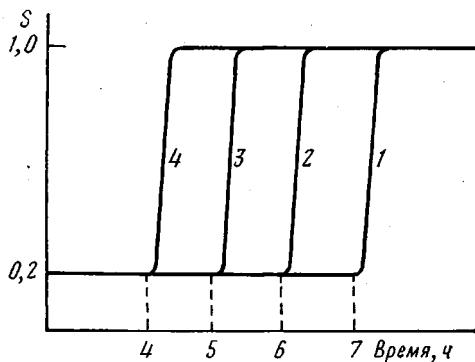


СТРУКТУРА ПОЛИАМИДА-6 И ЕГО СВОЙСТВА

Москатов К. А., Одиноков А. В.

Получено правило, определяющее время термообработки, необходимое для достижения требуемой степени кристалличности. Влияние степени кристалличности на модули упругости материала определяли с помощью модели композита. Это позволило установить влияние длительности термической обработки на жесткость материала.

В результате исследований влияния термической обработки на свойства полимерных материалов был установлен факт протекания различных структурных перestroек в основном в кристаллических полимерах с различной степенью их упорядоченности. Так, при быстром охлаждении из расплава получались образцы с малоупорядоченной структурой. В процессе дальнейшей термообработки таких малоупорядоченных образцов можно значительно повысить их кристалличность. При этом возрастает плотность материала, а на рентгенограммах появляются резкие, четкие



Зависимость содержания моноклинной структуры от длительности термообработки чистого ПА-6 (1) и ПА-6 с TiO_2 при концентрациях микродобавки 0,1 (2); 0,2 (3) и 0,3% (4)

рефлексы. В случае ПА при этом изменяется соотношение между гексагональной и моноклинной структурами.

В настоящей работе проведено рентгенографическое исследование влияния термообработки на структуру ПА-6. Легирование ПА-6 микродобавками, например TiO_2 в количестве даже 0,2%, вызывает большие изменения его структуры и сказывается на сокращении продолжительности его термообработки. Кроме этого, микродобавки влияют на изменение различных физико-механических показателей материала [1]; снижение вязкости, уменьшение температуры стекловидного состояния, сокращение времени выдержки при термообработке кристаллических полимеров для получения высокопрочной структуры с оптимальным относительным удлинением.

Влияние добавок на скорость структурных превращений в ПА-6 представлено на рисунке. Установлено, что более высокую износостойкость имеют образцы с преобладанием моноклинной структуры [1-5].

Как видно из рисунка, показатель S начинает изменяться по прошествии некоторого времени t_0 . Поэтому общее время термообработки можно представить в следующем виде:

$$t = t_0 + t_1, \quad (1)$$

где t_0 — время начала фазового перехода; t_1 — время, измеряемое с момента t_0 .

Время t_0 линейно зависит от концентрации микродобавки. Поэтому

$$t_0 = -k_1 F + \tau, \quad (2)$$

где F — концентрация TiO_2 , k_1 и τ — константы.

Так как в течение времени t_1 изменение S происходит по линейному закону, можно записать сумму $S = k_2 t_1 + d$, где k_2 и d — константы.

Откуда получаем

$$t_1 = \frac{S - d}{k_2} \quad (3)$$

Подставляем формулы (2) и (3) в соотношение (1) и получаем правило, позволяющее определить необходимое время выдержки при термообработке ПА-6 для достижения заданного S .

$$t = \frac{1}{k_2} (S - d) - k_1 F + \tau \quad (4)$$

при этом

$$d \leq S \leq 1, \quad 0 \leq F \leq 3 \cdot 10^{-4},$$

где k_1 – коэффициент влияния микродобавки на материал; k_2 – скорость фазового перехода; τ – время выдержки чистого материала до начала фазового перехода; d – начальная концентрация моноклинной структуры.

Из проведенных экспериментов по термообработке ПА-6 с микродобавкой TiO_2 были найдены следующие значения коэффициентов: $k_2=2,4$; $d=0,2$; $k_1=1000$; $\tau=7$.

Тогда полученное правило имеет вид:

$$t = \frac{5}{12} (S - 0,2) - 1000F + 7 \quad (4a)$$

при этом $0,2 \leq S \leq 1$; $0 \leq F \leq 3 \cdot 10^{-4}$.

Константы τ , k_1 , k_2 следует определять из двух опытов – опыта с материалом без микродобавки для определения τ и k_2 и опыта с микродобавкой до начала фазового перехода для определения k_1 .

Выбор оптимального значения параметра S зависит от условий работы полимерного изделия, т. е. от механических свойств, которыми должен обладать полимер. Поскольку исследуемый полимер является трансверсально изотропным материалом, используем модель волокнистого двухкомпонентного композита.

В случае анизотропного неоднородного линейно-упругого тела связь между напряжениями σ и деформациями ϵ имеет вид [6, 7]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(X) \epsilon_{kl} \quad (5)$$

или

$$\epsilon_{ij} = J_{ijkl}(X) \sigma_{kl}, \quad (6)$$

где C_{ijkl} – тензор модулей упругости, а J_{ijkl} – обратный ему тензор податливостей.

Предполагаем, что рассматриваемая среда является периодической, и через $\langle f \rangle$ обозначаем усреднение от $f(\xi)$ по ячейке периодичности

$$\langle f \rangle = \int_0^1 f(\xi) d\xi \quad (7)$$

Для усредненных значений соотношения (5) и (6) записываем

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = h_{ijkl} \langle \epsilon_{kl} \rangle \quad (8)$$

$$\langle \epsilon_{ij} \rangle = H_{ijkl} \langle \sigma_{kl} \rangle \quad (9)$$

Здесь h_{ijkl} – эффективный тензор модулей упругости, который не зависит от координат, а H_{ijkl} – эффективный тензор податливостей.

В случае трансверсально изотропного тела тензор h_{ijkl} имеет пять независимых компонент, через которые можно выразить технические постоянные материала [8]

$$E^* = \frac{(h_{1111} - h_{1122})(h_{3333}(h_{1111} - h_{1122}) - 2h_{1133}^2)}{h_{1111}h_{3333} - h_{1133}^2} \quad v = \frac{h_{1122}h_{3333} - h_{1133}^2}{h_{1111}h_{3333} - h_{1133}^2} \quad (10)$$

$$E'^* = h_{3333} - \frac{2h_{1133}^2}{h_{1111} - h_{1122}} \quad v' = \frac{h_{1133}}{h_{1111} + h_{1122}} \quad G^* = h_{1212} \quad G'^* = h_{1313}$$

Для упрощения рассматриваем значения эффективных модулей слоистого композита, которые выражаются через упругие постоянные каждого компонента следующим образом [7]:

$$h_{1111} = \left\langle \frac{E}{1-v^2} \right\rangle + \frac{\langle v/(1-v) \rangle^2}{\frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)}} \quad (11)$$

$$h_{3333} = \frac{1}{\left\langle \frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)} \right\rangle} \quad (11)$$

$$h_{1133} = \frac{\langle v/(1-v) \rangle}{\left\langle \frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)} \right\rangle} \quad (11)$$

$$h_{1212} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle, \quad h_{1313} = \frac{1}{\left\langle \frac{(1+v)}{E} \right\rangle} \quad (11)$$

При этом

$$\begin{aligned} \langle f(E(\xi), v(\xi)) \rangle &= \int_0^1 f(E(\xi), v(\xi)) d\xi = \\ &= \int_0^s f(E_2, v_2) d\xi + \int_s^1 f(E_1, v_1) d\xi = Sf(E_2, v_2) + (1-S)f(E_1, v_1) \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\langle f \rangle = Sf(E_2, v_2) + (1-S)f(E_1, v_1). \quad (12)$$

Здесь параметр S показывает отношение моноклинной структуры к гексагональной.

Если полимер наполнен стекловолокном или другим материалом с параметрами E_3, v_3 , то эффективные характеристики можно определять по полученным выше формулам. При этом изменится только соотношение (12), которое в данном случае имеет вид

$$\langle f \rangle = Vf(E_3, v_3) + (1-V)Sf(E_2, v_2) + (1-S)(1-V)f(E_1, v_1), \quad (13)$$

где V — объем наполнителя.

Подставим соотношения (11) и (12) в формулу (10) и получим выражения для определения упругих констант

$$\begin{aligned} E^* &= \frac{\left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle \left(\left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle - \frac{v/(1-v)^2}{\langle (1+v)(1-2v)/E(1-v) \rangle} \right)}{\langle E/(1-v^2) \rangle} \\ v^* &= 1 - \frac{\langle E/(1+v) \rangle}{\langle E/(1-v^2) \rangle} \\ E'^* &= \frac{1}{\left\langle \frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)} \right\rangle} \left(1 - \frac{2}{\left\langle \frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)} \right\rangle \left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle} \right) \\ v'^* &= \frac{\langle v/(1-v) \rangle}{2 \left\langle \frac{(1+v)(1-2v)}{E(1-v)} \right\rangle \left\langle \frac{E}{1-v^2} \right\rangle + 2 \left\langle \frac{v}{1-v} \right\rangle^2 - \left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle} \\ G^* &= \frac{1}{2} \left\langle \frac{E}{1+v} \right\rangle, \quad G'^* = \frac{1}{2 \left\langle \frac{1+v}{E} \right\rangle} \end{aligned} \quad (14)$$

Запишем его в векторном виде

$$\mathbf{K} = \mathbf{F}(E_1, E_2, v_1, v_2, S), \quad (14a)$$

где

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}(E^*, v^*, E'^*, v'^*, G^*, G'^*), \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6).$$

Для определения упругих констант каждого компонента имеем систему уравнений

$$f_1(E_1, E_2, v_1, v_2, d) = E_1, \quad f_2(E_1, E_2, v_1, v_2, d) = \tilde{v}_1.$$

Запишем ее в векторном виде

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{Y}$$

Это система нелинейных алгебраических уравнений. Ее решение ищется методом простой итерации.

Итерационная схема имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^{(m+1)} &= \mathbf{X}^{(m)} - \beta [\mathbf{f}(\mathbf{X}^{(m)}) - \mathbf{Y}] \\ \mathbf{X}^{(0)} &= \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (15)$$

Сходимость этой схемы проверялась. Ограничимся первым приближением, которое, как показала проверка, отличается от точного решения не более чем на 8% при $\beta=1$. Тогда из схемы (15) получаем

$$E_1 = 2E_1 - f_1(E_1, E_2, v_1, v_2, d), \quad \tilde{v}_1 = 2\tilde{v}_1 - f_2(E_1, E_2, v_1, v_2, d) \quad (16)$$

Здесь величины E_1, v_1, E_2, v_2 измеряются в эксперименте на растяжение по оси трансверсальной изотропии при $S=d$ и $S=1$. Таким образом, соотношениями (4),

(14) и (16) устанавливается связь между жесткостью материала и длительностью термообработки.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Б. Е. Победре, Д. Я. Цванкину за ценные замечания и интерес, проявленный к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Москатов К. А.* В кн.: Применение пластмасс и новых материалов в машиностроении. М.: Ин-т техн.-экон. информ. ГНТК РСФСР, 1960, вып. 4, с. 1.
2. *Москатов К. А., Цванкин Д. Я.* Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 201.
3. *Москатов К. А.* В кн.: Полиамиды. Л.: Изд-во Ленинградского дома науч.-техн. пропаганды, 1963, вып. 3, с. 13.
4. *Москатов К. А.* Основы термической обработки полимерных материалов. М.: Изд-во ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1964. 116 с.
5. *Москатов К. А.* Термическая обработка пластмассовых и резиновых деталей машин. М.: Машиностроение, 1976. 200 с.
6. *Победря Б. Е.* Численные методы в теории упругости и пластичности. М.: Изд-во МГУ, 1981. 344 с.
7. *Победря Б. Е.* Механика композиционных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1984. 336 с.
8. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982. 352 с.

Центральный научно-исследовательский
институт технологической оснастки
текстильного оборудования

Поступила в редакцию
15.III.1985

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDE-6

Moskatov K. A., Odinokov A. V.

Summary

The rule for determination of time of thermal treatment being necessary to attain the certain crystallinity has been derived. The influence of crystallinity on the elasticity modulus was determined using the composite model. The influence of duration of thermal treatment on rigidity of material was established.