

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Гом (А) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1981

УДК 541.64:539.3

О ПРИРОДЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ РАЗЛИЧНОГО СОПОЛИМЕРНОГО СОСТАВА

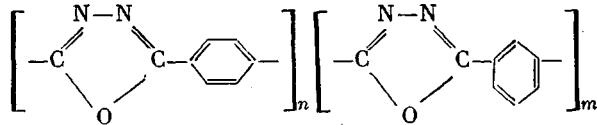
*Утевский Л. Е., Семенова А. С., Черейский З. Ю.,
Кузьмин В. Н., Старк И. М., Верховец А. П.,
Волохина А. В., Кудрявцев Г. И.*

Исследование механических свойств и особенностей структуры волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов различного сополимерного состава позволило показать, что для волокон из полифенилен-1,3,4-оксадиазола с соотношением звеньев тере- и изофталевой кислот 70 : 30, обладающих максимальными прочностными и упругими свойствами, характерна наиболее упорядоченная и гомогенная структура. Анализ результатов большеглавых рентгеновских измерений, акустических измерений при температурах 20 и -180° в сочетании с данными по плотности волокон позволяет рассматривать большую упорядоченность и гомогенность структуры оптимальных по механическим свойствам образцов волокон как следствие лучшей упорядоченности межкристаллитных аморфных участков этих волокон и преимущественного развития кристаллизации в направлении перпендикулярном оси волокна.

Известно [1], что для волокон из полифенилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) характерна экстремальная зависимость прочности от соотношения звеньев терефталевой (ТФК) и изофталевой (ИФК) кислот в сополимере с максимумом при соотношении ТФК : ИФК, равном 70 : 30.

Цель данной работы — исследование этого эффекта и установление его связи с особенностями надмолекулярной структуры сополимерных волокон.

Исследовали сополимерные волокна из полифенилен-1,3,4-оксадиазолов с $[\eta] = 3,0 \text{ дл/г}$ общей формулы



с соотношением звеньев тере- и изофталевой кислот 100 : 0; 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30; 50 : 50; 0 : 100.

Условия получения и основные свойства этих волокон даны в работах [1, 2]. В тех же условиях получены волокна из механической смеси, содержащей 70% гомополимера на основе ТФК и 30% гомополимера на основе ИФК. Исследуемые волокна подвергали максимальной пластификационной вытяжке в 4–5 раз и термической вытяжке в 1,1–1,3 раза при 430°.

В связи с повышенной хрупкостью ПОД-волокон с содержанием ИФК-компоненты выше 50%, прочность волокна из гомополимера ИФК не может быть определена с достаточной степенью достоверности, термическая вытяжка такого волокна невозможна. Для образцов из механической смеси гомополимеров (ТФК : ИФК = 70 : 30) предельная величина пластификационной вытяжки 4,0; температура термической вытяжки 430°. Для сравнения (в тех же условиях) получен образец волокна из сополимера (ТФК : ИФК = 70 : 30).

К статье Утевского Л. Е. и др., к стр. 56

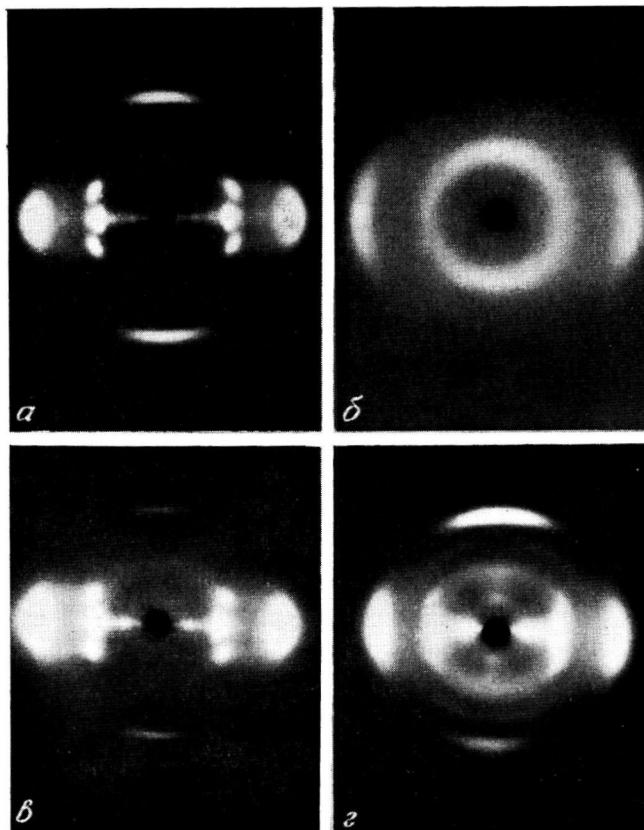


Рис. 3. Рентгенограммы волокон из поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, вытянутого при 430° (α), поли-*m*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, прогретого при 430° (δ), сополимера с соотношением звеньев ТФК : ИФК = 70 : 30 (β) и механической смеси гомополимеров ТФК : ИФК = 70 : 30 (γ), вытянутых при 430°

На вышеперечисленных образцах проводились измерения прочности нитей при 20° на приборе ZT-4, скорости распространения упругого импульса при частоте 20 кГц на приборе «Модуль» при 20° (C_{20°) и -180° (C_{-180°), плотности ρ градиентным методом и определяли среднемолекулярную ориентацию α согласно работе [3]. Текстуру волокон исследовали при помощи рентгеновской дифракции под большими углами на ДРОН-1,5 и УРС-55А с использованием $\text{Cu}K\alpha$ излучения (длина волны $1,54 \text{ \AA}$).

Как видно из рис. 1, для сополимерных волокон характерно наличие максимума прочности и плотности при 30% ИФК в сополимере и несколько менее четкого максимума модуля упругости (судя по скорости распространения упругого импульса) для волокон, содержащих от 20 до 30% звеньев ИФК.

Сравнение механических свойств волокон различного состава

Характеристика образца		$\sigma \cdot 10^{-2}$, мк/м^2	$\varepsilon, \%$	$C \cdot 10^{-3}$, м/с	$\frac{\sigma_{\text{т.в}}}{\sigma_{\text{исх}}}$	$\frac{c^2_{\text{т.в}}}{c^2_{\text{исх}}}$
Состав полимера	$\lambda_{\text{пл}}$					
Сополимер	4,0	—	4,8	20,9	3,58	—
TФК : ИФК = 70 : 30	4,0	1,3	7,0	3,0	5,0	1,41
	5,0	—	7,1	13,0	4,1	—
	5,0	1,3	10,0	3,5	5,4	1,43
Гомополимер	5,0	—	5,8	16,7	3,45	—
TФК : ИФК = 100 : 0	5,0	1,1	7,2	6,7	4,55	1,27
Механическая смесь двух гомополимеров	4,0	—	2,5	25	2,85	—
TФК : ИФК = 70 : 30	4,0	1,2	3,3	2,6	3,92	1,34
						1,9

Волокно, полученное из механической смеси двух гомополимеров, 70% поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола и 30% поли-*m*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, имеет существенно худшие механические свойства, чем волокно из сополимера с соотношением звеньев TФК : ИФК = 70 : 30, и хуже волокна из гомополимера на основе TФК (таблица).

Это ухудшение свойств проявляется уже на стадии пластификационной вытяжки и усугубляется при термической вытяжке. Прежде всего необходимо ответить на вопрос: какая из стадий технологического процесса является определяющей в достижении оптимальных механических свойств исследуемых волокон?

Для выяснения этого вопроса была проведена оценка эффективности термической вытяжки для волокон различного сополимерного состава. Как видно из рис. 2, *a*, эффект упрочнения при термической вытяжке максимальен для волокна с 30% ИФК, а эффект уплотнения — для гомополимера TФК (рис. 2, *г*). В то же время влияние состава на повышение упругих характеристик при термической вытяжке выражено менее четко (рис. 2, *б*). Особый интерес представляет сравнение упругих характеристик, определенных при 20° и -180° . Соотношение модулей упругости, определенных при этих температурах, является характеристикой гомогенности структуры, т. е. чем более гомогенна структура, тем меньше должны различаться модули упругости, определенные при 20° и -180° [3]. Эти соотношения в виде отношения квадратов скоростей распространения упругого импульса при -180° и 20° , пропорциональному отношению величин модуля упругости, даны на рис. 2, *в*.

Из рис. 2, *в* видно, что термическая вытяжка увеличивает гомогенность структуры всех сополимерных волокон, однако наибольшая гомогенность достигается для волокна, содержащего 20% ИФК (рис. 2, *в* кривая 2). Эта гомогенизация структуры может достигаться за счет

целого ряда изменений элементов надмолекулярной структуры. Основные изменения могут связываться с повышением плотности аморфных участков (обычный эффект при упрочнении методом термической вытяжки) или с изменением ориентации кристаллической структуры.

Как видно из рентгенограмм (рис. 3), надмолекулярная структура волокон из этих гомополимеров качественно весьма различна. Для волокна из поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (рис. 3, *a*) характерна типичная для большинства ориентированных жесткоцепных полимеров

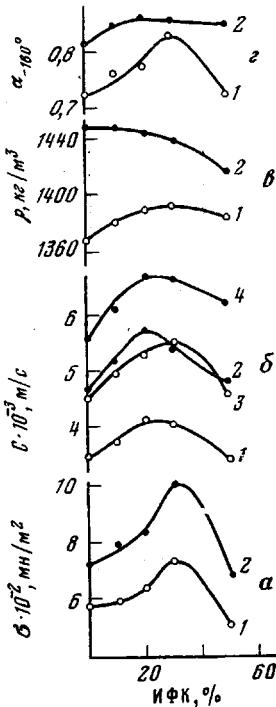


Рис. 1

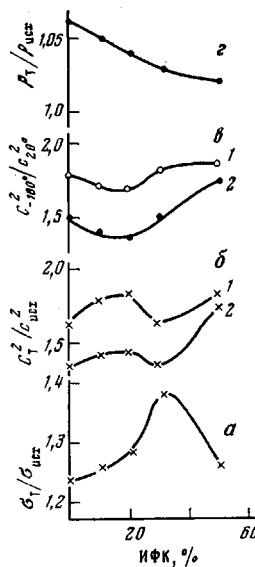


Рис. 2

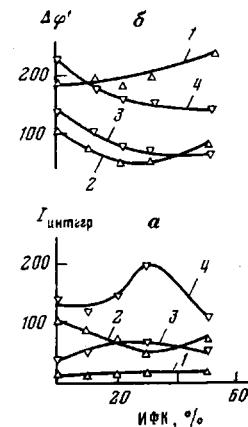


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость прочности (*a*), скорости звука (*б*) при 20 и -180° , плотности (*в*) и среднемолекулярной ориентации (*г*) исходных (1, 3) и термовытянутых волокон (2, 4) от их сополимерного состава; *в* — данные работы [2]

Рис. 2. Увеличение прочности (*a*), модуля упругости (*б*) при -180° (1) и 20° (2), гомогенности структуры (*в*) исходных (1) и термовытянутых (2) волокон, плотности (*г*) сополимерных волокон при термической вытяжке в зависимости от их состава

Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности (*а*) и полуширины (*б*) рентгеновских рефлексов:

1, 2 — меридиональные рефлексы в углах 79 и 25° соответственно; 3, 4 — экваториальные рефлексы в углах 14 и 26° соответственно

упорядоченная текстура, дающая на рентгенограмме четкие рефлексы на меридиане, экваторе и в квадрантах. Такая текстура (с некоторыми оговорками, более или менее общими для всех жесткоцепных ароматических полимеров) может быть названа аморфно-кристаллической. Для ориентированного волокна из гомополимера ИФК, прогретого без термической вытяжки при 430° (рис. 3, *b*), характерна текстура, существенно более близкая к аморфной. Рентгенограмма волокна из гомополимера ТФК, вытянутого при той же температуре 430° (рис. 3, *a*), показывает существенно лучшую кристалличность по сравнению с волокном из гомополимера ИФК, подвергнутым прогреву при 430° , из-за невозможности его термовытяжки (рис. 3, *b*). Что же касается струк-

туры сополимерного волокна с соотношением ТФК : ИФК = 70 : 30, то его рентгенограмма (рис. 3, в) качественно аналогична рентгенограмме волокна из поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (рис. 3, а), равно как и рентгенограмма волокна, полученного из механической смеси гомополимеров ТФК : ИФК = 70 : 30 (рис. 3, г).

Для всех рентгенограмм (кроме гомополимеров ИФК) характерно наличие одних и тех же меридиональных рефлексов при $2\theta = 25$ и 79° и экваториальных рефлексов при $2\theta = 14$ и 26° .

Известно [4], что для волокон из ПОД характерна весьма несовершенная текстура. Исходные волокна, так же как и волокна, подвергнутые термической вытяжке или термообработке при температурах ниже 380° , имеют аморфную текстуру, кристаллизация ПОД возможна при температурах выше 380° и вплоть до температур разложения полимера [4]. Оценка интегральной интенсивности и полуширины рефлексов, наблюдавшихся на рентгенограммах термовытянутых волокон различного сополимерного состава, позволяет объяснить некоторые особенности надмолекулярной структуры этих волокон.

Как видно из рис. 4, а, с увеличением содержания звеньев ИФК в сополимере растет интенсивность экваториальных рефлексов (рис. 4, а, кривые 3 и 4), достигающая максимума при 30% ИФК. Интенсивность меридиональных рефлексов при этом либо падает (рис. 3, а, кривая 2), либо почти не меняется (рис. 4, а, кривая 1).

Рост интенсивности экваториальных рефлексов в углах $2\theta = 14$ и 26° сопровождается некоторым уменьшением полуширины этих рефлексов (рис. 4, б, кривые 3 и 4). Эти данные свидетельствуют о несомненном улучшении порядка в направлении, перпендикулярном оси волокна, в результате введения звеньев ИФК и о достижении оптимальной упорядоченности для сополимера с соотношением ТФК : ИФК = 70 : 30.

Более сложная ситуация с изменениями упорядоченности вдоль оси волокна. По-видимому, в этом случае имеет место некоторое ухудшение порядка вдоль оси волокна, естественное при переходе от гомополимера к сополимеру.

Таким образом, термовытянутое волокно с соотношением ТФК : ИФК = 70 : 30, имеющее оптимальные механические свойства, обладает следующими особенностями структуры: максимальное развитие процесса кристаллизации в направлении, перпендикулярном оси волокна (рис. 4), при величинах плотности несколько меньших, чем у волокна из гомополимера ТФК (рис. 1, в); незначительно большая среднемолекулярная ориентация (рис. 1, г) при достаточно хорошей гомогенности структуры (рис. 2, в).

Каждая из указанных характеристик сама по себе недостаточна для объяснения оптимальных механических свойств волокна с соотношением ТФК : ИФК = 70 : 30.

Однако в совокупности вышеперечисленные данные позволяют построить гипотезу, объясняющую структурную природу оптимальных механических свойств волокон из сополимера с соотношением звеньев тере- и изофталевых кислот 70 : 30.

Введение труднокристаллизующихся звеньев поли-*m*-фенилен-1,3,4-оксадиазола оказывает на сополимер своеобразный эффект внутренней пластификации. Действительно, величина сегмента Куна для сополимера с соотношением ТФК : ИФК = 70 : 30 в ~ 2 раза меньше соответствующей величины для гомополимера на основе ТФК [5]. Это позволяет уже на стадии пластификационной вытяжки получить более ориентированные волокна, чем для чистого поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (рис. 1, г).

Рентгеновские и акустические измерения дали результаты, свидетельствующие о том, что волокно состава 70% ТФК и 30% ИФК обладает наиболее упорядоченной и гомогенной структурой.

Возможны три варианта такой структуры: большая кристалличность;

большее совершенство кристаллитов; лучшая упорядоченность аморфных участков.

Рассмотрим эти варианты. Против предположения о большей кристалличности говорят данные по плотности. Трудно себе представить ситуацию, при которой большей кристалличности полимера соответствовала бы меньшая (или даже равная) плотность.

Предположение о совершенствовании порядка в самих кристаллитах также противоречит данным по плотности, а кроме того, лучший порядок в кристаллите сополимера сравнительно с кристаллитом гомополимера представляется маловероятным, исходя из всего, что известно о кристаллизации сополимеров.

Таким образом, наиболее вероятным представляется предположение о лучшем порядке в аморфных участках волокна с соотношением ТФК:ИФК=70:30. Кроме того, положительную роль в задании оптимальных механических свойств такого волокна может играть и преимущественное развитие кристаллизации в направлении, перпендикулярном оси волокна, характерное для этого волокна. Последнее обеспечивает лучшее использование кристаллитов в качестве эффективных зажимов, между которыми происходит разрушение аморфных участков при нагружении волокон [6].

Эффект улучшения порядка в аморфных участках сополимерных волокон может быть также связан с двояким воздействием внутримолекулярной пластификации по механизму, описанному в работе [7].

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-производственного
объединения «Химволокно»

Поступила в редакцию
28 VIII 1979

Всесоюзное научно-производственное
объединение «Химволокно»

Литература

1. А. С. Семенова, А. В. Волохина, В. Г. Кулиничин, В. И. Васильев, В. Д. Евреинкова, А. П. Верховец, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 1, Калинин, 1977, стр. 92.
2. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1978, № 1, 46.
3. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., A16, 2339, 1974.
4. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батиков, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
5. В. Н. Цеетков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
6. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 285.
7. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1978, стр. 213.

ON THE NATURE OF MECHANICAL PROPERTIES OF FIBERS ON THE BASIS OF POLYPHENYLENE-1,3,4-OXADIAZOLES OF VARIOUS COPOLYMER COMPOSITION

*Utevskii L. Ye., Semenova A. S., Tchereiskii Z. Yu., Kuz'min V. N.,
Stark I. M., Verkhovets A. P., Volokhina A. V., Kudryavtsev G. I.*

Summary

It has been shown that the fibers from polyphenylene-1,3,4-oxadiazole with the ratio of units of tere- and isophthalic acids being equal to 70:30 with maximum strength and elastic properties have the most ordered and homogeneous structure. The analysis of results of wide-angle X-ray studies, acoustic measuring at 20 and -180° and the data on the fiber's density permits to relate the higher ordering and homogeneity of the structure of the samples with optimum mechanical properties with the better ordering of intercrystallite amorphous parts of these fibers and with predominant crystallization in the direction being normal to the fiber axis.