

УДК 541.64 : 539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРАХ

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

С помощью термомеханического метода и метода изометрического нагрева исследованы релаксационные переходы в ориентированных термостойких полимерах различного химического строения. Выяснено влияние условий ориентации на изменение релаксационных переходов. Показано, что с увеличением температуры ориентации наблюдается сглаживание или исчезновение ряда переходов. Указано на связь релаксационных переходов с термостойкостью ориентированных полимеров.

В литературе имеется очень мало сведений о релаксационных переходах ориентированных термостойких полимеров и о влиянии условий ориентации на эти переходы.

Цель настоящей работы — исследование релаксационных переходов в волокнах на основе термостойких полимеров и выяснение влияния условий ориентации на изменение их релаксационных переходов.

Объектами исследования служили полиамидные волокна сульфон Т и терлон [1, 2], полиоксадиазольное волокно — оксалон [3], полиимидное — аримид ПМ [4] и волокно лола [5].

Для выяснения влияния условий ориентации на изменение релаксационных переходов исследовали нетермовытянутые (после фильтрного и пластификационного вытягивания) и термовытянутые волокна. Термовытянутые волокна получали ориентацией в двух температурных областях: при температурах, близких или ниже температуры стеклования ($T \leq T_c$), и при температурах, намного выше температуры стеклования ($T > T_c$). Вытягивание при температурах релаксационного перехода, наблюдающегося ниже T_c , проводили для волокон аримид ПМ и лола.

Для определения релаксационных переходов применяли термомеханический метод (ТМК) и метод изометрического нагрева (ДИН). Использование этих методов позволило также оценить изменение размеров волокон и изометрических напряжений в них при нагревании, что важно при оценке эксплуатационных свойств термостойких волокон в изделиях. Определение термомеханических и изометрических кривых проводили на воздухе при скорости нагрева 4 град/мин и нагрузках, близких к нулевым, т. е. исследование релаксационных переходов проводили практически при отсутствии силового воздействия на нить.

Из термомеханических кривых (рис. 1) видна общая закономерность, присущая всем термостойким волокнам, независимо от их химического строения и условий ориентации, состоящая в том, что при температурах выше 400° в волокнах наблюдается интенсивная усадка. Ее можно объяснить химическими изменениями в структуре, которые при более высоких температурах приводят к разрушению волокон.

Это подтверждается результатами ДТА и ТГА. По данным ДТА на воздухе при скорости нагрева 9 град/мин при температурах выше 450° в волокнах возникают экзотермические эффекты, обусловленные реакцией окисления полимера. Примерно при тех же температурах наблюдается уменьшение веса волокна. Максимумы экзоэффектов и скорости падения массы наблюдаются при температурах выше 500°, где и происходит разрушение волокон.

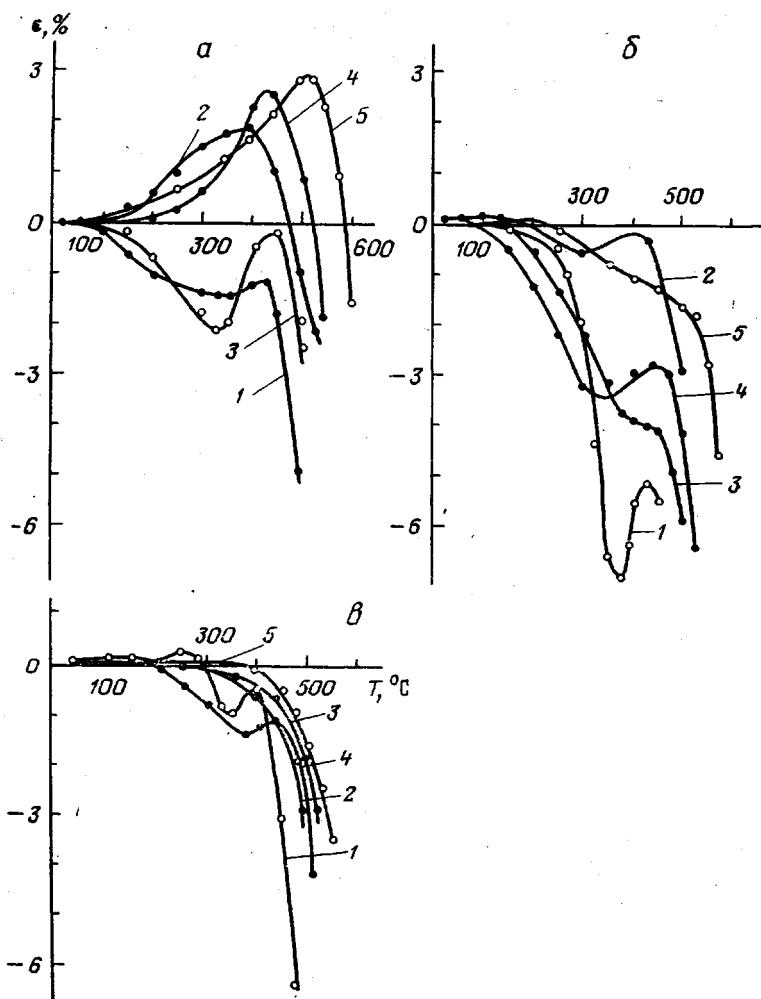


Рис. 1. Термомеханические кривые термостойких волокон при нагрузках, близких к изуемым:

a — сульфон Т, *2* — терлон, *3* — оксалон, *4* — аримид ПМ, *5* — лола; *a* — нетермовытянутые; *b* — термовытянутые при $T < T_c$; *c* — термовытянутые при $T > T_c$

Другой особенностью исследуемых волокон является их способность к самопроизвольному удлинению (СПУ) при нагревании, причем, это наблюдается только для нетермовытянутых волокон (рис. 1, *a*).

Для волокон терлон, аримид ПМ, лола СПУ достигает нескольких процентов (рис. 1, *a*, кривые 2, 4, 5). Волокна сульфон Т и оксалон не удлиняются, а усаживаются при нагревании, но и для них имеется область температур (выше 300°), где наблюдается увеличение размеров волокна (рис. 1, *a*, кривые 1, 3). Такое поведение характерно только для сильно ориентированных при пластификационном вытягивании волокон. При отсутствии пластификационного вытягивания волокна сульфон Т и оксалон ведут себя аналогично остальным и имеют большие значения СПУ (рис. 2).

Следует отметить, что СПУ имеет место и для волокон и пленок из гибкоцепных полимеров. У ПВС-волокон СПУ объясняется разворотом кристаллитов при нагревании [6], для ПЭТФ-пленки — ориентационной кристаллизацией в особых условиях [7], в полиэфироамидокислотных пленках СПУ возникает при их имидизации [8]. Нетермовытянутые тер-

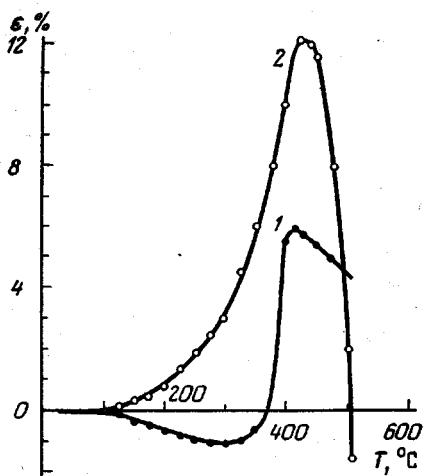


Рис. 2

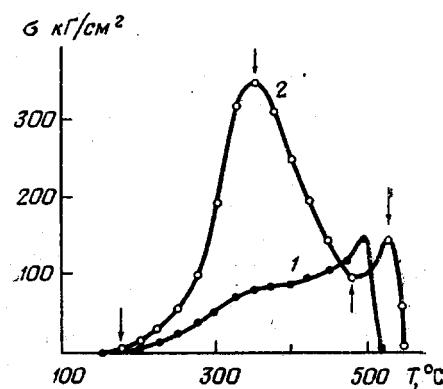


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые нетермовытянутых волокон сульфон Т (1) и оксалон (2). Вытяжка пластифициационная 0%

Рис. 3. Изометрические кривые термостойких волокон: лола (вытянуто при $T < T_c$ (1) и оксалон (вытянуто при $T = T_c$) (2)

мостойкие волокна имеют высокие степени циклизации, так что объяснить СПУ доциклизацией волокон не представляется возможным.

СПУ исследуемых волокон возникает в том случае, когда проявляется подвижность полимерных цепей вследствие релаксационного перехода при $T \leq T_c$. Согласно теории Флори [9], для жесткоцепных полимеров равновесным состоянием является параллельная укладка макромолекул, поэтому возможно, что СПУ связано с выпрямлением и параллелизацией цепей вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия при релаксационном переходе. Для таких волокон, как сульфон Т и оксалон, это явление, по-видимому, можно объяснить или трехмерной кристаллизацией (сульфон Т), или паракристаллической упорядоченностью (оксалон).

Несколько иная релаксационная картина наблюдается для волокон, вытянутых при $T \leq T_c$ (рис. 1, б). Для всех волокон наблюдается усадка, которая проходит через максимум, резко выраженный для сульфона Т, терлона и аримида ПМ или очень слабо выраженный для оксалона и лолы.

У волокна сульфон Т усадка резко возрастает при температурах выше 300° (рис. 1, б, кривая 1), что можно связать с расстекловыванием полимера. Уменьшение усадки в диапазоне температур 375–425° связано с процессами кристаллизации, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, а последующий рост усадки выше 425° – с процессами предплавления кристаллитов и началом вязкого течения, которое осложнено процессами термоокислительной деструкции. Такие же релаксационные переходы имеются и для волокна оксалон (рис. 1, б, кривая 3), у которого по данным рентгеноструктурного анализа [10] замедление усадки при 400–450° связано с процессами кристаллизации.

Для волокон терлон и аримид ПМ процессы кристаллизации протекают наиболее интенсивно при температурах выше 500°, поэтому максимумы усадки на ТМК (рис. 1, б, кривые 2, 4) можно связать с расстекловыванием полимера (волокно терлон) или появлением молекулярной подвижности отдельных участков цепи (волокно аримида ПМ). У волокна аримида ПМ одновременно с этим могут происходить и химические изменения в цепи – структурирование [11, 12].

Волокно лола сохраняет аморфную структуру даже после его вытягивания при $T > T_c$, поэтому на ТМК волокна, вытянутого при $T < T_c$ (рис. 1, б, кривая 5), нет четко выраженных переходов вплоть до температур начала термоокислительной деструкции волокна. Отсутствие низкотемпературных переходов можно объяснить более высокой жесткостью полимерной цепи волокна лола по сравнению с другими исследуемыми волокнами.

Вытягивание термостойких волокон при $T > T_c$ приводит к «сглаживанию» ТМК (рис. 1, в), что связано с завершением процессов кристаллизации и ориентации при вытягивании. Для таких волокон, как терлон, оксалон и лола, наблюдается полное отсутствие экстремумов на ТМК. Для волокон сульфон Т и аримид ПМ, обладающих большей гибкостью

Таблица 1
Результаты изометрических исследований термостойких волокон

Волокно	Условия получения волокон											
	нетермовытянутые				термовытянутые при $T \leq T_c$				термовытянутые при $T > T_c$			
	T_1 макс., °С	σ_1 макс., кГ/см²	T_2 макс., °С	σ_2 макс., кГ/см²	T_1 макс., °С	σ_1 макс., кГ/см²	T_2 макс., °С	σ_2 макс., кГ/см²	T_1 макс., °С	σ_1 макс., кГ/см²	T_2 макс., °С	σ_2 макс., кГ/см²
Сульфон Т	310	50	475	108	325	113	475	79	325	59	450	245
Терлон	—	—	500	165	290	75	470	173	—	—	500	94
Оксалон	300	113	520	93	350	355	520	152	—	—	520	157
Аримид ПМ	—	—	540	123	320	285	490	215	400	122	490	275
Лола	—	—	525	84	Плато при 350—400°	—	500	149	—	—	465	133

полимерной цепи вследствие наличия «шарнирных групп $-SO_2-$ и $-O-$ », релаксационные переходы проявляются, но величина максимума усадки резко уменьшается по сравнению с волокнами, термовытянутыми при $T \leq T_c$ (рис. 1, б).

Таким образом, вытягивание волокон при повышенных температурах приводит к обеднению конформационного набора в полимерной цепи, что можно объяснить возникновением большого числа межмолекулярных связей.

При исследовании термостойких волокон методом ДИН наблюдается от одного до двух максимумов напряжений. Данные по экстремальным точкам ДИН приведены в табл. 1. Максимум, лежащий в области высоких температур и связанный с химическими изменениями в волокне, обозначается σ_2 макс., а его температура — T_2 макс. Максимум напряжений, лежащий в области более низких температур, соответственно σ_1 макс. и T_1 макс.

Метод ДИН при обнаружении релаксационных переходов в волокне является менее информативным, чем метод ТМК. Это связано с тем, что при нулевой нагрузке он фиксирует только напряжения, которые возникают в волокне при усадке. В случае самопроизвольного удлинения никаких изометрических напряжений не возникает и метод, естественно, «не работает». Однако при наличии усадки волокон ДИН несет ценную информацию, поскольку обнаруживает температурные области релаксационных переходов различных типов.

Для нетермовытянутых волокон терлон, аримид ПМ и лола на ДИН наблюдается только один максимум, так как релаксационный переход, связанный с СПУ волокна (рис. 1, а), метод ДИН не фиксирует. Для нетермовытянутых волокон сульфон Т и оксалон на ДИН наблюдаются два максимума (табл. 1).

У волокон, вытянутых при $T \leq T_c$, наблюдается на ДИН два максимума напряжений, за исключением волокна лола, у которого вместо σ_1 макс.

имеется плато при $350-400^\circ$ (рис. 3, кривая 1). При рассмотрении ТМК этого волокна (рис. 1, б, кривая 5) также было отмечено отсутствие экстремумов в этой температурной области.

Для волокон сульфон Т и аримид ПМ наблюдается особенность в распределении напряжений в максимумах ДИН. Для волокон, вытянутых при $T \leq T_c$, напряжение в первом максимуме ДИН выше, чем во втором. У волокон, вытянутых при $T > T_c$, наблюдается обратная картина: $\sigma_2 \text{ макс} > \sigma_1 \text{ макс}$ (табл. 1). Это можно объяснить следующим образом: при вытягивании волокон в области сравнительно низких температур возникают большие внутренние напряжения, которые не могут отрелаксироваться при $T \leq T_c$ за короткое время вытягивания. Поэтому при нагревании до температур $\sigma_1 \text{ макс}$ — первого релаксационного перехода — эти напряжения проявляются на ДИН. При дальнейшем нагревании выше T_c наблюдается второй релаксационный переход и связанный с ним $\sigma_2 \text{ макс}$. Напротив, при вытягивании при $T > T_c$ релаксационные процессы при температурах ниже T_c в основном заканчиваются, и напряжения в $\sigma_1 \text{ макс}$ малы.

Таким образом, наибольшие изометрические напряжения возникают в области температур того релаксационного перехода, где происходило вытягивание.

При подробном рассмотрении термомеханических и изометрических кривых термостойких волокон, а также литературных данных [13, 14] можно отметить, что в этих полимерах и волокнах имеются релаксационные переходы, которые проходят как в температурной области стеклообразного состояния, так и в переходной области от стеклообразного состояния к кристаллизации. На рис. 3 (кривая 2) стрелками показаны переходы и связанные с ними изменения изометрических напряжений.

Такое многообразие релаксационных переходов в термостойких волокнах оказывает существенное влияние на их механические и особенно термические свойства.

Можно указать на связь релаксационного набора с термостойкостью волокон. В табл. 2 приведены данные по сохранению прочности волокон после прогрева их при высоких температурах.

Термостойкость нетермовытянутых волокон, которые имеют много релаксационных переходов, всегда выше, чем волокон, вытянутых при $T > T_c$, у которых наблюдается обеднение набора релаксационных переходов. По-видимому, наличие возможности для релаксационных перестроек структурных элементов позволяет залечивать дефекты в волокнах, возникающие при термоокислении, и тем самым повысить их термостойкость.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 XI 1977

Литература

1. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1969, № 4, 78.
2. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1972, № 6, 20.
3. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1971, № 2, 64.
4. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1969, № 5, 66.
5. Информация ВНИИВ, Химич. волокна, 1975, № 3, 36.

6. Л. А. Вольф, Г. П. Афанасьева, В. И. Кычнов, А. М. Сталевич, В. Г. Тиранов, Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, Ленинград, 1971.
 7. А. В. Мурзинов, Е. С. Цобкалло, А. М. Сталевич, Высокомолек. соед., Б19, 524, 1977.
 8. Н. А. Адро́ва, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклашко, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
 9. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857, 1962.
 10. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
 11. Г. А. Лущейкин, В. В. Сурова, Б. А. Гринегут, М. А. Доброго́това, Л. Н. Емельянова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1972, № 8, 28.
 12. W. I. Wrasidlo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2143, 1973.
 13. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адро́ва, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
 14. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 1342, 1966.
-

RELAXATION TRANSITIONS IN ORIENTED THERMOSTABLE POLYMERS

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

Summary

Relaxation transitions in oriented thermostable polymers of different chemical structure have been studied using the thermomechanical and isometric heating methods. The influence of orientation conditions on the variation of relaxation transitions has been cleared up. It has been shown that with the increase in temperature of orientation the smoothing and disappearance of a number of transitions is observed. It points to the relation of relaxation transitions with the thermostability of oriented polymers.