

УДК 541.64 : 539.3

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
В ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

А. И. Слуцкер, О. Мирзоев

Для высокоориентированных жесткоцепных полимеров (полиимидов) ПАБИ и Кевлар-49 измерены угловые сдвиги меридиональных рентгеновских рефлексов (на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ ) при растягивающем нагружении (до 2.5—3.0 ГПа) и разгрузении в диапазоне температур 100—600 К. В отличие от упругой деформации обычных (неполимерных) решеток обнаружены значительная зависимость растяжения полимерных решеток от температуры, решеточная ползучесть, релаксационное восстановление, сильный гистерезис. Для объяснения привлекаются представления о термоактивированных конформационных переходах цепных молекул и полимерных решетках.

В отличие от решеток низкомолекулярных веществ решетки, построенные из цепных полимерных молекул, могут содержать специфические дефекты, обусловленные различным конформационным состоянием цепных молекул. Так, наряду с полностью распрявленными участками макромолекул (транс-конформации) могут находиться участки, содержащие «изломы» или повороты в скелетах цепных молекул (цис- и гош-конформации) [1]. Возможность конформационных переходов для молекул в решетках приводит к сравнительно большим по величине изменениям решеточных характеристик при воздействии на полимерные кристаллы [2].

В настоящей работе проведено изучение релаксационных явлений в решетках некоторых полимеров при температурно-силовых воздействиях.

Объектами служили высокоориентированные и высококристаллические волокна из жесткоцепных полимеров—полиимидов: полиамидо-бензимидазол (ПАБИ) и полипарафенилен—терефталамид (Кевлар-49). Структурные формулы этих полимеров можно найти в [3]. Для иллюстрации разницы в поведении решеток данных полимеров и «обычных» решеток использовался поликристаллический молибден.

За поведением решеток следили методом рентгеновской дифракции на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . В рентгеновский гониометр вводились приставки, позволяющие изменять температуру образцов в диапазоне 100—600 К путем обдува их охлажденным или нагретым воздухом и одновременно проводить растягивающее нагружение и разгрузение образцов, используя систему блоков, согласованную с гониометром.

Изменение температуры и нагружение образцов вызывают изменение углового положения рентгеновских рефлексов, что позволяет находить относительное изменение межплоскостных расстояний  $\epsilon$  по выражению, следующему из уравнения Вульфа—Брэгга:

$$\epsilon = \Delta d/d = -\Delta\theta/\text{tg } \theta, \quad (1)$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние;  $\theta$  — брэгговский угол (центр тяжести рефлекса);  $\Delta\theta$  — изменение брэгговского угла. Во всех случаях измерялось изменение межплоскостных расстояний вдоль оси растягивающего нагружения.

Найденные по угловым сдвигам рефлексов относительные изменения межплоскостного расстояния [111] в Мо представлены на рис. 1. Видно,

что растягивающее нагружение приводит к линейному возрастанию межплоскостных расстояний. Модуль упругости  $E = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon \approx 240$  ГПа, что согласуется с литературными данными [4]. Главное же, что следует подчеркнуть: значение  $E$  (наклон графиков) практически одинаково при различных температурах нагружения (разгрузки), что соответствует слабой

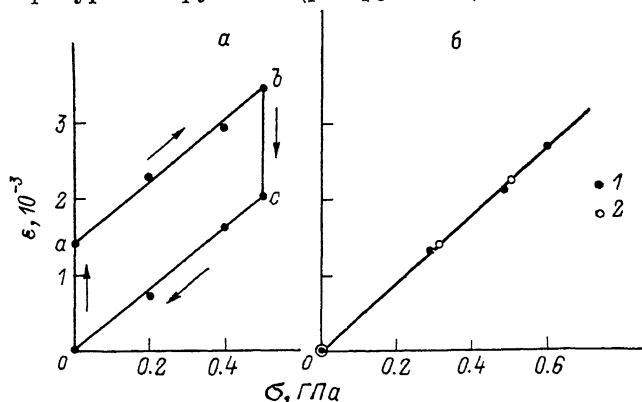


Рис. 1. Растяжение решетки молибдена.

*a*: *oa* — нагрев от 110 до 400 К, *ab* — нагружение при 400 К, *bc* — охлаждение от 400 до 110 К, *co* — разгрузка при 110 К; *б*: 1 — нагружение, 2 — разгрузка при 293 К.

зависимости упругости обычных решеток от температуры [5]. Отметим также фактическое отсутствие гистерезиса в цикле нагружение—разгрузка (рис. 1, б) для Мо. На рис. 1, *a* видно также термическое расширение и сокращение решетки Мо как в свободном (отрезок *oa*), так и в нагруженном (отрезок *bc*) состояниях. Нагрузка в данном диапазоне практи-

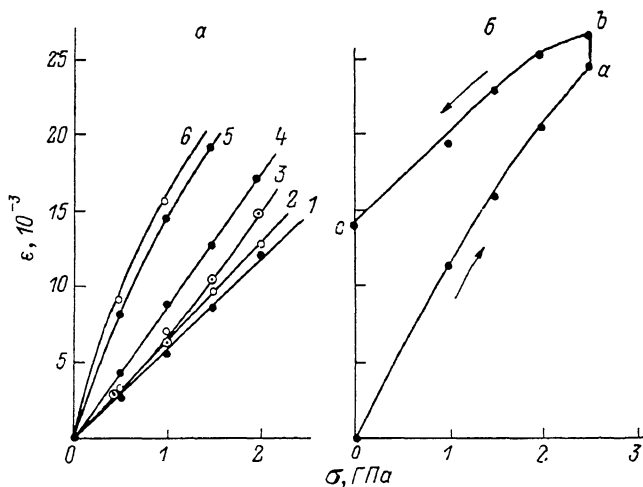


Рис. 2. Растяжение решетки ПАБИ.

*a*: 1 —  $T=100$ , 2 — 200, 3 — 293, 4 — 400, 5 — 500, 6 — 600 К; *б*: *oa* — нагружение при 450 К, *ab* — охлаждение от 450 до 110 К, *bc* — разгрузка при 110 К.

чески не влияет на коэффициент термического расширения ( $\alpha = \Delta\varepsilon / \Delta T$ ), который имеет значение  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рис. 1, *a*), что также согласуется с известными данными для Мо [6]. Таким образом, результаты для Мо демонстрируют обычное упругое поведение решетки, слабую температурную зависимость упругости, а по близости найденных значений  $E$  и  $\alpha$  литературным свидетельствуют о надежности измерений.

Поведение решеток полимеров существенно иное. На рис. 2 приведены данные по изменению межплоскостного расстояния вдоль оси волокна в решетке ПАБИ (для Кевлар-49 результаты подобны). Прежде всего

видно, что растяжение решетки достаточно сильно зависит от температуры (рис. 2, а), увеличиваясь с ростом  $T$ . Если модуль упругости при низкой температуре (110 К; рис. 2, а, 1) имеет значение  $\sim 170$  ГПа, которое, хотя и меньше, но все же сравнимо с теоретическим значением продольного модуля упругости карбоцепного скелета полимерной молекулы (200—250 ГПа [7]), то при повышенной температуре на начальной стадии нагружения (600 К; рис. 2, а, б) модуль оказывается весьма малым  $\sim 50$  ГПа, что никак не может быть связано с температурным уменьшением истинного модуля упругости карбоцепного скелета. Такое поведение решетки можно связать с конформационными переходами цепных молекул в ней. Действительно, до нагружения решетка насыщена «свернутыми» цис-конформерами, каждый из которых несколько короче (на  $\sim 3\%$ ) соответствующего транс-участка [8]. Среднее межплоскостное расстояние складывается с участием транс- и цис-конформеров по формуле смещения [9]. При низкой температуре цис—транс-переходы затруднены (см. ниже), их происходит сравнительно немного и поэтому растяжение решетки определяется главным образом истинным упругим растяжением цепных молекул (отсюда и получается, что модуль упругости решетки лишь ненамного меньше модуля продольной упругости молекул). С повышением температуры возможности цис—транс-переходов при нагружении возрастают и в растяжении решетки наряду с истинным упругим растяжением молекул все большую долю составляют растяжения молекул за счет конформационных переходов в них. Отсюда и следует резкое падение модуля упругости.

Чувствительность интенсивности конформационных переходов к температуре связана с тем, что цис- и транс-состояния разделяет потенциальный барьер, оцениваемый в несколько десятков кДж/моль [10], который прикладываемым напряжением снижается именно для цис—транс-переходов.

Изложенный характер деформирования решетки хорошо подтверждается возможностью «заморозить» решетку полимера в обедненном по цис-конформерам состоянии (рис. 2, б). Решетка растягивается при повышенной температуре (отрезок  $oa$ ) до весьма высоких напряжений (2.5 ГПа), так что значительная доля цис-конформеров переходит в транс-конформеры. Затем под нагрузкой образец охлаждается до 110 К. Дополнительное растяжение решетки при охлаждении (отрезок  $ab$ ) объясняется известным фактом отрицательного коэффициента термического продольного расширения у цепных молекул из-за ослабления поперечных тепловых колебаний молекул [11]. Разгрузка охлажденной решетки вызывает ее сокращение (отрезок  $bc$ ), однако далеко не до исходного состояния (остаточное растяжение — отрезок  $co$  с вычетом  $ab$ ). Остаточное растяжение решетки, очевидно, связано с тем, что при низкой температуре обратные конформационные переходы (т. е. транс—цис) резко заторможены и к разгрузке решетка остается пересыщенной «замороженными» транс-конформерами (или обедненной цис-конформерами). Средний модуль упругости при разгрузке, как видно из рис. 2, б, составляет  $\sim 200$  ГПа, т. е. приближается к истинному модулю продольной упругости макромолекул.

Таким образом, есть основания считать, что растяжение решетки кристаллитов в исследуемых полимерах в значительной мере связано с конформационными переходами, осуществляемыми термоактивационным механизмом. Тогда здесь можно ожидать соответствующих кинетических явлений со скоростью, зависящей от температуры. Релаксационные явления в решетках данных полимеров действительно наблюдаются (рис. 3). На рис. 3, а показана «ползучесть» решетки — возрастание со временем ее растяжения при действии постоянного напряжения. Для этого образец предварительно охлаждался до 110 К и нагружался ( $\sigma = 2.5$  ГПа). Растяжение решетки при этом, как уже отмечалось, было преимущественно истинно упругим, без существенного участия конформационных переходов. Затем приведенные в такое состояние образцы под нагрузкой

отогревались до различных температур, после чего производились дифракционные измерения в различные периоды времени. В отогретых образцах шли конформационные (цис—транс) переходы, интенсивность которых достаточно резко зависит от температуры (рис. 3, а).

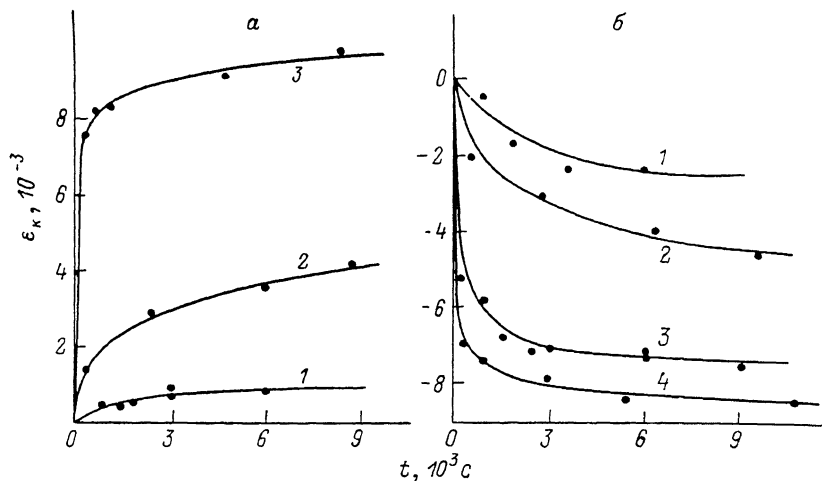


Рис. 3. Релаксационная деформация решетки ПАБИ.

а — ползуещесть решетки.  $T, K$ : 1 — 110, 2 — 240, 3 — 293; б — восстановление исходного состояния решетки после растяжения.  $T, K$ : 1 — 110, 2 — 240, 3 — 270, 4 — 293.

На рис. 3, б показан обратный процесс восстановления исходного конформационного состояния. Для этого осуществлялся цикл, когда после разгрузки охлажденная (до 110 К) решетка оказывалась пересыщенной транс-конформерами. Такие образцы (в разгруженном состоянии) подвергались отогреву до различных температур, и проводились дифракционные измерения. Можно видеть, как с сильной зависимостью от температуры идет сокращение решетки во времени, что обусловлено транс—цис-переходами, т. е. приближение ее к исходному конформационному состоянию.

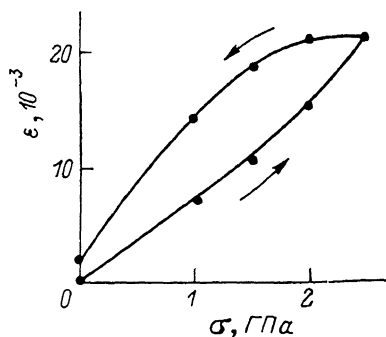


Рис. 4. Деформационный гистерезис решетки. 293 К. ПАБИ.

Дополним приведенные выше данные по специфике деформирования полимерных решеток результатами измерений в циклах нагружение—разгружение. Такие данные для одной (комнатной) температуры представлены на рис. 4. Видно, что в отличие от деформации решетки Мо (рис. 1, б) здесь имеет место резко выраженный гистерезис, связанный, очевидно, также с конформационными процессами.

Таким образом, в решетках полимеров наблюдаются необычные, с точки зрения свойств решеток низкомолекулярных веществ, деформационные явления релаксационного характера. Следует отметить, что для ориентированных жесткоцепных полимеров практически вся деформация образцов обусловлена деформацией решетки кристаллитов (в отличие от ориентированных гибкоцепных полимеров, где основной вклад в деформацию образцов дает растяжение не кристаллитов, а аморфных участков [12]), что позволяет связать решения задач повышения деформационно-прочностных свойств объектов с изменением состояния именно решетки кристаллитов.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Френкель С. Я. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энц., 1974, т. 2, с. 107.
- [2] Курземниекс А. Х. Мех. композ. материалов, 1979, № 1, с. 10—16.
- [3] Галь А. Э., Закревский В. А., Перепелкин К. Е. Высокомолекуляр. соед., 1984, т. А26, № 11, с. 2326—2331.
- [4] Молибден. Сб. статей. М.: ИЛ, 1962. 394с.
- [5] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792с.
- [6] Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [7] Перепелкин К. Е., Черейский З. Ю. Мех. полим., 1977, № 6, с. 1002—1008.
- [8] Слуцкер А. И., Исмонкулов К., Черейский З. Ю. и др. Высокомолекуляр. соед., 1988, т. А30, № 2, с. 424—430.
- [9] Goland A. N., Keating D. T. J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, N 2, p. 814—821.
- [10] Jan J. F., Motanu E. A., Hoffman R., Sherada H. A. J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, N 2, p. 420—429.
- [11] Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280с.
- [12] Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. ФТТ, 1964, т. 6, № 12, с. 3601—3607.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 января 1988 г.  
В окончательной редакции  
23 февраля 1988 г.