

УДК 541.64 : 539.3

**ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

***С. Л. Добрецов, Н. В. Ломоносова, В. П. Стельмах,
С. Я. Френкель***

Наиболее распространенным способом увеличения прочности полимерных волокон и пленок является их вытяжка при повышенных температурах. Этот способ упрочнения основан на том, что в процессе термовытяжки происходит перестройка структуры полимера, приводящая к созданию преимущественной ориентации цепей макромолекул в направлении оси вытяжки. На процессы ориентации и создание фибрillярной структуры влияет длина макромолекул (или молекулярный вес M) исходного полимера. Увеличение M до определенного предела, как считают [1], существенно увеличивает способность полимера к ориентации при его вытяжке, однако при обычных способах вытяжки наблюдается насыщение этого свойства при увеличении M до величин порядка 10 000. Выяснению вопроса о влиянии дальнейшего увеличения M на способность полимера к ориентации посвящено несколько работ, в том числе и для полиакрилонитрила (ПАН) [2, 3]. Однако исследователи обычно работали с ПАН, M которого ниже 10^6 [4], что обусловлено трудностями получения ПАН большего M при обычных способах синтеза. Отсюда понятен интерес к изучению полимера с M более 10^6 , синтезированного по способу [5].

В работе проведено сравнительное изучение изменений ориентации и плотности упаковки макромолекул в процессе термовытяжки и сопоставление с происходящим при этом упрочнением полимера для ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ и более низкомолекулярного ПАН с $M = 3 \cdot 10^5$.

Экспериментальная часть

Вопрос о зависимости прочности от факторов ориентации усложняется всегда существующим масштабным эффектом. Однако вид зависимости прочности от степени вытяжки λ и других параметров ориентации, изучаемых в данной работе, сохраняется как при изменении размеров образца, так и при переходе от плоских образцов пленок к образцам моноволокон. В связи с рядом известных экспериментальных трудностей, возникающих при работе с тонкими ($\sim 10 \mu\text{m}$) и некруглыми образцами моноволокон, исследование оптических и структурных параметров ориентации проводили на пленочных образцах.

Зависимость термомеханических свойств и прочности от степени термовытяжки изучали как на волокнах, сформованных по мокрому способу [6], так и на пленках, отлитых из 1,5–3%-ных растворов полимеров в диметилформамиде (ДМФА). Термовытяжку проводили в атмосфере азота.

Измерение механических и термомеханических (диаграммы изометрического нагрева (ДИН)) свойств волокон и пленок проводили на установке УМИВ-4 по разработанной нами методике [7].

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10, а для контрольных измерений использовали японский решеточный спектрометр первого класса марки DS-403-G. Спектры снимали в поляризованном свете [8] при двух положениях поляризатора, так чтобы направление электрического вектора было параллельно и перпендикулярно оси вытяжки. Измерения дихроичного отношения $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ проводили по трем полосам: 2245 см^{-1} (валентные колебания C≡N-группы); 2870 и 2940 см^{-1} (симметричные и асимметричные валентные колебания CH₂-группы) — σ -дихроизм. Отнесение полос и тип поляризации были взяты из работы [9].

В качестве индексов ориентации были выбраны величины $\cos^2 \theta = (2 - R) / (2 + R)$ (θ — угол разориентации осей цепей макромолекул относительно оси вытяжки), вычисленные по дихроичному отношению полос 2870 и 2940 см^{-1} , так как эти полосы нечувствительны к структурным переходам в цепях макромолекул, и,

как показала проверка, для этих полос оптическая плотность не изменяется при изменении условий вытяжки. Изучение дихроизма полосы 2245 см^{-1} было предпринято потому, что в литературе, посвященной исследованию ориентации ПАН [10], количественные измерения приводятся только для этой полосы.

Рентгеновские измерения проводили на установке УРС-55А (получение рентгенограмм на фотопленке) и на установке УРС-50ИМ с приставкой для снятия азимутального распределения интенсивности рефлексов [11]. Степень ориентации оценивали из этих измерений по полуширине азимутального распределения интенсивности $\Delta\phi$ рефлекса, наблюдавшегося под углом $2\theta = 17^\circ 12'$.

Результаты и их обсуждение

ПАН относят к полимерам с паракристаллической структурой [12]. Для этой структуры характерна гексагональная упаковка цепей макромолекул в плоскости, перпендикулярной оси вытяжки, при отсутствии порядка вдоль осей цепей макромолекул (двумерный кристалл) [13].

В ориентированном ПАН при электронно-микроскопическом изучении наблюдаются фибрillы диаметром $\sim 100 \text{ \AA}$ при отсутствии чередования плотности вдоль оси фибрillы [14]. Однако и при наличии такой структуры прочность ориентированного полимера определяется ориентацией макромолекул и числом несущих нагрузку цепей [15] без учета снижения прочности из-за наличия в реальном волокне макродефектов [16].

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что при увеличении λ прочность и модуль упругости волокон и пленок из ПАН обоих M возрастают, причем

Рис. 1. Зависимость σ_p от λ для волокон ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ при 150° (a) и для пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ при 150° (1) и с $M = 3 \cdot 10^5$ при 118° (2) (б)

для пленок в большей степени для полимера с большим M , что согласуется с результатами работы [3], где изучали влияние M (до M порядка $5 \cdot 10^5$) на процессы ориентации при термовытяжке.

Большие по сравнению с прочностью пленок величины прочности, полученные на образцах волокон (120 кГ/мм^2), объясняются, по-видимому, двумя факторами: во-первых, разным исходным состоянием полимера в волокне и пленке из-за разного способа их получения, и во-вторых, масштабным фактором, влияющим на увеличение прочности полимера при термовытяжке. Так, в специальном опыте было показано, что образцы в виде полосок из одной и той же пленки ПАН, но разной ширины (10 и 2 mm), вытянутые при 110° до $\lambda = 7$, показали значения прочности 16 и 41 кГ/мм^2 соответственно. Все сравнения механических показателей пленок ПАН разных M даются поэтому для образцов примерно одинаковых размеров как в исходном, так и в вытянутом состоянии.

Увеличение прочности с возрастанием λ обычно объясняется [17] увеличением степени ориентации макромолекул. Действительно, такой вывод можно сделать, рассматривая данные по термомеханическому изучению, приведенные на рис. 2 и в табл. 1. ДИН пленок из ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ и $3 \cdot 10^5$ различной степени термовытяжки показывают существенное изменение структуры полимера при его вытяжке, причем величина первого максимума ($\sigma_{1\max}$), по которой обычно оценивают общую степень ориентации [2, 3, 18, 19], для полимера с большим M значительно больше.

Таблица 1

Механические и термомеханические свойства термовытянутых волокон и пленок из ПАН

$M \cdot 10^{-6}$	λ	$T_{\text{выт.}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_p, \text{kG/mm}^2$	$E, \text{kG/mm}^2$	$\epsilon_p, \%$	$\sigma_1 \text{ макс}, \text{kG/mm}^2$
Волокна						
3	2	150	19	220	10,5	0,5
	10	150	81	1072	8,3	2,4
	14	150	419	3106	7,4	3,3
Пленки						
0,3	1,25	118	4,4	221	6,4	0,5
	5	118	14,5	640	9,0	1,3
	9	118	21,0	701	6,0	3,4
	11	118	24,8	854	6,1	3,8
3	1,25	150	4,7	246	14,5	0,3
	2,5	150	12,2	526	11,4	0,7
	6	150	25,8	886	6,9	2,1
	10	150	35,0	1280	5,0	8,5

Примечание. Определяемые из диаграмм растяжения значения разрывной прочности σ_p , разрывного удлинения ϵ_p и модуля упругости E являются средними из трех пяти измерений.

Однако непосредственное изучение ориентации по ИК-дихроизму и рентгеновскому методу показало следующее. Из рис. 3, на котором представлены зависимости $\cos^2 \theta$ от λ для трех полос поглощения, видно, что при малых степенях вытяжки (до $\lambda = 3-4$) происходит быстрый рост фактора ориентации, а при дальнейшем увеличении λ , $\cos^2 \theta$ практически не изменяется, хотя изменения внутренней структуры в этой области вытяжек продолжают накапливаться. Такой вывод подтверждается и наблюдаемым расщеплением полосы 2940 см^{-1} для сильно вытянутых образцов (рис. 4), и увеличением интенсивности полосы поглощения 2245 см^{-1} . Заметим, что эффект расщепления полос отсутствует для более низкомолекулярного ПАН. Данные ИК-спектроскопического исследования, таким образом, позволяют заметить особенности ориентационного

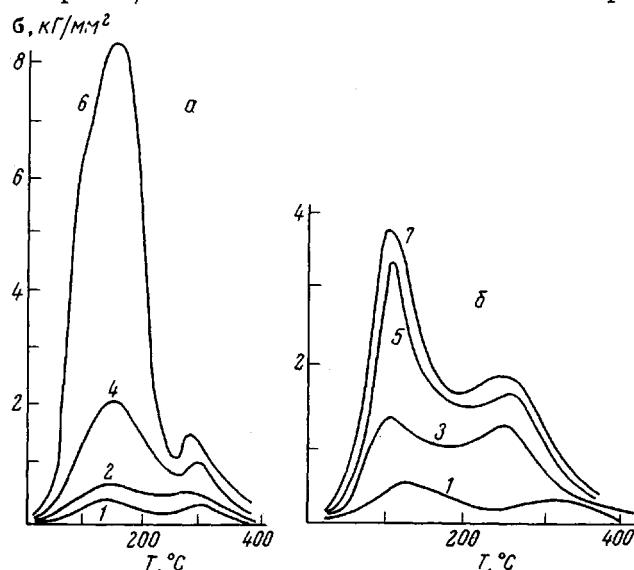


Рис. 2. Диаграммы изометрического нагрева пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ (a) и $3 \cdot 10^5$ (б) при $\lambda = 1,25$ (1), 2,5 (2), 5 (3), 6 (4), 9 (5), 10 (6) и 11 (7)

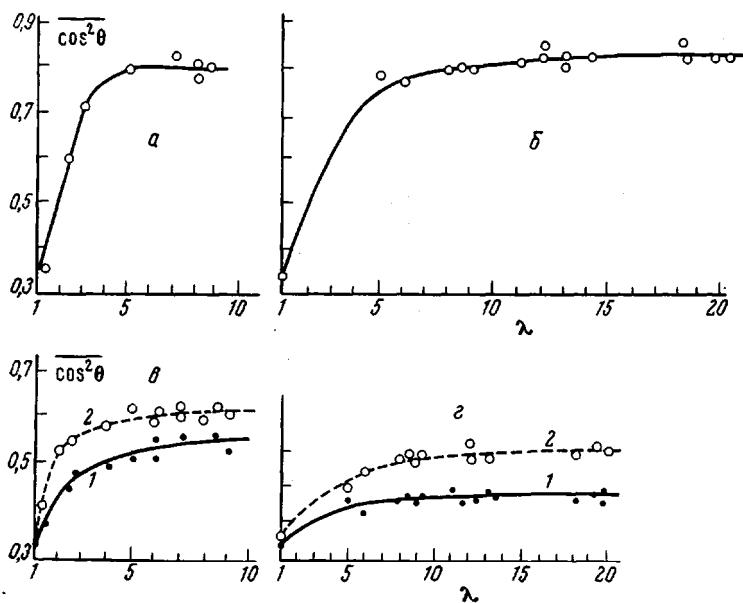


Рис. 3. Зависимость $\cos^2 \theta$ от λ для пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ (а, б) и $3 \cdot 10^5$ (в, г) при $v = 2245$ (а, б); 2870 (в) и 2940 см^{-1} (г, в)

поведения ПАН, связанные с наличием двух процессов. Первый процесс — ориентация макромолекул в направлении вытяжки — происходит быстро и завершается уже при $\lambda = 3-4$. Второй процесс мы связываем с улучшением межмолекулярной упаковки макромолекул ПАН. Сравнительное изучение изменения индекса ориентации для полос 2870 и 2940 см^{-1} для полимеров двух M показало, что большая ориентация макромолекул достигается для полимера с большим M (рис. 5).

Рентгеновские исследования также показали, что при термовытяжке ПАН происходит как увеличение ориентации упорядоченных участков полимера, определяемое по уменьшению полуширины азимутального распределения интенсивности рефлексов (рис. 6), так и совершенствование структуры образца в целом. О последнем можно судить по сужению рефлекса при $2\theta = 17^\circ 12'$ в радиальном направлении. Из этих данных заметно различие в ориентационном поведении ПАН с разными молекуляр-

Таблица 2

Изменение ориентации ПАН-пленок с термовытяжкой *

$M \cdot 10^{-6}$	λ	I рефлекс, $2\theta = 17^\circ 12'$		$\frac{\cos^2 \theta}{2 + R} = \frac{2 - R}{2 + R}$ (2940 см^{-1})	
		полуширина			
		радиальная B	азимутальная $\Delta\phi$		
3	—	—	—	—	
	2,5	1°24'	100°	0,356	
	4,0	1°12'	29°00'	0,548	
	6,0	1°15'	13°30'	0,585	
	8,5	1°07'	10°12'	0,593	
0,3	6,0	1°00'	8°24'	0,623	
	8,5	1°09'	14°42'	0,523	
	13,0	1°06'	10°48'	0,580	
	19,5	1°00'	10°33'	0,557	
		0°54'	10°24'	0,590	

* $T_{\text{выт}} = 135^\circ$.

ными весами: для высокомолекулярного полимера $\Delta\phi$ и полуширина B уменьшаются с ростом λ в большей степени, чем для низкомолекулярного (табл. 2).

Наше предположение об изменении в упаковке макромолекул при больших λ качественно подтверждается данными термомеханического поведения ориентированного ПАН. На ДИН с ростом λ сильно возрастает величина второго максимума, связанного с реакцией межмолекулярной спивки [20], которая облегчается при более упорядоченном расположении макромолекул.

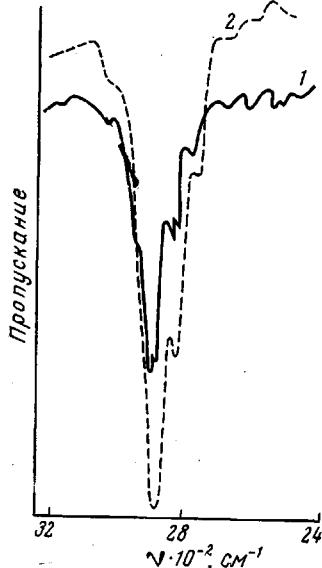


Рис. 4

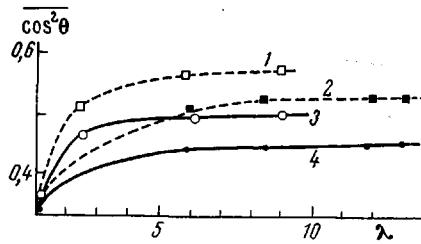


Рис. 5

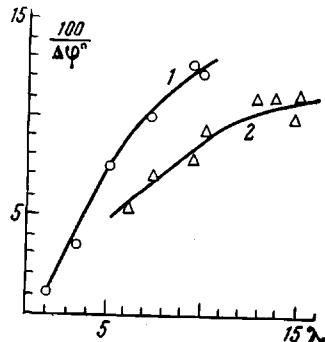


Рис. 6

Рис. 4. ИК-спектры пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ (1) и $3 \cdot 10^5$ (2) и $\lambda = 9$ при 118°
Рис. 5. Зависимость $\cos^2\theta$ от λ для пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ (1, 3) и $3 \cdot 10^5$ (2, 4) при $v = 2940$ (1, 2) и 2870 см^{-1} (3, 4) при 150°

Рис. 6. Зависимость ориентации от λ для пленок ПАН с $M = 3 \cdot 10^6$ (1) и $3 \cdot 10^5$ (2) при 118 и 135° соответственно

Можно предположить две альтернативные формы совершенствования порядка в межмолекулярной упаковке: или увеличение числа последовательностей сильно развернутых цепей (уменьшение числа дефектов типа складок и петель — механизм Кувшинского — Лайуса [21]), или переход от нескоррелированных к скоррелированным искажениям паракристаллической решетки [22]. Какой именно из этих механизмов действует на самом деле, сказать пока трудно.

Исходя из этих соображений, увеличение прочности со степенью термовытяжки при больших λ , когда ориентация больше не растет, можно объяснить увеличением числа несущих нагрузку цепей и улучшением порядка в межмолекулярной упаковке. Для выяснения этого вопроса требуются дальнейшие исследования.

Выводы

- Проведено сравнительное изучение ориентационного поведения полиакрилонитрила с разными молекулярными весами и показана возможность получения более высоких степеней ориентации для полимера с большим молекулярным весом.

2. ИК-спектроскопическим и рентгеновским методами обнаружены две области изменения ориентированного состояния ПАН в процессе термовытяжки. При малых степенях вытяжки λ происходит собственно ориентация макромолекул в направлении вытяжки, дальнейшее же увеличение λ приводит к совершенствованию порядка в межмолекулярной упаковке. Сделано предположение о механизме совершенствования этого порядка.

3. Показана возможность получения большей прочности (до 120 кГ/мм²) в результате ориентационной вытяжки высокомолекулярного ПАН.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура волокон, под ред. Д. В. С. Херла и Р. Х. Питерса, изд-во «Химия», 1969.
2. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1967, 579; Высокомолек. соед., 3, 215, 1961; С. Камалов, Диссертация, 1967.
3. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 6, 9.
4. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, К. А. Кострова, Химич. волокна, 1968, № 6, 48; А. Б. Пакшвер, В. Э. Геллер, Химия и технология волокна нитрон, Госхимиздат, 1960.
5. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б9, 252, 1967; А10, 835, 1968.
6. J. R. Knudsen, Text. Res. J., 33, 13, 1963.
7. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 944.
8. В. И. Веттегрень, Диссертация, 1970.
9. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, изд-во «Химия», 1965, стр. 525.
10. И. Б. Клименко, Л. В. Смирнов, Высокомолек. соед., 5, 1520, 1963; Р. Збидеп, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 269.
11. Б. М. Гинзбург, Диссертация, 1966.
12. А. Н. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
13. W. O. Statton, Ann. N. Y. Acad. Sci., 83, 27, 1958; C. R. Voigt, J. R. Schaeffer, W. O. Statton, J. Polymer Sci., 55, 531, 1961; Б. Н. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 304.
14. R. G. Scott, A. W. Ferguson, Text. Res. J., 26, 284, 1956.
15. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
16. М. С. Межирова, Э. А. Пакшвер, Химич. волокна, 1968, № 3, 13.
17. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964; С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
18. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964; Г. Н. Афанасьева, М. И. Бессонов, Л. А. Вольф, А. И. Меес, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 37, 1349, 1964.
19. С. Л. Добрецов, Н. В. Ломоносова, В. П. Стельмах, Высокомолек. соед., Б11, 782, 1969.
20. Л. С. Герасимова, Р. А. Палатовская, А. Б. Пакшвер, В. А. Пантелеев, Механика полимеров, 1968, 943; Н. В. Кошелева, И. С. Охрименко, А. Д. Яковлев, Высокомолек. соед., Б9, 257, 1967.
21. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 5, 3113, 1963.
22. R. Nosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.

ORIENTATION BEHAVIOR OF HIGH-MOLECULAR POLYACRYLONITRILE
S. L. Dobretsov, N. V. Lomonosova, V. P. Stel'makh, S. Ya. Frenkel'
Summary

A comparative study has been made of the orientation behavior of polyacrylonitrile of two molecular weights 3×10^6 and $0,3 \times 10^6$. It is shown that for a polymer of a higher molecular weight higher degrees of orientation and side order can be obtained, and as a consequence-greater tensile strength (120 kg/mm²). The changes in the polymer structure upon strengthening by high-temperature drawing are examined by thermomechanical and direct structural methods. Two possible mechanisms of the side order refinement at high draw ratios are discussed.