

УДК 541.64:539.(3+199)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОЛОКОН  
НА ОСНОВЕ ПОЛУЖЕСТКОЦЕПНЫХ И ЖЕСТКОЦЕПНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—900 К**

Бадаев А. С., Сорокин В. Е., Носков А. Б.

В последние годы проявляется большой интерес к вязкоупругим свойствам высокомодульных полимерных волокон, которые могут быть использованы в качестве армирующего наполнителя в полимерных композитных материалах [1].

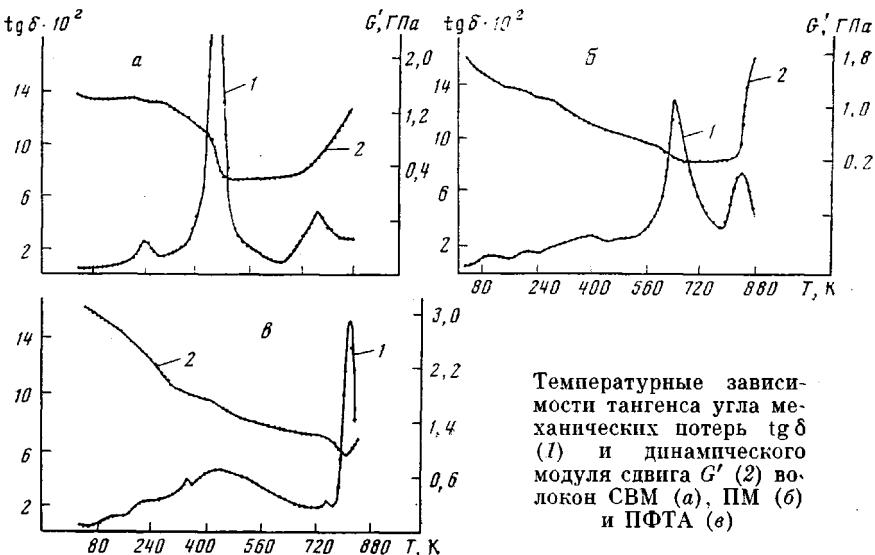
В связи с этим представляло интерес изучить вязкоупругое поведение ряда высокомодульных волокон на основе полу- и жесткокоцепных полимеров в широком интервале температур (от криогенных до температур термического разложения). Были исследованы температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  в интервале 20—900 К с использованием метода свободных крутильных колебаний. Частота колебаний образца менялась в процессе измерений в пределах 0,2—1,2 Гц.

Измерения в области низких температур проводили на специально сконструированном крутильном микромаятнике, помещенном в гелиевый криостат, который позволял измерять  $G'$  и  $\tan \delta$  на образцах в виде волокон длиной 0,5—20 мм и диаметром 5—500 мкм на частотах 0,1—2 Гц. Несмотря на малые размеры исследуемого образца, относительная погрешность измерения  $G'$  и  $\tan \delta$  не превышала 5 и 10% соответственно. Для исследований в области высоких температур использовали экспериментальную установку, описанную в работе [2]. Измерения проводили на двух частотах, что позволило оценить энергию активации обнаруженных релаксационных переходов. Температурное положение переходов фиксируемых по максимумам на зависимости  $\tan \delta=f(T)$ , определяли с погрешностью  $\pm 2$  К при низких температурах и  $\pm 5$  К в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Методика обработки экспериментальных данных изложена в работе [3].

В качестве объектов исследования использовали волокна СВМ [4], волокна на основе пиromеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ) [5] и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [6]. Исследованные образцы представляли собой элементарные волокна длиной 1 мм и диаметром 10—15 мкм.

На рисунке представлены температурные зависимости  $G'$  и  $\tan \delta$  для волокон СВМ и ПМ, относящихся к полужесткокоцепным системам. Известно, что «размораживание» определенного типа молекулярного движения в полимере приводит к появлению максимумов  $\tan \delta$  и перегибов на зависимости  $G'=f(T)$  [7]. Видно, что для названных волокон на зависимости  $\tan \delta=f(T)$  в высокотемпературной области обнаружены два четких максимума  $\tan \delta$ , расположенных при 470 К (0,27 Гц) и 773 К (0,38 Гц) у волокна СВМ и при 640 К (0,16 Гц) и 845 К (0,34 Гц) у волокна ПМ. Наибольшей интенсивностью характеризуются максимумы  $\tan \delta$  при 470 К в случае волокна СВМ и при 640 К в случае ПМ. Этим температурам соответствуют области интенсивного падения модуля сдвига, что, как известно [7], связано с переходом системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние и обусловлено возникновением сегментальной подвижности «микроброуновского» типа. Энергия активации обнаруженных релаксационных переходов составляет 251 и 754 кДж/моль в волокне СВМ и ПМ соответственно.

Появление двух высокотемпературных максимумов  $\tan \delta$  при 773 К в волокне СВМ и при 845 К в волокне ПМ сопровождается резким возрастанием значений  $G'$ . Можно предположить, что увеличение  $G'$  связано с протеканием химических реакций при этих температурах, приводящих к образованию сплошной структуры. Обращает на себя внимание еще одна



Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (1) и динамического модуля сдвига  $G'$  (2) во волокна СВМ (а), ПМ (б) и ПФТА (в)

особенность в поведении  $G'$  волокон на основе полужесткоцепных полимеров: на зависимостях  $G'=f(T)$  было обнаружено плато высокоэластичности в интервале температур 490–700 К у волокна СВМ и в интервале 650–810 К у волокна ПМ. Таким образом, отличительной особенностью исследованных волокон является разделение высокотемпературных переходов и наличие плато высокоэластичности. У такого типичного представителя предельно жесткоцепных систем, как волокно ПФТА (рисунок), область плато на зависимости  $G'=f(T)$  не наблюдается, а наиболее интенсивный пик  $\text{tg } \delta$  ( $\alpha$ -пик), обнаруженный при 816 К (0,23 Гц), возможно, является следствием протекания двух процессов: с одной стороны, размораживанием сегментальной подвижности микроброуновского типа в аморфных областях волокна, что сопровождается заметным падением величины  $G'$ , а с другой — образованием спицой структуры, приводящим к резкому росту  $G'$ , т. е. наложение процессов размораживания основной молекулярной подвижности и протекания химических реакций при высоких температурах является характерной особенностью волокон на основе жесткоцепных полимеров. Каждущаяся энергия активации  $\alpha$ -перехода в волокне ПФТА имеет значение 838 кДж/моль. В работе [8]  $\alpha$ -переход был обнаружен при более низкой температуре ( $T_\alpha=733$  К); его характеризовала меньшая энергия активации (767 кДж/моль). Это понятно, если учесть, что авторы работы [8] исследовали слабо ориентированный образец волокна ПФТА с низкой степенью кристалличности.

Кроме отмеченных температурных переходов в высокотемпературной области для исследованных волокон были обнаружены вторичные релаксационные переходы в области стеклообразного состояния. Наиболее низкотемпературный  $\gamma$ -переход на зависимости  $\text{tg } \delta=f(T)$  для волокон ПМ и ПФТА при 115 К (0,78 Гц) и 120 К (0,7 Гц) соответственно имеет энергию активации 23 кДж/моль в волокне ПМ и 25 кДж/моль в волокне ПФТА. Подобный переход наблюдался ранее у других полимеров, имеющих аналогичное химическое строение [9, 10]. Его природу авторы связывали с реориентационным движением некоторых *n*-фениленовых групп. Учитывая, что энергия активации подобных процессов составляет 50 кДж/моль [11], размораживание подвижности *n*-фениленовых группировок, по всей видимости, должно происходить при более высоких температурах. Поскольку энергия активации  $\gamma$ -переходов, обнаруженных в настоящей работе, составляла 20–25 кДж/моль, вероятнее всего этот процесс может быть обусловлен возникновением подвижности более мелких кинетических элементов с более низкой энергией активации. В волокне СВМ не наблюдаются релаксационные переходы при  $T < 200$  К, что может быть связано с полным «вымораживанием» релаксационного спектра для данного волокна.

локна в низкотемпературной области. Подтверждением этого является зависимость величины  $G'$  от температуры ниже 200 К.

Для всех изученных волокон на зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  обнаружен  $\beta$ -переход в области температур 240 К (0,6–0,71 Гц) с энергией активации 50–60 кДж/моль. Учитывая значение энергии активации, можно предположить, что обнаруженный релаксационный переход обусловлен возникновением подвижности *p*-фениленовых группировок при этих температурах. Подтверждением высказанного предположения являются данные по исследованию методом ЯМР полимерных систем, имеющих аналогичные фениленовые группировки в основной цепи [12]. Для волокон ПФТА и ПМ в области температур 400–440 К (0,3–0,4 Гц) наблюдается релаксационный  $\beta^*$ -переход с энергией активации 84 кДж/моль, обусловленный (по данным ИК-спектроскопии) возникновением подвижности *o*-карбоксамидных группировок при 400 К в случае волокна ПМ [13], липоль-дипольным взаимодействием ароматических колец и, как следствие, возникновением их крутильных колебаний вокруг связей C–N и C–C в случае ПФТА [14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Машинская Г. П. // Пластики конструкционного назначения. М., 1974. С. 266.
2. Сорокин В. Е., Сеченых Н. И., Иванов Н. В. // Хим. волокна. 1975. № 5. С. 12.
3. Яновский Ю. Г. // Заводск. лаб. 1966. Т. 32. № 8. С. 954.
4. Кудрявцев Г. И., Токарев А. В., Авторова Л. В., Константинов В. А. // Хим. волокна. 1974. № 6. С. 70.
5. Хим. волокна. Информация ВНИИВ. 1969. № 5. С. 66.
6. Хим. волокна. Информация ВНИИВ. 1969. № 4. С. 78.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. с. 296.
8. Kunugi T., Watanabe H., Hashimoto M. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 4. P. 1039.
9. Sauer J. A., Lim T. // J. Macromolec. Sci. B. 1977. V. 13. № 3. P. 419.
10. Chung C. I., Sauer J. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 6. P. 1097.
11. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro M. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 413.
12. Woodward A. E., Stefanon H. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 9. № 2. P. 267.
13. Сорокин В. Е., Брусянцева В. Н., Никитина О. А., Шаблыгин М. В., Сеченых Н. И., Смирнова А. И., Оприц З. Г. // Хим. волокна. 1979. № 4. С. 40.
14. Брусянцева В. Г., Кузнецова Л. К., Сорокин В. Е. Никитина О. А., Федорова Н. П., Осинов Н. П. // Хим. волокна. 1982. № 3. С. 38.

Воронежский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
15.XI.1986

#### VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF FIBERS ON THE BASIS OF SEMIRIGID AND RIGID POLYMERS IN THE 20-900 K TEMPERATURE RANGE

Badaev A. S., Sorokin V. Ye., Noskov A. B.

#### Summary

Viscoelastic properties of fibers on the basis of pyromellite anhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester and poly-*p*-phenylene terephthalamide have been studied by free torsion vibrations method in the 20-900 K range for infra-low frequencies. On the temperature dependence of the tangent of the angle of mechanical loss  $\text{tg } \delta$  some relaxational transitions were observed, their activation energy was evaluated and some assumptions about their nature were made. The values of the dynamic shear modulus of fibers under study were obtained in the wide temperature range.