

УДК 541.64:539.3

**ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 20—900 К**

Бадаев А. С., Перепечко И. И., Сорокин В. Е.

Методом свободных крутильных колебаний, на частоте $f \sim 1$ Гц изучены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, динамического модуля сдвига G' и низкочастотной скорости сдвиговых волн c_s волокон на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (терлон) и поли-*m*-фениленизофталамида (фенилон) в широком интервале температур. На температурных зависимостях исследованных параметров обнаружен ряд релаксационных переходов, оценена энергия активации и высказаны предположения относительно их природы. По изменению температурного коэффициента скорости сдвиговых волн определены температуры стеклования T_g обоих волокон. Во всем исследованном интервале температур величина динамического модуля сдвига G' терлона выше, чем у фенилона.

Хорошо известно, что волокна на основе ароматических полиамидов обладают многими цennыми свойствами, такими как высокая тепло- и термостойкость, механическая жесткость, хорошая формоустойчивость и т. д. Уникальные термические и механические свойства обусловлены структурой этих полимеров; для понимания некоторых ее особенностей необходима информация о вязкоупругих свойствах ароматических полиамидов и волокон на их основе. Помимо научного подобные исследования имеют и большое практическое значение, поскольку позволяют прогнозировать и правильно оценивать эксплуатационные свойства полимерных композитных материалов, в которых в качестве армирующего наполнителя используют высокомодульные волокна.

Анализ литературных источников [1–6] показывает, что исследование вязкоупрого поведения ароматических полиамидов проводили, в основном, на блочных образцах в сравнительно узком интервале температур. В области низких температур этот интервал ограничен температурой жидкого азота, в области высоких зачастую не достигает температур стеклования. Информация о подобных исследованиях волокон на основе указанных полимеров в широком интервале температур крайне ограничена. Следует отметить, что обычно для изучения вязкоупругих свойств волокон используют ультразвуковые измерения, из которых рассчитывают динамический модуль Юнга; в то же время результаты исследования компонент комплексного модуля сдвига волокон практически отсутствуют.

В связи с этим в настоящей работе методом свободных крутильных колебаний изучены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, динамического модуля сдвига G' и низкочастотной скорости сдвиговых волн c_s волокон на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (терлон) [7] и поли-*m*-фениленизофталамида (фенилон) [8] в интервале температур 20–900 К.

Исследованные образцы представляли собой моноволокна диаметром 15 мкм и длиной 1 мм. Частоту колебаний образца меняли в пределах 0,2–1,5 Гц. Измерения проводили в вакууме на специально сконструированном крутильном микромаятнике. Относительная погрешность измерения G' и $\tan \delta$ не превышала 5 и 10% соответственно; в области α -перехода погрешности возрастили. Низкочастотную скорость

сдвиговых волн рассчитывали из значений G' по формуле $c_s = \sqrt{\frac{G'}{\rho}}$, где ρ – плот-

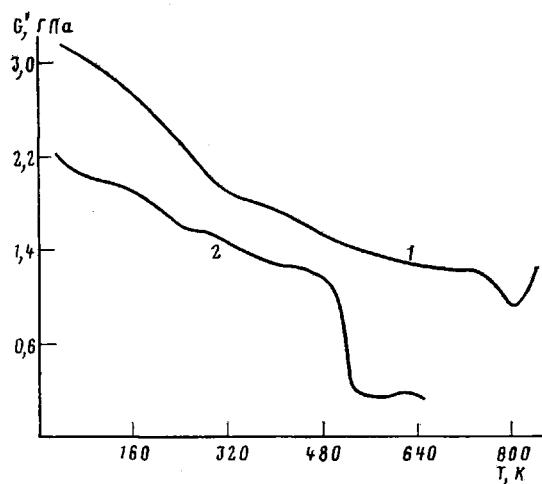


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига терлона (1) и фенилона (2)

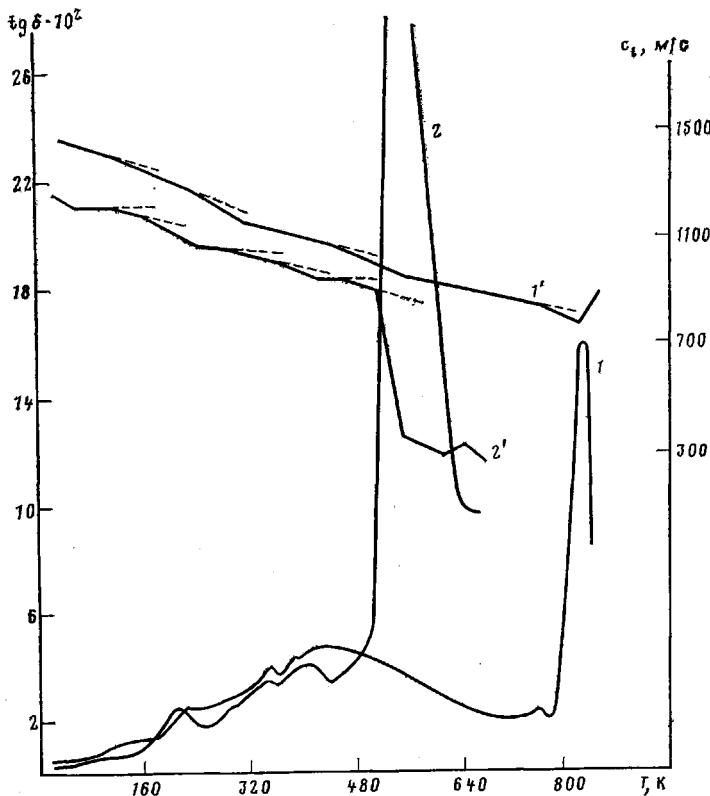


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (1, 2) и низкочастотной скорости сдвиговых волн (1', 2') волокон терлон (1, 1') и фенилон (2, 2')

ность волокна [9]. Энергию активации релаксационных переходов определяли из смещения температурного положения переходов, фиксируемых по максимумам $\text{tg } \delta$ и изломам на зависимостях $c_s = f(T)$, при изменении частоты колебаний. Погрешность определения энергии активации обнаруженных релаксационных переходов составляла $\sim 15\%$ в низкотемпературной и $\sim 20\%$ в высокотемпературной областях соответственно.

Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2. Во-первых, обращают на себя внимание довольно высокие значения динамического модуля сдвига исследованных волокон. Например, вблизи комнатной температуры G' фенилона составляет $\sim 1,6$ ГПа, а G' терлона ~ 2 ГПа. Сопо-

ставление величин G' , измеренных в широком интервале температур, показывает, что у терлона, фениленовые группы в основной цепи которого находятся в пара-положении, модуль сдвига во всем исследованном интервале температур значительно выше, чем у фенилолона, у которого фениленовые группы находятся в мета-положении. Так, при $T=20$ К величина G' терлона в 1,5 раза превосходит величину G' фенилолона. Еще большее различие между значениями динамического модуля сдвига наблюдается в области высоких температур (при $T=560$ К величина G' терлона и фенилолона имеет значение 1,4 и 0,2 ГПа соответственно). Вероятно, более высокие значения G' терлона по сравнению с фенилолоном обусловлены особенностями его химического строения. Очевидно, цепи терлона упаковываются более плотно или обладают большим межмолекулярным взаимодействием в результате более выгодного расположения фениленовых групп в основной цепи.

Обращает на себя внимание еще один любопытный факт. Если во всем интервале температур динамический модуль сдвига у терлона уменьшается с ростом температуры, то с ~ 800 К он начинает возрастать, что, по-видимому, связано с его кристаллизацией при $T>800$ К [10].

Большой интерес представляют экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2. По изменению температурного коэффициента скорости сдвиговых волн были определены температуры стеклования T_c обоих исследованных волокон, которые оказались равными 520 К для фенилолона и 765 К для терлона. Подтверждением приведенных значений температур стеклования терлона и фенилолона является температурная зависимость $\text{tg } \delta$.

Например, у терлона наиболее интенсивный пик механических потерь (α -пик) обнаружен при $T_\alpha=816$ К. Он обусловлен сегментальной подвижностью «микроброуновского» типа в аморфных областях и соответствует переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Каждущаяся энергия активации этого процесса составляет $U_a \approx 813$ кДж/моль. В работе [6] α -пик $\text{tg } \delta$ был обнаружен при более низкой температуре 733 К и с меньшей энергией активации $U_a=761$ кДж/моль, что связано, вероятно, с тем, что авторы исследовали слабоориентированные образцы с низкой степенью кристалличности. У фенилолона наиболее интенсивный максимум $\text{tg } \delta_{\max}=0,35$ отмечен при $T_\alpha=550$ К. Каждущаяся энергия активации соответствующего α -релаксационного процесса $U_a \approx 665$ кДж/моль.

Обращает на себя внимание интересная особенность в «размораживании» сегментальной подвижности микроброуновского типа у обоих исследованных волокон. Если у фенилолона α -пик $\text{tg } \delta$ достаточно широк (его полуширина составляет несколько десятков градусов), то α -пик механических потерь терлона чрезвычайно узок. Такой острый пик, связанный со стеклованием аморфных областей, как правило, не часто встречается у кристаллических полимеров. Тот факт, что у терлона размораживание сегментальной подвижности происходит в узком интервале температур указывает, по-видимому, на высокую степень кооперативности релаксационного процесса, обусловленного переходом аморфных областей этого полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Такая высокая степень кооперативности может быть достигнута при достаточно плотной упаковке цепей в аморфной прослойке, когда практически все сегменты начинают двигаться одновременно.

Помимо отмеченных α -пиков механических потерь в главной релаксационной области обнаружен ряд максимумов $\text{tg } \delta$ в области стеклообразного состояния. У терлона это β^* -пик при 440 К и слабовыраженный β -пик $\text{tg } \delta$ при 235 К, интенсивность и температурное положение которого в сильной степени зависит от содержания влаги в образце. Энергия активации β^* - и β -переходов составляла соответственно 83 и 54 кДж/моль. На зависимости $\text{tg } \delta=f(T)$ у фенилолона были обнаружены β -переход при 210 К с энергией активации 46 кДж/моль, β_1 -переход при 352 К и β^* -переход при 410 К, имеющий энергию активации 83 кДж/моль. То, что β -максимумы $\text{tg } \delta$ у обоих волокон обнаружены примерно при одной температуре, имеют одинаковую интенсивность, а соответствующие переходы – близкие значе-

ния энергии активации, указывает на одинаковую природу β -релаксационного процесса. Следует отметить, что подобные переходы примерно при тех же температурах ранее неоднократно наблюдали у полимеров, содержащих фенильные или фениленовые группы в основной цепи [1—6]. Энергия активации релаксационных процессов, связанных с размораживанием заторможенного вращения или с колебаниями фенильных или фениленовых группировок составляет 25—50 кДж/моль [11], причем в случае фениленовых групп эта величина близка к 50 кДж/моль. Можно полагать, что β -переход у обоих полимеров связан с размораживанием заторможенного вращения фениленовых групп.

Представляет большой интерес β' -пик механических потерь у исследованных волокон. У терлона это широкий «размытый» пик $\text{tg } \delta$, который, по-видимому, является следствием суперпозиции нескольких релаксационных максимумов. В последние годы развиваются новые взгляды на природу β' -максимума механических потерь, расположенного в области стеклообразного состояния. Раньше считали, что β' -пик $\text{tg } \delta$ обусловлен заторможенным вращением боковых групп полимера. В последнее время большинство исследователей все чаще приходят к выводу, о том, что β' -пик, вероятно, обусловлен заторможенным вращением сравнительно небольших элементов основной цепи. В связи с этим можно ожидать, что в случае исследованных полимеров речь идет о движении кинетических элементов не сильно отличающихся от сегментов, размораживание подвижности которых приводит к появлению β' -пика механических потерь. Однако значительно меньшая величина энергии активации ($U_a = 83$ кДж/моль) указывает, что в данном случае имеет место релаксационный процесс некооперативного типа. Это подтверждает также большая ширина β' -пика $\text{tg } \delta$.

Кроме рассмотренных температурных переходов у обоих исследованных волокон на зависимости $c_t = f(T)$ был обнаружен ряд других переходов, большинство которых соответствует максимумам на зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$. Следует остановиться на наиболее низкотемпературном γ -переходе, отмеченном на зависимости $c_t = f(T)$ при 115 К у терлона и при 120 К у фенилона с энергией активации 20,8—24,9 кДж/моль. Подобный переход наблюдался ранее у других полимеров, имеющих аналогичное химическое строение [12, 13], природу которого авторы связывали с реориентационным движением некоторых фениленовых групп. Но как было замечено, энергия активации подобных процессов $U_a = 50$ кДж/моль; следовательно, более вероятно, что γ -процесс может быть обусловлен возникновением подвижности более мелких кинетических элементов с низкой энергией активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Г. А., Никифоров Н. И., Герасимов В. Д., Фоменко Л. Н., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2493.
2. Домкин В. С., Кузнецов Г. А., Никифоров Н. И., Шишенкова Т. Е., Фоменко Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1341.
3. Участкин В. И., Щербакова Т. С., Коробов В. И., Анненкова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1878.
4. Frosini V., Butta E. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. № 4. P. 253.
5. Woodward A. E., Stefanon H. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 9. № 2. P. 267.
6. Kunugi T., Watanabe H., Hashimoto M. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 4. P. 1039.
7. Информация ВНИИВ, Хим. волокна, 1969, № 4, с. 78.
8. Информация ВНИИВ, Хим. волокна, 1968, № 6, с. 78.
9. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 296.
10. Кудрявцев Г. И., Аскадский А. А., Худошев И. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1879.
11. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 413.
12. Sauer J. A., Lim T. // J. Macromolec. Sci. B. 1977. V. 13. № 3. P. 419.
13. Chung C. I., Sauer J. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 6. P. 1097.

VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF HIGH-MODULUS POLYMER FIBERS
ON THE BASIS OF AROMATIC POLYAMIDES IN THE 20-900 K
TEMPERATURE RANGE

Badaev A. S., Perepechko I. I., Sorokin V. Ye.

S u m m a r y

Temperature dependences of the tangent of the angle of mechanical loss $\text{tg } \delta$, dynamic shear modulus G' and low-frequency rate of shear waves C_l of fibers on the basis of poly-*p*-phenylene terephthalamide (terlon) and poly-*m*-phenylene isophthalamide (phenylon) have been studied by free torsion vibrations method for 1 Hz frequency in the wide temperature range. On temperature dependences of parameters under study some relaxational transitions were observed, their activation energy was evaluated and some assumption about their nature were made. From the change of the temperature coefficient of the rate of shear waves T_g for both fibers were determined. For all the temperature range under study the G' value for terlon is higher than for phenylon.