

УДК 541.64:539(2+3)

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ, ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ И ДЛИТЕЛЬНОМ НАГРУЖЕНИИ

© 1995 г. С. Е. Курдявицова, В. В. Коврига

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111112 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 02.03.94 г.

Изучены механические свойства одноосно-ориентированных полiamидов на основе поли-*n*-бензамида, полученные из лиотропных растворов, и полизифиров гидроксибензойной и гидроксинафтойной кислот, полученных из термотропных расплавов, в режимах растяжения, релаксации напряжения и динамического нагружения при изменении температурных и временных параметров. Растяжение приводит к формированию стабильных структур, характеризующихся постоянным текущим модулем, не меняющимся при изменении температуры. При повышенных температурах интенсивность релаксации напряжения уменьшается с увеличением степени растяжения. Циклическое деформирование способствует снижению податливости. Обобщены диаграммы растяжения различных по химической природе полимеров при разных температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов получения полимерных материалов с высокими эксплуатационными свойствами является создание ориентированных структур с высокими физико-механическими показателями. Довольно часто используемые для этих целей гибкоцепные полимеры наряду с эффективным сопротивлением ударным нагрузкам характеризуются интенсивной релаксацией напряжения и ползучестью при длительном нагружении [1]. К тому же температурная область их эксплуатации ограничена низкой температурой плавления. Поэтому существенные преимущества представляют высокопрочные высокомодульные полимерные материалы, сочетающие в себе наряду с термостойкостью высокое сопротивление как кратковременному, так и длительному нагружению. В этой связи большой интерес вызывают исследования полимеров, способных образовывать при определенных условиях ЖК-фазу. Разработка материалов различного назначения с использованием ЖК-полимеров представляет собой одно из перспективных направлений полимерной технологии.

Известно, что в жидкой фазе ЖК-полимеры могут самопроизвольно или при очень небольших усилиях образовывать высокоупорядоченные стабильные структуры. Однако сведения о механических свойствах ЖК-полимеров в твердом состоянии содержат в основном результаты измерений стандартных деформационно-прочностных характеристик [2 - 4]. Можно ожидать, что присущая ЖК-полимерам склонность к самоупорядочению должна проявиться и в закономерностях деформирования и разрушения этих материалов

в твердом состоянии. Дальнейшее исследование ЖК-полимеров требует детального изучения влияния температурно-временных воздействий механического поля на свойства этих материалов. Несомненно важно, на наш взгляд, и изучение явления самоармирования (под которым мы понимаем формирование в материале структуры с повышенной жесткостью или прочностью под действием механического поля при отсутствии армирующей структуры другого химического строения) этих полимеров при кратковременном и длительном механическом воздействии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили нити из волокон ароматического сополиамида СВМ, образцы которого получали на опытно-промышленных установках в Каменском производственном объединении "Химволокно" (СВМ-К) и Ленинградском научно-исследовательском институте "Химволокно" (СВМ-Л), и нити из волокон ароматических сополиэфиров *n*-гидроксибензойной и 2,6-гидроксинафтойной кислот с содержанием компонентов 70 : 30 (I и II) и с более высоким содержанием гидроксинафтойной кислоты (III), полученные из термотропных расплавов в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института полимерных волокон. Материалы II и III подвергали термообработке в вакууме.

Предварительно было показано, что для очень жестких полимеров механические характеристики одноосно-ориентированного материала могут быть определены по результатам испытаний комплексных нитей [5].

Испытания в режиме одноосного растяжения, релаксации напряжения и дилатометрические измерения осуществляли на разрывной машине "Инстрон-1121". Рабочая длина образца во всех случаях составляла 100 мм. Испытания в режиме растяжения проводили при скорости 0.5 - 100 %/мин. Релаксацию напряжения измеряли при постоянной деформации от 0.5 до 3.5%. Диапазон температур - от комнатной до 300°C. Интенсивность релаксации напряжения характеризовали величиной 2, определяемой как отношение разности начального напряжения и напряжения, сохраняющегося через 10^3 с после начала релаксации, к начальному напряжению.

Динамические механические испытания проводили в режиме вынужденных продольных гармонических колебаний на механическом спектрометре "VES-CHINO" при частоте 30 Гц и начальной нагрузке 1 - 2 Н на образцах с рабочей длиной 50 мм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований удалось выявить ряд особенностей механического поведения ЖК-полимеров. Первые две особенности обнаруживаются при изучении кратковременной прочности и жесткости по кривым растяжения материала СВМ-К (рис. 1). Изменение температуры или скорости растяжения для исследуемого ПА, как и для обычных полимеров, приводит к изменению формы кривой растяжения. Но в отличие от обычных полимеров для СВМ-К можно получить не однотипные, а принципиально различные формы кривой растяжения - от выпуклой до вогнутой, причем в одном и том же диапазоне деформаций. Характерно, что для всех показанных типов кривых удлинения при разрыве практически одинаковы.

Анализ кривых растяжения показывает, что в области малых (для данного материала) деформаций СВМ-К ведет себя как обычные полимеры, и его модуль упругости уменьшается при повышении температуры. При деформациях выше 1.5 - 2% на всех кривых растяжения можно отметить линейные участки. Текущий модуль E_2 , определенный как производная напряжения по деформации, на этих участках не зависит ни от деформации, ни от температуры (рис. 2). Можно предполагать, что в процессе деформирования происходит самоармирование (или ориентационное упрочнение), в результате которого формируется структура, характеризующаяся не только достаточно высокой жесткостью, но и высокой термической стабильностью.

Подобное явление ориентационного упрочнения можно наблюдать и у обычных термопластов. Но у последних, насколько известно, не обнаружены структуры с подобной высокой стабильностью жесткости. Предполагая, что в процессе растяжения происходит ориентационное упроч-

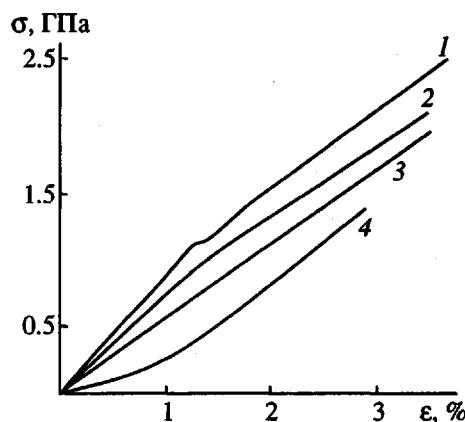


Рис. 1. Кривые растяжения СВМ-К при 20 (1), 150 (2), 200 (3) и 300°C (4).

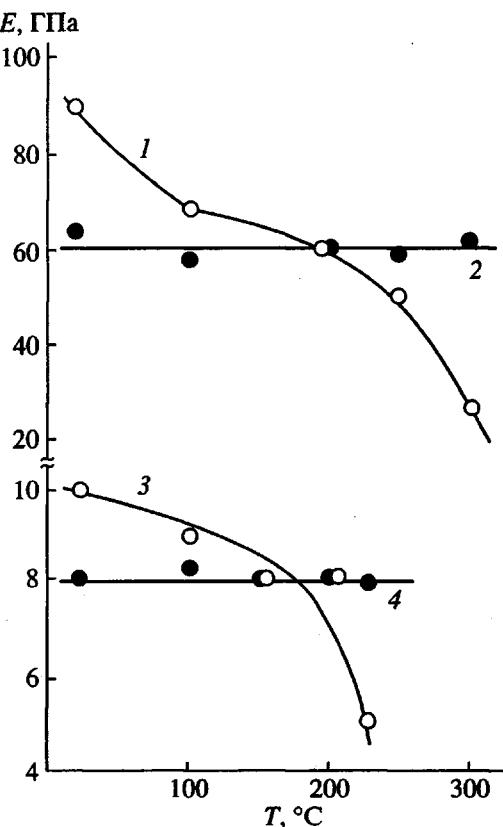


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости E_1 (1, 3) и текущего модуля E_2 (2, 4) СВМ-К (1, 2) и полиэфира III (3, 4).

нение материала, результатом которого является возникновение структуры с высокой стабильностью, можно говорить о переходной области между линейными участками кривой растяжения, как об области предела текучести. Однако классический предел текучести и переход, приводящий к формированию материала с повышенной термической стабильностью из ЖК-полимера, имеют, видимо, разную физическую природу. Напряжение и деформация СВМ-К в области излома

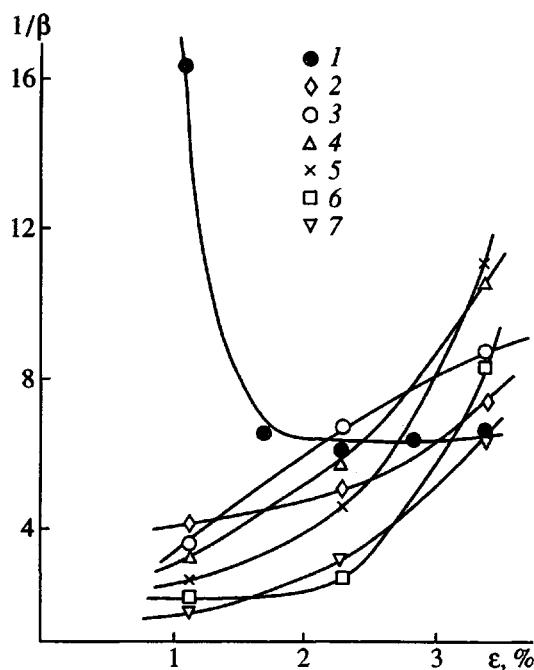


Рис. 3. Зависимости параметра релаксации СВМ-К от деформации при 20 (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 175 (5), 200 (6) и 225°C (7).

кривой растяжения практически не зависят ни от температуры, ни от скорости испытания. Известно же, что для полимеров, имеющих обычный предел текучести, как правило, существует линейная зависимость напряжения в пределе текучести от логарифма скорости растяжения [6]. Это третья особенность исследованных материалов.

Как следствие самоармирования можно рассматривать аномальное релаксационное поведение ЖК-полимера. Полиамид СВМ-К отличается очень низкой интенсивностью релаксации напряжения. Параметр $1/\beta$ – величина, обратная интенсивности релаксации напряжения, для СВМ-К составляет от 16 до 6 при комнатной температуре, а для алифатических ПА и таких жестких полимеров, как полиимиды и ориентированный ПЭ эта величина в 2–4 раза меньше [7–10]. При всех температурах выше 50°C интенсивность релаксации напряжения в СВМ-К аномально умень-

Деформационно-прочностные свойства материалов СВМ

Температура испытания, °C	Модуль упругости E_1 , ГПа	Текущий модуль E_2 , ГПа	Предел прочности, ГПа	Удлинение при разрыве, %
СВМ-К				
20	90	60	2.5	3.5
250	40	60	1.7	3.2
СВМ-Л				
20	250	120	5.7	4.7
250	140	80	4.5	7.2

шается при увеличении степени растяжения (рис. 3). Уменьшение может быть абсолютным, когда значения $1/\beta$ выше для более высоких деформаций и превышают значения, полученные при комнатной температуре, или относительным, когда интенсивность релаксации оказывается не ниже, чем при комнатной температуре, но снижается при увеличении деформации. Это означает, что как и при растяжении совместное воздействие механического и теплового полей способствует формированию более стабильного материала.

Изучение релаксационных свойств ориентированных высокомодульных полимеров [1, 9, 10] подсказывало, что именно от ЖК-полимеров следует ожидать повышенной стабильности жесткости. Судя по свойствам СВМ-К, такая повышенная стабильность действительно возможна, но зависит от технологии получения. Естественно предположить, что стабильность жесткости – это свойство структуры с улучшенной ориентацией. Однако значение имеет не только наличие ориентационного процесса, но и характер ориентации (является ли она самопроизвольной или вынужденной). Материал СВМ-Л при получении подвергается дополнительной термовытяжке, целесообразность которой кажется очевидной при сравнении деформационно-прочностных характеристик термовытянутого СВМ-Л и нетермовытянутого СВМ-К (таблица). Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о преобладании в нетермовытянутом материале аморфной структуры, а в термовытянутом – частично кристаллической. Результаты дилатометрических измерений показали, что термовытянутый материал при этом сильно перенапряжен. При нагревании образцов ЖК-полимеров обычно происходит увеличение их длины. Во всем исследованном диапазоне температур наблюдается самоудлинение материала СВМ-К, а для СВМ-Л при температурах от 20 до 270°C преобладает усадка.

Кривые растяжения термовытянутого материала (рис. 4) имеют такой же вид, как у обычных термопластов, разрушающихся после развития пластических деформаций. Напряжение в пределе текучести линейно зависит от логарифма скорости растяжения. Текущий модуль и на первом и на втором участках кривой растяжения уменьшаются при повышении температуры (таблица). Никаких аномалий в релаксационном поведении термовытянутого материала не выявлено [11], а значения показателя $1/\beta$ при комнатной температуре не превышают 5. Это означает, что, как и в случае гибкоцепных полимеров, достижение высоких значений прочности и жесткости вследствие вытяжки сопровождается значительным снижением стабильности жесткости.

При испытаниях в режиме растяжения были количественно оценены деформационно-прочностные характеристики сополиэфиров: их модуль

упругости, предел прочности и удлинение при разрыве составляют соответственно 18 ГПа, 370 МПа и 1.7% (I), 24 ГПа, 810 МПа и 2.2% (II), 10 ГПа, 300 МПа и 3.4% (III). Увеличение гибкости полимерной цепи должно снижать способность к образованию ЖК-фазы. Судя по показателям деформационно-прочностных свойств термотропных полиэфиров, получение их из мезофазы не дает особых преимуществ. Тем не менее и у этих полимеров можно наблюдать явление самоармирования. Наиболее ярко оно выражено у наименее жесткого материала III. При повышении температуры испытания для этого материала получен тот же набор кривых растяжения, что и для СВМ-К. Как и в случае СВМ-К текущий модуль E_2 полиэфира III не зависит ни от деформации, ни от температуры (рис. 2). Для материала II получены кривые растяжения, характеризующиеся ростом текущего модуля.

Более высокая гибкость цепи термотропных полиэфиров обуславливает более высокий уровень интенсивности релаксации напряжения в них. Но особенности релаксационного поведения полиэфиров и СВМ-К схожи. Для материалов II и III получены аномальные релаксационные зависимости при комнатной и повышенных температурах. У всех полиэфиров отсутствуют скоростные зависимости деформационных характеристик.

Явление самоармирования наблюдали также при динамическом нагружении исследуемых материалов. Для всех материалов зависимости динамического модуля от степени растяжения возрастают (рис. 5). Это еще одна особенность указанных материалов, поскольку у обычных термопластов модуль при тех же условиях нагрузления уменьшается. На всех зависимостях можно выделить интервалы быстрого и медленного нарастания динамического модуля, а точки перехода, как и следовало ожидать, совпадают с областью излома на кривых растяжения. Результатирующее воздействие одновременного статического и циклического деформирования несколько различается для термовытянутого и нетермовытянутого ПА (рис. 5, кривые I и 2). При разгружении жесткость нетермовытянутого материала оказывается выше, а термовытянутого – ниже исходной, что, вероятно, объясняется большей склонностью нетермовытянутого материала к самоупорядочению.

Анализ общих закономерностей механического поведения полимеров, образующих ЖК-фазу, позволяет провести обобщение их диаграмм растяжения. Для построения обобщенной кривой растяжения необходимо выявить соответственные состояния полимеров. Как одну из особенностей изучаемых материалов можно отметить то, что соответственные состояния для них наблюдаются не только в некоторых точках кривой растяжения, но и в пределах интервалов деформаций, при которых текущий модуль E_2 постоянен.

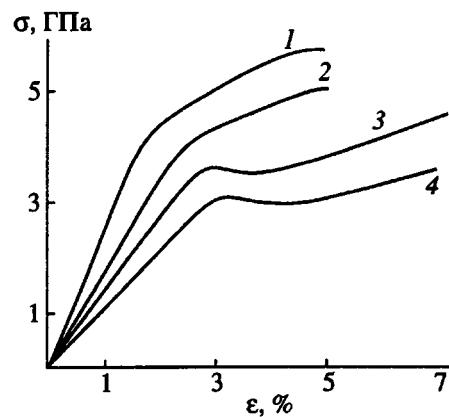


Рис. 4. Кривые растяжения СВМ-Л при 20 (1), 100 (2), 200 (3) и 220°C (4).

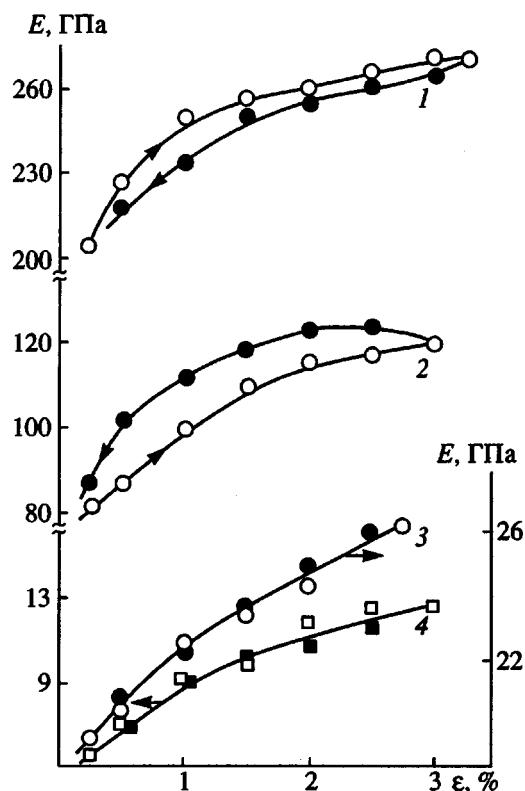


Рис. 5. Зависимость динамического модуля от степени растяжения СВМ-Л (1), СВМ-К (2), полиэфира II (3) и полиэфира III (4).

Светлые точки – нагружение, темные – разгрузение.

Параметр E_2 следует рассматривать как константу, характеризующую деформационно протяженное соответственное состояние с повышенной стабильностью жесткости. В системе координат $\sigma/E_2 - \epsilon(T^*/T)^n$ (σ и ϵ – напряжение и деформация нормируемой кривой растяжения; T^* – температура приведения; n – показатель степени, $n = 1$ при $T < T^*$ и $n = -1$ при $T > T^*$) удается построить обобщенную кривую растяжения СВМ-К, поли-

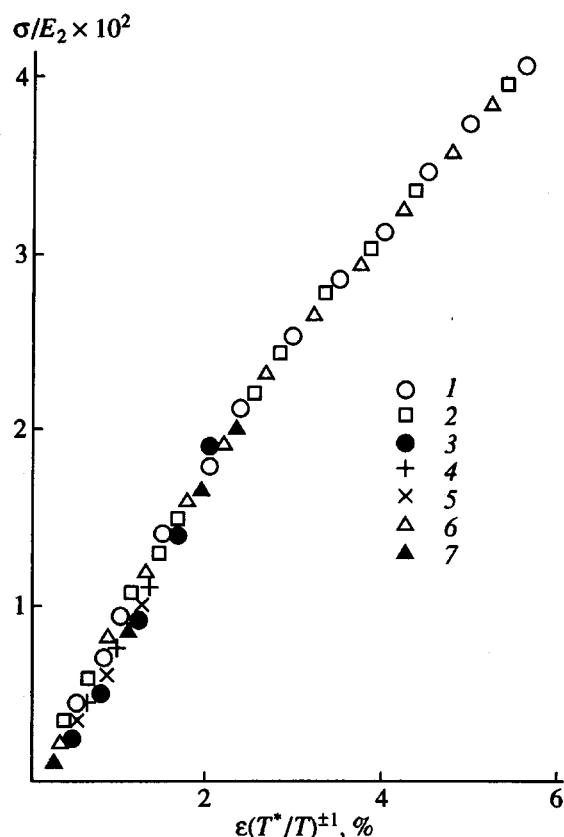


Рис. 6. Обобщенная кривая растяжения. 1 - 3 - СВМ-К при 20 (1), 150 (2) и 300°C (3); 4, 5 - полиэфир II при 150 (4) и 100°C (5); 6, 7 - полиэфир III при 20 (6) и 225°C (7).

эфиров II и III при разных температурах (рис. 6). В качестве температуры приведения выбрана температура, при которой модули E_1 и E_2 совпадают, а форма кривой растяжения меняется на обратную. Полученная для ЖК-полимеров обобщенная кривая растяжения не может быть сведена к единой обобщенной кривой растяжения полимеров, деформирующихся с обычным пределом текучести [12].

Очевидно, что ряд особенностей механического поведения полимеров, образующих ЖК-фазу, носит общий характер. вне зависимости от технологии получения и химической природы у исследованных материалов проявляются некоторые общие основные закономерности поведения при деформировании. Принципиальное отличие от обычных полимеров заключается в том, что ЖК-полимеры как в жидкой, так и в твердой фазе способны образовывать высокостабильные структуры. Можно предполагать, что это результат процессов доориентации, подобных обнаруженным при деформировании жидкокристаллического поли-*n*-фенилентерефталамида [13, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ultra-high modulus polymers / Ed. by Ciferri A., Ward I.M. London: ASP, 1977.
2. Волохина А.В., Кудрявцев Г.И. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 372.
3. Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York: Acad. Press, 1982.
4. Gray G.W. Thermotropic Liquid Crystals. Chichester: Wiley, 1987.
5. Кудрявцева С.Е., Коврига В.В., Лурье Е.Г. // Хим. волокна. 1992. № 5. С. 41.
6. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
7. Иванкина И.В. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИПМ, 1988.
8. Коврига В.В., Лурье Е.Г., Лебединская М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 563.
9. Voyko Yu.M., Kovriga V.V. // Abstr. of the 25th European Conference on Macromolecular Physics. St. Petersburg, 1992. Р. 141.
10. Гуринович Л.Н. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИПМ, 1989.
11. Кудрявцева С.Е., Лурье Е.Г., Коврига В.В. // Пласт. массы. 1993. № 2. С. 52.
12. Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. М.: Химия, 1992.
13. Northolt M.G. // Polymer. 1980. V. 21. N 10. P. 1199.
14. Allen S.R., Roche E.J. // Polymer. 1989. V. 30. N 6. P. 996.

Specific Features of Deformation of Polymers Producing Liquid-Crystalline Phase under Short-Term and Long-Term Loading

S. E. Kudryavtseva and V. V. Kovriga

Research Institute of Plastics, Perovskii proezd 35, Moscow, 111112 Russia

Abstract – Mechanical properties of uniaxially oriented polyamides based on poly-*n*-benzamides prepared from lyotropic solutions and polyesters of hydroxybenzoic and hydroxyphthalic acids prepared from thermotropic melts were studied under tensile drawing, stress relaxation, and dynamic loading as a function of time and temperature. Tensile drawing was shown to be accompanied by the development of stable structures, which were characterized by constant current modulus, which was independent of temperature. At elevated temperatures, the intensity of stress relaxation was found to decrease with increasing the draw ratio. Cyclic loading was shown to decrease polymer compliance. The stress-strain diagrams of tensile drawing of various polymers at different temperatures were summarized.