (участки I и II на рис. 1).

Для определения величины указанной характерной температуры были построены соответствующие зависимости  $\sigma(T)$  при различных значениях  $\tau=\text{const}$  (рис. 2). Зависимость  $\sigma(T)$  имеет два прямолинейных участка, наклон которых обусловлен параметром  $T$ , а расположение точки излома, соответствующей характерной температуре, не зависит от долговечности. Для обоих волокон точка излома располагается в диапазоне 120—150°.

Для изучения вклада «чистой» термодеструкции полимера в процесс разрушения была исследована кратковременная прочность ( $\tau \approx 10$  сек) при 20° предварительно термостатированных образцов (200°, 600 сек).

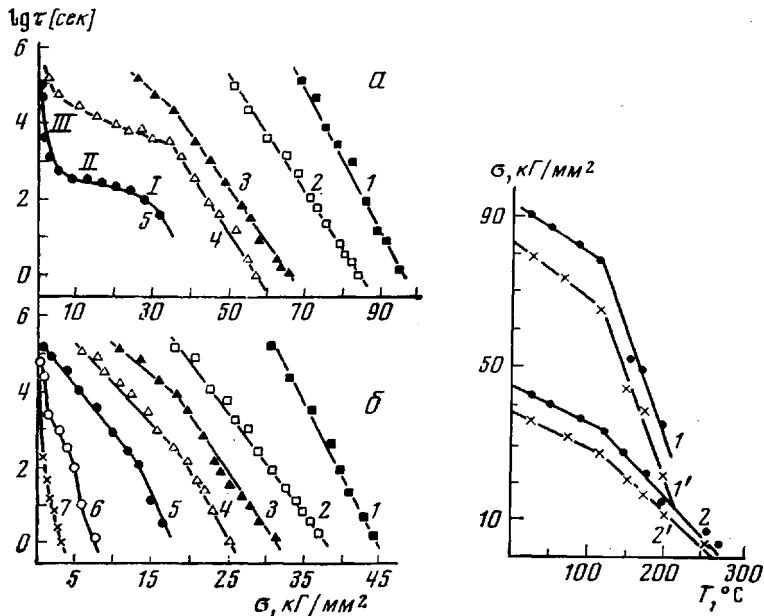


Рис. 1. Временная зависимость прочности капронового (а) и вискозного волокон (б) при 20 (1), 120 (2), 150 (3), 170 (4), 200 (5), 250 (6), 270° (7)

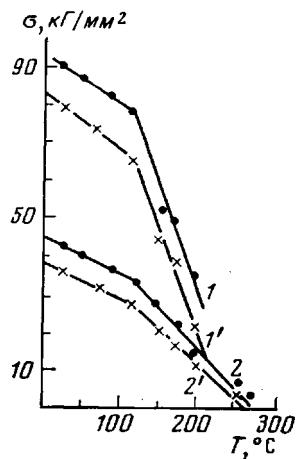


Рис. 2. Температурная зависимость прочности для капронового (1, 1') и вискозного (2, 2') волокон при  $\lg \tau = 1$  (1, 2) и 3 (1', 2')

Отклонения кратковременной прочности образцов, подвергнутых тепловой обработке, от исходной величины практически не наблюдалось. Поэтому можно предположить, что причиной резкого изменения наклона  $\sigma(T)$  и участка I зависимости  $\lg \tau(\sigma)$  с ростом температуры не может быть «чисто» термодеструкция.

В более широком диапазоне напряжений зависимость  $\lg \tau(\sigma)$  (рис. 1) состоит из двух прямолинейных участков I и II различного наклона с малым плавным переходом друг в друга. При еще более высоких температурах образовавшийся участок II в области малых напряжений плавно загибается вверх и переходит в участок III. С ростом температуры протяженности участков I и II сокращаются, а участок III растет. Таким образом, при высоких температурах зависимость  $\lg \tau(\sigma)$  приобретает сложный характер; в общем случае она состоит из трех участков (рис. 1).

Для изучения необратимых изменений прочности и разрывного удлинения  $\varepsilon_p'$ , а также уменьшения молекулярной массы, происходящих при одновременном действии высокой температуры и механической нагрузки во всем интервале значений  $\tau$ , проводили дополнительные измерения зависимостей  $\lg \tau(\sigma)$  при 180° для капронового волокна (другого), а затем для всех разорванных и охлажденных до комнатной температуры образцов были определены значения кратковременной прочности  $\sigma'$ , разрывного удлинения  $\varepsilon_p'$  (при постоянной скорости разрыва) и молекулярной массы

$M$  (вискозиметрическим методом). На основе этих данных (в основном для участков I и II) построены зависимости  $\epsilon_p'$ ,  $\sigma'$  и  $M$  от продолжительности нахождения образцов  $\tau$  под совместным воздействием тепла и нагрузки при  $180^\circ$ . Зависимости, представленные на рис. 3, отражают количественную характеристику процесса накопления микроповреждений во всем объеме образца за время первого испытания. Сравнивая результаты первичного и вторичного испытаний, можно прийти к выводу, что на участке I (рис. 1) происходит незначительное накопление микроповреждений, так как в этом случае зависимость  $\epsilon_p'$ ,  $\sigma'$ ,  $M$  от  $\lg \tau$  слабая, а на участке II эти

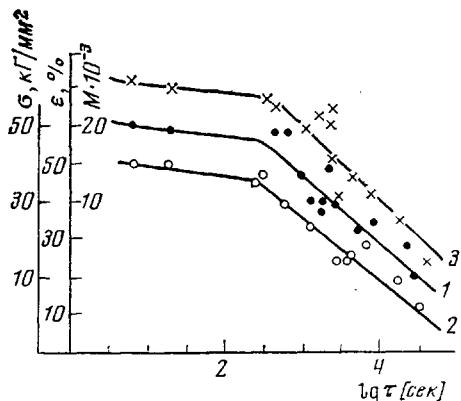


Рис. 3. Изменения прочности (1), разрывного удлинения (2) и молекулярной массы (3) капронового волокна от продолжительности воздействия нагрузки при  $180^\circ$ . Условия испытания:  $20^\circ$  и постоянная скорость разрыва

процессы протекают значительно интенсивней. Аналогичные результаты были получены при вторичном испытании образцов после трехлетнего отпуска.

При рассмотрении прочностных свойств полимеров представляет интерес изучение характера податливости и деформируемости изученных полимеров при высоких температурах.

На рис. 4 приведены зависимости разрывного удлинения  $\epsilon_p$  от разрывного напряжения  $\sigma$  при различных температурах для исследуемых волокон. С увеличением  $T$  значение  $\epsilon_p$  при малых  $\sigma = \text{const}$  растет, а при больших  $\sigma$  проходит через максимум.

При относительно больших температурах и малых напряжениях наблюдается сокращение волокна (например, вискозного, которое при  $270^\circ$  и  $\sigma = 0,14 \text{ кг}/\text{мм}^2$  сокращается в 2 раза).

Были сняты также кривые ползучести для различных напряжений и температур. Опыты показали (таблица), что при заданной температуре с уменьшением напряжения величина произведения долговечности  $\tau$  и установившейся скорости ползучести  $\dot{\epsilon}$  монотонно уменьшается. Причем такое уменьшение становится существенное с ростом температуры.

При высоких температурах и малых напряжениях волокно практически без задержки удлиняется при приложении нагрузки и некоторое время сохраняет свою длину, а затем, несколько сокращаясь, разрывается. Так, вискозное волокно при  $250^\circ$  и  $\sigma = 0,5 \text{ кг}/\text{мм}^2$ , «мгновенно» удлиняясь до 4,5%, за 1,5 часа практически не изменяет свою длину, а затем, постепенно сокращаясь, разрывается при 3,5%-ном удлинении ( $\tau = 9$  час.). Поэтому для данного случая в таблице перед значением произведения  $\tau \dot{\epsilon}$  стоит знак минус. Разумеется при еще меньших напряжениях, как было сказано выше, разрушение сопровождается только сокращением волокна.

Следовательно, причиной убывания  $\tau \dot{\epsilon}$  с уменьшением  $\sigma$  при высоких температурах является «ненормальное» удлинение.

Величина деформации при неустановившейся скорости ползучести капронового волокна во всем экспериментальном интервале значений напряжений при всех температурах (от  $20$  до  $200^\circ$ ) линейно растет с увеличением  $\sigma$ . С другой стороны, как видно из рис. 4, максимальные разрыв-

ные удлинения при 20 и 200°, а вискозного волокна при 20° и 250° почти одинаковы, в то время как при указанных высоких температурах наблюдается отклонение от линейной зависимости  $\lg \tau(\sigma)$ . Поэтому можно предполагать, что дополнительные ориентационные процессы, происходящие под нагрузкой при высоких температурах в высокоориентированных полимерах, не могут быть причиной изменения зависимости  $\lg \tau(\sigma)$  (переход I→II).

Зависимость  $\tau\dot{\epsilon}$  от напряжения

Волокно	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{kG/mm}^2$	$\tau\dot{\epsilon} \cdot 10^2$
Капроновое	170	5	5,1
		20	6,8
		45	7,5
	200	1	1,1
		15	3,5
		28	4,3
Вискозное	250	0,5	-0,7
		2,5	2,1
		5	2,5

Рентгеноструктурный анализ разорванных образцов капронового волокна при высоких температурах показал, что при заданной температуре с увеличением нагрузки не происходит дополнительная ориентация кристаллитов, а наблюдается лишь некоторый рост размеров последних, который, видимо, зависит от продолжительности выдержки образца при заданной температуре.

По экспериментальным зависимостям долговечности от напряжения и температуры, представленным на рис. 1, можно найти зависимость энергии активации  $U(\sigma) = U_0 - \gamma(\sigma) \cdot \sigma$  от напряжения  $\sigma$  по следующему соотношению, полученному из формулы (1):

$$U(\sigma) = 2,3kT \lg \frac{\tau(\sigma, T)}{A} \quad (2)$$

Соотношение (2) определяет значение энергии активации, экстраполированное к температуре [8, 9]  $T=0$ . На рис. 5 представлена зависимость (2) для исследуемых полимеров. Можно выделить три характерных участка зависимости  $U(\sigma)$ , представленной на рис. 5: АБ, БВ, ВГ.

Из зависимости  $U(\sigma)$  точка Г ( $\sigma=0$ ) соответствует явлению «чистой» термодеструкции. В остальной области протекает термомеханодеструкция полимера.

Линейные экстраполяции участков АБ и ВГ в сторону уменьшения  $\sigma$  в пределах погрешности эксперимента пересекаются в одной точке при  $\sigma=0$ . Для этих участков величина нулевой энергии активации разрушения  $U_0$  имеет одно и то же значение: для капронового волокна 42 и для вискозного 45 ккал/моль. Следовательно, в соответствующих интервалах температур и времен испытания, независимо от механизма разрушения и структурных изменений, происходящих в волокне, разрушение последнего происходит в основном вследствие разрыва одних и тех же связей.

Это хорошо согласуется с адекватностью энергий процессов механического разрушения [1, 3] и термодеструкции, полученной другими методами [10, 11].

Результат экстраполяции энергии активации в область средних напряжений (в области БВ) приведет к несколько более низким значениям  $U_0$ . В этой области в окрестности вершины трещины протекают интенсивные

релаксационные процессы, в результате чего разрушаются более длинные цепи, для которых энергия активации меньше, чем для коротких цепей [12].

На основе полученных данных, механизмы разрушения волокон при высоких температурах, соответствующие различным участкам кривой долговечности (рис. 1), могут быть сформулированы следующим образом.

В области больших напряжений  $\sigma$  (участок I) из-за малой долговечности разрушение происходит в основном под действием тепловых флюктуаций и внешнего механического поля. При этом, начиная с некоторой характерной для данного полимера температуры, с увеличением температуры настолько растет подвижность молекулярных отрезков, что приводит

Рис. 4. Зависимость разрывного удлинения от напряжения для капронового (1–3) и вискозного (4–6) волокон при 20 (1, 4), 170 (2), 200 (3, 5) и 250° (6)

Рис. 5. Зависимость энергии активации разрушения от напряжения для капронового (а) и вискозного (б) волокон при 20 (1), 120 (2), 150 (3), 170 (4), 200 (5), 250 (6), 270° (7)

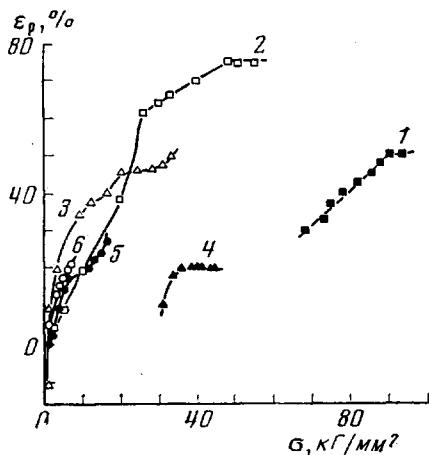


Рис. 4

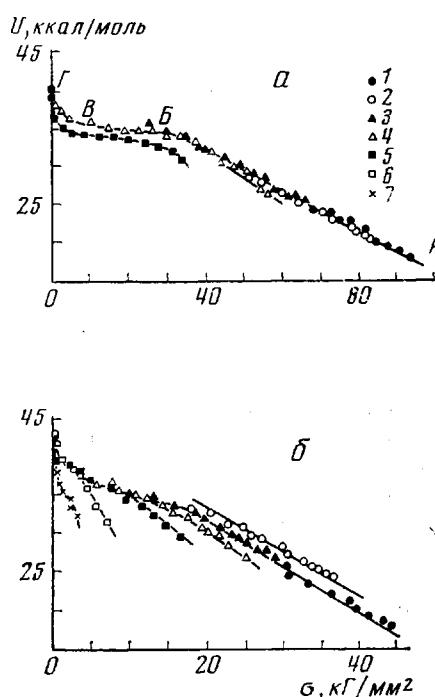


Рис. 5

к уменьшению внутренних напряжений [13] и разрывного удлинения. Поэтому с увеличением температуры понижается предразрывная ориентация молекул в аморфных областях полимера. Такое явление резко понижает прочность и, следовательно, увеличивает наклон участка I зависимости  $\lg \tau(\sigma)$  и значения структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  [4].

При средних значениях напряжений (участок II) на вышеуказанный механизм разрушения начинает влиять термоокислительная деструкция образца и интенсивные релаксационные процессы в окрестности вершины трещины. Поэтому здесь падает наклон зависимости  $\lg \tau(\sigma)$ , резко увеличиваются необратимые изменения прочности и молекулярной массы. На участках I и II разрыв образца происходит по магистральной трещине.

Таджикиский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
16 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 411, 1961.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
- Б. Н. Нарзуллаев, П. Г. Эрфан, Сборник работ аспирантов, серия естеств. наук, «Ирфон», 1965, стр. 89.

4. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
  5. Г. М. Бартенев, Б. Н. Нарзуллаев, В. А. Мирзоева, С. Ю. Мирзоев, Высокомолек. соед., А14, 2022, 1972.
  6. Б. Н. Нарзуллаев, Диссертация, 1954.
  7. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1955, 53.
  8. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, «Химия», 1965.
  9. Г. М. Бартенев, Сверхпрочные и высокопрочные и неорганические стекла, Стройиздат, 1974, стр. 240.
  10. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
  11. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Физика твердого тела, 12, 2528, 1970.
  12. Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 12, 3202, 1970.
  13. Б. Пиллер, З. Травначек, Синтетические волокна и особенности их переработки в текстильной промышленности, Ростехиздат, 1960.
  14. С. Н. Журков, А. С. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
-