

УДК 541.64:539.2

**ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН  
НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА  
В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА**

*Добровольская И.П., Черейский З.Ю., Старк И.М.*

С помощью дифракции рентгеновских лучей под малыми и большими углами рассмотрены основные закономерности изменения надмолекулярной структуры волокна на основе полиариленоксадиазола в процессе его пиролиза. Высказано предположение о том, что наличие малоуглового рентгеновского рефлекса на пиролизованном полиариленоксадиазольном волокне обусловлено чередованием более плотных областей с углеродной структурой и менее плотных областей неразложившегося полиариленоксадиазола. Приведены значения прочности и модуля упругости углеродного волокна.

Исследование изменений надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон в процессе пиролиза показало, что межкристаллитные аморфные участки этих волокон обладают меньшей термической устойчивостью, чем кристаллические [1, 2]. Вследствие этого частично пиролизованное волокно имеет более гетерогенную надмолекулярную структуру (по сравнению с исходным волокном), представляющую чередование кристаллических и частично пиролизованных межкристаллитных аморфных участков [3]. Степень гетерогенности надмолекулярной структуры пиролизованных волокон оказывает определяющее влияние на механические свойства углеродного волокна [4].

Изучение термоокисления полиакрилонитрильных волокон позволило заключить, что этот процесс также сопровождается увеличением гетерогенности, обусловленным преимущественным окислением на начальной стадии аморфных участков [5]. Однако в этом случае причиной увеличения гетерогенности является не уменьшение плотности межкристаллитных аморфных участков (как в случае пиролиза гидратцеллюлозных волокон), а, напротив, ее увеличение за счет образования более термостойкой структуры, характеризуемой наличием межмолекулярных спивок, обеспечивающих сохранение ориентированной структуры вплоть до образования новой углеродной. Следствием этого является, видимо, образование углеродных шестизвездных циклов, т. е. зародышей углеродных плоскостей на ориентированной системе как на матрице. Это приводит к тому, что углеродные волокна, полученные из полиакрилонитрильных волокон, обладают анизотропной структурой и имеют более высокие значения прочности и модуля упругости по сравнению с углеродными волокнами на основе гидратцеллюлозных волокон [6].

Все изложенное позволяет сформулировать требования к исходному волокну для получения углеродного волокна с повышенными значениями прочности и модуля упругости.

1. Термостойкость аморфных участков должна приближаться к термостойкости кристаллитов, что, в частности, реализуется в волокне с надмолекулярной структурой, близкой к гомогенной, имеющей место для некоторых термостойких волокон на основе жесткоцепных полимеров, либо

может быть достигнуто предварительной обработкой волокна (окисление, дегидратация и др.).

2. Температура разложения полимерного волокна должна быть такой, чтобы зарождение углеродной структуры происходило на ориентированной системе макромолекул полимера как на матрице. Это также характерно для волокон с высокой термостойкостью или для менее термостойких волокон, подвергнутых дополнительной обработке.

На основании перечисленных требований особый интерес представляют термостойкие волокна. Одним из наиболее термостойких и перспективных в этой группе волокон является волокно на основе полиариленоксадиазола (ПОД) [7, 8].

Согласно данным работы [9], а также учитывая, что величина сегмента Куна для сополимера, содержащего остатки тере- и изофталевой кислот в соотношении 70 : 30, в 2 раза меньше, чем для гомополимера на основе терефталевой кислоты [10], можно заключить, что волокно на основе поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола сочетает в себе высокую термостойкость с достаточной гомогенностью надмолекулярной структуры, т. е. обладает теми свойствами исходного волокна, которые способствуют получению углеродного волокна с высокими значениями прочности и модуля упругости. Такое волокно, полученное по способу [8] и имеющее четырехкратную пластификационную вытяжку, подвергали пиролизу при температурах в интервале 673–873К в среде аргона (скорость подъема температуры составляла 0,5 град/с).

Структурные исследования проводили на установках КРМ-1 и ДРОН-1,5; использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni. Плотность измеряли флотационным методом, модуль упругости – акустическим.

На рис. 1 и 2 приведены кривые изменения потери веса волокна, его плотности, прочности и модуля упругости при пиролизе. Из этих данных видно, что термическое разложение ПОД-волокна начинается при 733К, о чем свидетельствует резкое увеличение потери веса, падение прочности и модуля упругости, уменьшение плотности волокна при указанной температуре.

Как показали большеугловые рентгенодифракционные исследования (рис. 3), процессу интенсивного разложения полимера предшествует разрушение его кристаллической структуры. Из рис. 3 видно, что большеугловая дифракционная картина остается неизменной до температуры 623К, что свидетельствует о неизменности кристаллической структуры волокна. Затем начинается ее аморфизация, проявляющаяся в уменьшении интенсивности рефлексов ПОД вплоть до полного их исчезновения при 793К.

Малоугловые дифракционные исследования показали, что при 723К, т. е. когда кристаллическая структура ПОД в значительной степени аморфизировалась, на волокне появляется меридиональный малоугловая рентгеновский рефлекс, отсутствующий на исходном волокне (рис. 4). Величина интенсивности в максимуме этого рефлекса  $I_{\max}$  сначала растет с повышением температуры пиролиза, а затем уменьшается (рис. 5).

Рассмотрим, какова природа появления и изменения интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса в случае пиролиза полиоксадиазольных волокон. Как уже указывалось [11, 12], величина  $I_{\max}$  зависит от размера большого периода  $C$ , диаметра фибрилл, степени кристалличности  $K$ , дисперсностей продольных размеров кристаллитов  $\Delta_a/a$  и размеров больших периодов  $\Delta_c/C$ , размера переходных зон по плотности  $\varepsilon$  и разности плотностей кристаллических и аморфных участков.

Как видно на рис. 6, размер большого периода до температуры 773К составляет 11,5 нм и не меняется в интервале 723–773К, затем при 773–793К наблюдается его резкое увеличение до 16,5 нм. Это значение сохраняется неизменным вплоть до полного исчезновения малоуглового рентгеновского рефлекса, т. е. 873К. Величина дисперсности размеров больших периодов  $\Delta_c/C$  не меняется во всем интервале существования мало-

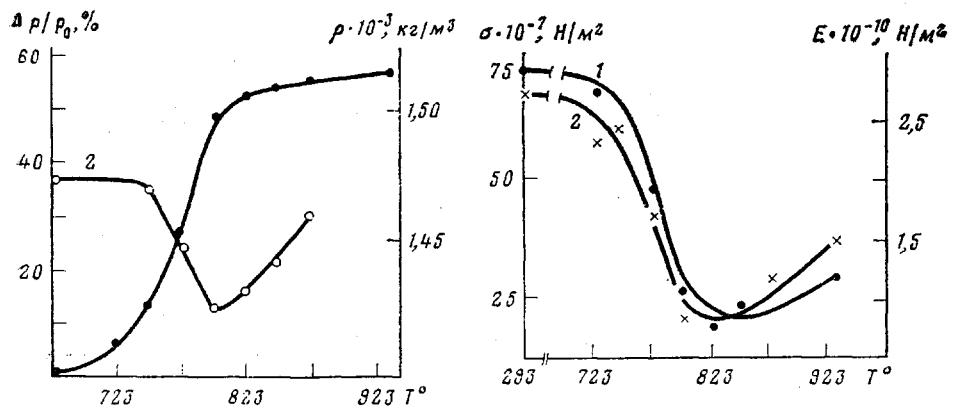


Рис. 1

Рис. 1. Изменение потери веса  $\Delta p/p_0$  (1) и плотности  $\rho$  (2) при пиролизе ПОД-волокон

Рис. 2

Рис. 2. Изменение прочности  $\sigma$  (1) и модуля упругости  $E$  (2) при пиролизе ПОД-волокон

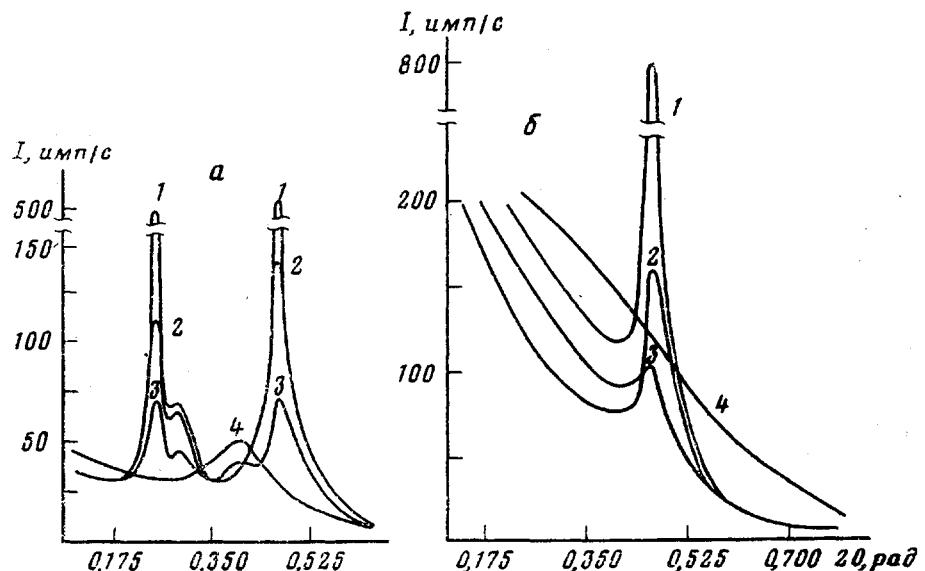


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы исходного (1) и пиролизованного ПОД-волокна (2–4) при 723 (2), 773 (3) и 798 К (4): а – запись в экваториальном, б – в меридиональном направлении

углового рентгеновского рефлекса (рис. 6). Таким образом, основное увеличение интенсивности малоуглового рефлекса, происходящее при 723–773К, очевидно, не связано с изменением размера большого периода, равно как и с величиной дисперсности размеров больших периодов.

В работе [13] показано, что величина диаметра фибрилл ПОД-волокон, термообработанных при 723–753К, определенная по методу [14], составляет 4 нм. На основании этого можно предположить, что увеличение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса в этом температурном диапазоне не связано с увеличением диаметра фибрилл  $D$ .

Возможная причина увеличения  $I_{\max}$  – это, как и при пиролизе гидратцеллюлозы и термоокислении поликарилонитрильных волокон, изменение плотности аморфных участков вследствие разложения последних или обра-

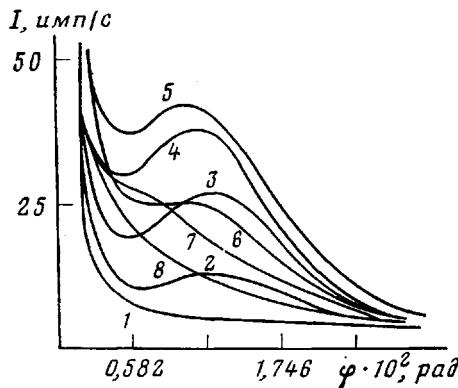


Рис. 4

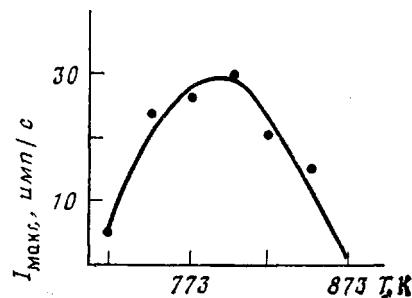


Рис. 5

Рис. 4. Малоугловые рентгенодифрактограммы исходного (1) и пиролизованных ПОД-волокон (2–8) при 723 (2), 748 (3), 773 (4), 798 (5), 823 (6), 848 (7) и 873 К (8)

Рис. 5. Изменение величины  $I_{\max}$  в процессе пиролиза ПОД-волокон

зования на их месте участков со структурой, отличной от структуры исходного волокна.

Пиролитическое разложение ПОД происходит при  $\sim 773$  К (рис. 1 и 2), т. е. при такой температуре, когда, согласно работе [15], происходит ароматизация структуры или накопление ароматических структурных единиц углерода. Объединяясь, углеродные шестизвездные циклы образуют плоскости. О наличии углеродных областей с двумерной упорядоченностью при 773 К и выше свидетельствуют результаты большеугловых рентгенодифракционных измерений (рис. 3). Из них следует, что ПОД-волокна, пиролизованные при 773 К и выше, содержат углеродные плоскости (002) со средним размером 1 нм. Следствием интенсивного процесса карбонизации является увеличение плотности волокна (рис. 1), его прочности и модуля упругости (рис. 2) при температуре выше 798 К.

Таким образом, при пиролизе ПОД-волокон параллельно протекают два процесса – разрушение структуры ПОД и образование новой углеродной структуры, обладающей более высокой плотностью ( $\rho = 1,6 - 2,0 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [6]), чем плотность ПОД ( $\rho = 1,45 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [16]). На основании этого можно предположить, что гетерогенность плотности, возникшая в случае пиролиза полиоксадиазольных волокон, обусловлена образованием более плотной углеродной структуры, т. е. малоугловой рентгеновский рефлекс на волокнах, пиролизованных при 773 К, – следствие достаточно регулярного чередования более плотных углеродных и менее плотных полиоксадиазольных участков.

Следует отметить, что турбостратная структура углерода возникает до полного разрушения кристаллитов ПОД. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что зарождение углеродной структуры начинается в межкристаллитных аморфных участках ПОД.

При температуре пиролиза выше 793 К карбонизация распространяется на весь объем, что приводит к уменьшению гетерогенности, и (как следствие этого) интенсивность малоуглового рентгеновского рефлекса уменьшается вплоть до полного его исчезновения при 873 К.

Итак, согласно предлагаемой схеме, пиролизу ПОД, как и пиролизу гидратцеллюзы и термоокислению поликарилонитрила, свойственно увеличение плотностной гетерогенности и последующая гомогенизация плотности. Однако отличительной особенностью гетерогенности плотности пиролизованного волокна ПОД является наличие участков с углеродной структурой, хотя и слабой упорядоченности, но значительно более плотных, чем участки неразложившегося ПОД.

*К статье Кушнерева, к стр. 1187*

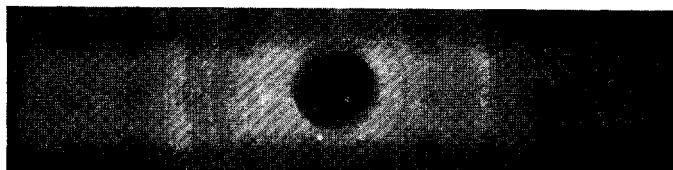


Рис. 2. Дебаеграммы полимера 6

*К статье Добровольского*

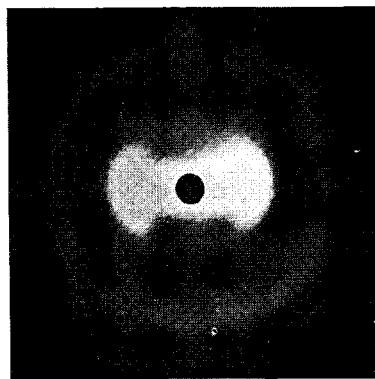


Рис. 8. Большеугловая фоторентгенограмма углеродного волокна, полученного из ПОД-волокна

Рис. 6. Изменение размера большого периода  $C$  (1), дисперсности размеров больших периодов  $\Delta_C C$  (2), доли кристаллита в большом периоде  $K$  (3) при пиролизе ПОД-волокон

Рис. 7. Функция  $R(K)$ :  $\Delta_a/a = 0,1$  (1, 1', 1''),  $0,2$  (2, 2', 2'') и  $0,3$  (3, 3', 3'') при  $\varepsilon = 0,1$  (1-3),  $0,2$  (1'-3') и  $0,3$  (1''-3'')

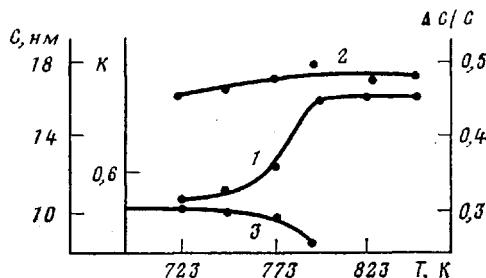


Рис. 6

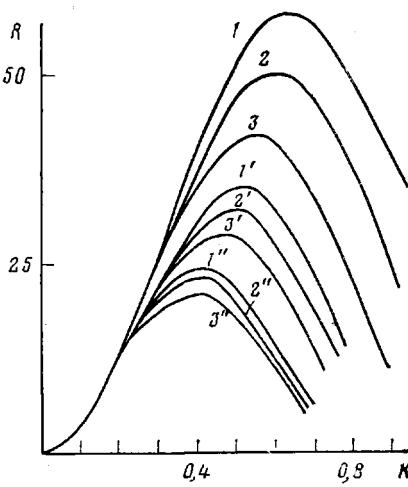


Рис. 7

Проанализируем влияние на величину  $I_{\max}$  степени кристалличности по фибрилле, дисперсности продольных размеров кристаллитов и величины переходных зон по плотности. Эти три параметра входят в выражение для  $I_{\max}$  в виде сомножителя

$$R = \left\{ \frac{\sin[(3,5\Delta_a/a)K\pi]}{(3,5\Delta_a/a)K\pi} \cdot \frac{\cos[K\pi(1-2\varepsilon)] - \cos(K\pi)}{(1-\varepsilon)\varepsilon K} \right\}^2 \quad (1)$$

или при  $\varepsilon = 0$

$$R|_{\varepsilon=0} = \left\{ \frac{\sin[(3,5\Delta_a/a)K\pi]}{(3,5\Delta_a/a)K\pi} \cdot \sin(K\pi) \right\}^2 \quad (2)$$

Расчетные кривые этой функции, полученные для различных  $\Delta_a/a$ ,  $\varepsilon$  и  $K$  (рис. 7), показывают, что изменения указанных параметров надмолекулярной структуры, вообще говоря, могут приводить к увеличению интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса и к последующему ее падению. Это может происходить по следующим причинам: уменьшение степени кристалличности, уменьшение дисперсности размеров кристаллитов  $\Delta_a/a$  при уменьшении степени кристалличности, уменьшение степени кристалличности с одновременным увеличением размера переходной зоны по плотности  $\varepsilon$  (для малых дисперсностей размеров кристаллитов) или, наконец, одновременное уменьшение степени кристалличности, уменьшение степени дисперсности кристаллитов и увеличение размеров переходных зон.

При степени кристалличности меньше 0,3 изменение  $\varepsilon$  и  $\Delta_a/a$  практически не влияет на величину интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса; величина  $I_{\max}$  в этом случае должна монотонно уменьшаться при уменьшении  $K$ .

На рис. 6 приведено изменение степени кристалличности по фибрилле в процессе пиролиза ПОД-волокна. В температурном интервале, где наблюдается рост интенсивности малоуглового рефлекса (723–733 К), указанная величина уменьшается (правда, незначительно – от 0,41 до 0,35). При этом она не очень сильно отличается от степени кристалличности по фибрилле исходного волокна (0,43), рассчитанной в предположении, что размер большого периода исходного волокна, на котором нет малоуглового рентгеновского рефлекса, равен размеру большого периода частично пиролизованного волокна, т. е. 11,5 нм. Как видно из рис. 3, при данной величине  $K$  вклад величин  $\varepsilon$  и  $\Delta_a/a$  может оказаться существенным.

Таким образом, второй причиной увеличения интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при пиролизе ПОД-волокон может являться уменьшение дисперсности размеров кристаллитов и (или) увеличение размеров переходных зон по плотности.

Вполне вероятно, что при пиролизе ПОД-волокон реализуется как первая, так и вторая гипотезы. К сожалению, на основании имеющихся данных мы не можем оценить, в какой степени каждая из двух предполагаемых причин влияет на величину  $I_{\max}$ , что связано с большими экспериментальными трудностями в определении  $\Delta_a/a$  и  $\varepsilon$ . Однако в том случае, когда существенную роль в увеличении  $I_{\max}$  при пиролизе играют  $\Delta_a/a$  и  $\varepsilon$ , пиролизованное ПОД-волокно отличается более гомогенной надмолекулярной структурой, чем гидратцеллюлозное, что является положительным фактором в получении прочных углеродных волокон.

Действительно, углеродные волокна, полученные из ПОД-волокна при 1117К, имеют прочность  $1,5-1,7 \cdot 10^3$  МН/м<sup>2</sup>, что существенно превышает прочность углеродных волокон на основе гидратцеллюлозы, полученных в тех же условиях ( $0,6-0,8 \cdot 10^3$  МН/м<sup>2</sup>).

Одновременность протекания процессов разложения и карбонизации сказывается на структуре углеродного волокна на основе ПОД-волокон. Кристаллиты углерода в этом случае обладают ориентацией плоскостей (002) вдоль оси волокна. На фоторентгенограмме углеродного волокна это проявляется в стягивании рефлекса (002) к экватору (рис. 8). Это подтверждает предположение о том, что начальные стадии кристаллизации углерода (образование ароматических звеньев) происходят на ориентированной системе макромолекул ПОД как на матрице.

Ориентированная структура углеродного волокна обуславливает его высокие упругие свойства. Модуль упругости таких волокон составляет  $9 \cdot 10^4-10^5$  МН/м<sup>2</sup>. При этом волокна с такими высокими физико-механическими показателями получаются предельно простым способом: их не надо подвергать предварительной обработке, как гидратцеллюлозные волокна, термическому окислению и вытяжке, как поликарбонитрильные волокна. К положительным особенностям этих волокон относится и высокий выход углеродного волокна (42%) по сравнению с 18–20% для гидратцеллюлозных волокон.

Таким образом, как и предполагалось, высокая термостойкость поликсадиазольного волокна в сочетании с достаточно гомогенной его надмолекулярной структурой обуславливает высокие прочностные и упругие свойства углеродного волокна на его основе.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. С. Семеновой за предоставление волокна на основе полиариленоксадиазола.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ruland W. Small Angle x-ray Investigation of Carbonization of Cellulose Fibers.— J. Polymer Sci. C, 1969, № 28, p. 143.
2. Добровольская И. П., Слуцкер Л. И., Черейский З. Ю., Шаблыгин М. В., Утевский Л. Е. О появлении малоуглового рефлекса при пиролизе гидратцеллюлозных волокон.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 10, с. 723.
3. Добровольская И. П., Слуцкер Л. И., Утевский Л. Е., Черейский З. Ю. Изменение надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон в процессе пиролиза.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1555.
4. Добровольская И. П. Роль изменений надмолекулярной структуры при пиролизе в формировании прочностных свойств углеродных волокон: Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1979, с. 93.
5. Добровольская И. П., Варшавский В. Я., Утевский Л. Е. О появлении малоуглового рентгеновского рефлекса в процессе окисления волокон на основе поликарбонитрила.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 909.
6. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974, с. 36.
7. Кудрявцев Г. И., Аскадский А. А., Худошев И. Ф. Релаксационные переходы в ориентированных термостойких полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1878.

8. Семенова А. С., Окромчедлидзе Н. П., Раскина А. Б., Волохина А. В. О некоторых особенностях одностадийного синтеза полиарилен-1,3,4-оксадиазолов и получения волокон на их основе.— В сб.: Международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин, 1974, т. 4, с. 25.
9. Slutsker L. V., Utevskii L. E., Chereiskii Z. Yu., Perepelkin K. E. A Comparison of the Supermolecular structure of wholly-aromatic and aliphatic polymer Fibers.— J. Polymer Sci. C, 1977, № 58, p. 339.
10. Цветков В. Н. Структура мономерного звена и гибкость молекул жесткоцепных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
11. Hosemann R., Bagchi S. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, Holland 1962, p. 135.
12. Цванкин Д. Я. Большие периоды в ориентированных полимерах: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970, с. 35.
13. Утевский Л. Е., Семенова А. С., Черейский З. Ю., Кузьмин В. Н., Верковец А. П. О природе механических свойств волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов различного сополимерного состава.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 56.
14. Гезалов М. А., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Оценка поперечных фибрillоподобных элементов структуры в ориентированных полимерах.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1788.
15. Tang M. M., Bacon R. Carbonization of Cellulose Fibers. I. Low Temperature Pyrolysis.— Carbon, 1964, т. 6, № 2, p. 211.
16. Свойства термостойких и жаростойких волокон.— Химич. волокна (приложение), 1975, № 3.

Ленинградский филиал  
научно-производственного  
объединения «Химволокно»

Поступила в редакцию  
5.III.1980

CHANGE OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE  
OF POLY-*p*-PHENYLENE-1, 3, 4-OXADIAZOLE  
FIBERS DURING THEIR PYROLYSIS

*Dobrovolskaya I. P., Tchereiskii Z. Yu., Stark I. M.*

S u m m a r y

The main regularities of the change of supramolecular structure of polyarylene oxadiazole fiber during its pyrolysis have been studied by small- and wide-angle X-ray diffraction. The assumption about the relation between the presence of small-angle reflex and the alternation of more compact domains with carbon structure and less compact domains of non-decomposed polyarylene oxadiazole was proposed. The values of the tensile strength and elastic modulus of carbon fiber are given.