

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЧНОСТЬ КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН

Кобляков А. И., Бартенева А. Г.

Из сравнения температурной зависимости разрывного напряжения и спектра внутреннего трения капронового волокна в широком интервале температур ($-200\text{--}+225^\circ$) следует, что максимумы на температурной зависимости прочности соответствуют различным релаксационным переходам в капроновом волокне, но максимумы прочности сдвинуты относительно максимумов механических потерь к низким температурам. Причины этого заключаются в различии временных режимов испытаний и в нелинейности релаксационных процессов при больших напряжениях, характерных для испытаний материала на прочность.

Процесс разрушения твердых полимеров происходит путем разрыва химических связей и преодоления межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Хотя при этом ведущим процессом является процесс разрыва химических связей, межмолекулярные процессы также играют определенную роль. Например, в областях локальных перенапряжений (у вершин микротрешин) наблюдаются релаксационные процессы, приводящие к увеличению энергии разрушения за счет механических потерь. Так как механические потери при изменении температуры проходят через максимумы, каждый из которых соответствует тому или иному физическому релаксационному переходу, то и температурная зависимость прочности (или долговечности) должна характеризоваться соответствующими максимумами. Эти представления соответствуют термодинамическому подходу к разрушению и механике разрушения [3].

В связи со сказанным цель работы — выяснение взаимосвязи между релаксационными переходами и прочностью капроновых волокон диаметром 24,6 мкм.

Для капроновых волокон был определен релаксационный спектр внутреннего трения (рис. 1) в интервале $-150\text{--}+200^\circ$ при частоте $v=2,3$ Гц на горизонтальном крутильном маятнике методом свободных затухающих колебаний. Логарифмический декремент затухания Δ определяли на образце, состоящем из пучка волокон на молибденовой подложке, механические потери которой малы и находятся в пределах ошибок измерений $\sim 10^{-3}$. Частота $v=2,3$ Гц ($\pm 0,1$ Гц) при всех температурах в основном определялась упругостью подложки. Одновременно изучали температурную зависимость предела прочности σ_p в интервале $-190\text{--}+225^\circ$ ($T_{\text{пл}}$) (рис. 2). Исследования температурной зависимости σ_p на разрывной микромашине проводили при скорости нагружения $w=6,85$ МПа/с.

Проанализируем вначале спектр внутреннего трения (рис. 1). Как видно, ниже 0° появляются четыре релаксационных перехода, а выше — два, из которых α -максимум соответствует стеклованиею аморфной фазы. Согласно литературным данным [4, 5], неориентированный капрон при частоте ~ 1 Гц характеризуется тремя областями релаксации. Соответствующие им максимумы наблюдали при 50 (стеклование, α -пик), при -70 и -140° .

Согласно нашим данным ($v=2,3$ Гц), α -максимум имеется при 90° , т. е. для ориентированного капрона (четырехкратная вытяжка) T_α на $\sim 40^\circ$ выше, чем для неориентированного. По данным работы [5], наблюдается также максимум при $100\text{--}110^\circ$ для неориентированного капрона, который соответствует в нашем случае максимуму α_1 при 120° . По данным работ

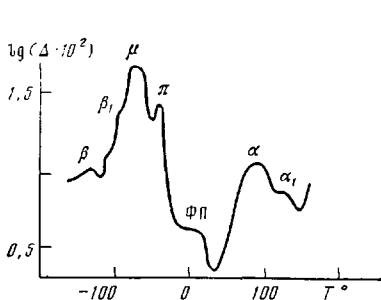


Рис. 1

Рис. 1. Спектр внутреннего трения капронового волокна при частоте $v=2,3$ Гц. Скорость повышения температуры ~ 1 град/мин ($\Phi\pi$ – фазовый переход)

Рис. 2. Температурная зависимость истинного разрывного напряжения капроновых волокон длиной 20 мм при скорости нагружения $w=6,85$ МПа/с. Каждая точка – среднее значение результатов измерений для 12 образцов

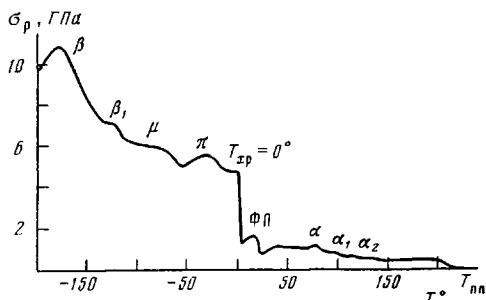


Рис. 2

[6, 7], для кристаллических полимеров α_1 -переход относится к сегментальной подвижности в межфазных слоях между кристаллической и аморфной фазами. По тем же данным существует α_2 -переход, связанный с сегментальной подвижностью в аморфных участках микрофибрилл.

При низких температурах вместо двух максимумов для неориентированного капрона появляются четыре релаксационных перехода. Считается [4], что переход при -140° (в нашем случае при -132°) связан с подвижностью алифатических участков цепей, т. е. групп CH_2 . Этот вывод подтверждается данными по релаксационной спектрометрии полиолефинов (ПЭ и ПП) [6, 7]. В этих полимерах, особенно в линейном ПЭ, наблюдаемый β -релаксационный переход при -144° ($v=1$ Гц) естественно объясняется мелкомасштабными движениями групп CH_2 в полимерной цепи. Поэтому переход при -132° в капроновом волокне следует отнести к β -переходу. В работах [6, 7] наблюдался второй переход при $\sim -90^\circ$, также связанный с движением CH_2 -групп в упорядоченных областях аморфной фазы (β_1 -переход). Следовательно, переход при -92° может быть отнесен к β_1 -переходу.

Как следует из данных работ [4, 5, 8], растворенная вода в капроне влияет на положение и величину максимумов механических потерь. При содержании воды $<0,1\%$ α -максимум находится при 60° , а при содержании воды 6% он смещается до -20° [8]. Молекулы адсорбированной воды разрушают сильные водородные связи, которые соединяют соседние макромолекулы капрона. Вода таким образом оказывает пластифицирующее действие, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации сильных водородных поперечных связей $\text{O}-\text{NH}$ в аморфной фазе. Так как температура стеклования зависит от числа водородных связей между макромолекулами, то изменение их числа и будет приводить к сдвигу T_α . В отношении влияния воды на максимум при $-50 \div -70^\circ$ имеются противоречивые данные. В большинстве работ [5] считается, что вода сильно влияет на высоту максимума, а в работе [8] показано, что в сухом состоянии максимум не исчезает.

Из наших опытов (рис. 1) для ориентированного капрона следует, что вместо одного наблюдается два максимума (один при -72 , другой при -40°), обозначаемые нами в соответствии с классификацией релаксационных переходов [10] как μ - и π -переходы. Контрольные опыты (в вакууме) показали, что вода влияет на μ -максимум и не влияет на π -максимум. В вакууме высота μ -максимума резко снижается. Таким образом, можно предположить, что молекулы воды, экранируя водородные связи, переводят их из сильных в слабые [9]. Последние ответственны за μ -максимум.

С увеличением адсорбированной воды число слабых водородных связей увеличивается и вместе с тем возрастает высота μ -максимума. Его

природа связана с распадом слабых водородных связей, с энергией активации 20–30 кДж/моль.

Другой π -максимум по аналогии с π -процессом релаксации в бутадиен-нитрильных эластомерах [10] можно объяснить существованием диполь-дипольных поперечных связей между группами $C=O$ двух соседних цепей.

Сравним теперь спектр внутреннего трения капронового волокна с температурной зависимостью прочности (рис. 2). Число максимумов на обеих зависимостях совпадает. Это свидетельствует о том, что релаксационные переходы влияют на процесс разрушения. Характер такой взаимосвязи максимумов релаксационных переходов с максимумами прочности объясняется тем, что в областях релаксационных переходов работа разрушения увеличивается в связи с влиянием механических потерь и межмолекулярных взаимодействий.

Как спектр внутреннего трения четко разделяется на две части ниже и выше 0° , так и температурная зависимость прочности разделяется на низкотемпературные участки. При 0° происходит скачок прочности, что, по-видимому, связано с вымерзанием адсорбированной воды и переходом капронового волокна в хрупкое состояние.

Рассмотрим вначале ситуацию при высоких температурах. При 21° имеется небольшой скачок прочности. По данным работы [4], для капрона при 32° наблюдался температурный переход по изменению температурного коэффициента скорости звука. В работе [4] полагается, что это обусловлено фазовым переходом в кристаллической фазе полимера от α -в β -форму.

Далее при 76 , 96 и 114° (рис. 2) появляются слабые максимумы, которые, по-видимому, соответствуют α -, α_1 - и α_2 -релаксационным переходам. Выясним теперь причины, почему температуры максимумов прочности не совпадают с температурами релаксационных переходов (таблица).

Одна из них заключается в различии временных режимов испытаний. Так, положение максимумов механических потерь зависит от частоты, а максимумов прочности — от скорости растяжения. Если рассчитать в первом случае время релаксации, а во втором долговечность, то тогда можно сравнить два режима испытания.

Условие максимума механических потерь известно [4, 10]

$$2\pi\nu\tau_i = c_i, \quad (1)$$

где τ_i — время релаксации i -го перехода; c_i — константа, равная единице для мелкомасштабных релаксационных процессов (β , β_1 , μ , π); $c_i \approx 10$ для сегментальных процессов (α , α_1 , α_2). При $\nu=2,3$ Гц получим для высокотемпературных переходов $\tau_i=0,7$ с, а для низкотемпературных — $\tau_i=0,07$ с. Согласно работе [11], долговечность τ_D , соответствующая скорости нагружения w , рассчитывается по формуле

$$\tau_D = \frac{1}{\alpha w} = t_p/\alpha\sigma_p, \quad (2)$$

где $\alpha=\gamma/kT$, а γ — структурный коэффициент в уравнении долговечности Журкова [1]. По данным работы [1], для ориентированного капрона (четырехкратная вытяжка) $\gamma=30,5 \cdot 10^{-23}$ см³ и, следовательно, в интервале

Температуры релаксационных переходов и максимумов прочности капронового волокна

Релаксационные переходы	T° капронового волокна ($\nu=2,3$ Гц)	T° полиолефинов ($\nu=1$ Гц)	Максимумы прочности $T^\circ_{\text{макс}}$	Релаксационные переходы	T° капронового волокна ($\nu=2,3$ Гц)	T° полиолефинов ($\nu=1$ Гц)	Максимумы прочности $T^\circ_{\text{макс}}$
β	-132	-144	-175	α	85	-42	76
β_1	-92	-90	-125	α_1	120	-27	96
μ	-72	-	-85	α_2	140	1	114
π	-40	-	-34				

300–400 К $\alpha=0,064$ МПа⁻¹. Отсюда $\tau_d=2,3$ с. Это значит, что условия испытания на прочность соответствуют времени релаксации $\tau_i=2,3$ с, что несколько больше, чем 0,7 с. Поэтому максимумы прочности должны быть немного смещены в сторону низких температур (на 5–6°).

Теперь рассмотрим ситуацию при низких температурах в хрупком состоянии. В интервале 150–250 К среднее значение $\alpha=0,11$ МПа⁻¹. Следовательно, $\tau_d=1,3$ с, что значительно больше, чем $\tau_i=0,07$ с. Поэтому максимумы прочности должны сместиться к низким температурам более существенно.

Из кривой температурной зависимости разрывного напряжения следует, что ниже 0° прочность капронового волокна больше в ~5 раз, чем прочность выше 0°. По-видимому, этот эффект резкого увеличения прочности при охлаждении капронового волокна связан с замораживанием адсорбированной влаги.

Другая причина смещения максимумов прочности по сравнению с максимумами механических потерь заключается в следующем. Спектры внутреннего трения получают при относительно небольших напряжениях в области линейной вязкоупругости, когда времена релаксации τ_i и температуры переходов не зависят от деформации и напряжения. Процессы разрушения наблюдаются при больших экстремальных напряжениях, т. е. в условиях нелинейной вязкоупругости.

Процессы релаксации в нелинейных условиях характеризуются снижением времен релаксации, а следовательно, смещением температур релаксационных переходов к низким температурам. Примером нелинейного релаксационного эффекта служит известное уравнение Александрова – Гуревича [12, 13], объясняющее явление вынужденной высокоэластической деформации.

Следует поэтому ожидать, что даже при соответствующих временных режимах получения спектра внутреннего трения и измерения прочности температурные положения максимумов механических потерь и максимумов прочности не совпадут.

Таким образом, различные молекулярные формы движения структурных элементов поликапроамидных макромолекул (алифатические звенья, подвижность амидных групп и сегментов) приводят как к различным релаксационным переходам, так и к соответствующим максимумам прочности на температурных зависимостях.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что релаксационный метод можно применять в качестве неразрушающего метода контроля полимерных волокон.

Авторы благодарят Г. М. Бартенева за обсуждение результатов, а Б. Цоя и Д. Шерматова за помощь в исследовании капроновых волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
3. Броек Д. Основы механики разрушения. М.: Высш. шк., 1980. 368 с.
4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, 296 с.
5. Weber G. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, B. 74, № 2, S. 187.
6. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
7. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1984, № 6, с. 1236.
8. Берштейн В. А., Калинина Н. А., Степанов В. А. Механика полимеров, 1972, № 5, с. 919.
9. Соколов Н. Д. В кн.: Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д. М.: Наука, 1964, с. 7.
10. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
11. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л.: Изд-во АН ССР, 1959, с. 68.
12. Александров А. П. В кн.: Тр. I и II конф. по высокомолек. соед. Л.: Изд-во АН ССР, 1945, с. 49.
13. Гуревич Г. И. Журн. техн. физики, 1947, т. 17, № 11, с. 1491.

**INFLUENCE OF RELAXATIONAL TRANSITIONS ON THE STRENGTH
OF FOSTA NYLON FIBERS**

Koblyakov A. I., Barteneva A. G.

S u m m a r y

The comparison of the temperature dependence of tensile strength and the spectrum of internal friction of fosta nylon fiber in the wide temperature range (-200-+225°) shows the correspondence of maxima on the temperature dependence of the strength to various relaxational transitions, but the strength maxima are displaced towards the mechanical loss maxima into the low-temperature region. This phenomenon is explained by difference of time regimes of testing and by nonlinear character of relaxational processes for high stresses being characteristic for strength testing of a material.