

УДК 541.64:539.3

©1995

ГИСТЕРЕЗИСЫ В ОБРАТИМОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

А.И.Слуцкер, О.Мирзоев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург.
(Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.)

Для высокоориентированных жесткоцепных полимеров (полиимидов) ПАБИ и Кевлар-49 измерены угловые сдвиги меридиональных рентгеновских рефлексов (излучение $\text{CuK}\alpha$) при растягивающем нагружении (до 5 GPa) и разгрузке в диапазоне температур 110–450 К. В отличие от упругой деформации обычных (неполимерных) решеток обнаружены сильные гистерезисы в циклах нагружение–разгрузка. Для объяснения привлекаются представления о конформационных дефектах в полимерных решетках, конформационных переходах, которые вносят значительный вклад в деформацию решеток, и о проскальзывании отдельных цепных молекул в полимерных решетках.

Кристаллические решетки полимеров построены из цепных молекул. Отсюда следуют особенности их свойств в отличие от «обычных» решеток низкомолекулярных веществ.

Межцепное взаимодействие значительно слабее внутрцепного (вдоль осей молекул). Поэтому при нагружении возможно проскальзывание отдельных молекул в решетке. Цепные молекулы в решетке наряду с распрямленными участками (трансконформации) могут содержать участки с «изломами» или поворотами в скелетах макромолекул (дис- и гошконформации). (рис. 1, b). Конформационные переходы в молекулах под нагрузкой могут вносить существенный вклад в общую деформацию решетки.

Проведенными ранее исследованиями выявлен ряд особенностей деформирования полимерных кристаллических решеток, связанных с их цепным строением и специфическими (конформационными) дефектами в полимерных решетках [1–3]. Так, установлены сильная температурная зависимость и релаксационный характер деформирования этих решеток, обусловленные кинетикой конформационных переходов; наблюдаются аномальные, на первый взгляд, температурные эффекты в циклах нагружение–разгрузка при смене температуры в середине цикла и др.

В настоящей работе рассматриваются гистерезисы и их особенности при деформировании полимерных решеток в циклах нагружение–разгрузка.

Объектами были выбраны высокоориентированные и высококристаллические волокна из жесткоцепных полимеров: полиамидобензимидазол (ПАБИ) и полипарафенилен-терефталамид (Кевлар-49).

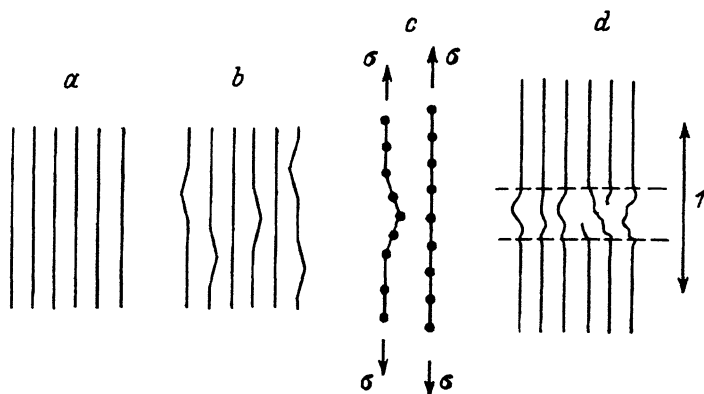


Рис. 1. Схемы: бездефектная решетка цепного строения (а), решетка с дисконформерами в цепных молекулах (б), переход дисконформера в транс-конформер при растягивающем нагружении цепной молекулы (с), кристаллиты и соединяющая их разупорядоченная область (d).

1 — ось ориентации.

Структурные формулы данных полимеров приводятся в [4]. Нагружение велось вдоль осей волокон, т.е. оси ориентации полимеров были направлены вдоль осей цепных молекул в решетке кристаллитов. Разница в поведении решеток полимеров и «обычных» решеток демонстрируется на примере поликристаллического молибдена.

Деформацию решеток регистрировали методом рентгеновской дифракции (излучение $\text{CuK}\alpha$). Рентгеновский гониометр оснащался приставками, позволяющими изменять температуру образцов в диапазоне 100–600 К и одновременно проводить (ступенчато) растягивающее нагружение и разгрузку образцов. Высокая прочность объектов позволяла изучать поведение решеток при нагрузках вплоть до весьма больших (до 5 ГПа).

Деформацию решеток — относительное изменение межплоскостных расстояний $\varepsilon = \Delta d/d$ (d — межплоскостное расстояние) — измеряли по угловому смещению $\Delta\varphi$ соответствующих брегговских рефлексов.

Из уравнения Вульфа-Брегга следует

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\varphi}{2 \operatorname{tg} \varphi_{m/2}}, \quad (1)$$

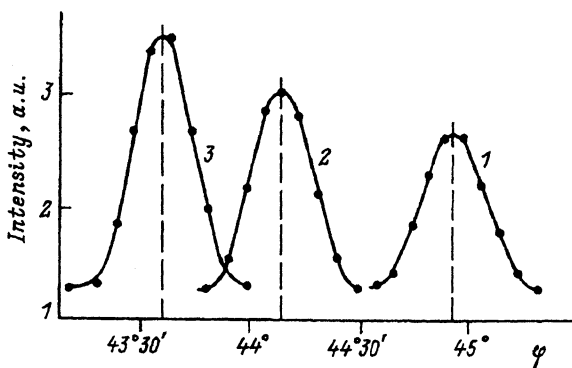
где φ_m — угловое положение центра тяжести рефлекса (двойной брегговский угол) в исходном (до нагружения) состоянии.

Во всех случаях использовались меридиональные рефлексы для исследуемых полимеров, и по их смещению измерялась деформация решеток вдоль осей цепных молекул при продольном нагружении образцов.

Пример поведения меридионального рефлекса при растягивающем нагружении образца ПАБИ показан на рис. 2. Можно видеть достаточно сильный сдвиг рефлекса в сторону меньших углов, что в соответствии с выражением (1) означает продольное растяжение решетки. Отметим, что угловая полуширина рефлекса практически сохраняется. Заметно возрастает при нагружении интенсивность рефлекса. Все

Рис. 2. Угловые контуры меридионального рефлекса ПАБИ.

Излучение $\text{CuK}\alpha$. Растягивающее напряжение образца — при 110 К. Напряжение σ (ГПа): 1 — 0, 2, 3 — 5.



вместе это означает уменьшение в растягивающейся решетке статических искажений первого рода и отвечает упорядочению решетки за счет перехода цисконформеров в трансконформеры для растягиваемых макромолекул [2,3].

По данным типа приведенных на рис. 2 и производилось измерение зависимостей $\epsilon(\sigma)$ (σ — растягивающее напряжение) при разных температурах в циклах нагружение–разгрузка.

Нагружение и разгрузка производились ступенчато. При этом на каждой ступени образцы перед рентгеновским измерением выдерживались достаточное время (от 0.5 до 1 h) для практического завершения релаксационного процесса деформирования решетки [3] и установления в ней квазиравновесной деформации.

На рис. 3 приведены зависимости $\epsilon(\sigma)$ в циклах нагружение–разгрузка для образцов ПАБИ при двух температурах (110 и 450 К). Можно видеть близкие к линейным зависимости $\epsilon(\sigma)$ на ветви нагружения. Наклоны этих зависимостей отвечают статическим модулям $E = (\Delta\epsilon/\Delta\sigma)^{-1}$: ~ 170 и ~ 110 ГПа при 110 и 450 К соответственно. Такие значения заметно ниже теоретического значения продольного модуля упругости карбоцепного скелета молекулы ПАБИ: ~ 250 ГПа [5]. Это связано с конформационной составляющей деформации молекул ПАБИ в решетке, которая, естественно, возрастает при повышении температуры [3]. Из рис. 3 видно, что и при полной разгрузке

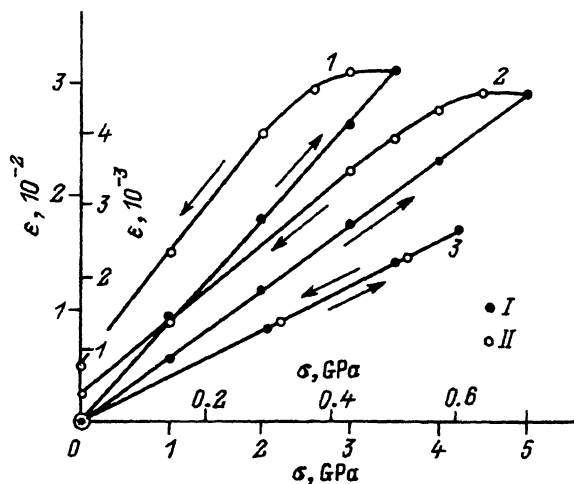


Рис. 3. Продольное растяжение решетки ПАБИ (1, 2) в циклах нагружение(I)–разгрузка(II). T (К): 1 — 110, 2 — 450, 3 — 293 (молибден). Правый вертикальный и верхний горизонтальный масштабы — для кривой 3.

имеется некоторая остаточная деформация. Эта деформация связана с неполным восстановлением исходного конформационного состояния молекул и может быть снята более интенсивным прогревом разгруженного образца [2,3].

Главное же внимание обратим на форму гистерезисной зависимости $\epsilon(\sigma)$ на ветви разгрузки, особенно в ее начальной части. Можно видеть, что на первой ступени разгрузки, когда растягивающая нагрузка снижается на 0.5 GPa, уменьшения деформации решетки не происходит. И только на последующих ступенях разгрузки идет нормальное продольное сокращение решетки.

Подобные данные по зависимостям $\epsilon(\sigma)$ в циклах нагружение-разгрузка получены и для образцов Кевлар-49.

Подчеркнем, что деформация решетки низкомолекулярного вещества названных для полимеров особенностей деформирования решетки не демонстрирует. На рис. 3 приведена зависимость $\epsilon(\sigma)$ для молибдена. Наклон этой зависимости отвечает истинному модулю упругости молибдена: 240 GPa [6]. Температурная зависимость модуля очень слабая [3]. И, наконец, гистерезис в цикле нагружение-разгрузка, как видно из рис. 3, не наблюдается.

Более детально гистерезисное поведение деформации решетки ПАБИ можно видеть на рис. 4.

При первой частичной разгрузке (от 2 до 1.5 GPa) и последующем восстановлении нагрузки (до 2 GPa) растянутая решетка практически «не замечает» манипуляций с нагрузкой. При следующем, более глубоком, частичном разгрузении (от 2.5 до 1.5 GPa) начинается сокращение решетки, но при восстановлении нагрузки решетка на первых ступенях слабо реагирует на увеличение нагрузки, а затем нелинейно растягивается с ростом напряжения.

Как же можно объяснить гистерезисные особенности деформирования данных полимерных решеток?

Поскольку, как уже отмечалось, подобных особенностей нет у низкомолекулярных решеток, то особенности полимерных решеток (сильные гистерезисы в деформировании) естественно связать с цепным строением решеток и со специфическими конформационными дефектами в них.

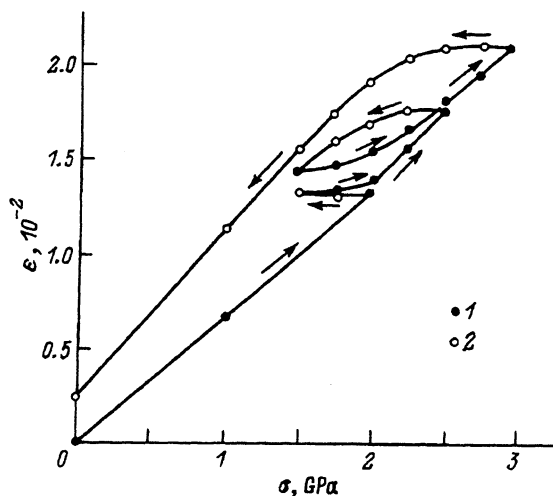


Рис. 4. Продольное растяжение решетки ПАБИ с последовательными нагружениями (1) и разгрузками (2), $T = 293$ К.

Деформация (растяжение) в полимерной решетке складывается из двух составляющих: истинного упругого растяжения скелетных межмолекулярных связей (это и определяет теоретический модуль упругости макромолекул) и удлинения из-за перехода дисучастков молекул в более длинные (на 3% для ПАБИ [2]) трансучастки (конформационная составляющая деформации) (рис. 1,с). Растягивающее напряжение вызывает переход изогнутого участка молекулы в распрямленный и, естественно, препятствует обратному переходу. Наряду с этим при переходе дисконформера в трансконформер неизбежен некоторый сдвиг участков данной цепной молекулы относительно соседних (рис. 1,с). Такой сдвиг вызывает деформацию межмолекулярных (межцепных) связей, что приводит к возникновению напряжений, стремящихся восстановить исходное конформационное состояние. При значительной или полной разгрузке образца именно эти напряжения вызывают сокращение решетки за счет обратных (т.е. транс-дис) переходов. Если же нагрузка снижается незначительно и продолжает действовать достаточно большое растягивающее напряжение, то возникших внутренних напряжений недостаточно для существенной реализации обратных переходов. Этим можно объяснить весьма слабый спад растяжения решетки на первых ступенях разгрузки (рис. 3,4).

Однако одно такое рассуждение не объясняет полного отсутствия спада растяжения на первой ступени разгрузки (рис. 3,4). Если обратные конформационные переходы задержаны, то должно было бы проявиться истинное упругое сокращение скелета молекул. Так, при уменьшении напряжения на 0.5 GPa (как, например, на рис. 3) сокращение решетки должно составить $\Delta\epsilon = \Delta\sigma/E \approx 0.2 \cdot 10^{-2}$, т.е. величину вполне заметную ($E = 250$ GPa — модуль упругости скелета молекулы). Поэтому требуется учесть еще один фактор в нагружении решетки полимерных кристаллитов в ориентированных волокнах.

Приложенная к образцу (волокну) внешняя растягивающая сила передается на кристаллиты в объеме волокна через соединяющие кристаллиты неупорядоченные межкристаллитные области (рис. 1,д). Неупорядоченность приводит к тому, что составляющие эти прослойки участки цепных молекул нагружаются неравномерно. Вследствие этого и участки молекул, составляющие кристаллиты, нагружаются также неравномерно по поперечному сечению кристаллитов. По-видимому, именно эта неравномерность нагрузок на молекулах вызывает неодновременность дис-транс-переходов по мере возрастания внешнего напряжения и приводит к приблизительно линейной зависимости конформационной деформации решетки от напряжения (рис. 3,4). Если бы молекулы нагружались равномерно, то зависимость $\epsilon(\sigma)$ должна была иметь S-образный характер с выходом уже при средних напряжениях на наклон, отвечающий теоретическому модулю упругости (после того как все дисконформеры перешли бы в трансконформеры). Распределение, и очевидно достаточно широкое, напряжений на молекулах размывает область нагрузок, в которой постепенно накапливаются дис-транс-переходы. Этот же фактор неравномерности нагрузок способен вызывать проскальзывание (протягивание) особо сильно напряженных молекул относительно соседних в решетке. Возможно, что существенная часть нагрузки сосредоточена на сравнительно небольшом числе особо напряженных молекул. Тогда

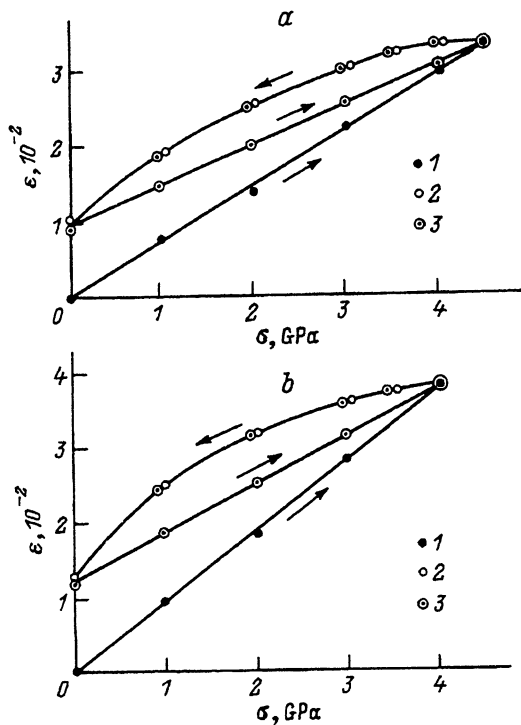


Рис. 5. Микро- и макродеформация ПАБИ в циклах нагружение-разгрузка ($T = 293\text{ K}$) при продольном растяжении решетки (а) и растяжении образца (волокна) (б). 1 — нагружение и 2 — разгрузка в первом цикле, 3 — нагружение и разгрузка во втором цикле.

при незначительном снижении нагрузки будет происходить обратное проскальзывание именно этих перенапряженных молекул, а основной объем решетки кристаллита не почувствует разгрузки и не будет сокращаться. Более того, разгрузка этой небольшой доли перенапряженных молекул может вызвать даже некоторое возрастание напряжения на остальной части решетки и, как следствие, парадоксальный результат в виде увеличения растяжения решетки при некоторой разгрузке образца. В ряде экспериментов (например, рис. 5) отмечалась тенденция к подобному поведению решетки. Эти вопросы подлежат дальнейшему уточнению.

Отметим, что проскальзывание отдельных молекул в кристаллических решетках под нагрузкой рассматривалось ранее для гибкоцепных полимеров [7].

Предложенное объяснение наблюдающимся гистерезисным особенностям деформирования решеток жесткоцепных полимеров, разумеется, требует дальнейших исследований для лучшего обоснования природы этих интересных явлений.

В заключение приведем данные по сопоставлению зависимостей от напряжения деформации решетки (микродеформации) и деформации всего образца (макродеформации).

Макродеформация волокон измерялась на нагружательной машине «Instron» при малой скорости нагружения и разгрузки $5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Проверка квазистатичности нагружения проводилась путем уменьшения скорости на десятичный порядок. Сохранение устойчивости зависимостей $\varepsilon(\sigma)$ подтверждала квазистатичность (квазиравновесность) режима нагружения и разгрузки.

Результаты по микро- и макродеформации ПАБИ представлены на рис. 5. Приведены данные двух последовательных циклов нагружение-разгрузка. Можно видеть высокую степень подобия зависимостей. Имеется лишь некоторое количественное различие в величине деформации. Макродеформация (ε_m) несколько превышает микродеформацию (ε_μ). Из рис. 5 следует

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_\mu} \simeq 1.2 \div 1.3.$$

Превышение макродеформации на 20–30% представляется естественным, так как в ней наряду с деформацией кристаллитов участвует и деформация менее упорядоченных, но в силу этого более податливых межкристаллитных областей, о которых говорилось выше. Но основная часть деформации волокна определяется деформацией решетки кристаллитов. Это отличает деформирование жесткоцепных полимеров от гибкоцепных, для которых деформация кристаллитов составляет небольшую часть ($\sim 20\%$) от общей деформации.

Отметим, что начальные ступени разгрузки дают хотя и не сильное, но заметное сокращение образца (рис. 5, *b*) (в отличие от отсутствия такого сокращения в решетке (рис. 5, *a*)). Это указывает на разницу в деформационном поведении решеток кристаллитов и межкристаллитных областей и согласуется с соображениями о сокращении перенапряженных молекул, высказанными выше.

Наблюдающаяся разница в деформационном поведении как решетки, так и образца в первом и втором циклах (последующие циклы аналогичны второму) отвечает некоторой остаточной пересыщенности трансконформерами после первого цикла и последующему конформационному деформированию при изменившемся соотношении цис- и трансконформеров в решетке кристаллитов.

Отмеченная выше обусловленность деформации образцов деформацией главным образом решетки кристаллитов ведет к заключению о том, что практические задачи улучшения механических свойств данных полимерных волокон (имеющих, кстати, большое техническое применение) должны решаться путем воздействия именно на решетку кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08833).

Список литературы

- [1] Курземниекс А.Х. // Механика композит. материалов. 1979. № 1. С. 10–16.
- [2] Слуцкер А.И., Исмонкулов К., Черейский З.Ю., Добровольская И.П., Мирзоев О. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424–430.
- [3] Слуцкер А.И., Мирзоев О. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2355–2359.
- [4] Галь А.Э., Закревский В.А., Перепелкин К.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2326–2331.
- [5] Перепелкин К.Е., Черейский Э.Ю. // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1002–1008.
- [6] Молибден: Сб. статей. М.: ИЛ, 1962. 394 с.
- [7] Слуцкер А.И., Савицкий А.В., Исмонкулов К., Сидорович А.А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 140–144.