

## ПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ У ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ АРАМИДНЫХ НИТЕЙ

Цобкалло Е.С.,\* Кварацхелия В.А.,\* Андреева О.А.\*\*

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна\*,  
Санкт-Петербург, ул. Б.Морская 18, [tyg@sutd.ru](mailto:tyg@sutd.ru).  
Институт высокомолекулярных соединений РАН\*\*,  
Санкт-Петербург, Большой пр.31.*

В работе исследован характер накопления пластической деформации у высокопрочных высокомолекулярных термостойких нитей армос и терлон, полученных из жесткоцепных полимеров. Исследования были проведены в широком диапазоне нагрузок и температур. Для выяснения природы пластической деформации были проведены структурные исследования этих нитей методом инфракрасной спектроскопии. Показано что, несмотря на схожесть в химическом строении, деформационные свойства нитей армос и терлон существенно различаются, что связано с различиями в надмолекулярном строении этих нитей.

Большой интерес к исследованиям механических свойств нитей и волокон, полученных из жесткоцепных полимеров, вызван их высокими прочностными и деформационными характеристиками, превышающими в некоторых случаях эти характеристики у металлов. В настоящее время имеется много работ по исследованию прочности, жесткости, ползучести и других механических свойств волокон из ароматических полиамидов. Однако вопросы, связанные с исследованием пластических деформаций у этих объектов остались практически неизученными. Актуальность таких исследований не вызывает сомнений, так как остаточные (пластические) деформации определяют стабильность размеров технических изделий из этих волокон, т.е. важнейшие эксплуатационные показатели. В ряде наших предыдущих работ [1, 2, 3] были представлены результаты исследований накопления остаточных деформаций при комнатной температуре, выявлена взаимосвязь характера кривых растяжения с кривыми накопления пластического компонента деформации у параарамидных волокон.

Задачи настоящей работы состоят в исследовании характера накопления остаточного компонента деформации при повышенных температурах, в выявлении природы его. Вопрос об изменении свойств параарамидных волокон при повышенных температурах особенно актуален, так как эти объекты, кроме уникально высоких механических характеристик, являются также высокотермостойкими: температурный эксплуатационный предел этих волокон достигает примерно 350°C.

Объектами исследования в настоящей работе были комплексная нить армос (производитель ПО-"Химволокно", г.Тверь) и комплексная нить терлон (производитель ВНИИПВ, г. Мытищи).

Для получения кривых растяжения, а также семейства кривых релаксации напряжения был использован прибор марки «Instron». Семейства кривых ползучести и восстановления были получены на релаксометрах деформации. Инфракрасные спектры поглощения моноволокон получены на приборе 50 ХС Nicolet с микроскопической приставкой IR-Plan TM Spectra Tech.

На рис. 1,2 представлены диаграммы растяжения нитей аромос кондиционированный (влажность 65% и температура 20 °С) и аромос высушенный (удаление влаги при температуре 105 °С), полученные при различных температурах (от 20 до 220°С). Как видно из рис.1, диаграмма растяжения нити аромос при комнатной температуре имеет характерный изгиб при значении деформации около 1.5 %. Увеличение температуры приводит в выпрямлению диаграммы и некоторому уменьшению прочности. Высушивание нити также приводит к выпрямлению диаграмм и незначительному увеличению прочности, что может быть связано, с некоторым упорядочиванием структуры. Диаграммы растяжения нити терлон при всех температурах имеют линейный вид, повышение температуры приводит к уменьшению разрывных напряжений, что характерно для всех ароматических полиамидов, а также к уменьшению жесткости.

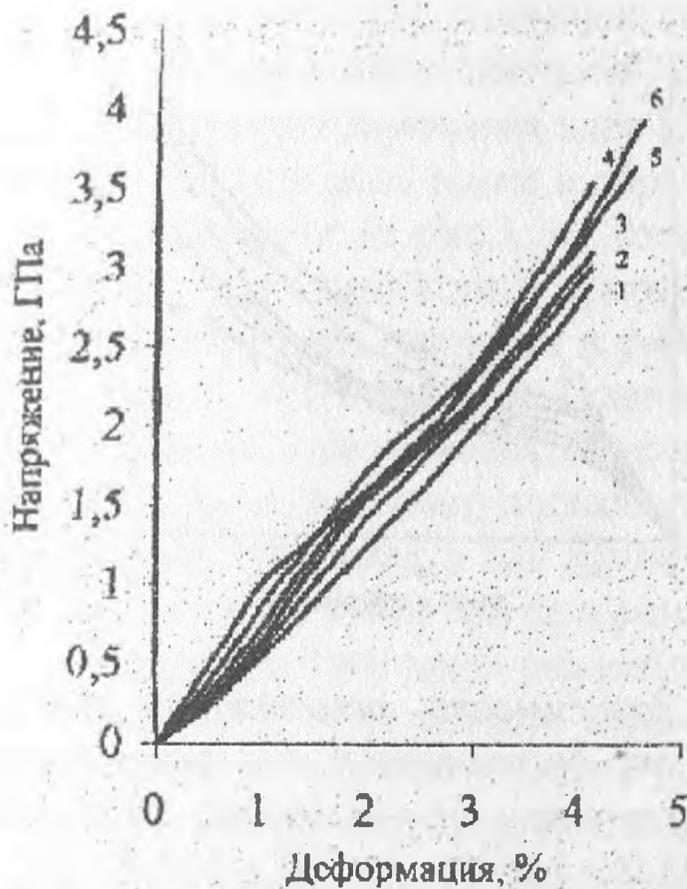


Рис.1. Диаграммы растяжения нити аромос при температурах 220 (1); 180 (2); 140 (3); 100 (4); 60 (5); 20 °С (6).

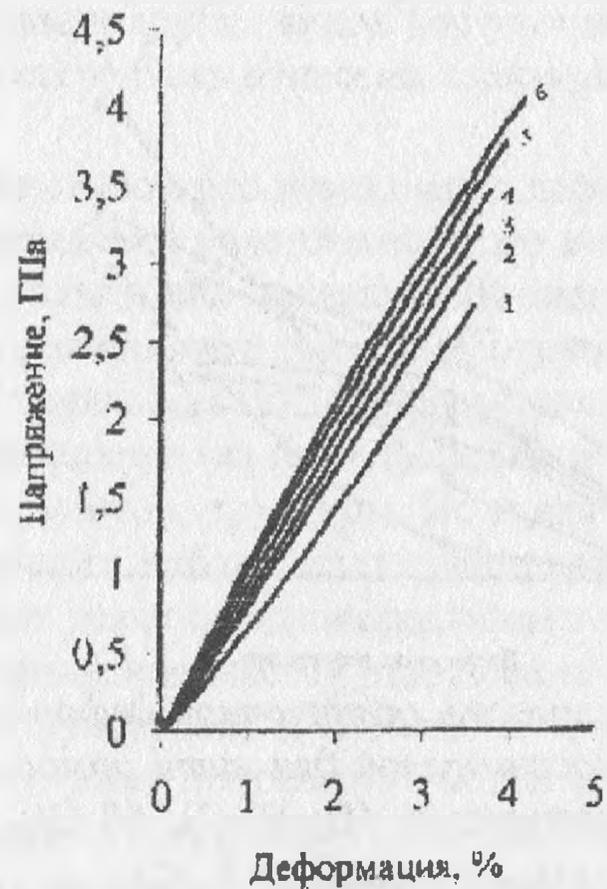


Рис.1. Диаграммы растяжения высушенной нити аромос при температурах 220 (1); 180 (2); 140 (3); 100 (4); 60 (5); 20 °С (6).

Все компоненты деформации этих волокон хорошо видны на семействах кривых ползучесть-восстановление. В качестве примера мы приводим такое семейство для кондиционированной нити аромос, полученное при комнатной температуре (рис.3).

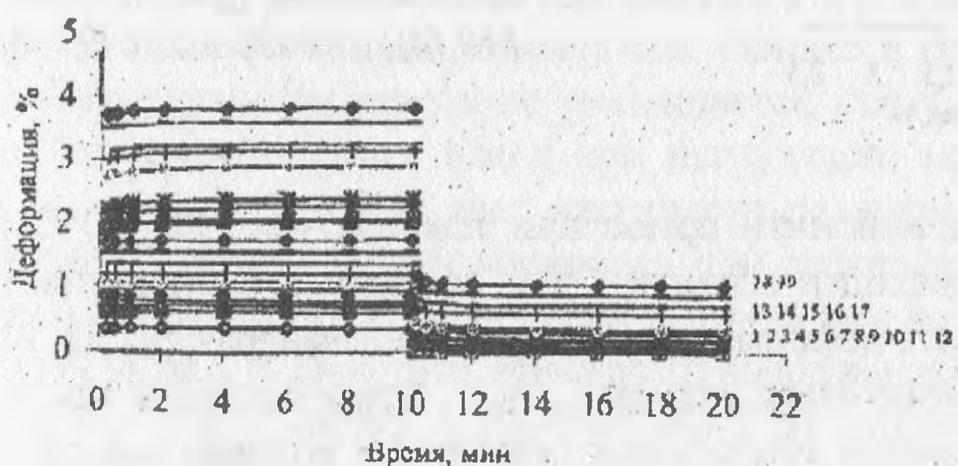


Рис.3. Семейство кривых ползучесть-восстановление для нити аромос при  $T = 20^{\circ}\text{C}$  и напряжениях 1,14 (1); 0,29 (2); 0,43 (3); 0,57 (4); 0,72 (5); 0,86 (6); 1,00 (7); 1,14 (8); 1,29 (9); 1,43 (10); 1,57 (11); 1,72 (12); 1,86 (13); 2,00 (14); 2,15 (15); 2,29 (16); 2,43 (17); 2,57 (18) и 2,72 ГПа (19).

Такие же семейства были получены при различных значениях температур (от 20 до 220°C) для нитей: армос кондиционированный, армос высушенный и терлон кондиционированный. Следуя традиционному подходу, согласно которому общая деформация полимерных материалов состоит из квазиупругой, высокоэластической и пластической (остаточной), из рисунка 3 можно видеть, что основной вклад в деформацию вносят квазиупругий и пластический компоненты. Причем, как показали наши исследования, необратимый компонент накапливается в основном в начальный момент нагружения.

Из семейства кривых ползучесть-восстановление были построены зависимости между остаточным компонентом деформации  $\epsilon_{ост}$  (после восстановления в течение 10 мин.) и достигнутой деформацией  $\epsilon_d$  (в течение времени нагружения 10 мин.). Эти зависимости, полученные при различных значениях температуры, представлены на рис. 4, 5, 6 для нитей армос и терлон.

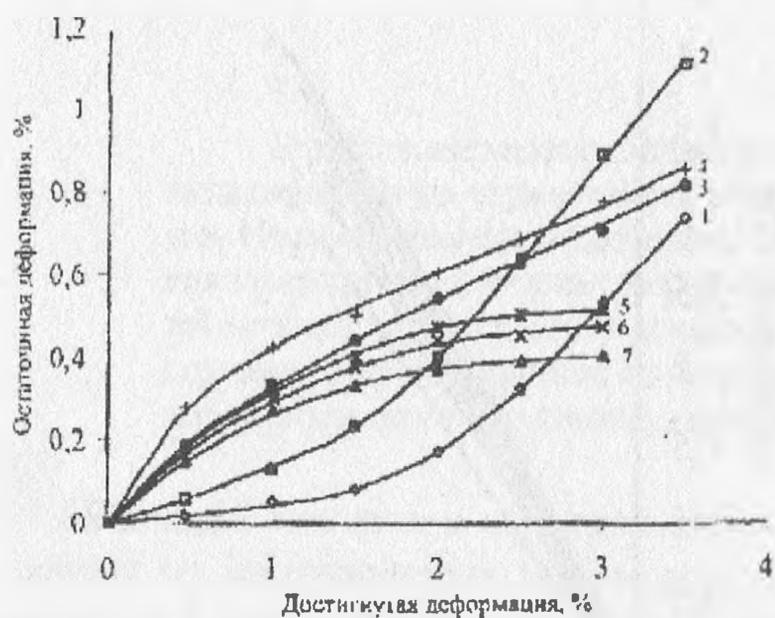


Рис.4. Зависимость остаточной деформации от достигнутой для нити армос при температурах 20 (1); 60 (2); 80 (3); 100 (4); 140 (5); 180 (6) и 220 °C (7).

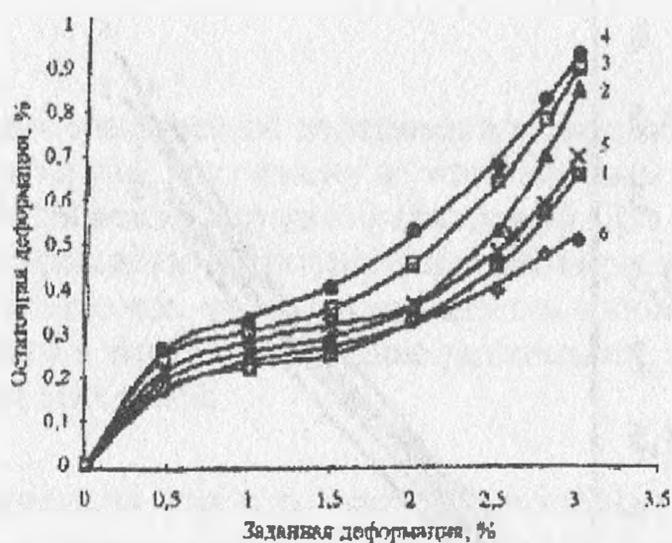


Рис.5. Зависимость остаточной деформации от достигнутой для высушенной нити армос при температурах 20 (1); 60 (2); 100 (3); 140 (4); 180 (5) и 220 °C (6).

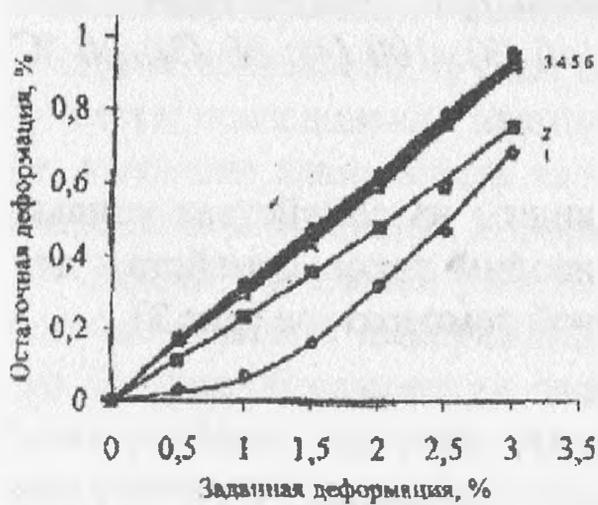


Рис.6. Зависимость остаточной деформации от достигнутой для нити терлон при температурах 20 (1); 60 (2); 100 (3); 140 (4); 180 (5) и 220 °C (6).

У кондиционированной нити армос при температурах 20, 60°C на зависимостях  $\epsilon_{ост}(\epsilon_d)$  наблюдается переход в области 1.5%, связанный с интенсивным накоплением необратимого компонента деформации. Повышение температуры до 100 °C приводит к существенному изменению зависимости  $\epsilon_{ост}(\epsilon_d)$ . Эти изменения могут быть связаны с удалением влаги и разрывом водородных связей. Все волокна амидного ряда являются гидрофильными, поэтому наличие воды и водородных связей в структуре существенно влияет на их свойства. Действительно, как показало проведенное сравнение инфракрасных спектров поглощения исходной и высушенной нити армос, сушка приводит к удалению влаги, а значение оптической плотности полосы поглощения 3500  $\text{см}^{-1}$  заметно уменьшается. При деформировании нитей происходит некоторое упорядочива-

ние структуры, проскальзывание элементов молекулярной и надмолекулярной структуры, фиксация в новом состоянии элементов структуры с помощью межмолекулярного взаимодействия. Были проведены спектроскопические исследования исходных, вытянутых, высушенных, вытянутых и высушенных волокон армос. Нагружение нити армос также приводит к снижению содержания влаги, что наблюдали по инфракрасным спектрам. Следует отметить, что не было обнаружено увеличения числа водородных связей при деформировании с образованием существенных пластических деформаций. Это может служить основанием для предположения, что не только ориентационные и не конформационные процессы, а так же проскальзывание элементов структуры с разрывом и образованием новых межмолекулярных связей определяют природу пластических деформаций у этих типов волокон. У ароматических полиамидов, кроме сильных водородных межмолекулярных связей, в значительной степени определяющих деформационные свойства [4], возможно возникновение и других видов достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий, к которым могут быть отнесены взаимодействия за счет  $\pi$ -электронов бензольных ядер [5].

Существенная роль влаги в образовании пластического компонента деформации у нити армос следует из рис. 5, на котором представлено накопление этого компонента, но уже для высушенной нити армос. Удаление влаги, как показали ИК-спектроскопические исследования, приводит к уменьшению степени связанности NH-групп (полосы поглощения  $3330$  и  $3440$   $\text{см}^{-1}$ ). Поэтому уже на начальном этапе деформирования в высушенной нити имеется возможность более свободного (из-за ослабленного межмолекулярного взаимодействия) проскальзывания элементов структуры. Но и для высушенного волокна, также как и для кондиционированного наблюдается граничное значение деформации около  $1.5\%$ , при котором происходит резкий рост необратимого компонента. По-видимому, при таких значениях деформаций начинается разрушение межмолекулярных связей, позволяющее перемещаться структурным элементам и, следовательно, к возникновению пластических деформаций. Также деформации более  $1.5\%$ , могут приводить к такому сближению структурных элементов, при котором становится, возможно, образование новых, достаточно сильных межмолекулярных связей и закреплению с помощью этих связей перемещенных элементов структуры.

Пластические (остаточные) деформации у нити терлон представлены на рисунке 6. Следует отметить, что нити армос и терлон, несмотря на схожесть в химическом строении, имеют существенные отличия в структуре: нить армос имеет мезаморфную структуру, тогда как степень кристалличности нити терлон может достигать  $80\%$ . Эти различия существенно сказываются и на деформационных свойствах, и на поведении этих нитей по отношению к воде.

Как показали проведенные исследования методом инфракрасной спектроскопии, высушивание нити приводит к уменьшению содержания в ней влаги (полоса поглощения  $3500$   $\text{см}^{-1}$ ), что является очевидным результатом. Однако в результате нагружения количество влаги в структуре нити терлон не уменьшается, как у нити армос, а наоборот увеличивается. Такое «набирание» влаги при нагружении может быть связано с увеличением доли аморфных частей за счет частичного разрушения кристаллических областей, т.е. с некоторой аморфизацией материала при деформировании. Кривые накопления пластических деформаций и значения их величин при комнатной температуре у нитей армос и терлон схожи. Кроме того, предварительное высушивание нити терлон, в отличие от нити армос, не приводит к изменениям в накоплении пластических деформаций. Из-за высокой степени кристалличности терлон менее гидрофилен, поэтому влага не столь существенно влияет на свойства этого волокна. Как показали наши исследования, водородные связи в терлоне при сушке не рвутся, степень связанности NH-групп не уменьшается. Увеличение температуры влияет на процесс образования необратимых деформаций у нитей терлон иначе, чем у нити армос. Зависимость  $\epsilon_{\text{ост}}(\epsilon_{\text{д}})$  уже

при температурах 60°C имеет линейный характер. Это может быть связано с тем, что уже незначительное повышение температуры приводит к разрыву слабых поперечных связей между структурными элементами, беспрепятственному их проскальзыванию и, следовательно, росту остаточных деформаций уже на начальных этапах деформирования. Спектроскопические исследования показывают, что водородные связи у нити терлон более слабые, чем у нити армос. Повышение температуры так же приводит к некоторому увеличению сегментальной подвижности, ориентации и сближению макромолекул под нагрузкой, образованию новых межмолекулярных связей и, следовательно, росту остаточной деформации. Дальнейшее повышение температуры (от 100 до 220°C) не влияет на характер зависимости  $\epsilon_{ост}(\epsilon_d)$  и не изменяет линейного характера этой зависимости

### Список литературы

1. Цобкалло Е.С., Начинкин О.И., Кварацхелия В.А. Влияние предварительного нагружения на деформационные и прочностные свойства высокопрочных нитей// Химические волокна, 1998, № 3, С. 30-33.
2. Цобкалло Е.С., Начинкин О.И., Кварацхелия В.А. Остаточные деформации у нити армос при температурах ниже температуры стеклования// Химические волокна 1999, № 3, С. 36-38.
3. Цобкалло Е.С., Кварацхелия В.А. Прочностные и деформационные свойства высокопрочных нитей./ «Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов». 35й семинар «Актуальные проблемы прочности». Псков.15-18 сентября 1999г. С. 565-568.
4. John Z. Wang, D. A. Dillard and T. C. Ward. Temperature and Stress Effects in the Creep of Aramid Fibers Under Transient Moisture Conditions and Discussions on the Mechanisms. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1992, Vol. 30, p. 1391-1400.
5. Шаблыгин М.В., Пахомов П.М. Спектроскопическое изучение водородной связи в ароматических полиамидах. //Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. (Б), 21. № 8. С. 612-616.