

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 7

1975

УДК 541.64:539(2+3)

## ОБ ОСОБЕННОСТИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН ИЗ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Л. И. Случкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский,  
В. Н. Кузьмин, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова,  
А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

Методом рентгеновской дифракции под малыми и большими углами изучена надмолекулярная структура термостойких волокон на основе ароматических полиамидов: поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТФА) и влияние продольной упругой деформации на эту структуру. Для ПФТФА обнаружен малоугловый рентгеновский рефлекс, соответствующий большим периодам размером 190 Å. Для ПБА рефлекс не наблюдается. Определены модули упругости кристаллических решеток вдоль осей макромолекул  $E_{kp}$ , которые для обоих полимеров оказались одинаковыми и равными 18 600 кГ/мм<sup>2</sup>. При этом для ПФТФА модуль образца  $E_{obr}$  оказался меньше  $E_{kp}$  в 2 раза, а для ПБА — всего на ~15% (16 000 кГ/мм<sup>2</sup>). Сделано заключение, что большие периоды в ПФТФА состоят из более плотных кристаллических участков и менее плотных межкристаллитных прослоек, более податливых в деформационном отношении. Надмолекулярная структура волокон ПБА, вероятно, близка к гомогенной, т. е. мы имеем дело или с дефектным монокристаллом или с аморфно-кристаллической структурой, в которой доля проходных молекул из кристаллита в кристаллит, держащих нагрузку, велика. Эта доля, оцененная акустическим методом, оказалась для ПБА ~70–80%, а для ПФТФА – 40–50%.

По современным представлениям, надмолекулярная структура полимерных волокон и пленок во многом определяет их механические, термические, сорбционные и некоторые другие свойства. При этом изучение надмолекулярной структуры ориентированных образцов из жесткоцепных термостойких полимеров и ее влияния на свойства этих образцов только начинается [1–6].

Цель данной работы — исследование гетерогенности надмолекулярной структуры волокон из ароматических полиамидов, а также изучение продольных модулей упругости самих образцов и их кристаллических решеток.

В качестве объектов для исследования использовались волокна, полученные из раствора поли-*n*-бензамида (ПБА)  $[-CO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-]_n$  с  $[\eta]=3,0 \text{ дL/g}$  в диметилацетамиде, и волокна, полученные из раствора поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТФА)  $[-CO-\text{C}_6\text{H}_4-CO-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-CO-NH-]_n$  с  $[\eta]=2,5 \text{ дL/g}$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Волокна (в виде пучка моноволокон) получали мокрым формированием из анизотропных растворов с последующей термовытяжкой в азоте. Прочности волокон приведены в таблице.

Структурные исследования проводили с помощью рентгеновской дифракции под малыми и большими углами. Малоугловые измерения проводили на установке КРМ-1, большеугловые — на УРС-50 ИМ. Использовалось  $\text{Cu K}_{\alpha}$ -излучение (длина волны 1,54 Å). Для изучения упругих

характеристик волокна нагружали и разгружали в виде параллельно уложенного пучка на кольцевом динамометре так же, как в [5]. Относительная погрешность в измерении относительной деформации образца  $\varepsilon_{обр}$  составляла  $\pm 5\%$ . Основной вклад в эту погрешность вносило отклонение величины относительной деформации от средней величины по ширине на-

#### Механические свойства волокон из ПБА и ПФТФА

Полимер	Прочность $\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$E \cdot 10^{-2}, \text{кГ/мм}^2$					
		$E_{обр}$	$E_d$	$E_{кр}$	$E_{теор}$ по данным работ		
					[13]	[14] *	[14] **
ПБА, ПФТФА	170 85	160 90	170 123	186 186	204 204	182 182	237 237

\* Рассчитан для цис-конформации молекул.

\*\* Рассчитан для транс-конформации молекул.

гружающего пучка. Относительную деформацию кристаллической решетки при нагружении и для ПБА, и для ПФТФА вдоль оси волокна  $\varepsilon_{кр}$  определяли с помощью больших угловых рентгеновских измерений [7, 8] по угловому сдвигу меридионального рефлекса, лежащего на двойном брэгговском угле  $2\theta \approx 42^\circ$ . Точность измерения углового положения рефлекса составляла  $\pm 0,5'$ ; относительная погрешность в измерении  $\varepsilon_{кр}$  по этому рефлексу была  $\sim \pm 0,2\%$ . Опыты с нагружением позволяют оценить как модуль самого образца, так и модуль его кристаллической решетки [7, 8]. Так же как в указанных работах, принимали, что напряжение на кристаллитах в нагружаемом образце равно среднему напряжению, приложенному к образцу.

Исследованные волокна являются высококристаллическими, хорошо ориентированными системами, о чем свидетельствуют большие угловые рентгенограммы (рис. 1). Особенно обращает на себя внимание рентгенограмма ПБА. Столь «богатая» рефлексами рентгенограмма чрезвычайно редка для синтетических волокон из кристаллизующихся полимеров (см. вклейку к стр. 1521).

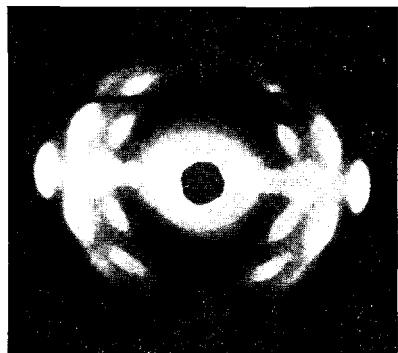
Представляло интерес выяснить, имеются ли в изучаемых волокнах участки, отличные от кристаллических участков по структуре и механическим свойствам. Для этого прежде всего исследовали малоугловое рентгеновское рассеяние от изучаемых волокон (рис. 2). Если для волокон ПБА малоугловой меридиональный рентгеновский рефлекс не наблюдается (кривая 1), то для волокон ПФТФА он есть (кривая 2).

Наличие малоуглового рефлекса для волокон ПФТФА свидетельствует о том, что в этих волокнах вдоль их оси имеет место плотностная гетерогенность — более или менее регулярное чередование областей с разной электронной плотностью (большие периоды) [9, 10]. Средний размер этих больших периодов, определенный по угловому положению рефлекса, оказался  $\sim 190 \text{ \AA}$ .

Отсутствие малоуглового рефлекса для волокон ПБА еще не означает отсутствия в них плотностной гетерогенности (больших периодов), так как в полимерных образцах при наличии больших периодов малоугловой рефлекс может не проявляться в результате действия ряда факторов, что было показано для поливинилспиртовых волокон [11, 12].

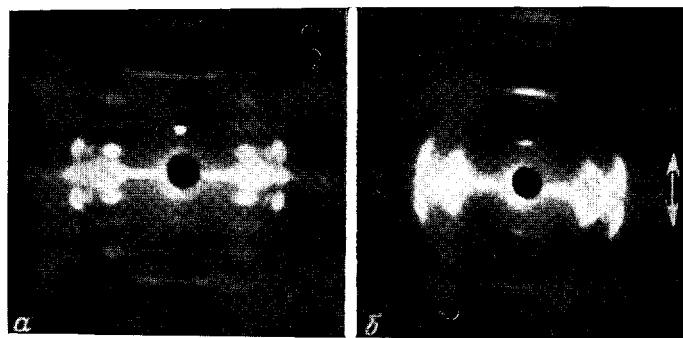
Возникает вопрос: из чего состоят большие периоды в волокнах ПФТФА и имеет ли место плотностная гетерогенность в волокнах ПБА? Для ответа на этот вопрос проводили рентгенодифракционные измерения волокон, подвергнутых продольному нагружению. В широком диапазоне нагрузок сравнивали относительные деформации  $\varepsilon_{обр}$  и  $\varepsilon_{кр}$  и модули упругости  $E_{обр}$  и  $E_{кр}$  образцов волокон в целом и их кристаллических решеток вдоль оси ориентации.

*К статье Л. Г. Казарян и др., к  
стр. 1560*



*Рис. 1. Рентгенограмма ориентированного П-м-ФИА*

*К статье Л. И. Слуцкера и др., к стр. 1570*



*Рис. 1. Рентгенограммы волокон ПВА (а) и ПФТФА (б).  
Стрелкой указана ось ориентации*

Зависимости  $\varepsilon_{обр}$  и  $\varepsilon_{кр}$  от нагрузки для нескольких циклов «нагрузка — разгрузка» приведены на рис. 3. Перед тем, как снимать эти зависимости, волокна были подвергнуты «тренировке» — нагружены до предразрывного состояния и разгружены. Это было сделано для того, чтобы в последующих циклах «нагрузка — разгрузка» исключить неупругую составляющую деформации образцов. На рис. 3 наблюдается хорошее упругое восстановление (без каких-либо гистерезисных явлений) как для кристаллитов, так и для образцов волокон. Для кристаллитов ПБА и ПФТФА точки легли на одну зависимость. Для волокон ПБА  $\varepsilon_{кр}$  и  $\varepsilon_{обр}$  близки между собой, а для ПФТФА-волокон  $\varepsilon_{обр}$  существенно больше  $\varepsilon_{кр}$ .

По наклону прямых на рис. 3 вычислены модули упругости  $E_{обр}$  и  $E_{кр}$ , которые во всем диапазоне изменения нагрузок оказались постоянными (таблица).  $E_{обр}$  можно назвать статическим модулем упругости, так как на кольцевом динамометре нагружение осуществляли достаточно медленно. В таблице приведены значения модулей образцов  $E_d$ , полученных динамическим методом [15] с помощью ультразвуковых измерений. Здесь также приведены величины теоретически рассчитанных модулей упругости макромолекул ПБА и ПФТФА, аппроксимированных модулем упругости идеального полимерного монокристалла в направлении осей цепей, взятые из [13, 14].

Из таблицы видно, что для ПБА и ПФТФА значения  $E_{кр}$  оказались одинаковыми. Это хорошо согласуется с тем, что значения  $E_{теор}$  также одинаковы для ПБА и ПФТФА (таблица). При этом значения  $E_{кр}$  близки к значениям  $E_{теор}$ , рассчитанным в [13] и для чисто-конформации в [14]. (В [13] не приводится конформация молекулы, для которой рассчитан модуль.)

Таким образом, имеются два обстоятельства, которые свидетельствуют в пользу того, что  $E_{кр}$  определен достаточно точно (т. е., что допущение о равенстве напряжения на образце и кристаллите для изучаемых образцов справедливо): 1) равенство  $E_{кр}$  для образцов ПБА и ПФТФА, полученных в разных условиях и имеющих отличающуюся над-

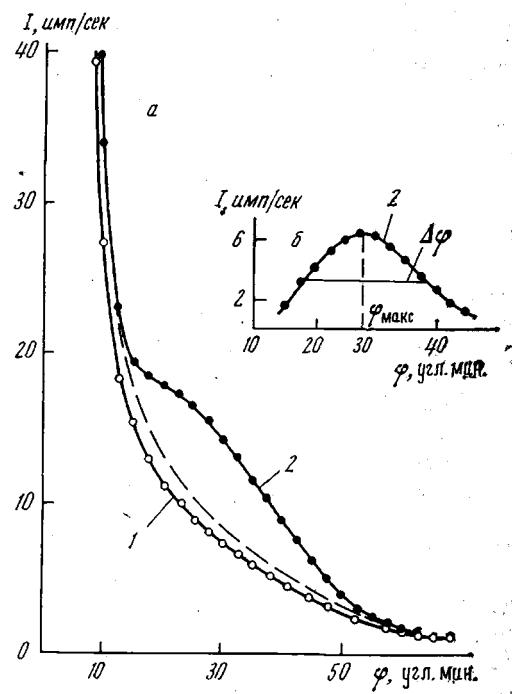


Рис. 2. Малоугловое меридиональное рентгеновское рассеяние (а) и рефлекс после отделения его от диффузного рассеяния (б) для волокон ПБА (1) и ПФТФА (2)

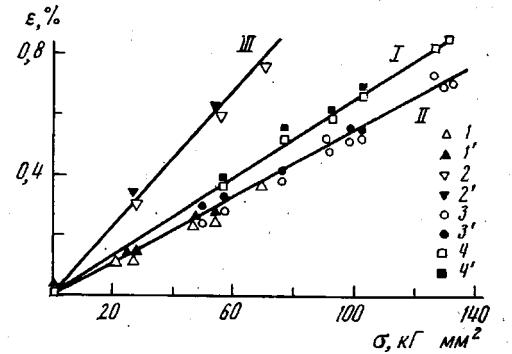


Рис. 3. Сравнение относительных деформаций ПБА-волокон (I) и ПФТФА-волокон (III) с относительными деформациями их кристаллических решеток (II):  
1, 1', 2, 2' — ПФТФА; 3, 3', 4, 4' — ПБА;  
1'-4' — разгрузка

молекулярную структуру (см. ниже), но одинаковые по упругим свойствам молекулы (равенство  $E_{\text{теор}}$ ); этот вывод аналогичен выводу, сделанному для поливинилспиртовых волокон различной надмолекулярной структуры в [16]; 2) близость  $E_{\text{кр}}$  и  $E_{\text{теор}}$ .

Теперь проведем сравнение  $E_{\text{кр}}$  и  $E_{\text{обр}}$ . Для ПБА  $E_{\text{обр}}$  меньше  $E_{\text{кр}}$  всего в  $\sim 1,2$  раза, а для ПФТФА  $E_{\text{обр}}$  меньше  $E_{\text{кр}}$  в  $\sim 2$  раза.

В случае волокон ПБА впервые для кристаллизующихся органических полимеров наблюдается такая «сверхвысокомодульность» ( $E_{\text{обр}} = 16\,000 \text{ кГ/мм}^2$ ) и такое близкое одновременное совпадение  $E_{\text{кр}}$  с  $E_{\text{обр}}$  и  $\varepsilon_{\text{кр}}$  с  $\varepsilon_{\text{обр}}$  (сравнить с данными в [5, 7]). Можно предположить, что надмолекулярная структура волокон ПБА близка к гомогенной, т. е. мы имеем дело или с дефектным монокристаллом, в котором нет аморфных участков, или с аморфно-кристаллической структурой, в которой доля проходных молекул из кристаллита в кристаллит, держащих нагрузку, велика.

Если использовать описанный ранее [17] метод определения доли держащих нагрузку цепей в аморфных прослойках от числа цепей в кристаллите на то же сечение  $n/N$ , то эта величина для ПБА (если предположить наличие аморфно-кристаллической структуры) оказывается равной 0,7–0,8 при вероятной кристалличности по фибрилле 0,6–0,8 (истинную степень кристалличности по фибрилле определить нельзя, так как отсутствует малоугловой рефлекс и, следовательно, нельзя определить размер большого периода).

Таким образом, близость надмолекулярной структуры к гомогенной и объясняет отсутствие малоуглового меридионального рентгеновского рефлекса для исследуемых волокон ПБА (рис. 2, кривая 1).

Необычно высокий модуль волокна ( $16\,000 \text{ кГ/мм}^2$ ) объясняется совпадением двух обстоятельств: близостью надмолекулярной структуры к гомогенной и высоким модулем самой молекулы ПБА. Прочность волокна ( $170 \text{ кГ/мм}^2$ ), которая еще явно далека от теоретической, вероятно, лимитируется наличием дефектов типа трещин.

Сравнение  $E_{\text{обр}}$  и  $E_{\text{кр}}$  для волокон ПФТФА показывает, что в них есть более слабые в деформационном отношении места, чем кристаллиты, и, следовательно, надмолекулярная структура этих волокон гетерогенна. Оказалось также, что доля проходных молекул из кристаллита в кристаллит, держащих нагрузку ( $n/N$ ), значительно меньше, чем в волокнах ПБА —  $\sim 0,40$  для кристалличности по фибрилле  $\sim 0,65$ .

Таким образом, большие периоды в волокнах ПФТФА, о которых свидетельствует наличие малоуглового рентгеновского рефлекса (рис. 2, кривая 2), так же как и в других полимерах, состоят из чередующихся вдоль оси ориентации более плотных кристаллических участков и менее плотных межкристаллических прослоек, более податливых в деформационном отношении, чем кристаллиты.

Сделанные выше выводы о надмолекулярной структуре волокон подтверждаются сопоставлением значений модулей образца, полученных статическим ( $E_{\text{обр}}$ ) и динамическим ( $E_d$ ) методами (таблица). Для ПБА эти значения очень близки, что свидетельствует как о надежности полученных данных, так и о весьма высокой упругости образца. Такая высокая упругость, проявляющаяся в почти полном отсутствии пластической деформации при статическом нагружении, обычно свойственна лишь кристаллическим участкам, а не аморфно-кристаллическим образцам в целом, для которых характерно занижение статического модуля сравнительно с динамическим. Именно такое занижение, типичное для аморфно-кристаллических волокон, мы и наблюдаем для образца ПФТФА.

Система больших периодов в волокнах ПФТФА со средним размером 190 Å (см. выше) имеет значительный разброс размеров больших периодов вокруг среднего. Об этом свидетельствует большая ширина малоуглового рефлекса. Отношение угловой ширины рефлекса на половине его высоты к его угловому положению  $\Delta\phi/\phi_m$  (рис. 2) составляет  $\sim 0,65$ . Эта вели-

чина дает возможность оценить относительное среднеквадратичное отклонение размеров больших периодов [18, 19]: оно оказалось  $\sim 0,40$ .

В заключение следует отметить, что образование гомогенной надмолекулярной структуры принципиально возможно не только для волокон ПБА, но и для ПФТФА. Это зависит от таких факторов, как условия получения, чистота полимера, молекулярный вес и др.

Ленинградский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского  
института искусственного волокна  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
31 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Herlinger, H.-P. Hörner, F. Draschke, H. Kahl, F. Haiber, Angew. Makromolek. Chemie, 29—30, 229, 1973.
2. M. G. Northolt, J. J. Aartsen, Polymer Letters, 11, 333, 1973.
3. Tsuboi Kiyoshi, Chem. Ind. Japan, 24, 1437, 1973.
4. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., А15, 2372, 1973.
5. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, 771.
6. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1972, 1014.
7. И. Сакурда, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
8. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А11, 1953, 1969.
9. K. Hess, N. Kissig, Kolloid-Z., 180, 10, 1953.
10. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
11. Л. И. Слуцкер, Сб. Новые химические волокна технического назначения, «Химия», 1973, стр. 120.
12. Л. И. Слуцкер, А. В. Савицкий, Л. Е. Утевский, И. М. Старк, О. С. Леликов, Высокомолек. соед., А13, 2785, 1971.
13. G. S. Fielding-Russel, Text. Res. J., 41, 860, 1971.
14. К. Е. Перепелкин, З. Ю. Черейский, Труды Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1, 142, 1974.
15. W. R. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
16. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
17. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 308, 1972.
18. Л. И. Слуцкер, Диссертация, 1973.
19. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А17, 262, 1975.