

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 1998 г. А. И. Слуцкер, О. Мирзоев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 30.05.97 г.
Принята в печать 20.01.98 г.

Для высокоориентированных волокон из жестокоцепных полимеров (полиимидов) – полиамидо-бензимидазола и полипарафенилентерефталамида (Кевлара-49) – методом рентгеновской дифракции измерены продольные деформации кристаллических решеток при растяжении до нагрузки 4–5 ГПа и температурах от 100 до 600 К. Подтверждено, что измеренное растяжение превышает упругое растяжение скелетов молекул, и этот эффект возрастает с увеличением температуры. В качестве объяснения особенностей деформации решеток данных полимеров высказано предположение о конформационных переходах в молекулах под нагрузкой.

Рентгенодифракционные исследования ряда жесткоцепных ориентированных полимеров при их нагружении показали, что наблюдается неожиданно высокая деформируемость кристаллических решеток, резко увеличивающаяся с ростом температуры [1–5]. Для объяснения этого эффекта было высказано предположение о существовании конформационных дефектов в решетке и их перестройке под нагрузкой, ведущей к дополнительному растяжению молекул [2, 3].

В настоящей работе деформации решеток измерены в широком диапазоне растягивающих напряжений и температур.

Объектами исследований служили высокоориентированные высокопрочные волокна из полиамидо-бензимидазола (**ПАБИ**) и полипарафенилентерефталамида (Кевлара-49). Структурные формулы этих полимеров, содержащих циклические группы в скелетах молекул, приведены в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диаметр волокон составлял 8–10 мкм. Образцы готовили в виде пучков по 120–140 волокон. Длина растягиваемой части образцов составляла 20 мм. Высокая прочность волокон позволяла прикладывать к образцам значительные растягивающие напряжения (до 4–5 ГПа).

Рентгеновские измерения проводили на установке ДРОН-1.5, снабженной приставками для нагружения образцов и варьирования температуры в диапазоне 100–600 К. Температуру образцов измеряли термопарой с точностью до 3 К. В рентгеновских измерениях использовали излучение $\text{Cu}K_{\alpha}$ с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм. Угловая расходимость первичного рентгеновского луча составляла 8 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые спектры обладали хорошо выраженным, резкими меридиональными рефлексами, примеры которых приведены на рис. 1. Остриота рефлексов и наличие нескольких порядков отражения свидетельствует о наличии кристаллической упорядоченности вдоль оси волокон. Продольные размеры кристаллов, найденные по угловой ширине меридиональных рефлексов разных порядков отражения, составляют ~30 нм.

На экваторе рентгенограммы ПАБИ имеется размытое гало, указывающее на отсутствие дальнего порядка в азимутальном расположении цепных молекул. Для определения типа решетки ПАБИ измеряли меридиональные рефлексы при отклонении оси волокон от брэгговского положения в плоскости, проходящей через ось первичного луча и ось волокна. Угловое положение и ширина рефлекса при этом сохранялись, но резко падала интенсивность рефлекса. Зависимость пиковской интенсивности рефлекса от угла отклонения β представлена на рис. 2. Наблюданная зависимость показывает, что меридиональные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08833а).

рефлексы у ПАБИ не являются следствием одномерной дифракции на отдельных цепных молекулах (тогда бы не было падения интенсивности при отклонении образца), а решетка в кристаллитах ПАБИ имеет ЖК-структурную смектического типа.

По угловому сдвигу меридиональных рефлексов при растягивающем нагружении образцов судили о деформации решетки в продольном (т.е. вдоль осей полимерных молекул в кристаллитах) направлении.

Деформацию решетки (относительное изменение межплоскостных расстояний $\Delta d/d$) находили по следующему из уравнения Вульфа-Брэгга выражению

$$\varepsilon_{\mu} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Phi_m}{2} \Delta\phi, \quad (1)$$

где Φ_m – угол центра тяжести рефлекса, $\Delta\phi$ – угловой сдвиг рефлекса.

Примеры на рис. 1 показывают угловые смещения рефлексов ПАБИ при различных напряжениях и температурах. Подобные результаты наблюдали и при нагружении Кевлара. Отметим, что при смещении рефлексов их угловая ширина оставалась практически неизменной для всех нагрузок и температур. Сохранение ширины рефлексов означает, что в изученных образцах кристаллиты нагружались практически равномерно. Однако наряду с этим заметно возрастание интенсивности рефлексов при нагружении образцов (рис. 1).

При измерениях ε_{μ} следует учесть то, что после приложения внешнего напряжения угловое смещение рефлекса увеличивается со временем с затухающей скоростью. Такое явление, названное “решеточной ползучестью” [5], требует для установления зависимостей ε_{μ} от напряжения σ и температуры T определенного времени, пока решетка перейдет к стабильному при данной нагрузке состоянию. В соответствии с данными [5] рентгеновские измерения для определения $\varepsilon_{\mu}(\sigma, T)$ проводили ступенчато, через 1–2 ч после приложения нагрузки на каждой ступени. Полученные с соблюдением этих условий зависимости $\varepsilon_{\mu}(\sigma, T)$ для ПАБИ и Кеврала показаны на рис. 3.

Важно отметить, что для всех нагрузок и температур деформации решетки были обратимыми. Наблюдаемые зависимости $\varepsilon_{\mu}(\sigma)$ практически линейны. Наклон $\varepsilon_{\mu}(\sigma)$ возрастает с температурой.

Рассмотрим измеренные значения ε_{μ} . Продольная деформация решетки полимеров естественно и прежде всего должна включать упругую деформацию скелетов цепных молекул под на-

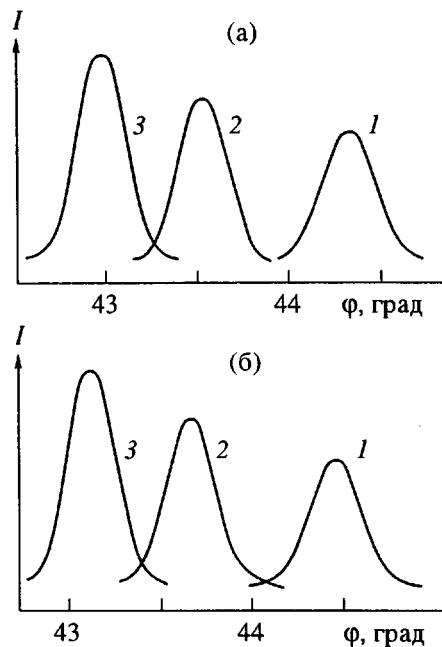


Рис. 1. Угловые контуры меридиональных рефлексов ПАБИ. а: $T = 110$ К, $\sigma = 0$ (1), 3 (2) и 5 ГПа (3); б: $T = 450$ К, $\sigma = 0$ (1), 2 (2) и 3.5 ГПа (3).

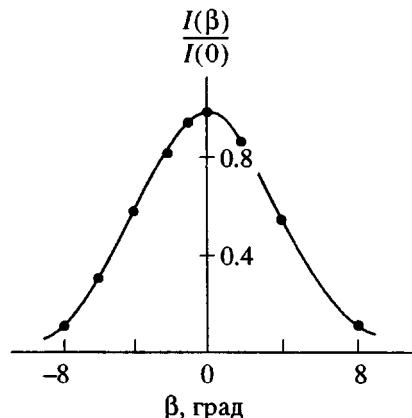


Рис. 2. Зависимость интенсивности меридионального рефлекса ПАБИ от угла отклонения оси волокна от брэгговского положения. $\sigma = 0$, $T = 293$ К.

грузкой. Эта деформация, складывающаяся из увеличения валентных углов и растяжения скелетных ковалентных связей, определяется скелетным модулем упругости E_{sk} . Теоретические оценки E_{sk} , сделанные в ряде работ для ПАБИ [7] и Кевлара [8], приводят к значениям 200–250 ГПа. Правильность таких оценок подтверждается результатами определения динамического модуля упругости ультразвуковым методом. При высоких

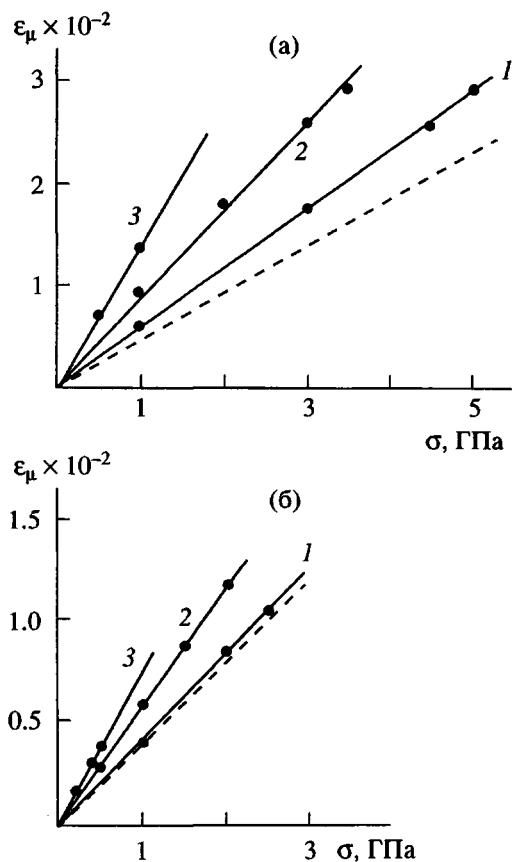


Рис. 3. Продольное растяжение решетки кристаллитов при нагружении. а: ПАБИ, $T = 110$ (1), 450 (2) и 600 К (3); б: Кевлар-49, $T = 110$ (1), 400 (2) и 600 К (3). Штриховые линии отвечают упругой деформации скелета молекул.

растягивающих нагрузках (3–4 ГПа) динамический модуль упругости волокон достигал значений 200 ГПа и более [8, 9]. Соответствующая таким значениям модуля относительная упругая деформация молекул данных жесткоцепных полимеров $\epsilon_e = \sigma E_{sk}^{-1}$ также показана на рис. 3 (штриховыми линиями). Модуль упругости решеток с жесткими связями весьма слабо зависит от температуры [10]. Снижение скелетного модуля упругости для данных полимеров в диапазоне 0–600 К может составить всего несколько процентов. В связи с этим деформации решеток при разных температурах можно сравнить с упругой деформацией молекул при практически постоянном модуле.

Как видно из рис. 3, измеренные деформации решеток ϵ_μ , особенно у ПАБИ, оказываются выше, чем упругое растяжение скелета молекул. При низких температурах это превышение невелико, но с ростом температуры становится значительным.

Превышение реальных деформаций волокон в целом над упругой деформацией молекул объясняется гетерогенным строением волокон, содержащих, помимо кристаллических, более податливые аморфные области как внутри, так и между фибриллами.

Какие же причины могут обуславливать повышенную деформацию кристаллической решетки в волокнах?

В ряде работ [1, 8] подчеркивается роль поворотов и перекосов кристаллитов при растяжении волокон. Безусловно, эти процессы могут вносить ощутимый вклад в деформацию волокна. Однако влияние таких факторов при растяжении решетки не может быть сколько-нибудь значительным. При растяжении волокон повороты кристаллитов действительно происходят (т.е. уменьшается разориентация кристаллитов) [11]. При поворотах кристаллитов со смектической решеткой они могут выйти из положения, отвечающего брэгговским условиям, что вызывает падение интенсивности рефлексов, но не их угловое смещение. Собственно, это и было видно из результатов дифракционных измерений при отклонениях образцов от брэгговского положения (см. выше). Упругие же “перекосы” кристаллитов при появлении сдвиговых напряжений в нагруженном волокне (на возможность чего указывается в работах [1, 8]) могут только уменьшить меридиональные межплоскостные расстояния.

Другая возможная причина повышенной деформации решеток представляется более серьезной. Речь идет о величине напряжений, достаточных для того, чтобы вызвать растяжение решеток кристаллитов. Действительно, на рис. 1 и 3 фигурирует среднее напряжение, приложенное к волокну, которое рассчитывается по приложенной нагрузке и поперечному сечению волокон. В какой мере это среднее напряжение отвечает локальному напряжению на кристаллитах?

Аморфные межфибрillлярные прослойки занимают некоторую долю поперечного сечения волокна. В меру этой доли большая податливость прослоек может приводить к повышению напряжения на кристалликах по сравнению со средним напряжением. В этом случае повышенное растяжение решетки кристаллитов может быть связано с перераспределением напряжения. Тогда измеряемые значения ϵ_μ могли бы пониматься как истинные упругие деформации молекул, но при более высоком, чем среднее, напряжении.

Однако представляется, что для исследуемых волокон такое понимание обсуждаемого эффекта не оправдывается. Прежде всего волокна ПАБИ и Кевлара имеют весьма высокую степень кристал-

личности. По оценкам, следующим из измерений плотности [8, 12], молекулярной подвижности методом ПМР [12], степень кристалличности исследуемых волокон составляет 80–90%. Следует также учесть, что аморфные области располагаются не только между фибрillами, но и внутри них. Кроме того, аморфные области обладают ненулевой жесткостью. Поэтому если напряжение на кристаллитах и выше среднего, то, видимо, не очень значительно.

Имеются и прямые данные, указывающие на отсутствие повышенных истинных упругих растяжений, которые следуют из дифракционных измерений в циклах нагружение–разгрузка со сменой температуры в середине цикла (рис. 4). Растяжение решетки измерялось в образце ПАБИ, нагруженном при 450 К. Нагружаемый до 3.5 ГПа образец охлаждался до 110 К, и в охлажденном состоянии напряжение снижали до $\sigma = 0$. Из рис. 4 видно, что после полной разгрузки охлажденная решетка осталась растянутой. Отсюда можно полагать, что в полностью разгруженном волокне не могут сохраняться молекулы, истинное упругое растяжение которых отвечает напряжению ~ 2 ГПа. Если бы растяжение решетки при среднем напряжении 3.5 ГПа было связано только с упругим растяжением молекул (пусть и при более высоком локальном напряжении), то при разгрузке волокна напряжения должны были бы сняться, а молекулы сократились до исходного состояния.

Таким образом, можно заключить, что действующее на кристаллиты напряжение близко к среднему, и кристаллические решетки в изучаемых полимерах действительно обладают повышенной деформативностью по сравнению с упругой деформативностью скелетов молекул. Поэтому возникает вопрос об объяснении наблюдавшейся повышенной податливости решеток, возрастающей с температурой. В работах [2, 3] было высказано предположение, что дополнительно к упругому гуковскому растяжению молекул в решетке осуществляется растяжение вследствие конформационных переходов в нагруженных молекулах.

Детальный конформационный анализ для ПАБИ проведен в работах [12, 13]. Распрямленная в целом молекула ПАБИ имеет форму макро-*транс*-зигзага (рис. 5), в плечах которого лежат мономерные звенья ПАБИ с углом на стыках звеньев α . Мономерное звено состоит из двух фрагментов: диаминного и диангидридного, каждый из которых может находиться в одной из изомерных форм (*транс* T и *цик* C). Звено в целом поэтому может оказаться в различных конформационных состояниях (TT, TC, CC, CT). В зависимости от этого при объединении звеньев в цепную молекулу варьируется угол α и проекция плеча зигзага на ось молекулы l . Согласно работам [12, 13] в-

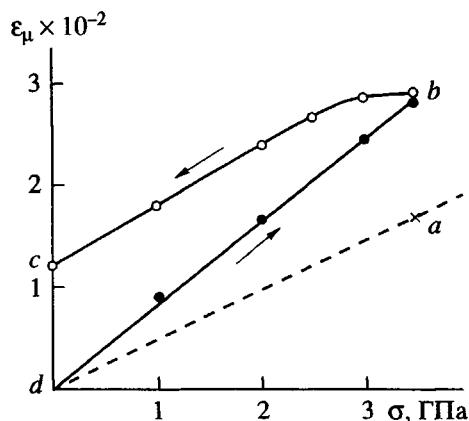


Рис. 4. Продольное растяжение решетки кристаллитов ПАБИ в цикле нагружение–разгрузка со сменой температуры в середине цикла. Нагружение при $T = 450$ К, разгрузка – при 110 К. Штриховая линия отвечает упругой деформации скелета молекул.

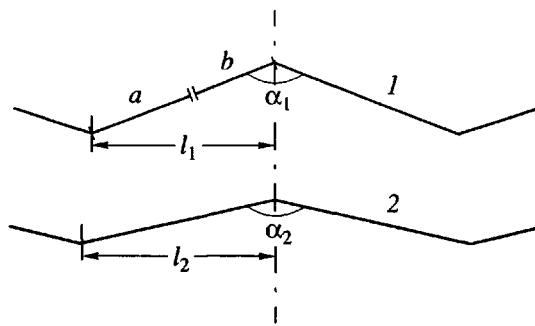


Рис. 5. Схема скелета молекулы ПАБИ. a – диаминный, b – диангидридный компоненты звена. 1 и 2 – различные конформационные состояния звеньев.

риация α может происходить в диапазоне 136° – 164° . Относительное изменение проекции $\delta l/l$ может достигать 6.6×10^{-2} , а среднее изменение $\delta l/l \approx 3 \times 10^{-2}$. Структура звеньев ПАБИ допускает возможность согласованных сравнительно мелкомасштабных конформационных переходов, при которых форма макрозигзага сохраняется, а в указанном диапазоне изменяется величина проекции звена l на ось молекулы. В частности, при растяжении, способствующем в общем *цик*–*транс*-переходам, возможно конформационное удлинение молекулы, дополнительное к ее упругому растяжению.

В исходном (до нагружения) состояния решетка кристаллитов ПАБИ может характеризоваться некоторым соотношением *транс*- и *цик*-изомеров в молекулах. Наблюдаемые меридиональные рефлексы ПАБИ отвечают межплоскостному

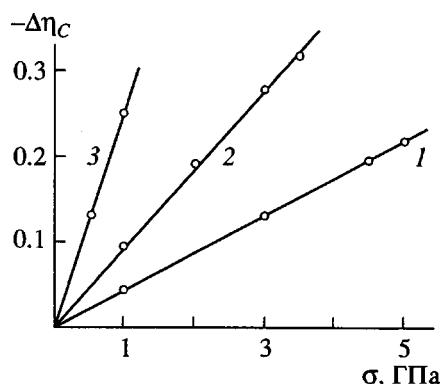


Рис. 6. Оценка уменьшения концентрации цис-изомеров в решетке ПАБИ при растягивающем нагружении (по данным рис. 3а). $T = 110$ (1), 450 (2) и 600 К (3).

расстоянию ~ 0.62 нм (рефлексы на рис. 1 являются третьим порядком отражения). Плоскости образуются слоями циклических групп в решетке из молекул ПАБИ, и расстояние между ними связано с расстоянием между центрами соседних групп вдоль молекулы h . Проекции h на ось молекулы изменяются из-за различного конформационного состояния звеньев, поэтому решетка собрана из элементов разного размера (длины). В такой решетке регистрируемое межплоскостное расстояние равно среднему размеру элементов [14].

Допустим, что имеются элементы только двух сортов с длиной l_T (*транс*) и l_C (*цис*). Тогда межплоскостное расстояние $d = l_T \eta_T + l_C \eta_C$, где η_T и η_C – относительные концентрации элементов разной длины.

Обозначая $\delta l = l_T - l_C$ и учитывая, что $\eta_T + \eta_C = 1$, получим

$$d = l_T - \delta l \eta_C \quad (2)$$

Если в системе происходит изменение соотношения концентраций элементов (например, элементы С переходят в элементы T), то будет возрастать значение d . Из формулы (2) следует (так как $d \approx l$)

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\delta l}{l} \Delta \eta_C \quad (3)$$

Выражение (3) может быть использовано для приближенного описания деформирования решетки ПАБИ при растягивающем нагружении.

Общее растяжение решетки при нагружении является суммой двух составляющих

$$\epsilon_\mu = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta d_e + \Delta d_C}{d} = \epsilon_e + \epsilon_C,$$

где ϵ_e – относительное растяжение решетки, обусловленное истинным упругим растяжением молекул, а ϵ_C связано с конформационным удлинением молекул. $\epsilon_e(\sigma) = \sigma/E_{sk}$ (E_{sk} – модуль упругости скелета молекулы, 200–250 ГПа [7, 8]). $\epsilon_C(\sigma) = -\delta \epsilon \Delta \eta_C(\sigma)$ ($\delta \epsilon = \delta l_i/l_i$ – среднее относительное удлинение проекции изомера за счет конформационных переходов ($\delta \epsilon \approx 3 \times 10^{-2}$), $-\Delta \eta_C(\sigma)$ – уменьшение (в среднем) доли “коротких” (*цис*) изомеров). Тогда

$$\epsilon_\mu(\sigma) \approx \frac{\sigma}{E_{sk}} - 3 \times 10^{-2} \Delta \eta_C(\sigma) \quad (4)$$

Данные рис. 3а позволяют произвести оценку $-\Delta \eta_C(\sigma)$ для ПАБИ при разных температурах (рис. 6). Видно, что уменьшение концентрации *цис*-изомеров достигает значения 0.2–0.3. Повышение температуры резко интенсифицирует *цис*–*транс*-переходы.

Предлагаемое участие конформационных переходов в растяжении решетки хорошо согласуется с результатами, полученными при изучении цикла нагружение–разгрузка со сменой температуры (рис. 4). Действительно, содержащиеся в исходной решетке *цис*-конформеры при нагружении в условиях высокой температуры переходят в *транс*-конформеры, что и приводит к дополнительному (по отношению к истинному упругому) растяжению решетки. Охлаждение нагруженного образца зафиксировало конформационное состояние, поэтому разгрузка привела фактически только к ликвидации истинной упругой деформации молекул. Действительно, средний “модуль разгрузки” $(\Delta \epsilon / \Delta \sigma)^{-1}$ на ветви разгрузки близок теоретическому модулю упругости скелета молекул ~ 200 ГПа. Решетка разгруженного образца пересыщена относительно исходного состояния *транс*-изомерами. Такое представление подтверждается тем, что остаточное растяжение решетки совпадает с превышением деформации при $\sigma = 3.5$ ГПа над истинным упругим растяжением решетки (отрезки ab и cd на рис. 4).

Для конформационных переходов, связанных с преодолением соответствующих барьеров [12, 13], требуется достаточная молекулярная подвижность и свободный объем. Подвижность молекул и вероятность флукутаций энергии, естественно, зависят от температуры, что и приводит к наблюдаемой

температурной зависимости конформационной составляющей деформации решетки. Что же касается свободного объема, то смектический характер решетки ПАБИ создает здесь, по-видимому, благоприятные возможности.

Сама же возможность "заморозить" остаточную решеточную деформацию (рис. 4) свидетельствует о наличии неупругой (конформационной) составляющей, поскольку, как уже отмечалось выше, "заморозить" истинное упругое растяжение скелетов молекул невозможно.

"Замороженная" остаточная деформация решетки ликвидируется при нагревании образца. По-видимому, это связано с тем, что при конформационных переходах при нагружении возникают внутренние напряжения, обусловленные неизбежными сдвигами участков соседних молекул. При нагревании напряжения ведут к восстановлению исходного конформационного состояния.

Исходная конформационная разница длины изомеров влияет не только на значение межплоскостного расстояния. За счет данного эффекта происходит размытие кристаллографических плоскостей. Для той же модели "коротких" и "длинных" элементов размытие δd составляет $2\delta l\eta_c(1 - \eta_c)$, достигая максимума 0.5 δl при $\eta_c = \eta_T = 0.5$, снижаясь при $\eta_c < 0.5$. В соответствии с теорией дифракции размытие плоскостей (так называемые искажения первого рода) не влияет на ширину рефлекса, но вызывает уменьшение его интенсивности I , описываемое статическим фактором Дебая–Валлера [14]

$$I = I_0 \exp(-2M) = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3}\pi^2 n^2 \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2\right]$$

Уменьшение концентрации цис-изомеров при нагружении решетки должно приводить к повышению ее однородности – к уменьшению размытия отражающих плоскостей и, как следствие, к возрастанию интенсивности рефлекса. Однако, для исследуемых объектов такие изменения интенсивности рефлексов малы. Действительно, принимая (с заведомым преувеличением) $\delta d/d = \frac{1}{2} \delta l/l = 2 \times 10^{-2}$, по-

лучаем $M = 10^{-2}$ (напоминаем, порядок отражения $n = 3$). Следовательно, $I/I_0 \approx 0.98$. Наблюдаемое сравнительно сильное увеличение интенсивности рефлекса при нагружении (рис. 1) связано подавляющим образом с уменьшением разориентации кристаллитов [11].

Для Кевлара, как видно из рис. 1, имеют место такие же эффекты, как и для ПАБИ, но выражены они слабее. Это связано, по-видимому, с тем, что решетка Кевлара в отличие от смектической решетки ПАБИ является трехмерно упорядочен-

ной моноклинной [8], а набор возможных изомерных форм для Кевлара значительно беднее [8]. Тем не менее и для Кевлара можно предполагать определенную степень участия конформационных переходов в деформировании решетки.

Итогом работы является заключение о том, что такие особенности деформирования полимерных кристаллических решеток как повышенная податливость, сильная зависимость деформативности от температуры, решеточная ползучесть и другие могут быть объяснены с помощью представлений о специфических конформационных дефектах в цепных молекулах и эволюцией этих дефектов (конформационными переходами) при нагружении. Поскольку деформация ориентированных волокон жесткоцепных полимеров в значительной мере определяется деформацией решеток кристаллитов в них, задачи повышения механических свойств таких полимеров должны решаться с учетом влияния деформирования решеток на общую деформацию волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Northolt M.G., Van Aarsten J.J. // Polym. Sci., Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 283.
2. Курземиекс А.Х. // Механика композит. материалов. 1979. № 1. С. 10.
3. Слуцкер А.И., Исмонкулов К., Черейский З.Ю., Добровольская И.П., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 25. № 11. С. 2326.
4. Tadaoki I., Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 347.
5. Слуцкер А.И., Мирзоев О. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2355.
6. Галь А.Э., Закревский В.А., Перепелкин К.Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2326.
7. Перепелкин К.Е., Черейский З.Ю. // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1002.
8. Northolt M.G., Sikkema D.J. // Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications / Ed. by Collyer A.A. Oxford: Elsevier, 1992. P. 273.
9. Тиранов В.Г., Слуцкер А.И., Шурыгин А.Д., Верховец А.П., Мирзоев О. // Хим. волокна. 1991. № 5. С. 37.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
11. Northolt M.G. // Polymer. 1980. V. 21. P. 1199.
12. Шустер М.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: НПО "Химволокно", 1990.

13. Шустер М.Н., Добровольская И.П., Черейский З.Ю., Егоров Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 348.
14. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.

Deformation of Crystalline Lattice in Rigid-Chain Highly Oriented Polymers

A. I. Slutsker and O. Mirzoev

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—Longitudinal tensile deformations of crystalline lattices resulting from stresses up to 4–5 GPa and temperatures ranging from 100 to 600 K were measured by the X-ray diffraction method for highly oriented fibers made of rigid-chain polymers (polyimides) such as polyamidobenzimidazole and poly(*p*-phenylene terephthalamide) (Kevlar-49). It was confirmed that the measured degree of stretching exceeds the elastic stretching of molecule skeletons, this effect increasing with temperature. It was assumed that the specific features of the lattice deformation of these polymers may be attributed to the conformational transitions in molecules at loading.