

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.3

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЧНОСТИ В ОСЕВОМ И ПОПЕРЕЧНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Савицкий А. В., Фролова И. Л.

С позиций кинетической теории разрушения твердых тел рассмотрена взаимосвязь прочности в продольном и поперечном направлениях. Дан метод оценки прочности в поперечном направлении и определена решающая роль химических связей в разрушении полимера в обоих направлениях.

Специфика синтетических полимерных волокон заключается в их способности к образованию высокоориентированных, анизотропных структур.

Реальные условия работы волокон часто выдвигают требования не только к высокой прочности в их осевом направлении, но и к работоспособности в более сложных условиях нагружения. Так, уже простой изгиб требует наличия связи между слоями волокна. Для различных сложнонапряженных состояний конструкционного материала большое значение приобретает прочность волокна в поперечном направлении. При расчете таких конструкций необходимо знание величины этой прочности, однако прямых экспериментальных методов ее определения не существует. Практически отсутствуют работы по изучению механических свойств волокон в поперечном направлении. В настоящей работе делается попытка дать метод оценки такой прочности, исходя из представлений о кинетической природе разрушения твердых тел и современных данных о структуре ориентированных полимеров.

Прочность твердого тела σ может быть выражена через условия испытания: температуру T , длительность испытания τ и параметры материала U_0 , γ и τ_0 .

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} (U_0 - RT \ln \tau / \tau_0) \quad (1)$$

Энергия активации U_0 является характерной для каждого материала и варьируется от ~ 113 кДж/моль для ПЭ, ПВС, влажного стекла, до ~ 260 кДж/моль для жесткоцепных полимеров, таких, как полибензамид (ПБА), терлон, полигетероарилен (ПГА) и ~ 1260 кДж/моль для графитового волокна [1]. Параметр τ_0 для всех твердых тел равен $10^{-12} - 10^{-13}$ с. Величина γ (структурно-чувствительный параметр) зависит от условий изготовления образца и для полимеров изменяется в пределах от $4,27 \cdot 10^{-4}$ м³/моль для изотропного до $0,21 \cdot 10^{-4}$ м³/моль для высокоориентированного состояния [2].

Уравнение (1) хорошо описывает прочность неориентированных и ориентированных полимеров в осевом направлении, что свидетельствует об определяющей роли разрывов химических связей в разрушении полимера вдоль цепи. Можно полагать, что прочность в поперечном направлении определяется как поперечными связями между фибрillами, так и межмолекулярными связями между цепями, либо кристаллитами и фибрillами в целом. Однако степени реализации каждого из видов связей существенно зависят от структурных условий деформирования и разрушения и в рамках известных моделей разрушения и структурного строения полимеров не могут быть получены расчетным путем.

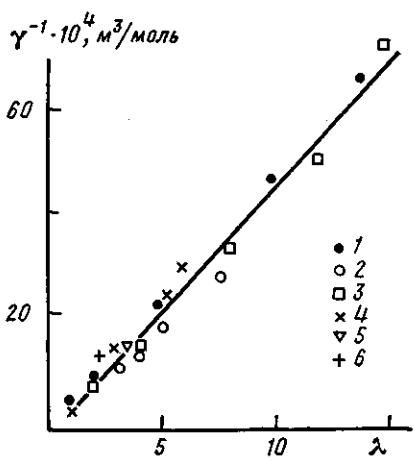


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость γ^{-1} от кратности вытяжки λ для ПВС (1), ПА-6 (2), ПОМ (3), ПГА (4), терлона (5) и ПБА (6)

Рис. 2. Зависимость прочности при -196° вдоль (1) и поперек оси ориентации (2) от кратности вытяжки ПА-6

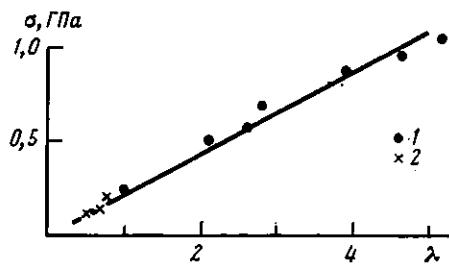


Рис. 2

Для выяснения доли участия химических и межмолекулярных связей были проведены измерения прочности вдоль и поперек оси ориентации на пленках капрона (ПА-6).

Из работы [3] известно, что прочность полимеров вдоль оси ориентации σ_{\parallel} определяется разрывами химических связей цепи. По мере ориентации улучшается укладка цепей, лучше распределяется нагрузка между работающими цепями, растет их плотность и как следствие — растут $1/\gamma$ и σ . Между величиной $1/\gamma$ (и σ) и степенью вытяжки для большого круга изученных полимеров наблюдается зависимость

$$\gamma^{-1} = \gamma_0^{-1} \lambda, \quad (2)$$

где $\lambda = l_e/l_0$, l_e — конечная длина образца; l_0 — начальная длина; γ_0 в пределах погрешности измерений для всех полимеров $\approx 4,53 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$.

На рис. 1 приведена зависимость γ от λ для ряда полимеров. На рис. 2 показана зависимость σ от λ для ПА-6. Из этих зависимостей видно, что при ориентационной вытяжке полимеров прочность вдоль оси ориентации определяется химическими связями (подчиняется уравнению (1), где U_0 — энергия активации разрыва химических связей) и линейно зависит от λ . При вытяжке образца полимера его поперечные размеры сокращаются (исходя из постоянства объема, кратность сокращения $\lambda_{\perp} = 1/\sqrt{\lambda_{\parallel}}$, где λ_{\parallel} — кратность продольной вытяжки) и тем самым $\lambda_{\perp} < 1$, т. е. формально прочность в поперечном направлении надо рассматривать для образцов с $\lambda < 1$.

Прочность в поперечном направлении определяли на образцах, вырезанных поперек оси ориентации широкой пленки ПА-6. Испытания проводили при температуре жидкого азота с тем, чтобы избежать структурных изменений (ориентации или переориентации) в процессе самого измерения прочности. Результаты измерений даны в табл. 1 и на рис. 2. Значе-

Таблица 1

Прочность в поперечном и продольном направлениях для ориентированных полимеров

Полимерный материал	λ_{\parallel}	σ_{\parallel} , МПа	λ_{\perp}	σ_{\perp} , МПа
ПА-6	1	270	1	270
	2,8	650	0,6	160
	3,9	850	0,5	120
ПЭНП	1	150	1	150
	2	300	0,7	110
	3,7	500	0,52	90

Таблица 2

Расчетные значения прочности при 20° в поперечном и продольном направлении для полимерных волокон

Полимер	σ_{\parallel} , ГПа	λ_{\parallel}	σ_{\perp} , МПа	Полимер	σ_{\parallel} , ГПа	λ_{\parallel}	σ_{\perp} , МПа
ПГА-1	3,5	7,5	170	ПБА	1,2	3,0	230
ПГА-2	1,5	3,8	200	Фенилон	0,7	3,3	120
Терлон	2,5	8,3	105	Аримид ПМ	0,9	3,1	160

ния σ вдоль оси растяжения нанесены в области $\lambda > 1$, поперек – в области $\lambda < 1$. Видно, что все точки ложатся на одну прямую, т. е. σ_{\perp} подчиняется тем же зависимостям, что и σ_{\parallel} и, следовательно, также определяется прочностью химических связей. Если бы в σ_{\perp} был заметный вклад межмолекулярных связей, то точки, соответствующие σ_{\perp} , лежали бы выше прямой σ_{\parallel} от λ . Однако в пределах погрешности измерений такого отклонения до $\lambda=0,5$ не наблюдается.

Существование единой зависимости σ от λ для прочности вдоль и поперек оси ориентации позволяет проводить оценку σ_{\perp} для образцов (в том числе для волокон), если известны значения σ_{\parallel} . Так, аналогично уравнению (1) для σ_{\perp} можно записать

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{\gamma_{\perp}} (U_0 - RT \ln \tau / \tau_0)$$

и, учитывая уравнение (1),

$$\sigma_{\perp} = \frac{\gamma_{\parallel}}{\gamma_{\perp}} \sigma_{\parallel} = \lambda_{\parallel}^{-\frac{1}{n}} \sigma_{\parallel} \quad (3)$$

Эта формула справедлива для расчета σ_{\perp} при $\lambda_{\parallel} \leq 20$ [5]. Таким образом, для тех волокон, для которых известны прочность вдоль волокна и кратность ориентационной вытяжки, можно оценить величину прочности в перпендикулярном направлении по уравнению (3). Однако на практике не всегда удается определить λ в высокоэластическом состоянии, особенно для волокон мокрого формования [2]. Для таких случаев необходимо сначала рассчитать λ_{\parallel} по формуле (2), полагая, что эта зависимость выполняется для всех кристаллизующихся полимеров.

Оценим величины σ_{\perp} для некоторых волокон, используемых в качестве армирующих элементов композитов. Кратность высокоэластической вытяжки λ определяли по усадке волокна в растворителе [2] или рассчитывали по формуле (2). Результаты, относящиеся к 20° , приведены в табл. 2. Видно, что $\sigma_{\perp} \ll \sigma_{\parallel}$. Различие возрастает по мере увеличения σ_{\parallel} . Приведенные величины являются максимально возможными для данного волокна, но в условиях эксплуатации в композите такие величины могут и не реализоваться из-за неоднородности нагружения волокон. Если при раздире волокна возникает «эффект клише», то приведенные значения прочности реализуются только на конце растущей трещины, а среднее значение прочности может быть в несколько раз меньше, и при этом тем меньшим, чем выше жесткость (модуль упругости) волокна.

Таким образом, прочность волокна в поперечном направлении для ориентированных систем в основном определяется полимерными цепями, лежащими в данном направлении (цепями, связывающими соседние фибриллы [6]). Чем выше ориентация волокна, тем меньше доля таких цепей и тем ниже σ_{\perp} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Горшкова И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 11. С. 810.
2. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Фролова И. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 5. С. 333.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.

4. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичеев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1286.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Викторова Н. Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1302.
6. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичеев В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1987

ON THE CORRELATION OF THE STRENGTH IN THE AXIAL
AND LATERAL DIRECTIONS FOR SYNTHETIC
ORIENTED POLYMERS

Savitskii A. V., Frolova I. L.

Summary

The correlation of the strength in the axial and lateral directions is discussed from the viewpoint of the kinetic theory of solids fracture. The method of evaluation of the strength in the lateral direction is proposed and the decisive role of chemical bonds in the polymer fracture in both directions is concluded.