

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
Том (A) XVII
1975

№ 9

УДК 541.64:539.2

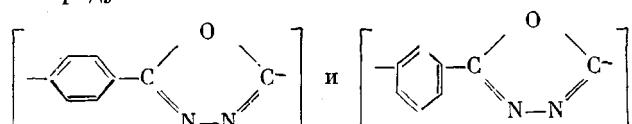
БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ТЕРМОСТОЙКОМ ВОЛОКНЕ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНОКСАДИАЗОЛА

Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский,
В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина

Методом рентгеновской дифракции под малыми и большими углами изучена надмолекулярная структура жесткоцепных термостойких волокон на основе полиарилен-1,3,4-оксадиазола, где ариленовая часть построена из *n*- и *m*-фенилена (соотношение 7 : 3). Для этих волокон обнаружен малоугловый рентгеновский рефлекс, соответствующий большим периодам размером ~155° Å. Проведенные исследования дали возможность заключить, что наблюдаемые большие периоды представляют собой (как и для большинства кристаллизующихся полимеров) чередование более плотных кристаллических участков и менее плотных межкристаллитных аморфных прослоек. Последние являются более слабыми участками структуры в деформационном отношении, чем кристаллиты, и ответственны за сорбционные свойства. Проведена количественная оценка некоторых параметров большепериодной структуры и модуля упругости кристаллитов.

Исследование надмолекулярной структуры ориентированных образцов из жесткоцепных термостойких полимеров и ее влияния на свойства этих образцов только начинается [1–9]. В волокнах аримид ПМ, полученных на основе широмеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира [4], и в ПФТФА-волокнах из поли-*n*-фенилентерефталамида [7] были обнаружены большие периоды размером ~200 Å, состоящие из чередующихся вдоль оси волокна более плотных, более упорядоченных кристаллических участков и менее плотных, менее упорядоченных межкристаллитных прослоек.

Цель данной работы — исследование больших периодов в термостойких волокнах, полученных на основе полиарилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД), где статистически чередуются звенья



в соотношении 7 : 3.

В качестве объектов исследования использовали нити, полученные мокрым формованием из растворов ПОД в 97–99%-ной H₂SO₄ в водно-сернокислотные осадительные ванны [10], упрочненные путем пластификационной вытяжки в 4,3 раза и затем — кратковременной (за ~5 сек.) термической вытяжки на воздухе в 1,32 раза при 520°. Прочность волокна составляла 66 кГ/мм², разрывное удлинение — 5,3%. Волокно обладало хорошей тепло- и термостойкостью: при 300° сохраняло 55% исходной прочности, а после выдерживания на воздухе в течение 100 час. при 300° — 80% исходной прочности. По сравнению с другими термостойкими волокнами это волокно имело доступное и дешевое исходное сырье и отличалось простотой синтеза полимера.

К статье Л. П. Слуцкера и др.

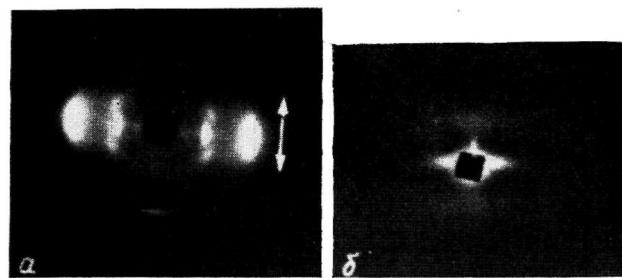


Рис. 1. Большеугловая (а) и малоугловая (б) фоторентгенограммы волокна ПОД

К статье И. М. Эмануэля, Г. Н. Заикова, к стр. 2122

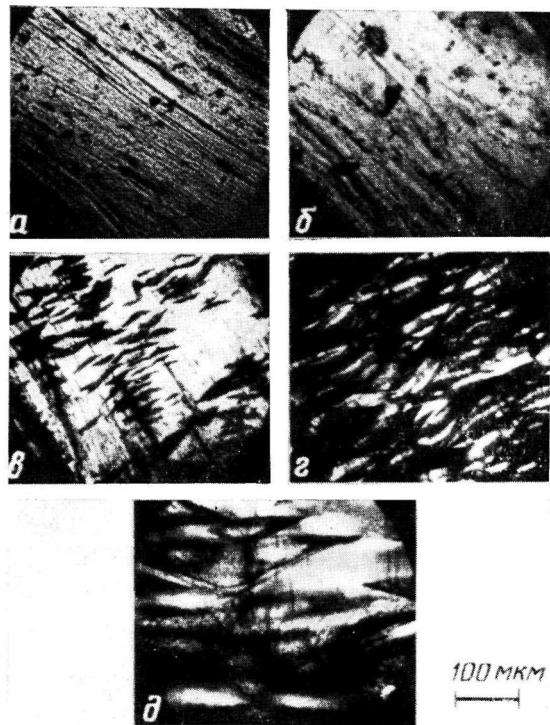


Рис. 9. Микрофотография структуры ориентированной пленки ПП на различных стадиях окисления. Продолжительность окисления 0 (а), 135 (б), 175 (в), 315 (г) и 600 мин. (д). $P_{O_2}=150$ torr, толщина образца 300 нм, 130° [42]

Структурные исследования проводили с помощью рентгеновской дифракции под малыми и большими углами; малоугловые измерения – на установке РМ-1, большиеугловые – на УРС-50ИМ и УРС-55а. Использовали $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем (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 $\varepsilon_{\text{обр}}$ составляла $\pm 5\%$. Основной вклад в эту погрешность вносило отклонение величины относительной деформации от средней величины по ширине нагружаемого пучка. Относительную деформацию кристаллической решетки $\varepsilon_{\text{кр}}$ при нагружении волокна определяли с помощью большихугловых рентгеновских измерений по угловому сдвигу меридионального рефлекса [11, 12], лежащего на двойном брэгговском угле $2\theta \approx 24^\circ 14'$. Точность измерения углового положения рефлекса составляла $\pm 0,5'$. Относительная погрешность в измерении $\varepsilon_{\text{кр}}$ по этому рефлексу была приблизительно $\pm 0,5\%$. Так же, как в [11, 12], при вычислении модуля упругости кристаллической решетки принималось, что напряжение на кристаллитах равно среднему напряжению, приложенному к образцу.

В работе проводили структурные исследования волокон, сорбировавших йод. Сорбирование йода осуществляли из паров по методике [13, 14]. Образцы с разным содержанием йода получали в результате выдерживания волокна в парах йода при 120° в течение 1,5 час. (4,9 вес. %) и 3,0 час. (7,5 вес. %). Затем эти образцы помешали в сосуд, где в воздушной среде их выдерживали при 120° 1,5 часа для более равномерного распределения йода по объему волокна. Чтобы учесть возможное влияние температурного воздействия на структуру волокна в течение времени сорбирования йода, в каждом случае получали контрольные образцы, находившиеся в тех же условиях (температура и время), что и исследуемые, но без воздействия паров йода. Рентгеновские измерения в малых и больших углах осуществляли дифференциальным способом [13, 14], позволяющим сравнивать интенсивность рассеяния образцов с разным поглощением.

На рис. 1, а приведена большеугловая фоторентгенограмма волокна, свидетельствующая о том, что мы имеем дело с хорошо ориентированым кристаллизующимся полимером.

Представляло интерес выяснить, имеются ли в изучаемых волокнах участки, отличные от кристаллических участков по своей структуре и свойствам. Для этого прежде всего исследовали малоугловое рентгеновское рассеяние. Оказалось, что для изучаемых волокон ПОД так же, как и для большинства ориентированных кристаллизующихся полимеров, имеет место малоугловой рентгеновский рефлекс в виде простого штриха на меридиане рентгенограммы (рис. 1, б). Этот рефлекс лежит на двойном брэгговском угле ~ 32 угл. мин (рис. 2, кривая 1).

Малоугловые рефлексы для такого волокна появляются при температуре термовытяжки $\sim 480^\circ$ и выше. Для более низких температур рефлекс отсутствует. Этот эффект аналогичен эффекту появления малоуглового рефлекса при термической вытяжке и термообработке при 500° и выше волокон арамидов ПМ [5].

Наличие малоуглового рефлекса свидетельствует о том, что вдоль оси ориентации волокон ПОД имеет место плотностная гетерогенность – более или менее регулярное чередование областей с разной электронной плотностью, образующее так называемые большие периоды [15, 16]. После отделения рефлекса от диффузного рассеяния плавной кривой, как показано на рис. 2, по угловому положению рефлекса определялся средний размер большого периода, который оказался равным ~ 155 Å.

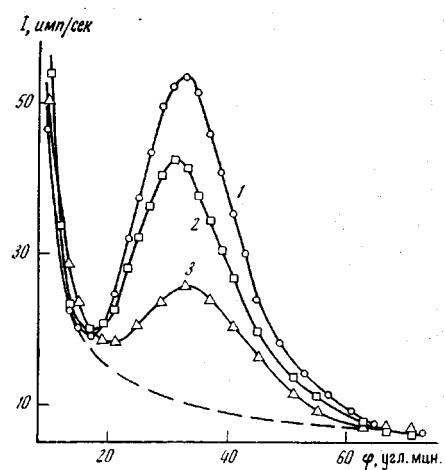


Рис. 2. Малоугловое меридиональное рентгеновское рассеяние от волокна ПОД, содержащего 0 (1); 4,9 (2) и 7,5 вес. % йода (3)

Для выяснения природы наблюдаемых больших периодов мы изучали влияние сорбирования атомов йода и нагружения на малоугловую и большеугловую рентгеновскую дифракцию.

Сорбция йода. Как видно из рис. 2, сорбция йода сильно сказывается на величине интенсивности экстремального малоуглового рассеяния: интенсивность малоуглового рефлекса при введении 7,5 вес.% йода падает в ~3 раза. При этом интенсивность диффузной составляющей рассеяния в контрольных образцах и образцах, сорбировавших разное количество йода, не меняется.

Мало- и большеугловые измерения контрольных образцов, находившихся в воздушной среде при 120°, дали возможность заключить, что пребывание при повышенной температуре не изменило структуру волокна. Большеугловые дифракционные измерения показали, что для образцов с йодом и контрольных образцов большеугловые рефлексы на экваторе и меридаe совпадают по форме, интенсивности и угловому положению.

Таким образом, изменение интенсивности малоуглового рефлекса связано только с сорбированием йода. При этом йод не попадает в кристаллические участки, сосредоточивается в межкристаллитных прослойках и тем самым уменьшает разность плотностей кристаллических участков и межкристаллитных прослоек. Полученные результаты согласуются с данными об избирательной сорбции йода межкристаллитными аморфными прослойками для целого ряда аморфно-кристаллических полимеров. Это наблюдалось как для гибкоцепных полимеров (поливиниловый спирт [14, 17], поликарбонат [13], полиэтилен [18]), так и для жесткоцепного термостойкого волокна аримид ПМ [19].

Неизменность интенсивности диффузного рассеяния в малых углах при введении йода (при сильном изменении интенсивности малоуглового рефлекса) (рис. 2) свидетельствует так же, как и в случае поливинилспиртовых волокон [14] о том, что это диффузное рассеяние обусловлено гетерогенностью иной природы, чем наблюдаемые большие периоды. Возможно, что это рассеяние обусловлено субмикропустотами.

Нагружение. При нагружении образца малоугловой рефлекс возрастает по интенсивности (рис. 3, кривая 2), а при разгрузке возвращается к исходной величине (кривая 3). Намечается упругое смещение рефлекса в меньшие углы, что свидетельствует об обратимом возрастании размера большого периода. Однако эффект смещения рефлекса очень слабый из-за малой величины относительной деформации образца ($\varepsilon_{обр}=2\%$).

Для объяснения причин увеличения интенсивности малоуглового рефлекса при нагружении волокон мы провели сравнение величин $\varepsilon_{обр}$ и $\varepsilon_{кр}$ при различных нагрузках. Из рис. 4 видно, что во всем диапазоне нагрузок $\varepsilon_{обр}$ многое больше $\varepsilon_{кр}$. При этом кристаллит ведет себя при разгрузке полностью упруго, а образец имеет остаточные деформации. Корректное определение модуля образца по кривым 1 и 2 на рис. 4 затруднительно из-за неупругой деформации. Поэтому в качестве модуля упругости образца $E_{обр}$ были взят динамический (акустический) модуль упругости, определенный по методике [20]. Он оказался равным 5000 кГ/мм². Модуль кристаллита $E_{кр}$, определенный по кривой 1', 2' на рис. 4, равен 14 000 кГ/мм².

Если допущение о равенстве напряжений на образце и кристаллатах (см. выше) не выполняется и напряжение на кристаллатах больше, то $E_{кр}$ будет еще больше. Таким образом, можно утверждать, что истинная величина $E_{кр}$ не меньше 14 000 кГ/мм². Для уточнения величины $E_{кр}$ нужно провести измерения на образцах, полученных в разных условиях и имеющих отличающуюся по размерам надмолекулярную структуру (как это было сделано в [12] для поливинилспиртовых волокон), а также рассчитать теоретический модуль молекулы.

Такое соотношение величины $\varepsilon_{кр}-\varepsilon_{обр}$ и $E_{кр}-E_{обр}$ свидетельствует о том, что между кристаллитами находятся более податливые в деформационном отношении места — межкристаллитные прослойки. При этом, как видно из

рис. 4, кристаллиты не вносят существенного вклада в общую деформацию образца. Вероятно, в процессе растяжения более податливые межкристаллитные участки деформируются и разуплотняются. При этом увеличивается разность плотностей кристаллических и межкристаллитных участков, что и приводит к наблюдаемому возрастанию интенсивности малоуглового рефлекса (рис. 3).

Такое поведение образца при нагружении и связанное с этим изменение параметров малоугловой и большеугловой рентгеновской дифракции (рис. 3, 4) типично для гибкоцепных полимеров, обладающих аморфно-кристаллической гетерогенностью [21–25]. Такое же поведение наблюда-

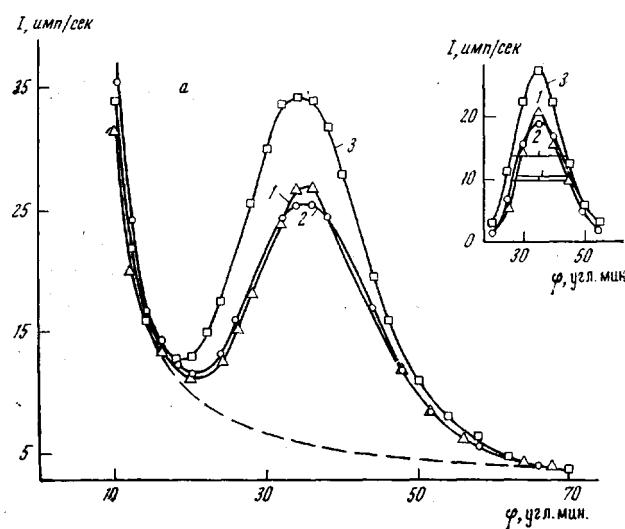


Рис. 3

Рис. 3. Малоугловое рентгеновское рассеяние от волокон ПОД до нагружения (1), после разгрузки (2) и под нагрузкой (3) при деформациях 0 (1), 0,4 (2) и 2,0% (3): а — малоугловые рефлексы вместе с диффузным рассеянием, б — после отделения от диффузного рассеяния

Рис. 4. Зависимость величин относительных удлинений от нагрузки для волокна ПОД (1, 2) и его кристаллитов (1', 2') при нагружении (1, 1') и разгрузке (2, 2')

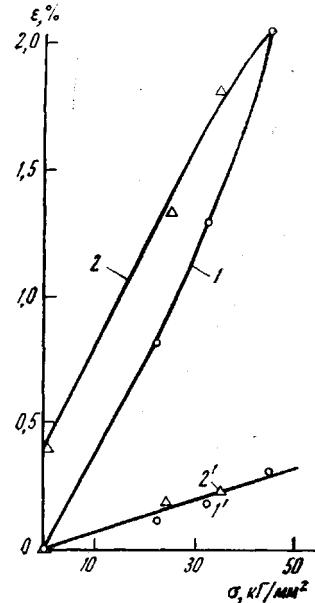


Рис. 4

лось ранее [4] для жесткоцепного волокна аримид ПМ, также обладающего аморфно-кристаллической гетерогенностью. То обстоятельство, что кристаллит аримида ПМ упруго деформировался в значительной степени при нагружении, и эта деформация вносила существенный вклад в упругую деформацию образца — не меняет общей картины.

Таким образом, на основании всего вышесказанного можно считать, что наблюдаемые большие периоды в изучаемых полиоксациазольных волокнах состоят из чередующихся более плотных, более упорядоченных кристаллических участков и менее плотных, менее упорядоченных межкристаллитных прослоек. Последние, вероятно, можно назвать аморфными участками из-за их меньшей плотности и упорядоченности.

Нами были получены некоторые количественные результаты, характеризующие параметры этой большепериодной структуры.

Как уже упоминалось выше, средний размер больших периодов оказался 155 Å. При этом имеет место значительный разброс (дисперсность) размеров больших периодов вокруг среднего размера, о чем свидетельствует большая угловая ширина малоуглового рефлекса вдоль меридиана

рентгенограммы. Отношение дифракционной ширины рефлекса на половине его высоты к его угловому положению составляет $\sim 0,5$. По этой величине с помощью соотношения, полученного в [19, 26], было оценено относительное среднеквадратичное отклонение размеров больших периодов Δ_c/c (Δ_c — среднеквадратичное отклонение от среднего размера c), которое оказалось $\sim 0,34$.

Размер кристаллита вдоль оси волокна вычисляли по двум меридиональным рефлексам, представляющим собой два порядка отражения от одних и тех же плоскостей и лежащим на углах $2\theta = 24^\circ 14'$ и $78^\circ 30'$. Он оказался 100 Å. Таким образом, доля кристаллита в большом периоде составляет 0,65.

Так же, как в [24] (при тех же допущениях), по влиянию нагружения на интенсивность малоуглового рефлекса (рис. 3) была проведена оценка отношения плотностей аморфных и кристаллических участков ρ_a/ρ_c . Проведенная оценка дала величину $\sim 0,70$.

Оцененная с помощью ультразвуковых измерений [20] доля держащих нагрузку цепей в аморфных прослойках от числа цепей в кристаллите на то же сечение оказалась $\sim 0,15$.

По влиянию наклона образца по отношению к падающему рентгеновскому пучку на интенсивность малоуглового рефлекса [27] был определен диаметр фибрill ~ 46 Å.

Приведенные выше величины, характеризующие большепериодную структуру полиоксидазольных волокон, хотя являются приблизительными и требуют дальнейших уточнений, однако показывают, что по своим параметрам эта структура близка к большепериодной структуре ориентированных гибкоцепных полимеров.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 VIII 1974

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Herlinger, H.-P. Hörlner, 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. T. Kiyoschi, Chem. Ind. Japan, 24, 1937, 1973.
4. Л. И. Слуцкер, 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. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, В. Д. Калямакова, Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., А17, 1569, 1975.
8. V. F. Holland, J. Makromolek. Sci., A7, 173, 1973.
9. V. F. Holland, Polymer Preprints, 13, 620, 1972.
10. А. С. Семенова, Н. П. Окромчедидзе, А. Б. Раскина, А. В. Волохина, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 4, 25, 1974.
11. И. Сакурода, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
12. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А11, 1953, 1969.
13. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
14. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, К. Е. Перепелкин, Высокомолек. соед., Б11, 594, 1969.
15. K. Hess, N. Kissig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
16. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
17. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2025, 1970.
18. E. W. Fischer, H. Goddar, G. Schmidt, Makromolek. Chem., 119, 170, 1968.

19. *Л. И. Слуцкер*, Диссертация, 1973.
 20. *Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., *B14*, 308, 1972.
 21. *С. Н. Журков*, *А. И. Слуцкер*, *А. А. Ястребинский*, Докл. АН СССР, *153*, 303, 1963.
 22. *С. Н. Журков*, *А. И. Слуцкер*, *А. А. Ястребинский*, Физика твердого тела, *6*, 3601, 1964.
 23. *В. С. Куксенко*, *В. А. Овчинников*, *А. И. Слуцкер*, Механика полимеров, 1969, 1002.
 24. *В. С. Куксенко*, *А. И. Слуцкер*, Физика твердого тела, *10*, 838, 1968.
 25. *Л. И. Слуцкер*, Сб. Новые химические волокна технического назначения, «Химия», 1973, стр. 120.
 26. *Л. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., *A17*, 262, 1975.
 27. *М. А. Гезалов*, *В. С. Куксенко*, *А. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., *A12*, 1787, 1970.
-