

УДК 541.64:539.3

М. В. Иванов, В. Д. Занегин, П. И. Григорьев, В. М. Фадеева,
В. И. Герасимов

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТАТИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИКАПРОАМИДА

Показано, что статически нагруженные образцы поликарбоната характеризуются начальным модулем упругости, существенно превосходящим по величине модуль упругости ненагруженных образцов. Исследованы механические свойства статически нагруженных образцов в зависимости от времени нагружения, величины деформации и усадки. Определены структурные характеристики изучаемых образцов. Предложена модель, позволяющая объяснить всю совокупность полученных в работе экспериментальных данных.

Характерной особенностью деформационных свойств высокоориентированного поликарбонатного (ПКА) волокна (мононити) является его большая жесткость не только на начальном участке деформирования, но практически во всем диапазоне нагружения [1]. На рис. 1 приведена деформационная кривая $\sigma-\epsilon$, полученная на динамометре «Инстрон 1122», высокомодульной ПКА-мононити (диаметр 0,12 мм, $M_n=2 \cdot 10^4$), аналогичная той, которая проанализирована в работе [1]. Результат дифференцирования зависимости $\sigma-\epsilon$, так называемый «текущий» модуль упругости [2], представлен кривой 2 на рис. 1. Как видно, практически во всем интервале деформирования значения текущего модуля превышают значения начального модуля упругости образца. При деформации на 8,6% (точка *B*) текущий модуль принимает максимальное значение, равное для исследуемой мононити 14 ГПа, что почти в 2,5 раза превышает значение начального модуля упругости. В связи с этим представляет интерес подробнее рассмотреть свойства и структуру образцов ПКА, характеризующихся таким высоким значением текущего модуля упругости. Прежде всего попытаемся ответить на вопрос, сохраняется ли высокое значение модуля упругости образцов после прекращения их деформирования? Условимся называть образцы, выдержанные под нагрузкой в изометрических условиях, статически нагруженными, а деформационную кривую таких образцов — кривой повторного растяжения.

Для ответа на поставленный вопрос был исследован интервал начального деформирования от 5 до 12%, что соответствует участку *AB* на кривой текущего модуля (рис. 1, кривая 2). Образцы, вытянутые до определенного значения деформации ϵ после двухминутной паузы подвергали повторному растяжению. Зависимость начального модуля упругости статически нагруженных образцов от величины предварительной деформации изображена кривой 3 (рис. 1). Графически эта зависимость представляет собой практически прямую линию, которая проходит под некоторым углом к оси абсцисс, а ось ординат пересекает в точке, соответствующей начальному модулю ненагруженного волокна (≈ 5 ГПа). Интересен тот факт, что начальный модуль статически нагруженных образцов линейно возрастает с увеличением первоначальной деформации, а кривая текущего модуля в исследованном интервале имеет ярко выраженный максимум в точке *B* при $\epsilon=8,6\%$. Таким образом, экспериментальные данные показывают, что при остановке и последующем деформировании величина начального модуля образца не только не уменьшается по сравне-

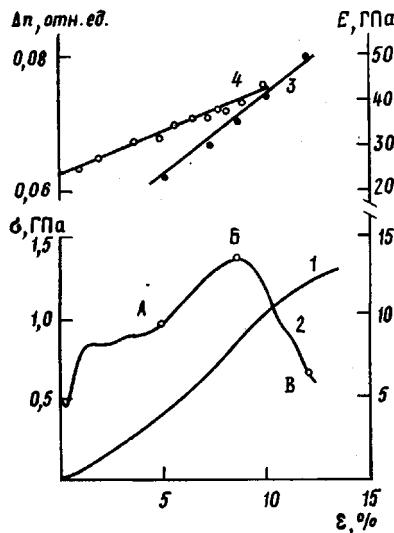


Рис. 1

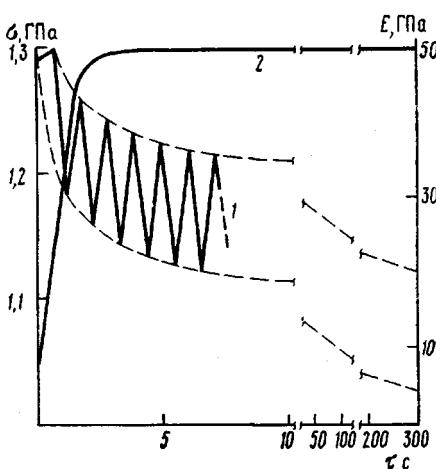


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения σ (1), текущего модуля упругости (2), модуля упругости статически нагруженного волокна (3) и двойного лучепреломления Δn (4) от деформации ε

Рис. 2. Изменения напряжения σ (1) в образце при циклическом его деформировании с амплитудой $1,5 \cdot 10^{-3} \varepsilon_0$ при постоянном значении $\varepsilon_0 = 12\%$ и начальном модуле упругости (2) от времени выдержки τ под нагрузкой

нию с текущим модулем в точке остановки, но и значительно превосходит его.

Теперь рассмотрим, как во времени ведет себя начальный модуль упругости в напряженных образцах после остановки зажима разрывной машины.

Чтобы установить это, образец сначала растягивали до некоторого значения деформации ε_0 (например, $\varepsilon_0 = 12\%$, что соответствовало точке В на рис. 1). После этого разрывную машину без остановки переводили в циклический режим работы с очень маленькой амплитудой относительно ε_0 (рис. 2). Амплитуда в цикле по деформации составляла $1,5 \cdot 10^{-3} \varepsilon_0$, а скорость растяжения и сокращения в цикле равнялась скорости первоначального растяжения. Именно поэтому первое растяжение в цикле (участок кривой 1 на рис. 2 от оси координат до первого максимума) описывается кривой, которая является частью общей изотермы растяжения (рис. 1, кривая 1), и начальный модуль в первом цикле соответственно равен текущему модулю непрерывно деформируемого образца (рис. 1, кривая 2). По кривой 1 на рис. 2 были измерены начальные модули упругости (кривая 2 на рис. 2) и для последующих циклов нагружения. Из рисунка хорошо виден характер нарастания модуля упругости нагруженного образца во времени.

На рис. 2 штриховые линии позволяют судить об изменении во времени среднего уровня напряжений в образце. Эти напряжения падают со временем из-за релаксационных процессов.

Циклическое нагружение с малой амплитудой, которое было использовано в настоящей работе, практически не влияет на состояние полимера. Это подтверждается тем фактом, что начальные модули упругости, измеренные для образца, выдерживаемого при фиксированном ε_0 некоторое время t , и для образца, циклически нагружаемом то же самое время при том же ε_0 , оказываются практически равными друг другу.

Таким образом, начальный модуль повторного растяжения (кривая 2) после прекращения деформирования резко возрастает в первые 2–4 с. После этого его рост замедляется, и он принимает практически постоянное значение. Такое нарастание модуля упругости, находящегося в изометрических условиях, происходит одновременно с релаксацией в нем

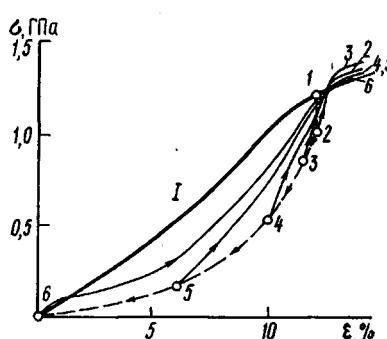


Рис. 3

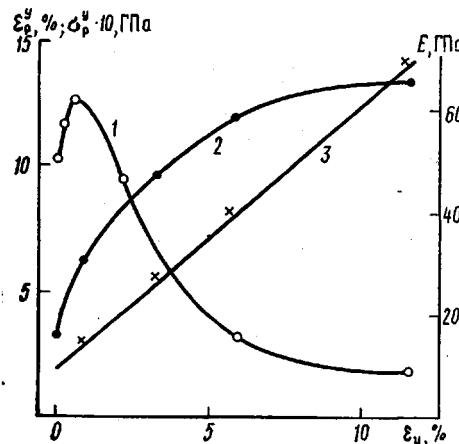


Рис. 4

Рис. 3. Деформационная кривая исходного волокна (I), изменение напряжения в образце при его релаксации перед повторным растяжением (штриховая линия), проводимым из точек 2, 3, 4, 5 и 6 и кривые повторного растяжения (кривые 1–6) с номерами, соответствующими начальными точками

Рис. 4. Зависимость модуля упругости статически нагруженного волокна (1), условной разрывной прочности σ_p^y (2) и деформации при разрыве ε_p^y (3) от величины усадки ε_y волокна, первоначального деформированного на 12%

механических напряжений. Следует отметить, что основные закономерности, представленные на рис. 2, проявляются (с точностью до значений деформаций и напряжений) и для образцов, растяжение которых прекращается в других точках деформационной кривой.

Возникает вопрос, насколько устойчивым оказывается начальный модуль статически нагруженного образца по отношению к изменению его напряженного состояния?

На рис. 3 приведена деформационная кривая I исходной мононити ПКА и точками обозначена последовательность операций, которые были над ней проведены для ответа на поставленный вопрос. Точка 1 соответствует величине первичной вытяжки ($\varepsilon=12\%$, точка В на рис. 1). После остановки разрывной машины идет релаксация напряжения в образце в течение 2 мин, и полимер переходит в состояние, характеризуемое точкой 2. Характер деформирования из этого состояния описывается кривой 2. Точки 3–6 являются началом деформационных кривых образцов, «усаженных» из точки 2 соответственно на 0,5, 2, 6 и 12% и отрелаксировавших при этих усадках в течение 2 мин. Деформационные кривые обозначены цифрами 2–6 соответственно. Для всех кривых повторного деформирования характерна большая, чем у исходной кривой, крутизна на начальном участке деформирования, что соответствует более высоким значениям начального модуля или жесткости образцов. Однако жесткость таких образцов резко снижается (кривые претерпевают резкий излом), как только напряжения при повторном деформировании оказываются близкими к соответствующим напряжениям первоначального деформирования. При повторном деформировании прочность образцов оказывается несколько выше, чем у исходного образца. Так, образец, усаженный на 0,5%, обладает прочностью 1400 МПа, в то время как у исходного волокна прочность составляла 1250 МПа.

Зависимость начального модуля «усаженных» напряженных образцов от величины усадки, полученная по кривым 2–6 (рис. 3), представлена кривой 1 на рис. 4. Примечательно, что небольшая усадка на 0,5–1% приводит не к снижению, а к дальнейшему увеличению на ~20% модуля упругости образцов. Дальнейшая же усадка вызывает монотонное уменьшение модуля до значений, характерных для исходного образца.

На рис. 4 также приведены зависимости от величины усадки условной разрывной прочности σ_p^y (кривая 2) и условного разрывного удлинения

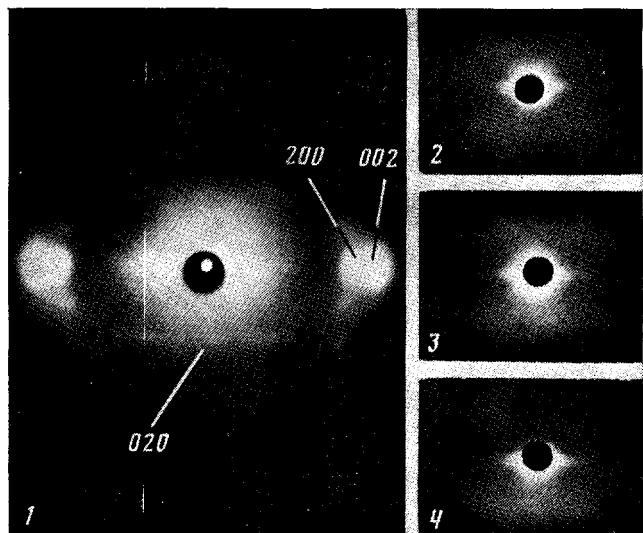


Рис. 5. Рентгенограммы образцов ПКА-волокна. Большие углы: 1 – исходный образец; малые углы: 2 – исходный образец, 3, 4 – деформированные на 8 (3) и 10% (4)

ϵ_p^y (кривая 3), которые соответственно равны напряжению при разрыве за вычетом напряжения, при котором начипалось деформирование, и общему удлинению при разрыве минус деформация в образце, возникшая перед повторным растяжением.

Из рис. 4 видно, что изменения напряженное состояние, можно получать образцы, различающиеся в достаточно широких пределах механическими свойствами. Информация, представленная на рис. 4, может быть полезной, скажем, при использовании предварительно напряженных полимерных волокон в качестве армирующих элементов в композитах.

С какими особенностями в строении ПКА-волокон связаны описанные выше эффекты их механического поведения? Для оценки структурных характеристик исследованных образцов определяли двойное лучепреломление Δn , измеряя его с помощью поворотного компенсатора Берека на поляризационном оптическом микроскопе. Величина Δn для исследуемых волокон, соответствующая различным значениям деформации образцов в статических условиях, представлена кривой 4 на рис. 1. Видно, что, как и начальный модуль повторного растяжения, Δn линейно увеличивается с ϵ , что свидетельствует об улучшении средней ориентации макромолекул в образце по мере его деформирования.

Рентгенограммы в больших углах исходного и вытянутого образцов на качественном уровне незначительно отличаются друг от друга, поэтому на рис. 5 приведена рентгенограмма только исходного волокна. В обоих случаях, судя по рентгенограммам, в образцах имеется достаточное количество кристаллической фазы, а сами кристаллиты образуют четко выраженную аксиальную текстуру.

Для количественной характеристики кристаллической структуры образцов использовали рентгеновскую дифрактометрию. Определяли угловое положение экваториальных рефлексов 200 и 002, их радиальные $B(r)$ и азимутальные $B(\phi)$ полуширины; угловое положение и радиальную полуширину меридиональных рефлексов 020, 040. По $B(r)$ для рефлексов 200 и 002 оценивали размеры кристаллитов областей (когерентного рассеяния) в направлении, перпендикулярном оси волокна, по формуле

$$D = \frac{k\lambda}{B(r) \cos \theta}; \quad \text{по } B(\phi) - \text{ориентацию кристаллов. По } B(r) \text{ для реф-}$$

лексов 020 и 040 оценивали продольные размеры кристаллитов, а по их угловому положению -- величину периода идентичности макромолекул в

Структурные характеристики исследованных образцов

Образец	Индексы рефлексов	Положение рефлексов	Полуширина $B(\tau)$, рад	Угол разориентации $B(\phi)$, рад	Период идентичности L , Å	Размеры кристаллитов D , Å
Исходный	200	20,6	0,037	0,155	—	42,8
	002	23,5	0,046	0,162	—	33,8
	020	10,5	0,027	—	16,90	58,1
	040	21,0	0,035	—	17,19	—
Нагруженный до $\varepsilon=10\%$	200	20,8	0,040	0,135	—	39,2
	002	23,4	0,050	0,142	—	31,6
	020	10,5	0,020	—	16,90	77,5
	040	20,9	0,032	—	17,19	—

кристаллита ($l=n\lambda/\sin 2\theta$). При расчете размеров кристаллитов не делалась поправка на инструментальную ширину первичного пучка, поэтому численные значения занижены на $\sim 10\%$. Полученные результаты представлены в таблице.

Из таблицы видно, что угловое положение рефлексов 200 и 002 в пределах точности измерений остается неизменным при нагружении образца, следовательно, при использованном в работе воздействии на полимер не происходит заметного изменения параметров кристаллической решетки. Вместе с тем полуширины рефлексов достаточно чувствительны по отношению к деформированию. В радиальном направлении рефлексы расширяются на $\sim 10\%$, а в азимутальном сужаются на $\sim 15\%$. Это означает, что при нагружении образцов размеры когерентного рассеяния в кристаллитах в направлении, перпендикулярном оси волокна, уменьшаются по крайней мере на 10%, а ориентация кристаллитов при этом улучшается. Последний результат находится в хорошем согласии с данными по ДЛП (Δn).

Угловое положение меридиональных рефлексов (таблица), как и экваториальных, практически не меняется с деформацией. Это означает, что параметры кристаллической решетки в направлении оси волокна и длина мономерных звеньев макромолекул, находящихся в кристаллитах, остаются приблизительно постоянными при нагрузках, использованных в данной работе.

Однако в отличие от экваториальных рефлексов радиальная полуширина меридиональных рефлексов с нагрузкой уменьшается (например для рефлекса 020 на 25%). Это может быть связано с увеличением области когерентного рассеяния кристаллитов вдоль оси волокна при его нагружении.

Малоугловые рефлексы в виде слабовыраженной четырехточки в исходном образце, соответствующие большому периоду $L=98$ Å (рис. 5), по мере вытяжки образцов приближаются к центру рентгенограммы и уширяются вдоль слоевых линий. Это свидетельствует о том, что с ростом вытяжки увеличивается большой период, до 108 Å при $\varepsilon=10\%$, а поперечные размеры кристаллитов уменьшаются [3] (к такому же выводу приводит анализ полуширины экваториальных рефлексов (таблица)).

Анализ малоугловых дифрактограмм, полученных от тех же образцов, что и малоугловые рентгенограммы рис. 5, позволяет сделать заключение о том, что в нашем случае, также как это наблюдалось и для других ориентированных полимерных образцов [4], по мере вытяжки растет интенсивность малоуглового рефлекса из-за уменьшения плотности аморфных промежутков, а деформация большого периода совпадает с макродеформацией образца. Это означает, что вся деформация образца происходит за счет деформации аморфных прослоек между кристаллитаами, а не за счет проскальзываивания отдельных фибрill относительно друг друга (в последнем случае деформация большого периода отставала бы

от деформации образца). Степень кристалличности для исследованных образцов, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, по теплоте плавления оказалась равной 0,38.

Особенности механического поведения напряженных ориентированных образцов ПКА, представленные на рис. 1–4, можно попытаться объяснить с помощью структурной модели, используя для описания ряда ее параметров данные, полученные в настоящей работе.

За основу возьмем известную модель фибриллы Хоземана – Бонарта, в которой кристаллиты, содержащие макромолекулы как в складчатой, так и в распрямленной конформации, соединены вдоль фибриллы некоторым количеством проходных цепочек [5] (рис. 6).

Геометрические характеристики предлагаемой модели: большой период $L=98 \text{ \AA}$, продольные размеры кристаллитов $a=58 \text{ \AA}$, поперечные – $b=43 \text{ \AA}$ (таблица). Степень кристалличности вдоль фибриллы равна $K_{\phi} = \frac{a}{L} = 0,6$.

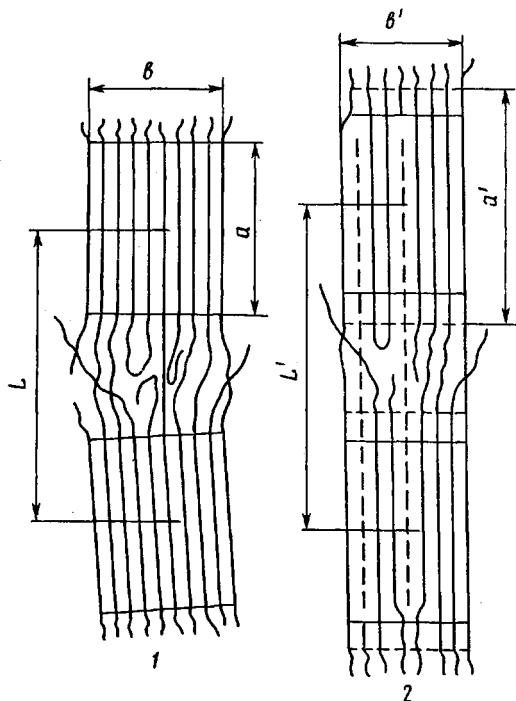


Рис. 6. Структурная модель участка микрофибриллы в свободном (1) и нагруженном состоянии (2)

При деформации образца на $\varepsilon=10\%$ на такую же величину возрастает и большой период $L'=108 \text{ \AA}$ (рис. 6). Поскольку кристаллиты при этом не удлиняются (параметры кристаллической решетки вдоль оси волокна не меняются (таблица)), вся деформация реализуется за счет деформации аморфной прослойки ε_a . Причем, так как

$$\varepsilon_a = \frac{1}{1-K_{\phi}}, \text{ то при деформации образца } \varepsilon=10\% \text{ и } K_{\phi}=0,6, \varepsilon_a=25\%.$$

Поперечные размеры кристаллитов уменьшаются до 39 \AA , рефлексы в малых углах при этом размываются вдоль слоевых линий. Продольный же размер кристаллитов увеличивается от 58 \AA до 78 \AA , вероятно, за счет дополнительного включения в кристаллические области распрямленных цепочек аморфных промежутков на торцах кристаллитов. На рис. 6 области дополнительной кристаллизации изображены штриховыми линиями. На самом деле продольный рост кристаллитов при деформировании может быть и не таким большим, если уменьшение радиальной полуширины $B(r)$ рефлексов 020 связано с эффектами одномерной дифракции на отдельных распрямленных протяженных цепочках, как это имело место в высокоориентированном ПЭ [6]. Ориентация кристаллитов повышается, поскольку уменьшается азимутальная полуширина $B(\phi)$ рефлексов 200 и 002 (таблица).

Рассмотрим механические свойства исследованных образцов, представленных на рис. 1–3.

Анализируя деформационную кривую 1 на рис. 1, обнаруживаем

следующее. Если на любом этапе доформирования прекратить растяжение, то по мере релаксации напряжений в образце образуется структура, которая проявляет существенно более высокий модуль упругости (рис. 1, кривая 3), чем исходный образец или образец в процессе деформирования. Вновь образовавшаяся структура не стабильна, и как только при последующем растяжении напряжения в образце достигают уровня, при котором было прекращено растяжение, она разрушается и система вновь размягчается. Не сохраняется высокое значение модуля и при релаксации длины напряженного образца (рис. 3, 4). В качестве примера на рис. 3 представлены соответствующие зависимости для величины деформации $\epsilon = 12\%$.

Подобное поведение образцов заставляет приписать следующие свойства модели рис. 6. В аморфных прослойках, связывающих отдельные кристаллиты, проходные цепочки распределены по длинам таким образом, что уже в самом начале некоторые из них оказываются предельно напряженными и при деформировании образцов первыми начинают вытягивать свои концы из держащих их кристаллитов, удлиняются и перестают вносить первоначальный по величине вклад в макроскопический модуль образца. Однако они вновь начинают проявляться, если прекратить деформирование образца. При этом по мере релаксации напряжений в кристаллитах опять восстанавливаются межмолекулярные связи, которые идерживают цепочку от проскальзывания. При повторном растяжении начальный модуль будет определяться как вновь зажатыми цепочками, так и напряженными цепочками, проскальзывание концов которых через кристаллит еще не началось. Но это будет продолжаться до тех пор, пока напряжения в образце не окажутся достаточными для возникновения проскальзывания молекул через кристаллиты. Начиная с этого момента, все новые и новые цепочки начнут проскальзывать через кристаллиты, модуль образца упадет и повторная деформационная кривая выйдет на первоначальную.

Таким образом, с точки зрения модели с проскальзывающими проходными цепочками вид деформационной кривой (рис. 1, кривая 1) и текущего модуля (рис. 1, кривая 2) непрерывно деформируемых образцов определяются в основном эффектом проскальзывания и растяжением цепей, концы которых закреплены в кристаллитах.

Начальный модуль напряженных и отрелаксировавших при постоянной длине образцов определяется в основном количеством проходных цепочек, концы которых в процессе деформирования «продергивались» через кристаллиты. Причем такие цепочки при «запирании» их концов в кристаллитах после прекращения деформирования образцов оказываются более равнонапряженными, чем в исходном образце. Именно поэтому, вероятно, величина начального модуля напряженных образцов велика, и она прогрессивно нарастает с повышением первоначальной деформации образцов (рис. 1, кривая 3) несмотря на то, что величина текущего модуля падает после $\epsilon = 8,6\%$.

При уменьшении начальной длины напряженных образцов происходит дальнейшая релаксация напряжений в образце, а геометрические характеристики структуры (большой период, продольные и поперечные размеры кристаллитов) приближаются к исходным. Движущей силой усадки при этом, по-видимому, являются упругие напряжения, накопленные в ориентируемых проходных цепочках за счет действия внешних сил. Наблюдающееся при усадке 0,5–1% увеличение начального модуля упругости (рис. 1, кривая 4) можно связать с ростом совершенства кристаллитов и более жестким закреплением концов проходных цепочек. При дальнейшем сокращении образцов данный эффект перекрывается уменьшением вытянутости этих цепочек, и начальный модуль усаженных образцов падает, приближаясь к модулю исходного волокна. Несмотря на то, что макроскопические размеры образца восстанавливаются после разгрузки практически полностью, с точки зрения структурных перестроек этот процесс обратим не полностью. И это отражается на механических свойствах при повторном растяжении сво-

бодного образца (рис. 3, кривая 6). Такое поведение образцов хорошо объясняется в рамках рассматриваемой модели.

В процессе деформирования образца до точки 1 (рис. 3) в нем наиболее напряженные короткие цепочки протаскивают свои концы из кристаллитов и становятся более длинными. При этом увеличивается средняя длина проходных цепей. При повторном нагружении сначала происходит механическое расстекловывание аморфных участков, и модуль образцов после деформации $\epsilon=0,5\%$ резко падает, так как теперь в аморфных промежутках отсутствуют короткие напряженные цепи, которые определяют модуль образца при этих деформациях при первом растяжении. Данные цепочки начинают давать свой вклад при больших деформациях, и именно поэтому при $\epsilon>6-7\%$ текущий модуль образца при повторном растяжении существенно больше текущего модуля исходного волокна. Эта закономерность сохраняется до тех пор, пока в образце не начнутся проскальзывания концов проходных цепей в кристаллитах из-за высоких напряжений. После чего текущий модуль образца резко падает.

Таким образом, в рамках рассмотренной модели видно, как по разному различные структурные элементы влияют на макроскопические свойства образцов. Например, высокий модуль напряженных образцов при дальнейшем деформировании не сохраняется вследствие малой прочности кристаллических «зажимов», держащих проходные цепочки. Именно поэтому предразрывные прочность и модуль упругости определяются не количеством фактически имеющихся проходных цепочек, которые могут обеспечить модуль упругости $E=40-50$ ГПа, а той их долей, для которой затруднено проскальзывание концов через кристаллиты (не исключено, что эти цепочки пронизывают несколько аморфных кристаллических участков).

Высокоориентированные цепочки в аморфных областях нагруженных образцов существуют в исследованных образцах в таком виде только при действии растягивающих напряжений и не фиксируются в таком состоянии кристаллизацией из-за различных стерических эффектов, которые не исчезают при деформации. При разгрузении образцов ориентация проходных цепочек падает, а вместе с ней падает и начальный модуль упругости ненагруженных образцов.

Это означает, что для регулирования свойств исследованных ориентированных волокон необходимо эффективным способом управлять как совершенством кристаллитов, так и строением аморфных промежутков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснов Е. П., Фильберт Д. В., Толкачев Ю. А., Чеголя А. С., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Препринты III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1981.
2. Каменский В. Н., Тиранов В. Г., Бавилов А. Н., Макшаков С. В. // Препринты III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1981. С. 97.
3. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2652.
4. Журков Н. С., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 12. С. 3601.
5. Bonart R., Hosemann R. // Makromolek. Chem. 1960. В. 39. S. 105.
6. Чвалун С. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
21.04.88

M. V. Ivanov, V. D. Zanegin, P. I. Grigor'ev, V. M. Fadeeva, V. I. Gerasimov
**PROPERTIES AND STRUCTURE OF STATICALLY LOADED
ORIENTED POLYCAPROAMIDE SAMPLES**

S u m m a r y

Statically loaded polycaproamide samples were shown to have the initial modulus of elasticity exceeding essentially the modulus of elasticity of unloaded samples. Mechanical properties of statically loaded samples were studied for various loading times, strain and shrinkage values. Structural characteristics of samples under study were determined. The model permitting to explain all experimental data was proposed.