

Механизмы обратимой термической деформации ориентированных полимеров

© А.И. Слущер, Л.А. Лайус*, И.В. Гофман*, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов**

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

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

** Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2000 г.)

Измерены коэффициенты обратимой термической деформации (КТД) ориентированных образцов гибкоцепного (полиэтилен) и ряда жесткоцепных полимеров в продольном и поперечном направлениях в области комнатной температуры. Методом рентгеновской дифракции измерены КТД кристаллической решетки в тех же образцах. Проведено сопоставление величин КТД образцов в целом и кристаллитов в них, а также сравнение характеристик термической деформации гибкоцепного и жесткоцепных полимеров. Сделано заключение о различных механизмах, определяющих термическую деформацию в продольном и поперечном направлениях для гибкоцепного и жесткоцепных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 00-03-33064а).

Под обратимой термической деформацией понимается обратимое изменение размеров тела при изменении температуры. Пользоваться привычным термином "термическое расширение" применительно к полимерам затруднительно потому, что для них достаточно сильно распространены аномалии в виде отрицательных коэффициентов термического расширения (КТР), т.е. при нагревании наблюдается не увеличение, а уменьшение размеров полимерного тела [1]. Причиной этих аномалий, как и других особенностей термической деформации полимеров, является, естественно, цепное строение их молекул с характерным для тел такого молекулярного строения резким различием в силах внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия. Благодаря этому полимеры отличаются от низкомолекулярных тел и формами внутренней динамики, и механизмами термической деформации.

Для низкомолекулярных твердых тел практически полностью доминирует единый механизм термической деформации (расширения), который можно назвать вибрационно-ангармоническим. Здесь колебания частиц в асимметричных потенциальных ямах при изменении температуры приводят к изменению средних расстояний между частицами. КТР, как правило, положительны, а случаи аномалий знака КТР сравнительно редки [2]. Можно отметить, например, графит, в кристаллах которого имеет место существенная анизотропия термической деформации по знаку и величине [2]. Но это уже переход к так называемой слоистой структуре, которая имеет общие черты с цепной структурой полимеров.

Исследованию термической деформации полимеров посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ.

Весьма полный обзор и анализ полученных результатов содержится в монографии [1].

Можно назвать основные механизмы термической деформации полимеров; 1) вибрационно-ангармонический механизм, присущий любой конденсированной системе из атомов; 2) "мембранный" механизм [1,3], присущий телам цепного (а также слоистого) строения, заключающийся во влиянии поперечных колебаний на продольные размеры цепей (или слоев); 3) специфический для полимеров конформационный механизм изменения осевой длины участков цепных молекул за счет скачковых переходов одних конформеров в другие (гош-транс- и транс-гош-переходы) [4].

В полимерных телах в зависимости от их морфологии и в разных температурных областях имеет место сочетание перечисленных механизмов термической деформации с разным соотношением их вкладов в общую термическую деформацию полимерного тела. Вопросы детализации роли этих механизмов нуждаются в дальнейшей разработке.

В настоящей работе ставилась задача проведения сопоставительных исследований термической деформации ряда полимеров на макро- и микроуровне с целью конкретизации вкладов различных механизмов в общую величину термической деформации полимерного тела.

1. Объекты

Объектами исследования были полимеры, различающиеся жесткостью цепей.

В качестве типичного представителя гибкоцепных полимеров был выбран полиэтилен низкой плотности (ПЭ). Он имеет аморфно-кристаллическую структуру,

причем аморфная фаза в области комнатных температур находится в расстеклованном состоянии.

В качестве представителей полимеров с повышенной жесткостью цепей изучены типичные жесткоцепные полимеры полипарафенилентерефталамид (Кевлар К-49) и полиамидобензимидазол (ПАБИ), а также близко прилегающий к ним по этому показателю полипиромеллитимид (ПМ), имеющий мезоморфную структуру со степенью кристалличности в пределах 10%. Отметим, что все эти полимеры характеризуются высокими значениями температуры стеклования T_g — значительно выше комнатной температуры.

Сопоставление данных для ПЭ, в котором выше его температуры стеклования T_g интенсивна конформационная динамика, и для полимеров в стеклообразном состоянии, в которых конформационные переходы затруднены, должно позволить выявить роль конформационного механизма в процессе термической деформации. В то же время исследования жесткоцепных полимеров представляют интерес с точки зрения выявления роли мембранного механизма в изучаемых процессах.

Исследования проводились на образцах полимеров, находящихся в одноосно-ориентированном состоянии. В этом состоянии образцы обладают выраженной общей анизотропией термической деформации, что делает их удобными объектами для сравнения их свойств с термомодеформационными свойствами кристаллитов этих же полимеров.

Ориентированные образцы ПЭ изготавливались из исходных изотропных образцов в виде стержней диаметром ~ 16 мм путем ориентационной вытяжки при комнатной температуре до степеней вытяжки (отношение конечной длины образца к начальной) $\lambda \cong 3-4$.

Ориентированные образцы ПМ были изготовлены из промышленной пленки толщиной $100 \mu\text{m}$. Ее нарежали на полосы шириной 20 и длиной 200 мм, которые подвергали одноосной ориентационной вытяжке при $t = 400^\circ\text{C}$ до степеней вытяжки $\lambda \cong 2$.

Образцы К-49 и ПАБИ брались в виде ориентированных волокон.

2. Методика

Термическая деформация — продольная (вдоль оси ориентации) для всех объектов и поперечная для пленок — измерялась на лабораторной установке с чувствительностью по деформации $3 \mu\text{m}$.

Температурный интервал измерений термической деформации выбирался таким, чтобы при кратковременном нагреве образцов обеспечивалась обратимость деформации (отсутствие усадки), и составлял от 293 до 323 К для ПЭ и от 293 до 573 К для остальных полимеров.

В вышеописанных условиях измерялись относительные продольная (ε_{\parallel}) и поперечная (ε_{\perp}) термические деформации. По этим данным находились вели-

чины коэффициентов термической деформации (КТД): $\alpha_{\parallel} = \Delta\varepsilon_{\parallel}/\Delta T$ и $\alpha_{\perp} = \Delta\varepsilon_{\perp}/\Delta T$.

Термическая деформация на микроуровне, а именно термическая деформация решетки в кристаллитах данных полимеров, измерялась методом рентгеновской дифракции по угловому сдвигу рефлексов при изменении температуры. Измерения проводились на установке ДРОН-1.0 при фильтрованном излучении CuK_{α} с длиной волны 1.54 \AA . Образцы помещались в термокамеру, температура в которой могла изменяться в интервале в 100–600 К. Регистрировались контуры меридиональных и экваториальных широкоугольных рефлексов при вариации температуры образцов в пределах 212–360 К для ПЭ и 110–418 К для остальных исследованных полимеров.

Относительная термическая деформация решеток (ε^{μ}) по различным кристаллографическим направлениям определялась по выражению, полученному дифференцированием формулы Брэгга

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

где d и Δd — межплоскостное расстояние и его изменение соответственно, φ_m — центр тяжести рефлекса при начальной температуре, $\Delta\varphi$ — сдвиг рефлекса при изменении температуры.

3. Результаты измерений

Результаты измерений термической деформации представлены на рис. 1 (для гибкоцепного полимера — ПЭ) и рис. 2 (для жесткоцепных полимеров).

В исследованных интервалах температур термические деформации были практически обратимыми. Следовательно, усадочные структурные изменения в этих условиях отсутствуют.

Общий характер температурных деформаций на графиках единообразен: деформация отрицательна (сокращение) для всех образцов в продольном (вдоль оси ориентации) направлении и положительна (раширение) в поперечном. При единообразии формы температурных зависимостей можно отметить существенную разницу в величинах деформаций. У ПЭ термическая деформация существенно выше, чем у остальных исследованных объектов.

Коэффициенты термической деформации (вблизи 293 К)

Полимер	Для образцов		Для решетки кристаллитов	
	$\alpha_{\perp}, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\parallel}, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\perp}^{\mu}, \text{K}^{-1}$	$\alpha_{\parallel}^{\mu}, \text{K}^{-1}$
ПЭ	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$-2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.2 \cdot 10^{-5}$
ПМ	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$-7.0 \cdot 10^{-6}$	—	—
К-49	—	$-5.6 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$-6.0 \cdot 10^{-6}$
ПАБИ	—	$-7.8 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$-7.7 \cdot 10^{-6}$

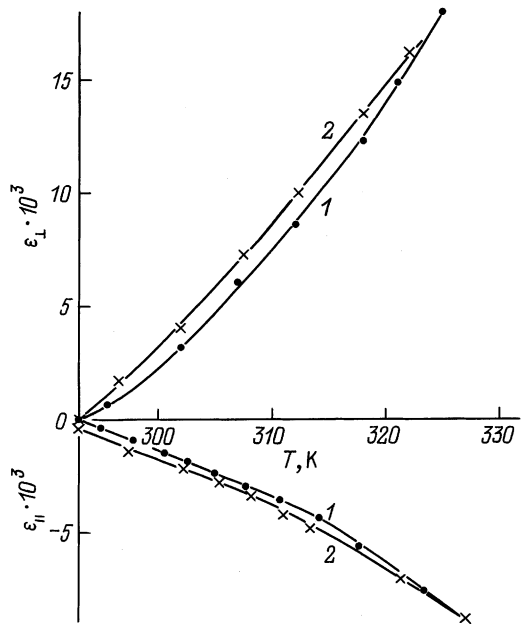


Рис. 1. Термическая деформация образца полиэтилена в поперечном (ϵ_{\perp}) и продольном (ϵ_{\parallel}) направлениях при нагреве (1) и последующем охлаждении (2) образца.

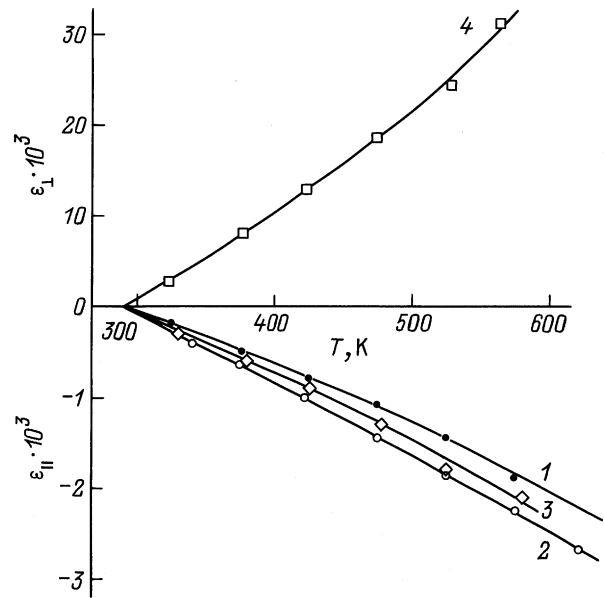


Рис. 2. Термическая деформация в продольном направлении волокон ПАБИ (1) и К-49 (2) и деформация пленки ПМ в продольном (3) и поперечном (4) направлениях.

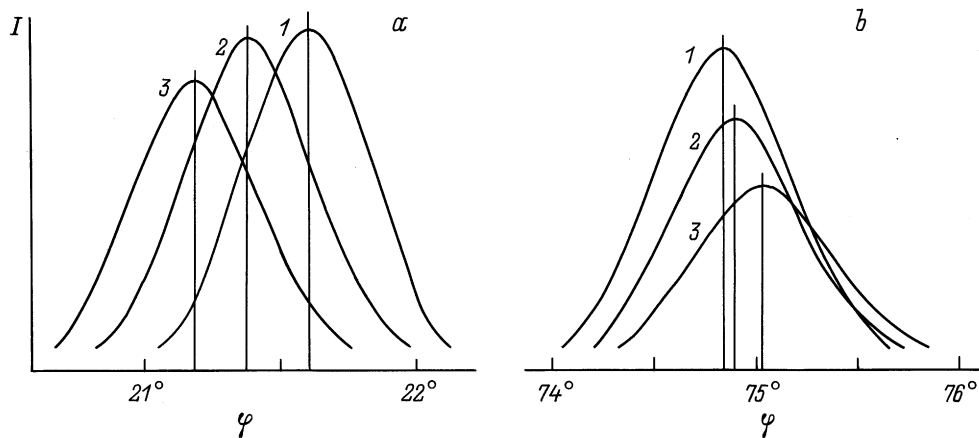


Рис. 3. Контуры рефлексов на рентгенограммах полиэтилена при различных температурах. *a* — экваториальный рефлекс [110]; T, K : 1 — 212, 2 — 293, 3 — 352; *b* — меридиональный рефлекс [002] T, K : 1 — 218, 2 — 293, 3 — 347.

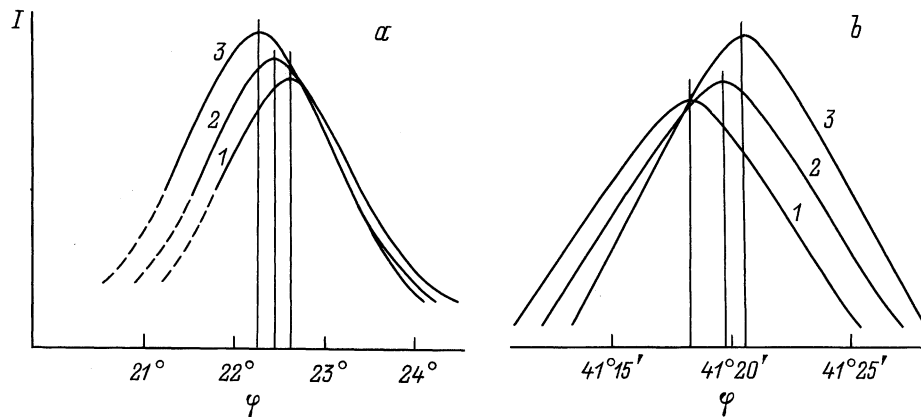


Рис. 4. Контуры рефлексов на рентгенограммах волокна К-49 при различных температурах. *a* — экваториальный рефлекс; T, K : 1 — 247, 2 — 343, 3 — 418; *b* — меридиональный рефлекс; T, K : 1 — 110, 2 — 293, 3 — 400.

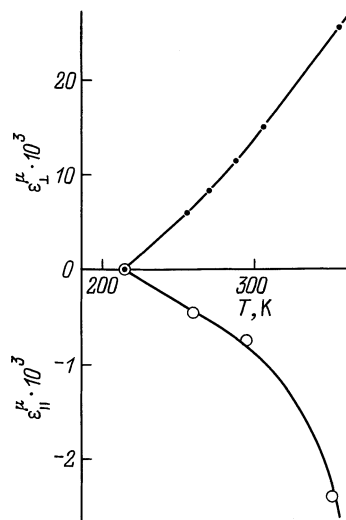


Рис. 5. Термическая деформация кристаллической решетки полиэтилена в поперечном ($\varepsilon_{\perp}^{\mu}$) и продольном ($\varepsilon_{\parallel}^{\mu}$) направлениях.

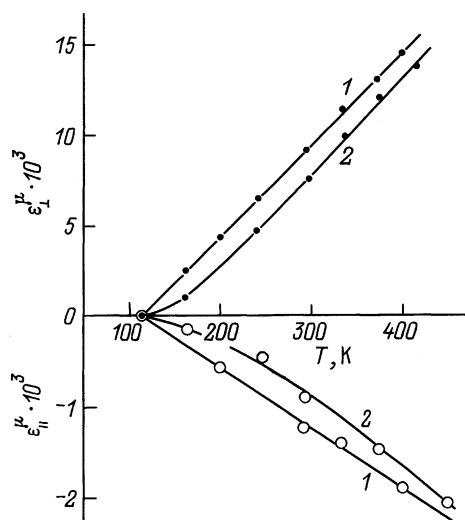


Рис. 6. Термическая деформация кристаллической решетки волокон К-49 (1) и ПАБИ (2) в поперечном ($\varepsilon_{\perp}^{\mu}$) и продольном ($\varepsilon_{\parallel}^{\mu}$) направлениях.

Из наклонов графиков на рис. 1 и 2 определены значения КТД вблизи комнатной температуры. Эти значения приведены в таблице.

Обратимся к рассмотрению термической микродеформации — деформации решеток кристаллитов данных полимеров. Примеры термостимулированного смещения углового положения рентгеновских рефлексов, как экваториальных (позволяющих определить температурную деформацию в поперечном к осям макромолекул направлении), так и меридиональных (позволяющих определить температурную деформацию в продольном — вдоль осей макромолекул — направлении), приведены на рис. 3 и 4 для гибкоцепного и одного из жесткоцепных полимеров соответственно. Изменения в дифракционных

картинах, наблюдаемые на остальных жесткоцепных полимерах, подобны представленным на рис. 4.

На рисунках представлены контуры рефлексов лишь для трех температур с целью демонстрации величины сдвига рефлексов в исследованном температурном интервале. Регистрировались также рефлексы для ряда промежуточных температур.

Из этих рисунков видно, что угловые смещения рефлексов различаются по знаку: экваториальные рефлексы при повышении температуры смещаются в сторону меньших углов, а меридиональные — в сторону больших. В соответствии с выражением (1) это означает хорошо известное для полимерных кристаллов положение: расширение решеток в поперечном направлении и сокращение в продольном направлении при повышении температуры [1].

Использование выражения (1) позволило определить температурные зависимости относительной термической деформации решеток в поперечном ($\varepsilon_{\perp}^{\mu}$) и в продольном ($\varepsilon_{\parallel}^{\mu}$) направлениях. Эти зависимости приведены на рис. 5 и 6.

По наклонам зависимостей $\varepsilon^{\mu}(T)$ в районе 293 К найдены значения КТД решеток для области комнатных температур, приведенные в таблице.

Полученные данные позволяют проводить сравнение величин КТД изученных объектов: гибко- и жесткоцепных полимеров, образцов в целом и кристаллитов одного и того же полимера в поперечном и продольном направлениях.

4. Обсуждение результатов

Отметим прежде всего, что по знакам КТД образцы ориентированных полимеров и кристаллиты в них дают качественно одинаковые результаты: КТД положительны в поперечном и отрицательны в продольном направлениях.

Количественно же КТД различных полимеров заметно различаются. Для жесткоцепных полимеров значения как поперечных, так и продольных КТД для образцов и кристаллитов близки (практически совпадают). А для гибкоцепного полимера КТД образцов значительно превышают КТД кристаллитов (особенно в продольном направлении).

Остановимся вначале на термической деформации кристаллитов. Этот вопрос как в теоретическом, так и в экспериментальном плане изучен в настоящее время достаточно полно [1,3,5].

В полимерном кристалле макромолекулы находятся в выпрямленном состоянии и располагаются параллельно друг другу. Практически макромолекулы (точнее, их участки, входящие в кристаллиты) содержат только транс-конформеры. Вплоть до приближения к температуре плавления конформационная динамика практически отсутствует. Доминирующей и практически единственной формой динамики в кристаллах является вибраци-

онная динамика. В силу высокой, как правило, продольной жесткости макромолекул, обеспечиваемой сильными ковалентными связями в скелетах цепных молекул, продольные колебания отличаются высокими частотами и как следствие высокими характеристическими (дебаевскими) температурами — на уровне 1 000 К и выше [1]. Поэтому в области комнатных температур продольные колебания, которые при нормальной ангармоничности скелетных связей приводили бы к продольному расширению (удлинению) молекул, практически не возбуждены. Это препятствует ощутимому проявлению вибрационно-ангармонического механизма термического расширения макромолекул в продольном направлении.

В поперечном же направлении ситуация иная. Изгибная (а также и торсионная) жесткость макромолекул по сравнению с продольной жесткостью невелика (примерно на 1.5–2 порядка ниже). Межмолекулярные взаимодействия (водородные, ван-дер-ваальсовы и другие дисперсионные связи) значительно (на 1–2 порядка) слабее внутримолекулярных (ковалентных). В силу этого частоты поперечных (изгибных и торсионных) колебаний макромолекул значительно ниже, чем частоты продольных колебаний, и соответственно характеристические температуры также значительно ниже, чем у продольных колебаний, а именно находятся на уровне ~ 100 К [1]. Поэтому в области комнатной температуры поперечные колебания возбуждены уже достаточно сильно. Результатом этого являются следующие эффекты.

1) Сокращение осевой длины макромолекул — ”мембранный” эффект. Наглядно этот эффект объясняется изгибанием продольно нерастяжимой цепочки, что ведет к уменьшению проекции контурной длины макромолекулы на ее ось (т.е. к уменьшению осевой длины макромолекулы). Теоретический анализ этого эффекта для слоистых и цепных структур проведен в работах [1,3,5]. Ангармоничность внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия атомов для данного эффекта не играет определяющей роли.

2) Расширение решетки кристаллитов в поперечном направлении. Это расширение обусловлено ангармоничностью межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, в кристаллитах полимеров действуют два механизма термической деформации: 1) мембранный (не связанный с ангармонизмом) — в продольном направлении; 2) вибрационно-ангармонический — в поперечном направлении.

Сравним КТД кристаллитов и ориентированных образцов для жесткоцепных полимеров. Из таблицы видно, что КТД кристаллитов и образцов в продольном направлении практически совпадают. Все эти полимеры при комнатной температуре находятся гораздо ниже T_g . Отметим, что α_{\perp} для ориентированной пленки ПМ близок к α_{\perp}^{μ} К-49 и ПАБИ.

Данные, представленные в таблице, позволяют заключить, что и в макроскопической термической деформации образцов ориентированных жесткоцепных полиме-

ров в области комнатной температуры доминируют те же два механизма, что и в деформации кристаллитов: мембранный в продольном направлении; вибрационно-ангармонический в поперечном направлении.

Обратимся теперь к ориентированным образцам гибкоцепного полимера — ПЭ, который при комнатной температуре находится в расстеклованном состоянии. Остановимся вначале на продольной термической деформации. Как видно из таблицы, отрицательный продольный КТД образца (α_{\parallel}) по величине существенно (на порядок) превышает отрицательный продольный КТД кристаллитов (α_{\parallel}^{μ}). Несомненно эта разница обусловлена тем, что в образцах ПЭ наряду с кристаллитами, объемная доля которых составляет $\sim 60\%$ [6], присутствуют и аморфные области. Эти области располагаются как внутри фибрилл (входят в ”большие периоды”), так и между фибриллами [6]. Макромолекулы в аморфных областях ориентированного ПЭ также ориентированы (об этом свидетельствует текстура аморфного гало на рентгенограммах ориентированного ПЭ [6]), хотя, конечно, в не столь высокой степени, как в кристаллитах.

Отметим, что, поскольку аморфные области занимают только часть объема образца (около 40%), локальный продольный КТД внутрифибриллярных аморфных областей значительно (в 2–3 раза) выше, чем продольный КТД образца, т.е. примерно на 2 порядка выше, чем продольный КТД кристаллитов. Продольный же КТД аморфных межфибриллярных областей, очевидно, близок к продольному КТД ориентированного образца.

Чем же может быть вызвано высокое значение продольного КТД аморфных областей? Представляется, что объяснить такое значение КТД возрастанием амплитуды поперечных колебаний макромолекул и за счет этого усилением мембранного эффекта трудно. Пришлось бы допустить, что при одной и той же температуре амплитуда поперечных колебаний макромолекул в аморфных областях на порядок и более превышает амплитуду таких же колебаний в кристаллитах.

Таким образом, можно поставить вопрос о включении еще одного механизма (помимо ”мембранного”), приводящего к сокращению осевой длины ориентированных макромолекул при повышении температуры. Таким механизмом для аморфных областей полимера, находящегося в расстеклованном состоянии, могут, естественно, выступать конформационные (изомерные) транс-гош-переходы в макромолекулах. Осевая длина гош-изомера меньше осевой длины транс-изомера, и поэтому переходы транс-изомеров в гош-изомеры должны вызывать сокращение осевой длины ориентированной макромолекулы.

Проведем приближенную оценку продольного КТД ориентированной аморфной области ПЭ на основе статистики изомеров.

Введем Δl — разность осевых длин транс- и гош-изомеров. Тогда продольный КТД ориентированного

аморфного полимера можно определить следующим образом:

$$\alpha_{\parallel}^{\text{am}} \approx \Delta l \frac{dN_{\text{tr}}}{dT} n_s^{-1}, \quad (2)$$

где N_{tr} — число транс-изомеров в единице объема, n_s — число молекул, проходящая через единицу поперечного сечения образца ($n_s \cong S_m^{-1}$, где S_m — площадь поперечного сечения цепной молекулы).

Для оценки величины dN_{tr}/dT воспользуемся формулой, определяющей равновесную концентрацию транс-изомеров при температуре T [4],

$$N_{\text{tr}}(T) = N \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где N — общая концентрация изомеров, ΔU — разность потенциальных энергий гош- и транс-изомеров. Для ПЭ $\Delta U = 2.1 \text{ kJ/mol} = 3.5 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ на одну конформацию [1].

Выражение (2) относится к свободной полимерной молекуле. Сохранение ориентированного состояния растеклованных аморфных областей в ПЭ обусловлено наличием жесткого ориентированного "каркаса" из кристаллитов. Это, конечно, изменяет условия равновесности состояния цепных молекул в аморфных областях. Однако, поскольку данные расчеты проведены в дифференциальном плане, т.е. рассматривается изменение концентрации транс-изомеров при вариации температуры, использование выражения (3) для приближенной оценки величины dN_{tr}/dT представляется оправданным.

Тогда из (2) и (3) следует

$$\alpha_{\parallel}^{\text{am}} \approx -N \Delta l n_s^{-1} \frac{\Delta U}{kT^2} \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-2}. \quad (4)$$

Для продольного КТД образца ориентированного ПЭ с учетом его степени кристалличности $q \cong 0.6$ можно записать следующее приближенное выражение:

$$\alpha_{\parallel} \cong \alpha_{\parallel}^{\text{am}} (1 - q). \quad (5)$$

Проведем количественную оценку. Примем $\Delta l \cong 1 \text{ \AA} \cong 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $n_s \cong 4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $N \cong 4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ (число CH_2 -групп в единице объема аморфного ПЭ). Тогда из (4) и (5) получаем

$$\alpha_{\parallel} \cong -2.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Как видно, расчетное значение α_{\parallel} оказалось весьма близким к измеренному значению этой величины (см. таблицу). Такое совпадение расчетной и экспериментальной величин α_{\parallel} позволяет заключить, что продольная термическая деформация ориентированного ПЭ действительно обусловлена конформационной динамикой — изомерными транс-гош-переходами. Ангармонизм межчастичного взаимодействия в продольной термической деформации в этом случае не участвует (так же как и в мембранном механизме).

Таким образом, в продольной термической деформации ориентированного ПЭ доминирует конформационный механизм, поскольку вклад мембранной составляющей в термическую деформацию в кристаллитах и аморфных областях мал.

Остановимся теперь кратко на поперечной термической деформации ориентированного ПЭ. Как видно из таблицы, поперечный КТД образца значительно (в 2–2.5 раза) превышает поперечный КТД кристаллитов, хотя разница между поперечными КТД образца и кристаллитов не столь значительна, как в продольном направлении.

Можно полагать, что в поперечном направлении на термическую деформацию образца оказывает влияние конформационная динамика. Действительно, транс-гош-переходы, вызывая сокращение осевой длины макромолекул, приводит к увеличению средних поперечных размеров макромолекул, что само по себе вносит вклад в поперечное термическое расширение образца. Но, естественно, вибрационно-агармонический механизм в этом случае продолжает действовать и вносит свой вклад в расширение. В результате поперечный КТД образца оказывается выше, чем КТД кристаллита. Очевидно, для макродеформации образца нельзя выделить доминирующий механизм поперечного расширения. Возможно, что вклады вибрационно-агармонического и конформационного механизма соизмеримы. Количественная оценка соотношения этих вкладов является непростой задачей и требует более детального рассмотрения. Такое рассмотрение позволяет подойти к анализу термического расширения неориентированных образцов гибкоцепных полимеров.

Результаты настоящей работы заключаются в выявлении различных механизмов (как агармонической, так и не связанной с агармонизмом природы) в термической деформации ориентированных полимеров.

Список литературы

- [1] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982).
- [2] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974).
- [3] И.М. Лифшиц. ЖЭТФ **22**, 4, 475 (1952).
- [4] М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1959).
- [5] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer. Sci. Polymer Phys. **18**, 12, 2313 (1980).
- [6] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, М. (1977).