

1978

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ НАГРУЗКИ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРАХ

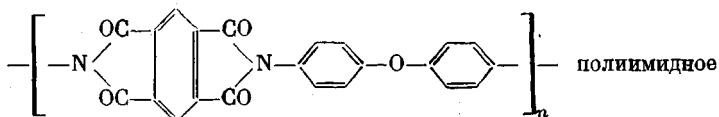
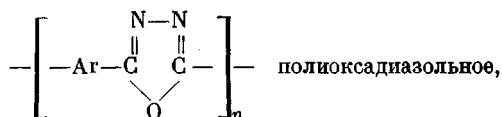
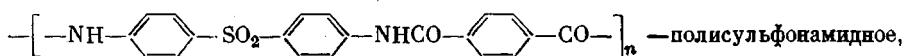
Кудрявцев Г. И., Аскадский А. А., Худошев И. Ф.

Исследовано влияние силового воздействия на релаксационные переходы в термостойких полимерах, ориентированных в различных условиях. Показано, что увеличение нагрузки приводит к сглаживанию или исчезновению ряда переходов. Релаксационные переходы, приводящие к размягчению полимера, при увеличении нагрузки смещаются в область низких температур. Ориентация и кристаллизация полимеров приводят к смещению релаксационных переходов в область более высоких температур.

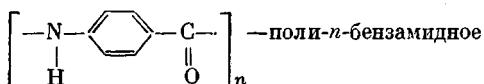
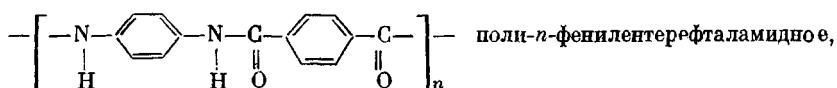
В работе [1] рассмотрено влияние условий ориентации на изменение релаксационных переходов в ориентированных термостойких полимерах при нагрузках, близких к нулевым.

Цель настоящей работы — исследование влияния нагрузки на изменение релаксационных переходов в термостойких волокнах, ориентированных в различных условиях. Условия ориентации и методы определения релаксационных переходов описаны в работе [1]. Нагрузки на нить при определении термомеханических кривых составляли от 10 до 40% от разрывной при 20° и при определении диаграмм изотермического нагрева от 0 до 20%.

Анализируя термомеханические кривые исследуемых волокон, можно по изменению этих кривых в зависимости от нагрузки и условий ориентации все волокна разделить на две группы. В первую группу входят волокна:



Во вторую группу — волокна:



Изменение термомеханических свойств волокон первой группы примерно одинаково, поэтому на рис. 1 показаны термомеханические кривые только для полиимидного волокна.

Для волокон первой группы с увеличением температуры на термомеханических кривых наблюдается сначала медленный, а затем, после релаксационного перехода, быстрый рост деформации. Этот релаксационный

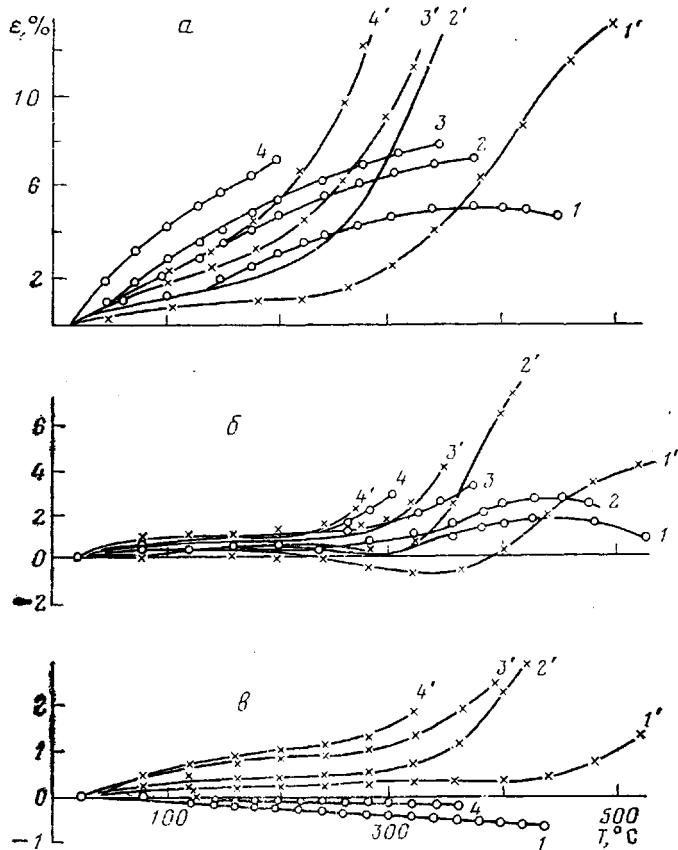


Рис. 1. Термомеханические кривые поли-*n*-фенилентерефталамидного (1–4) и полиимидного волокон (1'–4')

Нагрузка от разрывной 10 (1,1'), 20 (2,2'), 30 (3,3') и 40% (4,4') при 20° для нетермовытянутых (α), термовытянутых при $T \leq T_c$ (β), термовытянутых образцов при $T > T_c$ (γ)

переход, определенный по точке пересечения касательных, проведенных к ветвям кривых, сохраняется при всех приложенных нагрузках независимо от условий ориентации (рис. 1).

Совершенно иная форма термомеханических кривых характерна для волокна второй группы — из поли-*n*-фенилентерефталамида, причем это различие сохраняется на всех стадиях ориентации. Для нетермовытянутого волокна по сравнению с волокнами первой группы с повышением температуры наблюдается замедление приращения деформации, а при нагрузках 10% от разрывной это приращение даже принимает отрицательное значение (рис. 1, α, кривая 1).

Для поли-*n*-фенилентерефталамидного волокна, вытянутого при $T = T_c$ (рис. 1, β), на кривых, определенных при нагрузках 10 и 20% от разрывной, наблюдается заметное плато. По аналогии с работой [2] можно утверждать, что для этого волокна, вытянутого при $T = T_c$, имеется об-

ласть высокоэластического состояния, но с достаточно большим модулем эластичности.

Особенно резкое различие в форме термомеханических кривых для термостойких волокон первой и второй группы наблюдается при их вытягивании выше температуры стеклования $T > T_c$. Для поли-*n*-фенилентерефталамидного волокна под нагрузкой от 10 до 40% от разрывной (рис. 1, б, кривые 1, 4) наблюдается отсутствие релаксационных переходов, деформируемость волокна резко уменьшается, и разрушение его происходит по хрупкому механизму без перехода в высокоэластическое состояние.

Приведенные выше особенности изменения релаксационных переходов поли-*n*-фенилентерефталамидного волокна характерны и для волокон из поли-*n*-бензамида и объясняются тем, что эти волокна получены формованием из жидкокристаллического состояния. Для нетермовытянутых волокон и термовытянутых при $T = T_c$, полученных из жидкокристаллического состояния, наблюдается изменение структуры в процессе нагревания [3], что и приводит к изменению формы термомеханической кривой по сравнению с волокнами первой группы.

Хрупкий разрыв поли-*n*-фенилентерефталамидного волокна, вытянутого при $T > T_c$, можно объяснить его высокой степенью кристалличности.

Сравнивая термомеханические кривые волокон, определенные при наличии (рис. 1) и в отсутствие силового воздействия [1], можно отметить, что приложение нагрузки приводит к их резкому изменению. При приложении нагрузки релаксационные процессы, приводящие к усадке волокна, практически подавляются в силовом поле. Так, для полиимидного волокна, вытянутого при $T < T_c$, незначительная усадка наблюдается лишь при нагрузке 10% от разрывной, при увеличении нагрузки усадка волокна полностью исчезает (рис. 1, б).

На термомеханических кривых исследуемых термостойких волокон независимо от величины прикладываемой нагрузки наблюдается практически один релаксационный переход. Как и в случае волокон и пленок из гибкоцепных полимеров, увеличение приложенного напряжения приводит к смещению перехода в область низких температур. Экстраполируя температурные точки изгибов термомеханических кривых в зависимости от приложенного напряжения на ось температур, можно определить температуру релаксационного перехода при нулевой нагрузке. Интерпретация этого релаксационного перехода обусловлена химическим строением и условиями ориентации волокна.

Влияние нагрузки и условий ориентации на изменение температуры основного релаксационного перехода можно рассмотреть на примере полиоксадиазольного волокна (рис. 2).

При нулевых нагрузках для нетермовытянутого и термовытянутого при $T = T_c$ волокна температура релаксационного перехода изменяется незначительно (от 290 до 320°). Структура рассматриваемых волокон аморфная [4], поэтому наблюдаемый в данном случае релаксационный переход можно объяснить расстекловыванием полимера. Увеличение зна-

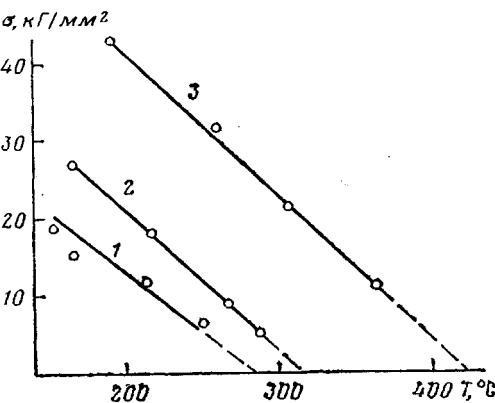


Рис. 2. Изменение температуры релаксационного перехода полиоксадиазольного волокна в зависимости от приложенного напряжения и условий ориентации для нетермовытянутого (1), термовытянутого при $T = T_c$ (2), термовытянутого образца при $T > T_c$ (3)

чения T_c для волокна, термовытянутого при температуре, равной температуре стеклования, по сравнению с нетермовытянутым волокном связано с его дополнительной ориентацией при термическом вытягивании.

Полиоксациазольное волокно, термовытянутое при $T > T_c$, имеет аморфно-кристаллическую структуру [4], температура его релаксационного перехода при нулевых нагрузках составляет 420° (рис. 2). Релаксационный переход, связанный с расстекловыванием полимера, в данном случае «подавлен» кристаллизацией, поэтому размягчение наступает при более

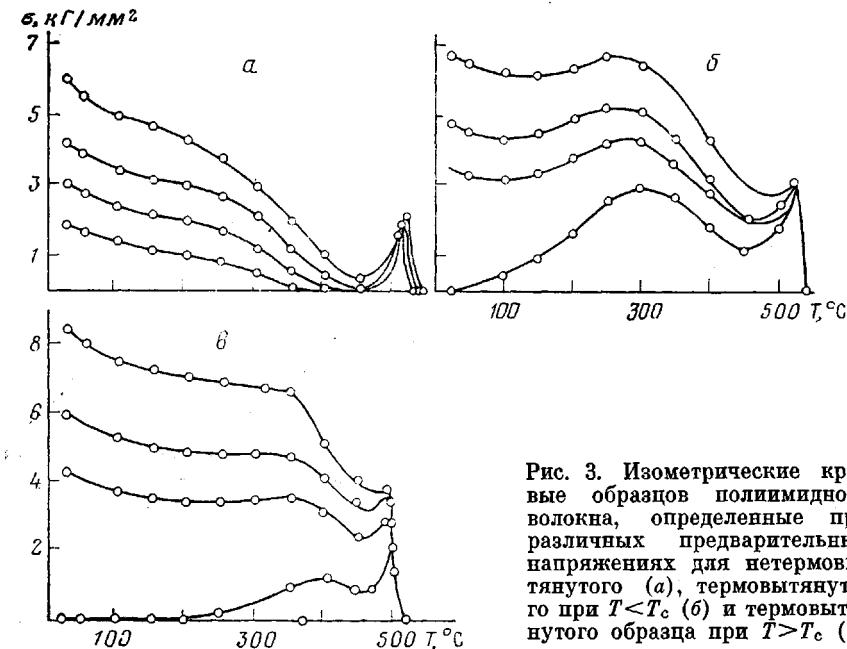


Рис. 3. Изометрические кривые образцов полиимидного волокна, определенные при различных предварительных напряжениях для нетермовытянутого (α), термовытянутого при $T < T_c$ (β) и термовытянутого образца при $T > T_c$ (γ)

высоких температурах (420°), граничащих с температурой начала термоокислительной деструкции.

Такая картина характерна вообще для ароматических термостойких полимеров, у которых даже небольшая степень кристалличности, наряду с ориентацией, приводит к существенному повышению температуры размягчения при различных напряжениях.

Таким образом, повышение температуры термического вытягивания термостойких волокон приводит к смещению релаксационных переходов в область высоких температур, а увеличение приложенной нагрузки, наоборот, к смещению релаксационных переходов в область низких температур (рис. 2).

Влияние нагрузки и условий ориентации на релаксационные переходы в термостойких волокнах прослеживается также с помощью другого статического механического метода — метода изометрического нагрева. В качестве примера рассмотрим диаграммы изометрического нагрева полиимидного волокна (рис. 3).

Для нетермовытянутого полиимидного волокна повышение температуры приводит к релаксации приложенных напряжений, причем особенностью нетермовытянутых волокон является то, что релаксация напряжений происходит практически полностью, т. е. до нуля (рис. 3, α). Возникновение затем максимума напряжений при 500° обусловлено химическими изменениями в структуре волокон [1].

Для полиимидных волокон, термовытянутых при $T < T_c$ и $T > T_c$, на диаграмме изометрического нагрева образуется два максимума напряже-

ний (рис. 3, б и в). Для первого максимума напряжений, который имеет релаксационную природу, характерно то, что увеличение приложенного напряжения приводит к смещению максимума в область низких температур. Второй максимум напряжений, который связан с химическими изменениями в структуре волокон, с увеличением приложенного напряжения лишь незначительно изменяется по величине и практически не изменяется по температуре.

Таким образом, использование метода изометрического нагрева позволяет не только обнаружить переходы в термостойких волокнах, но и оценить природу этих переходов.

Рассматриваемые диаграммы изометрического нагрева полимерного волокна определены при напряжениях от 0 до $\sim 8 \text{ кГ/мм}^2$, что составляет $\sim 10\%$ от разрывной прочности при 20° . При увеличении нагрузки выше 10% от разрывной наблюдается исчезновение второго максимума напряжений на диаграммах.

Это наглядно показано на полиоксадиазольном волокне, диаграммы которого определены при напряжениях от 0 до $\sim 20 \text{ кГ/мм}^2$, что составляет 20% от разрывных при 20° (рис. 4). Можно отметить, что увеличение нагрузки приводит не только к исчезновению ряда переходов в волокне, но и наблюдаемые переходы по мере увеличения нагрузки становятся более «размытыми», что проявляется в сглаживании первого максимума изометрических напряжений (рис. 4).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 II 1978

Литература

1. Г. И. Кудрявцев, А. А. Аскадский, И. Ф. Худошев, Высокомолек. соед., A20, 1879, 1978.
2. В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин, Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, Г. И. Бриз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A12, 656, 1970.
3. Г. Д. Литовченко, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 1089, 1976.
4. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Багикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.

THE EFFECT OF LOAD ON RELAXATION TRANSITIONS IN ORIENTED THERMOSTABLE POLYMERS

Kudryavtsev G. I., Askadsky A. A., Khudoshev I. F.

Summary

The effect of force interaction on relaxation transitions in thermostable polymers oriented under different conditions has been studied. It is shown that increasing of load leads to smoothing or vanishing a number of transitions. The relaxation transitions that lead to softening a polymer, are shifted with increasing in load to the region of low temperatures. The orientation and crystallization of polymers result in the shift of relaxation transitions to the region of higher temperatures.

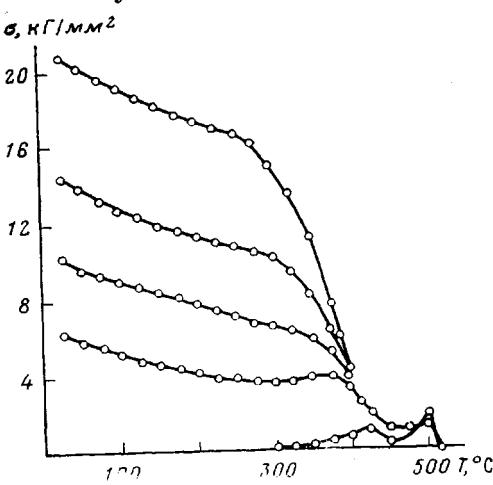


Рис. 4. Изометрические кривые полиоксадиазольного волокна, термовытянутого при $T > T_c$