

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТИРУЛЬНОГО ВОЛОКНА**

**Попик Н. И., Милькова Л. П., Кумок И. Л.,
Варшавский В. Я.**

Характер структурных превращений ориентированного ПАН при нагревании определяется условиями термообработки. Так, предварительное окисление на воздухе, существенно изменяя химическую природу полимера, оказывает значительное влияние на процесс формирования углерод-полимерного материала при нагревании в инертной среде [1–3]. Имеющиеся в литературе данные о механизме структурных превращений получены в стационарных условиях.

Целью настоящей работы было изучение текстуры волокна на основе ПАН при непрерывной термообработке в инертной среде.

Образец готовили следующим образом. Предварительно окисленную на воздухе нить с помощью питающих и приемных устройств непрерывно пропускали через трубчатую печь под натяжением, исключающим ее усадку. Температуру в зоне разогрева повышали линейно от комнатной до 2000° со скоростью 350 град/мин. Термообработанную нить обрезали у приемного устройства и выводили из печи в сторону питающего устройства. Для каждой точки нити в зоне разогрева определяли соответствующую ей температуру.

Для характеристики текстуры в точках непрерывной нити с известной температурой нагревания снимали рентгенограммы на Си K_{α} -излучении на плоскую пленку. Ориентацию определяли из азимутальной полуширины φ дифракции при $2\theta = 25^\circ$. Среднюю толщину L_c и длину L_a пакетов оценивали из радиальной ширины дифракций при $2\theta = 25^\circ$ и 44° соответственно. В этих же точках нити методом количественного полумикроанализа контролировали изменение химического состава. Результаты представлены в таблице. Представляло интерес изменение относительной

**Характеристика текстуры, элементный состав и потери веса ПАН-волокна
в процессе термообработки**

Температура термообработки, °C	Межплоскостные расстояния d , Å *				L_c	L_a	φ , град	С/H	С/N	Потери в весе, %
					Å					
Окисленное волокно	5,95	3,48	2,06	—	—	—	—	—	—	—
320	6,17~ ср оч. с	3,52 ср оч. с	2,06 ср оч. с	—	23	—	—	1,6	2,9	3
380	6,17	3,52	2,05	—	20	—	—	1,7	3,2	12
450	6,17	3,54	2,05	—	20	—	21,9	1,9	3,3	20
520	6,17	3,56	2,05	—	20	—	21,8	2,2	3,5	28
650	6,17	3,52	2,05	—	20	—	22,4	2,8	3,8	30
750	6,17	3,52	2,05	—	19	—	21,2	3,5	3,6	31
830	6,39	3,52	2,05	—	19	—	22,2	4,5	4,2	35
880	6,87	3,48	2,05	—	19	—	23,1	5,8	4,8	39
	сл оч. с ср	оч. с ср	ср оч. с	—	19	—	21,8	10,4	5,5	42
940	6,71	3,52	2,05	—	19	—	—	—	—	—
	оч. сл оч. с ср	оч. с ср	ср оч. с	—	—	—	—	—	—	—
1000	—	3,54	2,05	—	19	18	19,7	17,0	6,5	44
1100	—	3,54	2,05	—	19	18	19,7	—	8,8	46
1180	—	3,52	2,05	—	16	17	20,0	—	15,2	46
1250	—	3,56	2,05	—	14,5	19	23,7	—	40,0	—
1335	—	3,52	2,05	—	14,5	20	22,1	—	—	—
1430	—	3,52	2,05	—	15,0	21	21,2	—	—	—
1500	—	3,51	2,05	1,75	15,5	22	21,7	—	—	—
1610	—	3,51	2,05	1,75	18	23	20,9	—	—	—
1720	—	3,48	2,05	1,74	18	29	20,4	—	—	—

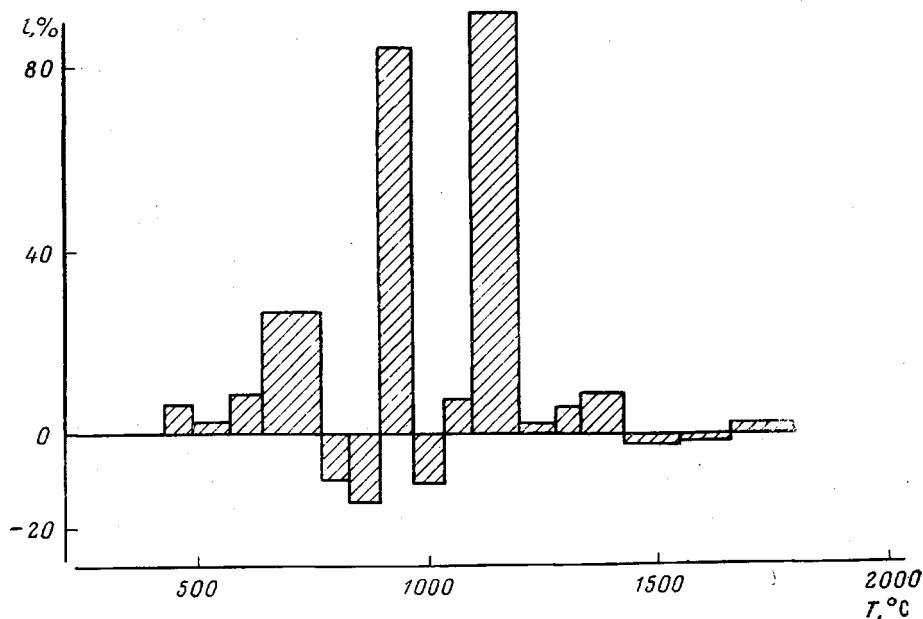
* сл — слабый; оч. сл — очень слабый;ср — средний; оч. с — очень сильный.

деформации нити по стадиям непрерывного процесса. Для определения деформации отдельных участков нити при ее разогревании на исходную нить наносили метки, расстояние между которыми до и после термообработки измеряли с помощью микропhotометра. Относительное изменение длины участков рассчитывали по формуле

$$\frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad \text{где } l_0 - \text{длина участка нити до термообработки; } l_t - \text{длина того же}$$

участка нити после термообработки до определенной температуры. На рисунке приведена зависимость относительной деформации участков нити от температуры.

На рентгенограмме окисленного волокна наряду с экваториальными рефлексами, соответствующими межцепным расстояниям 5,95 и 3,48 Å, присутствует слабый меридиональный рефлекс с периодом 2,05 Å. Этот



Зависимость относительной деформации от температуры

период вдоль цепи характерен для ароматических и гетероароматических полимеров. Таким образом, окисленный ПАН уже содержит в макроцепи ароматические или гетероароматические фрагменты. Отношение межцепных расстояний близко к 1,73 и указывает на гексагональную укладку макромолекул [4]. Нагревание до 300° приводит к незначительным изменениям межцепных расстояний с сохранением гексагонального ближнего порядка.

В интервале температур 300–750° значительных изменений текстуры не видно, лишь при 650–850° улучшается ориентация и наблюдается удлинение волокна. Очевидно, такое поведение может быть объяснено частичным расстекловыванием волокна под влиянием температуры и деструктивных процессов, которые не компенсируются в данной температурной области процессами внутри- и межмолекулярной спшивки. С повышением температуры от 750 до 900° эффект удлинения полностью исчезает и ухудшается ориентация.

В области усадки межцепное расстояние 6,17 Å увеличивается до 6,87 Å. При 1000° рефлекс, соответствующий периоду 6,87 Å, исчезает. Рефлекс с $d=2,05$ Å становится изотропным, таким образом в поперек оси волокна возникает период 2,05 Å. При этом наблюдается значительное изменение атомного отношения C/H, в то время как отношение C/N остается постоянным. Это служит признаком образования плоских аромати-

ческих слоев, включающих азот. Расстояние 2,05 Å теперь отражает период в слое, а 3,53 Å — межслоевое расстояние. Исчезновение рефлекса с $d=6,87$ Å на стадии образования плоских ароматических слоев позволяет предположить, что период 6,17–6,87 Å соответствует расстояниям между линейными незациклизованными участками цепи. В области температур 900–1000° возникает сильная деформация, сопровождаемая резким улучшением ориентации. Интересно отметить, что этот эффект так же велик при термообработке без натяжения. Тот факт, что ориентация сохраняется при дальнейшей усадке полимера при 1000–1100° и то, что она проявляется и без нагрузки, показывает, что происходит самоориентация. Аналогичное явление наблюдало, например, на полипиромеллитimidном волокне при циклодегидратации амидокислоты [5]. Очевидно, что оно может быть объяснено увеличением жесткости полимера за счет образования слоя.

В области температур 1100–1250° активно протекает процесс деазотирования с образованием ароматических углеродных слоев. Нарушение текстуры при этом обусловливает большие удлинения при 1100–1200°. Далее при 1250° усадка вызывает резкое ухудшение ориентации. С повышением температуры происходит монотонное улучшение текстуры волокна и уменьшение межслоевого расстояния.

Полученные данные позволяют выделить три ступени формирования текстуры углеродного волокна при непрерывной термообработке окисленного ПАН: 1) превращение ароматических цепей в плоские ароматические слои, включающие азот; 2) образование ароматических углерод-полимерных слоев, 3) совершенствование физической структуры (образование и рост пакетов из этих слоев).

Сравнение с результатами, полученными в стационарных условиях [1], показывает, что непрерывная термообработка не изменяет характера структурно-химических превращений. Однако изучение непрерывного процесса позволило выявить деформационные особенности и объяснить природу ориентационных эффектов. Нами обнаружено явление самоориентации полимера в результате образования жестких ароматических слоев, включающих азот.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Касаточкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 1084, 1970.
2. Миямити Кадзуо, Минаго Масао, Катаяма Масамити, Сэнъи гаккай си, 22, 538, 1966.
3. В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина, М. Е. Казаков, М. А. Чубарова, Н. П. Радимов, Химич. волокна, 1972, № 4, 10.
4. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
5. Г. Д. Литовченко, Л. П. Милькова, З. Г. Оприц, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1972, № 4, 3.