

УДК 541.64 : 539.3

**ОБ ОСОБЕННОСТИХ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И.,  
Бобровницкая Н. И., Милькова Л. П.***

Изучены особенности деформационного поведения пленок из жесткоцепных полимеров. Показано, что при нагревании этих полимеров выше температуры стеклования осуществляется фазовый переход в анизотропное жидкокристаллическое состояние. При приложении к образцу небольшой одновременно направленной силы такой переход может сопровождаться вязким течением полимера, некоторые особенности которого обсуждены в работе.

В последнее время опубликованы работы [1–7], касающиеся особенностей деформационных свойств волокон и пленок полимеров с повышенной жесткостью цепи. В этих работах отмечается способность таких пленок и волокон удлиняться после достижения температуры расстекловывания с улучшением ориентации макромолекул. При этом при нагревании на полимер или совсем не действует, или действует небольшая внешняя сила и поэтому считается, что все изменения линейных размеров обусловлены спонтанными изменениями структуры изучаемого полимера. Одной из основных причин, вызывающих самопроизвольное удлинение при нагревании, является стремление макромолекул жесткоцепных полимеров перейти в распрямленное состояние, если в процессе получения пленок и волокон макромолекулы вынуждены были принять неравновесные (свернутые) конформации. Эта причина, как известно [8], обуславливает самоупорядочение растворов жесткоцепных полимеров (переход в анизотропное жидкокристаллическое состояние) при достижении критических концентраций, зависящих при прочих равных условиях от степени жесткости макромолекулярных цепей. При пониженной жесткости макромолекул эти критические концентрации достигают столь больших величин, что раствор полимера становится нетекучим или же переход в анизотропное состояние оказывается практически возможным только в чистом полимере. В связи с этим пленки и волокна из таких полимеров получают из изотропных растворов. При осаждении полимера из изотропного раствора хотя и возможен переход в анизотропное состояние при достижении в осажденной фазе критической концентрации (об этом подробнее см., например, работы [8, 9]), однако, как правило, он не реализуется из-за быстрого стеклования системы. В результате макромолекулы принимают неравновесные конформации, отличные от равновесных более или менее распрямленных цепей, типичных для полугибко- и жесткоцепных полимеров. Но такое термодинамически неравновесное состояние может существовать только в застеклованном полимере. При нагревании выше определенной температуры, когда достигается соответствующая подвижность макромолекул, происходит спонтанный переход в упорядоченное состояние, означающее выпрямление и параллелизацию цепей, что внешне проявляется в самопроизвольном удлинении.

Однако до сих пор не совсем ясно, происходит ли при этом только самоупорядочение распрымленных молекул и их разворот вдоль оси предварительной частичной ориентации, задаваемой некоторой вытяжкой волокон и пленок при их получении в процессе осаждения полимера из раствора, или же возможно также явление вязкого течения под действием небольших внешних нагрузок. Настоящая работа представляет собой попытку рассмотреть эти вопросы.

Исследовали следующие полимеры, волокна и пленки из которых проявляют способность к самоудлинению при нагревании: полифенилен-1,3,4-оксадиазолы (ПОД), полиоксифенилбензоксалтерефталамид (ПБО), полифениленбензимидазол-терефталамид (ПБИ). Полиоксадиазолы исследовали в виде гомополимера, содержащего только звенья терефталевой кислоты (ПОД-1), и сополимера, содержащего звенья терефталевой и изофталевой кислот в соотношении 50:50 (ПОД-2). Введение звеньев изофталевой кислоты снижало жесткость макромолекул полимера и понижали его способность к кристаллизации [10].

Полимеры исследовали в виде пленок, полученных погружением в дистиллированную воду нанесенного на стекло раствора полимера (использовали 4–6%-ные растворы ПБО и ПБИ в диметилацетамиде и 5%-ные растворы ПОД в  $H_2SO_4$ ). Пленки тщательно промывали и сушили при комнатной температуре как в фиксированном, так и в свободном состоянии. Контроль за присутствием растворителей в готовых пленках осуществляли масс-спектрометрически. Характеристическая вязкость полимеров, определенная в серной кислоте, составляла для ПОД-1 – 3, для ПОД-2 – 2,8, для ПБО – 5, для ПБИ – 8 дЛ/г. Исходные пленки всех полимеров были аморфны. ПБО и ПОД-2 вообще относятся к некристаллизующимся полимерам, а кристаллизация ПОД-1 и ПБИ может происходить только при повышенных температурах.

Деформационные свойства полимеров изучали в кварцевой трубке с обогревом и устройством для линейного подъема температуры. Скорость нагревания варьировали от 5 до 17 град/мин. Образцы полимеров в виде полосок размером 50×5 мм и толщиной от 30 до 75 мк заправляли в зажим, который подвешивали на крючок, прикрепленный в крышке трубки. Нижние зажимы свободно висели на образцах. К этим зажимам подвешивали грузы для создания напряжений от 1 до 190 кГ/см<sup>2</sup>, что составляло от 0,01 до 1% от разрывного. Учитывали коэффициент линейного расширения, который для исследованных полимеров отрицателен. При изучении деформации в свободном состоянии образцы находились только под действием собственного веса и за изменением их длины следили через окошко в кварцевой трубке. Все исследования проводили в атмосфере азота. Характер структурных превращений изучали рентгенографически. Рентгенограммы образцов снимали на  $CuK\alpha$  излучении.

На рис. 1 приведены деформационные кривые исследованных полимеров при отсутствии нагрузки. Как видно из приведенных данных, образцы начинают удлиняться при определенных температурах, которые можно считать температурами стеклования полимера. Абсолютная величина удлинения зависит от предыстории образцов.

Частично причина удлинения обсуждалась нами ранее на полифениленоксадиазолах [6]. Здесь же рассмотрим только эффекты, сопровождающие удлинение образцов на примере ПБИ (рис. 1, кривая 2). На этой кривой стрелками обозначены температурные точки, при которых отбирались образцы для рентгенографических исследований. Исходный образец имел аморфную структуру; для создания предварительной ориентации его вытягивали на 20%. На начальном участке удлинения ( $260^\circ$ ) на рентгенограмме появляются слабые меридиональные порядки, отвечающие периоду вдоль оси распрымленной макромолекулы. Это означает, что участки макромолекул приобретают распрымленную конформацию и более правильные взаимные сдвиги вдоль оси растяжения. По мере повышения температуры в области  $300^\circ$  рефлексы становятся более четкими и интенсивными, т. е. длина распрымленных участков увеличивается. Однако при этом сохраняется ближний межцепной порядок: в области экватора рентгенограммы присутствует один размытый рефлекс. Во всем температурном интервале удлинения наблюдается значительное улучшение молекулярной ориентации вдоль оси удлинения. Перечисленные признаки позволяют сделать вывод, что при  $300^\circ$  полимер находится в термодинамически равновесном жидкокристаллическом состоянии. При температуре

около  $320^\circ$  полимер кристаллизуется. Таким образом, самопроизвольное упорядочение полимера при нагревании способствует его кристаллизации. Ранее такой эффект мы наблюдали на полифениленоксадиазолах [10]. Закристаллизованный полимер не способен к деформации при дальнейшем повышении температуры, и кривая удлинения выходит на плато. Если бы удалось достичь температуры плавления полимера, можно было бы наблюдать плавление образца и повторный переход полимера в жидкокристаллическую фазу. Однако температура плавления не достигается, так как полимер раньше начинает деструктировать и при высокой температуре в результате этого процесса наблюдаются усадки (рис. 1).

Кристаллизация не единственная причина, вызывающая запределяние кривой удлинения. Для некоторых полимеров запределяние может

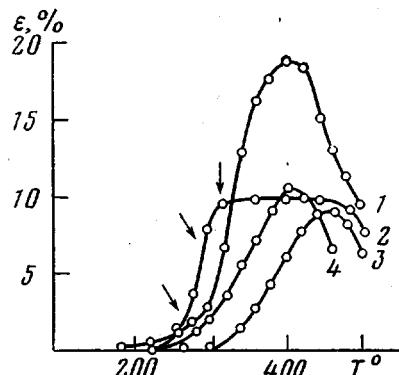


Рис. 1. Температурная зависимость деформации  $\epsilon$  пленок полимеров ПБО (1), ПВИ (2), ПОД-1 (3) и ПОД-2 (4) (скорость нагревания 17 град/мин)

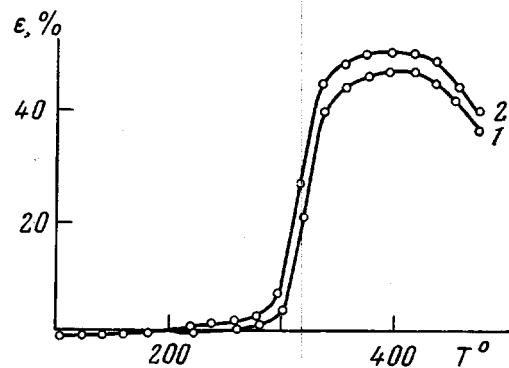


Рис. 2. Температурная зависимость деформации пленок ПБО для образцов, вырезанных параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси предварительной ориентации

наблюдаться также в результате структурирования полимера при высокой температуре, поскольку в термостойких полимерах, как правило, температура плавления лежит выше температуры химических превращений. Этот фактор действует, например, в случае некристаллизующихся ПБО и ПОД-2. В этой связи следует заметить, что теоретически кривые деформации должны бы приближаться по мере роста температуры к некоторой постоянной величине при достижении максимальной степени упорядочения. Однако, как отмечено выше, при высоких температурах начинают сказываться явления спшивания полимера из-за реакций термического распада. Чем выше температура перехода полимера в жидкокристаллическое состояние, тем больше вероятность прекращения этого процесса из-за образования пространственной сетки.

Если пленка или волокна предварительно не ориентированы, то образующиеся в результате упорядочения агрегаты (домены) не имеют преимущественной ориентации и, следовательно, в целом образец изотропен. В этом случае о переходе в анизотропное состояние наряду с рентгенографическими данными свидетельствуют данные по одинаковому росту плотности при нагревании изотропных и предварительно ориентированных образцов [11]. Надо заметить, что для придания упорядоченным агрегатам преимущественной ориентации нет необходимости создавать предварительную ориентацию. По достижении температуры сегментальной подвижности под действием даже небольшого одноосного направленного механического поля макромолекулы легко переориентируются вдоль направления механического поля. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 2, где представлены деформационные кривые двух образцов ПБО, вырезанных во взаимно перпендикулярных направлениях из

предварительно ориентированной пленки. Как видно из рисунка, оба образца ведут себя практически одинаково.

Влияние внешней силы на деформационное поведение жесткоцепных полимеров видно из рис. 3, где представлены результаты испытаний образцов ПБИ при различных напряжениях. Каждая кривая на этом рисунке соответствует определенному напряжению, отнесенному к исходному сечению образца. Приведенные на рисунке данные свидетельствуют о том, что по мере возрастания напряжения удлинение образцов увеличивается. Заметна характерная особенность: независимо от величины напряжения

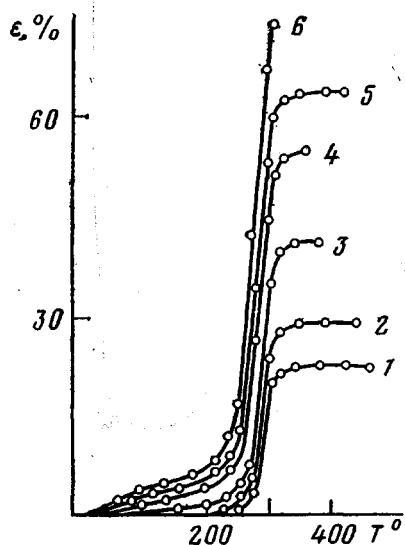


Рис. 3

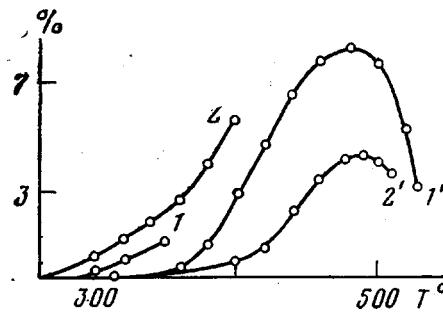


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость деформации от напряжения пленок ПБИ

Напряжения, Па·10<sup>-5</sup>: 1 — 1,9; 2 — 5,7; 3 — 35,6; 4 — 95,4; 5 — 115,5 и 6 — 190

Рис. 4. Температурная зависимость деформации пленок ПОД-1 (скорость нагревания 17 град/мин)

Нагревание до 350 (1) и до 400° (2); повторное нагревание до 550 (1') и 520° (2')

запределивание кривых происходит при одной и той же температуре, составляющей  $\sim 320^\circ$ . Видно также, что кривые на участке интенсивного удлинения имеют почти прямолинейный характер с мало различающимся наклоном, что свидетельствует об одинаково высоких скоростях деформации. Рост удлинения при увеличении напряжения обусловлен в значительной степени тем, что процесс начинается при более низких температурах. Эти температуры определяли по точкам перегиба на кривых удлинения (таблица).

Аналогичная зависимость удлинения от величины напряжения отмечается и для других полимеров. Удлинение имеет необратимый характер. Если прервать нагревание в середине температурной области удлинения, охладить образец и нагревать повторно, то до температуры предыдущего нагревания удлинения не наблюдается, и только превышение этой температуры приводит к продолжению процесса удлинения (рис. 4).

Рассмотрим подробнее деформационное поведение образцов жесткоцепных полимеров под действием внешних сил. При отсутствии внешних механических воздействий деформация происходит, как указывалось, вследствие стремления макромолекул к равновесным распрямленным конформациям. Обусловленные этим внутренние напряжения вызывают деформацию, скорость и, соответственно, величина которой зависят от вязкости системы, т. е. от степени подвижности макромолекул. Чем выше

эта вязкость, тем меньше скорость деформации и, следовательно, тем на меньшую величину в условиях проведенного эксперимента прирастает удлинение за данный отрезок времени до наступления фиксации структуры благодаря кристаллизации или спиванию в результате химических превращений макромолекул. В этом же направлении действует и приложенная внешняя нагрузка. Созданное ею напряжение суммируется с напряжением, вызванным стремлением макромолекул к развернутой конформации. Поэтому приложении внешней нагрузки деформация (удлинение образца) начинается при более низких температурах, и суммарное удлинение за заданный отрезок времени (по достижении фиксированного состояния) оказывается большим, чем без нагрузки. Это от-

#### Деформация пленок ПБИ при различных растягивающих напряжениях

Напряжение, $\text{Па} \cdot 10^{-5}$	Температура начала удлинения, $^{\circ}\text{C}$	Деформа- ция, %	Напряжение, $\text{Па} \cdot 10^{-5}$	Температура начала удлинения, $^{\circ}\text{C}$	Деформа- ция, %
1,9	276	22,0	95,4	250	50,0
5,7	269	28,8	115,5	246	57,0
9,5	265	26,0	133,0	246	66,0
28,6	264	43,0	190,0	240	70,0

четливо следует из приведенных в таблице результатов экспериментов с деформацией пленок ПБИ.

Независимо от того, происходит ли деформация пленок только под действием напряжений, обусловленных спонтанным распрямлением макромолекул, или под действием внешних сил, сущность явления заключается в вязком течении полимера. К сожалению, описанные эксперименты не позволяют строго дифференцировать суммарные напряжения, вызывающие деформацию, для определения доли каждого из этих двух факторов. Сложность такой дифференциации заключается в том, что в ходе нагревания протекают независимо два процесса, приводящие к изменению вязкостных свойств системы. Вязкость зависит, во-первых, от температуры, резко понижаясь с ее ростом, и, во-вторых, от преобразования изотропной системы в упорядоченную (фазовый переход в жидкокристаллическое состояние), что вызывает изменение характера течения. Как известно, вязкость жидкокристаллических систем существенно ниже вязкости их в изотропном состоянии.

Тем не менее тот факт, что при экстраполяции на нулевое значение величины внешней нагрузки деформация (удлинение) составляет  $\sim 20\%$ , свидетельствует о том, что усилия, создаваемые стремлением жестких макромолекул к равновесным распрямленным конформациям оказываются значительными.

Интересно отметить еще одно важное обстоятельство, указывающее на то, что мы действительно имеем дело с фазовым переходом исследуемых полимеров в упорядоченное жидкокристаллическое состояние, которое характеризуется, в частности, иным характером вязкого течения, чем изотропные системы. Ориентировочные расчеты эффективной вязкости по зависимости величины необратимой деформации от приложенной нагрузки приводят к значениям, лежащим в зависимости от температуры в интервале от  $10^6$  до  $10^8 \text{ Па} \cdot \text{s}$ . Если принять, что точки перегиба на кривой температура — деформация отвечают температурам стеклования полимера, как это характерно для гибкоцепных полимеров, то следовало ожидать, что вязкость в этих точках была бы близка к значениям порядка  $10^{12} \text{ Па} \cdot \text{s}$ . Столь низкие величины вязкости для исследуемой системы указывают, действительно, на иной характер течения, чем у обычных полимеров. Вероятно, механизм течения полимеров в анизотропном состоянии заклю-

чается во взаимном перемещении доменов, что отличается от механизма течения разупорядоченных полимеров, где очень велико количество взаимных зацеплений индивидуально перемещающихся макромолекул.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
23 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Н. А. Адроева, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Ю. С. Надеждин, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
2. А. Т. Калашник, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 455, 1976.
3. Е. Г. Лурье, В. В. Коврига, Механика полимеров, 1977, № 4, 587.
4. А. В. Мурзинов, А. В. Орлов, А. М. Стальевич, Пласт. массы, 1977, № 4, 35.
5. А. В. Мурзинов, Е. С. Цобкало, А. М. Стальевич, Высокомолек. соед., Б19, 524, 1977.
6. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1977, № 4, 51.
7. Г. И. Кудрявцев, А. А. Аскадский, И. Ф. Худошев, Высокомолек. соед., А20, 1879, 1978.
8. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
9. С. П. Папков, Химич. волокна, 1973, № 1, 3.
10. А. Т. Калашник, О. И. Романко, А. С. Семенова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б21, 71, 1979.
11. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1978, № 1, 46.

---

#### ON THE FEATURES OF DEFORMATIVE BEHAVIOR OF RIGID-CHAIN POLYMERS

*Kalashnik A. T., Papkov S. P., Kudryavtsev G. I.,  
Bobrovnitskaya N. I., Mil'kova L. P.*

#### Summary

Features of deformative behavior of films produced from rigid-chain polymers are studied. It was shown that at the heating of these polymers above the glass transition temperature, the phase transition into the anisotropic liquid-crystalline state takes place. When a small uniaxially directed force is applied to a specimen, such a transition can be accompanied by a viscous flow of the polymer. Some features of the flow are considered in this work.

---