

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 12

УДК 678-13:678.(742+745):678.01:53

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПРИВИТОГО НА ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ВОЛОКНАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Е. П. Данилов, А. И. Куриленко

Наличие ориентации у поликарбонитрила (ПАН), привитого на ориентированных волокнах полипропилена (ПП), установленное методом ИК-спектроскопии [1], позволяет ожидать проявления у привитых волокон термомеханических и механических свойств ориентированного ПАН.

В этой работе особенности структуры привитых волокон исследованы методом изометрического нагрева [2-4].

Использованы привитые волокна, изучавшиеся в [1]. Методика исследования описана в [3]. Характеристики волокон приведены в таблице.

Характеристики волокон с привитым ПАН

Волокно	Привес ПАН, %	Кристалличность, %	Диаметр волокна, мк	E_{11} , кГ/мм ²	$E_{\text{ср}}$, кГ/мм ²	σ_0 , кГ/мм ²	σ , %	ε^* , %Г/мм ²	Разрывная нагрузка, Р ₂	Расчетная прочность привитого ПАН, кГ/мм ²
ПП-0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Привитое волокно 3	159	71	31	362	265	40,6	22,6	50,5	33,6	—
То же, прогрето при 90° в свободном состоянии	159	—	48	374	112	25,4	27,8	32,0	47	12,5
То же, прогрето при 90° в натянутом состоянии	159	—	48	545	121	27,8	30,1	36,5	53	17,6
Привитое волокно 1	38,7	67	39	495	194	31,8	20,6	38,5	38,5	—
Привитое волокно 2	137	66	47	432	143	27,5	28,2	35,2	48,6	—
Привитое волокно 2, разрыв при 100°	137	—	47	17	11	10	83	18,3	18,0	—
То же, разрыв при 200°	137	—	47	—	—	0,55	95	1,07	1,0	—
Привитое волокно 3, разрыв при 400°	159	—	48	71	71	2,6	10	2,86	5,0	—

* Прочность с учётом удлинения.

Синтез на привитом волокне 1 и привитом волокне 2 проводили методом постполимеризации [2], поэтому все цепи ПАН привиты и равномерно распределены по сечению в аморфных областях ПП. На привитом волокне 3 ПАН синтезировали методом генерирования свободных радикалов в ПП в парах акрилонитрила, поэтому концентрация ПАН в поверхностном слое привитого волокна 3 повышена и имеется гомополимер (диметилформамидом отмыается 0,1 часть ПАН). Средняя расчетная длина кинетической цепи ПАН — 2500 звеньев.

Результаты экспериментов

Кристалличность привитых волокон мало отличается от исходной (таблица). Следовательно, в аморфных областях привитых волокон образуются ориентированные по данным ИК-спектроскопии структуры аморфного ПАН.

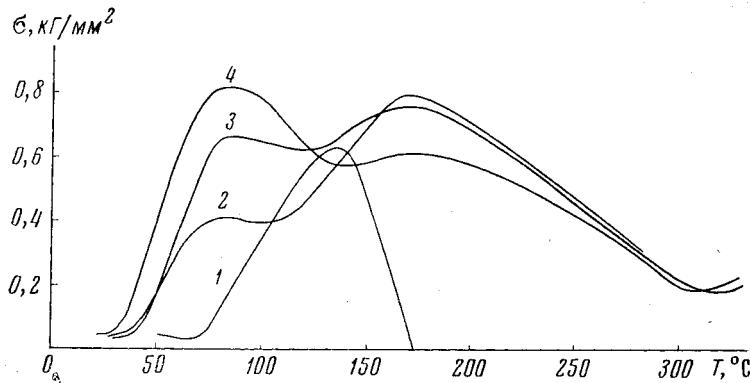


Рис. 1. Диаграммы изометрического нагрева образцов:
1 — ПП-0; 2 — привитое волокно 1; 3 — привитое волокно 2; 4 — привитое волокно 3 (см. таблицу)

Форма диаграмм изометрического нагрева исходного ПП-0 и привитых волокон различны. На диаграммах изометрического нагрева (ДИН) ПП-0 имеется один максимум, σ''_{\max} , при 135° (рис. 1); ДИН привитых волокон значительно шире и имеет два максимума: первый при $160—170^\circ$, второй

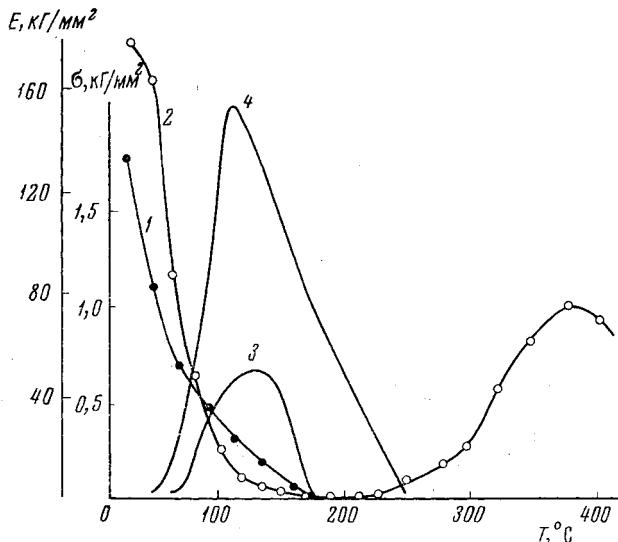


Рис. 2. Зависимость начального модуля от температуры:
1 — ПП-0; 2 — привитое волокно 3; диаграммы изометрического нагрева: 3 — ПП-0; 4 — ПАН [5]

при $70—80^\circ$. Величина напряжений во втором максимуме, σ''_{\max} , пропорциональна привесу ПАН. Напряжение возникает при $30—40^\circ$, уменьшается при 300° и затем вновь возрастает, т. е. на диаграммах изометрического нагрева отчетливо выделяются три температурные области.

Начальный модуль, E_n (рис. 2) ПП-0 падает до нуля (кривая 1) при

170° (т. пл. ПП). Для привитого волокна 3 при 170—220° величина E_n проходит через минимум (кривая 2).

Были проведены специальные опыты по выяснению влияния различных обработок привитых волокон на форму диаграмм изометрического нагрева (рис. 3). Если прекратить подъем температуры при 70°, то напряжения сохраняются постоянными. При повторном снятии диаграмм после нагрева до 70° σ_{max} меняется мало (кривая 5), после 90—100° сильно деформируется (кривые 6, 7), после 150° — исчезает. При этом увеличивается температура начала размягчения (T_n). Выдержка привитых волокон 15 мин. при 100° в воде также уничтожает σ_{max} (кривая 9). Вероятнее сорбированная вода пластифицирует структуры ПАН, чем снижает темпе-

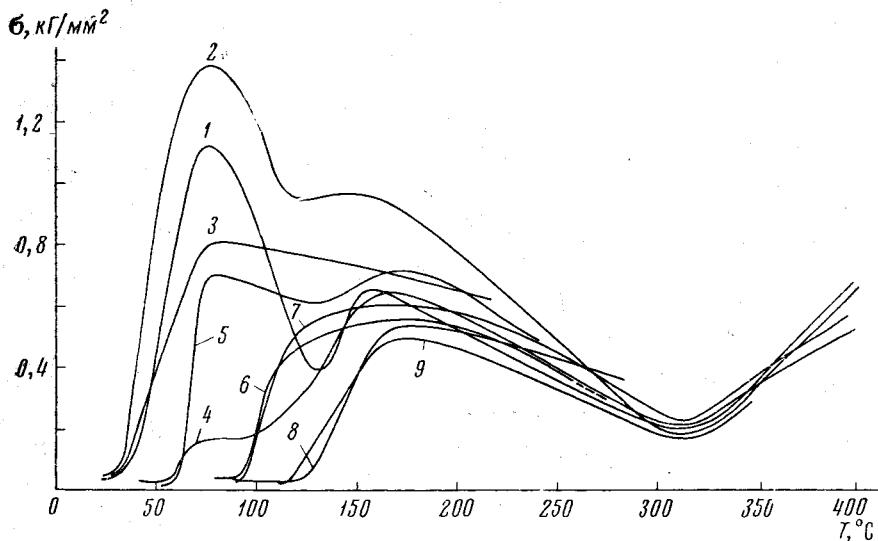


Рис. 3. Влияние условий обработки привитых волокон на диаграмму изометрического нагрева (привитого волокна 3)

Через 30 суток после синтеза ПАН: 1, 2 — 2 часа при 90° на воздухе, свободное (1) и напряженное (2) волокна; 3 — 30 час. при 153° в диметилформамиде; через 300 суток: 4 — выдержанное 76 час. над CaCl_2 при 25°; 5—9 — предварительно прогретое в режиме снятия диаграмм изотермического нагрева до: 70 (5), 90 (6), 100 (7), 150° (8), 15 мин. при 100° в H_2O (9)

ратуру «размораживания» и релаксации цепей. Диаграммы изометрического нагрева сухого привитого волокна 3 (кривая 4), не имеющего σ_{max} и прогретого выше T_{max} , сходны. Увлажнение сухого волокна не изменяет диаграммы (кривая 4).

Влияние длительной (2—4 часа) термообработки привитого волокна 3 на диаграммы изометрического нагрева зависит от времени, прошедшего с момента синтеза ПАН. Через 30 суток термообработка (4 часа при 90°) увеличивает σ_{max} (кривые 1 и 2), а выдержка 30 час. при 153° в диметилформамиде не влияет на σ_{max} , но меняет форму диаграмм изометрического нагрева (кривая 3). Через 300 суток та же обработка, наоборот уменьшает σ_{max} (кривые 5—8).

В таблице приведены результаты испытания привитых волокон на растяжение. Разрывная нагрузка (P) привитых волокон при 25° выше исходной и зависит от привеса ПАН. При 100° прочности привитых волокон близки, после прогрева при 200° их прочность сильно падает, но возрастает при 400° после спивки. Диаграмма растяжения при 200° отличается резкими колебаниями величины P в процессе растяжения. Разрушение привитых волокон происходит при $P = 1$ г и $\epsilon = 91\%$. При 400° $P = 5$ г и $\epsilon = 15\%$.

Обсуждение результатов

Максимум на диаграммах изометрического нагрева определяется двумя конкурирующими процессами [4]. В ориентированных полимерах конформации цепей отличаются от наиболее вероятных для свободных цепей, поэтому вдоль цепей действуют кинетические силы, стремящиеся вернуть их в равновесное состояние. С ростом температуры «размежевывается» подвижность сегментов и проявляются энтропийные напряжения — восходящая ветвь диаграмм изометрического нагрева. Спад напряжений обусловлен переходом полимера из высокоэластического состояния в вязкотекущее (релаксационным разрушением структур). Диаграммы изометрического нагрева ориентированных аморфных полимеров позволяют судить о средней ориентации цепей и отражают различия в надмолекулярных структурах различного уровня.

Исходя из сказанного выше, можно следующим образом объяснить наличие на диаграммах изометрического нагрева привитых волокон трех характерных температурных областей изменения σ . Для ориентированных волокон ПАН $T_n = 50^\circ$, $T_{max} = 120^\circ$, $T_p = 250^\circ$ [5], для исходных волокон $T_n = 70^\circ$, $T_{max} = 135^\circ$, $T_{pl} = 170^\circ$. Очевидно, второй максимум на диаграммах привитых волокон обусловлен ориентированными структурами ПАН. Эти структуры несовершены и разрыхлены связанными с ними структурами ПП, в связи с чем их T_n и T_{max} ниже, чем для чистого ПАН [5]. Вероятно, имеется набор структур различной степени упорядоченности, релаксирующих при различных температурах (кривые 4—9, рис. 3). Характер ориентированных структур привитых волокон меняется не только при нагреве, но и, более медленно, при обычной температуре. Ориентированные структуры ПАН вызывают дополнительные напряжения в аморфных областях привитого волокна, цепи которого способны менять конфигурацию и при обычной температуре (T_c для ПП = -70° , для ПАН = 90°). Этим объясняются различия в диаграммах изометрического нагрева привитых волокон, подвергнутых термообработке через различные промежутки времени после синтеза ПАН (рис. 3).

В области температур между двумя максимумами форма диаграмм изометрического нагрева отражает два процесса: спад σ в результате релаксации неустойчивых ориентированных структур ПАН и рост σ в ориентированных структурах ПП. Первые можно разрушить прогревом (кривые 4—7, рис. 3) до 100° , мало влияющим на ориентированные структуры ПП. Следует отметить, что форма и величина низкотемпературного максимума иные, если привитое волокно высушено (кривая 4). Вода, сорбированная привитым волокном, способствует «проявлению» этих неустойчивых ориентированных структур.

При $\sim 170^\circ$, когда плавятся даже кристаллические области ПП, внутренние напряжения обусловлены только ориентированными структурами ПАН. Спад напряжений, обусловленный релаксацией устойчивых (или ставших ими в процессе нагрева) ориентированных структур ПАН, должен был закончиться плавлением привитого волокна при 250° (кривая 4, рис. 2). Однако при $\sim 200^\circ$ начинается процесс термического химического спшивания цепей ПАН, что ясно видно из зависимости E_n от T (рис. 2, кривая 2).

Увеличение E_n с ростом температуры от 200 до 380° имеет чисто энтропийную природу и свидетельствует об образовании трехмерной сетки ПАН. Спад E_n выше 380° вызван термической деструкцией ПАН (разрушением сетки). Следовательно, в области 200° спад σ в результате релаксации линейных ориентированных структур ПАН перекрывается ростом энтропийных напряжений в образующихся спицовых структурах ПАН.

Сохранение напряжений в ПАН при $T > T_{pl}$ означает, что ПАН образует не дискретные области ориентированных структур, а непрерывную вторичную ориентированную структуру, пронизывающую привитое волок-

но и химически связанную с ориентированной структурой ПП (как бы новое волокно). Величина σ'_{\max} характеризует степень ориентации ПАН.

Надмолекулярная структура обуславливает особые механические свойства привитого волокна. Если бы ПАН образовывал неориентированные или дискретные ориентированные структуры, то разрывная нагрузка на моноволокно (P) монотонно падала бы с увеличением привеса ПАН. На самом деле (таблица) P растет с увеличением привеса ПАН. Если отнести увеличение разрывной нагрузки на долю ПАН в сечении, то оказывается, что прочность ПАН достигает 19,6 кГ/мм², даже когда количество ПАН в 1,5 раза выше количества ПП в волокне. Степень ориентации ПАН в привитом волокне, оцененная по величине σ''_{\max} , соответствует ориентации чистого волокна ПАН, вытянутого на 500% [5]. Согласно [5], такое волокно и должно иметь $\sigma_p = 20$ кГ/мм². Колебания величины P в процессе растяжения при 200° обусловлены плавлением структур ПП и структурированием ПАН непосредственно в процессе растяжения привитого волокна.

При растяжении привитого волокна З при 400° подобного колебания не происходит, так как волокно при этом уже сплющено.

Авторы выражают благодарность В. А. Богомолову за участие в проведении экспериментов.

Выводы

1. Исследована методом изометрического нагрева структура ориентированных волокон полипропилена, на которых синтезированы цепи привитого полиакрилонитрила (ПАН).

Диаграммы изометрического нагрева позволяют судить о средней ориентации цепей ПАН, приобретенной ими в процессе синтеза, и об изменениях в структуре привитых волокон при различных обработках.

2. Изучены механические свойства привитых волокон при 20—400°. Синтезированный на волокне ПАН имеет механическую прочность, соответствующую его степени ориентации.

Поступила в редакцию
12 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б9, 877, 1967.
2. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966.
3. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 944.
4. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
5. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель Химич. волокна, 1966, № 6, 9.

THERMOMECHANICAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYACRYLONITRILE GRAFTED ON ORIENTED POLYPROPYLENE

E. P. Danilov, A. I. Kurilenko

Summary

Structure of oriented polypropylene fibres with grafted polyacrylonitrile (PAN) has been studied by isometric heating. The diagrams allow to judge about average orientation of PAN molecules attained in course of synthesis and the changes at following treatments. Mechanical properties of the fibers have been studied at 25—400°C. PAN synthesized on polypropylene possesses mechanical strength corresponding to its orientation.