

УПРУГОСТЬ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© А.И.Слуцкер, О.Мирзоев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 19 сентября 1995 г.)

Для высокоориентированных волокон из жесткоцепных полимеров (полиимидов) ПАБИ и Кевлар-49 измерены упругие (обратимые) деформации, деформации их кристаллических решеток (методом рентгеновской дифракции) и скорости ультразвука при растягивающем нагружении до 4–5 ГПа. Температура варьировалась от 4.2 до 600 К. По этим данным в зависимости от температуры и напряжения определены статические и динамические модули упругости. Обнаружены особенности упругого поведения полимеров: сильная температурная зависимость модулей упругости, резкое отличие в силовых зависимостях статического и динамического модулей. Для объяснения привлечены представления о конформационных дефектах в решетках кристаллитов полимеров и об эволюции этих дефектов при нагружении.

Упругость полимерных материалов резко отличается от упругости низкомолекулярных твердых тел. Особенно ярко это проявляется для неориентированных полимеров вблизи и выше температуры стеклования. В этих случаях значения обратимой деформации (сотни и более процентов) несоизмеримо велики по сравнению с упругой деформацией низкомолекулярных тел и сильно зависят от температуры. Названные особенности связаны с тем, что основная доля упругой деформации таких полимеров имеет специфическую конформационно-энтропийную природу.

Жесткоцепные полимеры (полимеры с диклическими группами в скелетах цепных молекул) в ориентированном состоянии имеют, как правило, высокую степень кристалличности. И хотя, казалось бы, конформационно-энтропийные процессы в кристаллической решетке затруднены, но при растягивающем нагружении ориентированных жесткоцепных полимеров наблюдается повышенная и зависящая от температуры упругая деформативность [1–3]. Вопрос о микромеханике упругого деформирования данных полимеров явился предметом обсуждения в ряде работ. Были выдвинуты альтернативные варианты: реологически поворотное перемещение кристаллитов за счет деформаций в межкристаллитных прослойках [1,4] или деформационные процессы в самих кристаллитах [3,5].

В настоящей работе ставилась задача исследовать упругую деформируемость подобных полимеров на макроуровне (деформация образ-

ца) и микроуровне (деформация решетчатых кристаллитов), а также сравнить их характеристики упругости при статическом и динамическом воздействии.

Объектами были выбраны высокоориентированные и высококристаллические волокна из жесткоцепных полимеров: полиамидобензимидазол (ПАБИ) и полипарафенилен-терефталамид (Кевлар-49). Структурные формулы данных полимеров приводятся в [6]. Образцы брались в виде пучков моноволокон. Моноволокна имели диаметр 8–10 μm . В пучках содержалось 140–160 моноволокон. Высокая разрывная прочность волокон позволяла прикладывать к ним растягивающие напряжения вплоть до 4–5 ГПа. Общая область вариации температуры составляла 4.2–600 К. Макродеформация волокон ε_M измерялась на лабораторных установках при статическом нагружении. Микродеформация ε_μ — продольное растяжение решетки (относительное изменение межплоскостных расстояний) кристаллитов — регистрировалась методом рентгеновской дифракции (излучение $\text{CuK}\alpha$) по угловому смещению соответствующих брэгговских меридиональных рефлексов

$$\varepsilon_\mu = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varphi_m}{2} \cdot \Delta\varphi,$$

где d и Δd — межплоскостные расстояния и их изменение, φ_m — угол центра тяжести рефлекса, $\Delta\varphi$ — угловой сдвиг рефлекса.

Рентгеновский гониометр ГУР-5 оснащался приставками, позволяющими изменять температуру образца в диапазоне 100–600 К и одновременно проводить (ступенчато) растягивающее нагружение (и разгрузку) волокон. Примеры меридиональных рефлексов для ПАБИ и Кевлара и их сдвигов при нагружении приведены в [3,7]. Ультразвуковое зондирование волокон для определения динамического модуля упругости E_D проводилось на установке УК-1ОПМС при частоте ультразвука 60 кГц. Установка оснащалась приставкой для растягивающего нагружения волокон.

Как для макро-, так и для микродеформации данных волокон наблюдается явление ползучести — изменение под постоянной нагрузкой деформации во времени, идущее с затухающей скоростью [5]. Поэтому для установления зависимостей деформации от напряжения σ и температуры T требовалось определенное «выжидание» на каждой ступени нагружения, пока полимер придет к квазистабильному при данной нагрузке состоянию. В соответствии с данными [5] измерения зависимостей $\varepsilon_M(\sigma, T)$ и $\varepsilon_\mu(\sigma, T)$ проводились через 1–2 ч после приложения нагрузки на каждой ступени.

Полученные с соблюдением этих условий зависимости $\varepsilon_M(\sigma, T)$ и $\varepsilon_\mu(\sigma, T)$ для ПАБИ и Кевлара показаны на рис. 1, 2. Видно, что при одних и тех же значениях σ и T макродеформации выше микродеформаций (примерно на 20–40%). Это означает, что деформация волокон в целом складывается из деформации кристаллических и более податливых аморфных областей. С учетом высокой кристалличности волокон (доли объема волокна, занятой кристаллическими областями), составляющей 80–90% [4,8], следует заключить, что деформация волокон в значительной мере определяется деформацией кристаллитов.

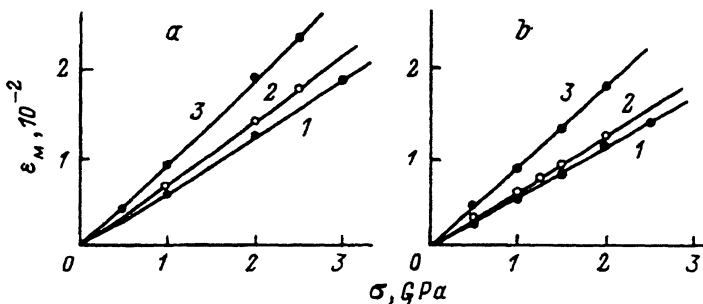


Рис. 1. Растяжение волокон (макродеформация).
 а — ПАБИ, б — Кевлар-49. $T(K)$: 1 — 4.2, 2 — 77, 3 — 293.

Измеренные макро- и микродеформации являются обратимыми [3,5,7]. При разгрузке исходные размеры волокон и межплоскостные расстояния в кристаллитах восстанавливаются, хотя это восстановление идет с гистерезисом и сравнительно медленно [5,7]. Из рис. 1,2 видно, что зависимости $\epsilon_M(\sigma)$ и $\epsilon_\mu(\sigma)$ являются приблизительно линейными. Наклоны этих зависимостей возрастают с температурой.

Отмеченная обратимость деформаций позволяет охарактеризовать деформативность волокон и решеток кристаллитов статическими модулями упругости, определяемыми из наклонов $\epsilon(\sigma)$

$$E_S = \left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta \sigma} \right)^{-1}.$$

Полученные из данных рис. 1 зависимости $E_S(T)$ для макро- и микродеформаций приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что при низких температурах статические модули упругости имеют значения $\sim 150-170$ ГПа для волокон и $\sim 180-230$ ГПа для кристаллитов в волокнах. С ростом температуры значения модулей резко падают. Модуль упругости скелета цепных молекул данных полимеров составляет ~ 250 ГПа [4,9]. Таким образом, при низких температурах измеренные статические упругие модули решеток кристаллитов оказываются

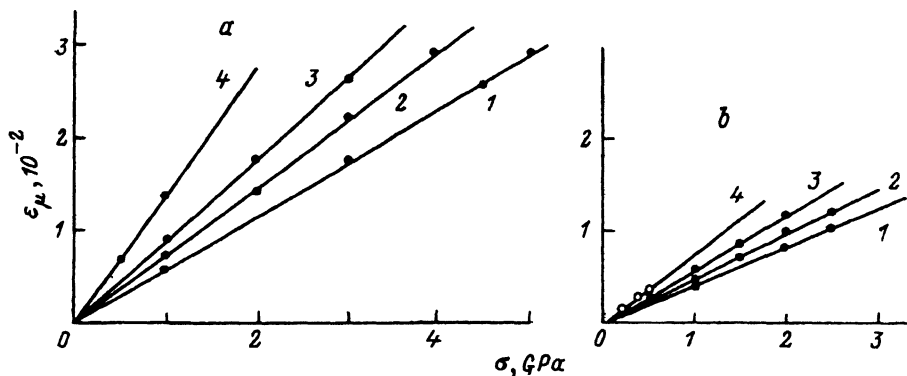


Рис. 2. Продольное растяжение решетки кристаллитов (микродеформация).
 а — ПАБИ, б — Кевлар-49. $T(K)$: 1 — 110, 2 — 293, 3 — 400, 4 — 600.

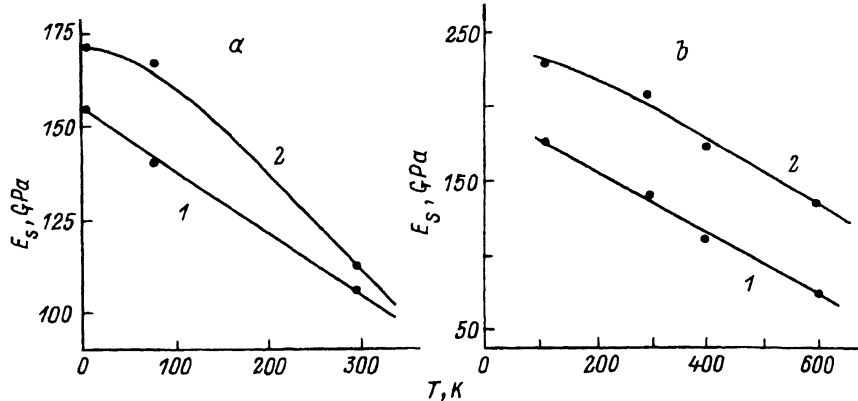


Рис. 3. Температурные зависимости статических модулей упругости. а — волокна, б — решетки кристаллитов. 1 — ПАБИ, 2 — Кевлар-49.

близкими (хотя и несколько ниже) к упругим модулям распрямленных цепных молекул. Это означает, что при низких температурах происходит достаточно однородное деформирование решетки кристаллитов при истинном упругом растяжении ковалентных связей и увеличении валентных углов в скелетах молекул.

С повышением температуры ситуация, очевидно, изменяется. Температурная зависимость упругости решеток с жесткими ковалентными связями является весьма слабой [10]. Так, в диапазоне 0–600 К падение модуля упругости за счет ангармоничности межатомного взаимодействия составит всего несколько процентов [10]. Поэтому наблюдающееся резкое (на десятки процентов) падение модулей упругости в решетках ПАБИ и Кевлара указывает на переход от истинного упругого («гуковского») растяжения при низких температурах к иному механизму упругого растяжения молекул при повышении температуры. Вернее, к сочетанию истинного упругого растяжения с дополнительной «негуковской» деформативностью молекул. В качестве возможного источника такой дополнительной обратимой деформативности были названы специфические конформационные дефекты в решетках из цепных молекул и эволюция этих дефектов при нагружении [3,11].

Дефектность заключается в том, что распрямленные в целом участки цепных молекул, из которых и строится полимерный кристаллит, в отдельных местах имеют отклонения от трансконформации. Эти отклонения связаны с цисконформациями в звеньях цепных молекул и носят характер двойных перегибов [11]. В этих местах молекула как бы «укорочена»: разница в длине транс- и цисконформера достигает нескольких процентов [11]. Растягивающая нагрузка стимулирует переход от более коротких (цис-) к более длинным (транс-) конформерам, что и приводит к дополнительному (по отношению к истинно упругому) растяжению цепных молекул и образуемой ими решетки [5,7,11]. Конформационные переходы являются термоактивационными актами, что и определяет наблюдающуюся температурную зависимость деформации решетки и образца (рис. 1, 2) и соответственно температурную зависимость модулей упругости (рис. 3). При разгрузке идет вос-

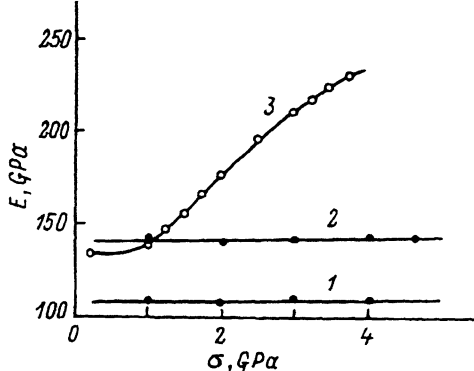


Рис. 4. Силовые зависимости модулей упругости ПАБИ. $T = 293 \text{ K}$.

1 — статический модуль упругости волокна, 2 — статический модуль упругости решетки кристаллитов, 3 — динамический модуль упругости волокна на частоте ультразвука 60 kHz.

становление исходного конформационного состояния (из-за возникших на ветви нагружения внутренних напряжений, порожденных сдвигами участков молекул друг относительно друга), приводящее к обратимости деформации [7].

Наличие конформационной составляющей в упругой деформации полимерных решеток отличает их по деформативности от обычных кристаллических решеток низкомолекулярных тел.

Как уже отмечалось выше, деформация решетки кристаллитов вносит значительный (60–70% и более) вклад в деформацию всего волокна. Таким образом, можно заключить, что деформация волокна при средних и повышенных температурах включает весьма заметную конформационную составляющую. Если действительно упругость данных полимеров связана с названной эволюцией конформационных дефектов в решетке, то можно ожидать интересных отличий в статических и динамических модулях упругости. Поскольку, как видно из рис. 1, 2, зависимости $\epsilon_M(\sigma)$ и $\epsilon_\mu(\sigma)$ приблизительно линейны, то, следовательно, статические модули упругости, определяемые как $(\frac{\Delta\epsilon}{\Delta\sigma})^{-1}$, сохраняют примерно постоянное значение во всем диапазоне напряжений σ . Это видно для ПАБИ на рис. 4 (кривые 1 и 2).

Скорость распространения ультразвука возрастает при нагружении ориентированных волокон из жесткоцепных полимеров [4]. Это означает соответствующее возрастание динамического модуля упругости $E_D = \rho v^2$ (ρ — плотность волокна, v — скорость ультразвука) при растягивающем нагружении. Полученная в настоящей работе зависимость $E_D(\sigma)$ для ПАБИ показана на рис. 4 (кривая 3).

Итак, действительно наблюдается резкое различие в поведении при нагружении между $E_S(\sigma)$ и $E_D(\sigma)$, которое может быть объяснено следующим образом. Скорость ультразвука и соответственно величина динамического модуля упругости зависят от концентрации дефектов. Чем эта концентрация ниже, тем, естественно, динамический модуль выше. Уменьшение числа дисконформеров по мере роста напряжения увеличивает структурное совершенство решетки кристаллитов, что и приводит к возрастанию модуля упругости. Как видно из рис. 4, к большим напряжениям E_D достигает значений 210–220 GPa, т.е. уже весьма близких к теоретическому значению модуля ($\sim 250 \text{ GPa}$ [4,9]), рассчитанного для бездефектной решетки.

Статический модуль упругости выше, также связан с дефектностью решетки. Но в отличие от динамического статический модуль зависит не столько от самой концентрации дефектов при данном напряжении, сколько от изменения этой концентрации при изменении напряжения, т.е. в значительной мере определяется производной от концентрации дефектов по напряжению. Действительно, именно дис-транс-переходы, а не наличие дисконформеров самих по себе, и определяют главным образом конформационную составляющую упругой деформации решетки (и всего волокна). По-видимому имеется широкое распределение барьеров дис-транс-переходов, обусловленное и разными локальными условиями взаимодействия дисконформеров с окружением, и неоднородностью распределения напряжения по цепным молекулам в сечениях кристаллитов. Это и приводит к постепенному (по мере роста напряжения) уменьшению концентраций дисконформеров за счет их переходов в трансконформеры и как следствие к приближительному постоянству E_S .

Основным итогом данной работы является заключение о значительной роли конформационных дефектов решетки кристаллитов и эволюции дефектов при нагружении в определении статических и динамических упругих свойств высокоориентированных жесткоцепных полимеров.

Поведение под нагрузкой полимерной решетки, насыщенной конформационными дефектами, носит черты высокоэластического деформирования полимеров, поскольку связано с конформационными переходами. Такое положение кажется неожиданным для кристаллических решеток вообще, но согласуется со спецификой цепного строения полимерных кристаллитов.

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

Список литературы

- [1] Northolt M.G., Van Aarsten J.J. *Polymer Sci. Polymer Symp.* **58**, 283 (1977).
- [2] Курземниекс А.Х. *Механика композит. материалов.* *1*, 10 (1979).
- [3] Слуцкер А.И., Исмонкулов К., Черейский З.Ю., Добровольская И.П., Мирзоев О. *Высокомолекуляр. соединения А* **30**, 2, 424 (1988).
- [4] Northolt M.G., Sikkema D.J. In: *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications* / Ed. A.A.Collyer. Elsevier Applied Sci. Oxford. (1992). P. 273-348.
- [5] Слуцкер А.И., Мирзоев О. *ФТТ* **30**, 8, 2355 (1988).
- [6] Галь А.Э., Закревский В.А., Перепелкин К.Е. *Высокомолекуляр. соединения А* **26**, 11, 2326 (1984).
- [7] Слуцкер А.И., Мирзоев О. *ФТТ* **37**, 3, 799 (1995).
- [8] Шустер М.Н. Канд. дисс. НПО «Химволокно». Мытищи (1990).
- [9] Перепелкин К.Е., Черейский З.Ю. *Механика полимеров*, *6*, 1002 (1977).
- [10] Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела.* М. (1978). 560 с.
- [11] Шустер М.Н., Добровольская И.П., Черейский З.Ю., Егоров Е.А. *Высокомолекуляр. соединения В* **31**, 5, 348 (1989).