

**СПЕКТРЫ ПМР И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В ВОЛОКНАХ
ИЗ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА**

Гребенкин А. Н., Горшкова И. А., Кольцов А. И.,
Окромчедлидзе Н. П., Макарова Р. А., Савицкий А. В.,
Шмикк Г. Н.

Свежесформованные полиоксадиазольные волокна (ПОД), получаемые по мокрому способу из растворов в серной кислоте, имеют невысокие физико-механические характеристики. Ориентационное вытягивание улучшает физико-механические свойства, но не дает возможности получить высокотеплостойкое волокно. Решающее влияние на повышение теплостойкости волокон и на дальнейшее улучшение прочности оказывает дополнительная высокотемпературная обработка [1]. Изменения молекуллярной и надмолекуллярной структуры ПОД волокон в процессе термообработки изучали в работе [2] методом рентгенографии, однако вследствие низкой кристалличности этих волокон возможности данного метода ограничены. В то же время метод ЯМР широких линий позволяет оценивать фактор ориентации и для аморфных полимеров. Поэтому представ-

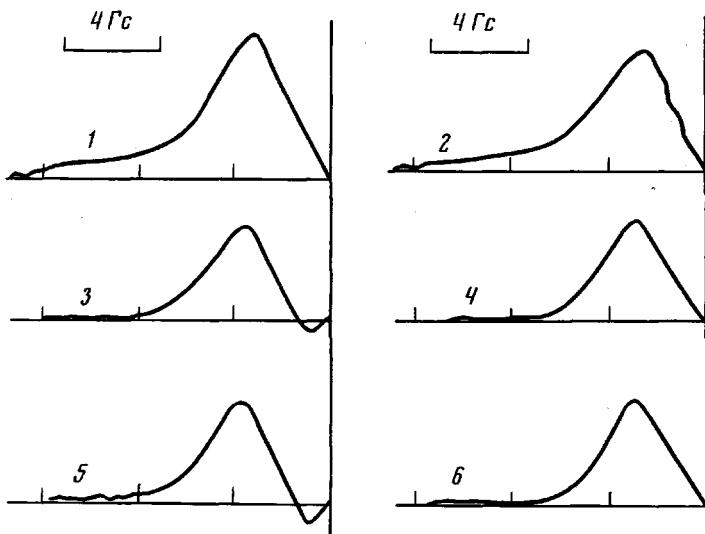


Рис. 1. Изменение формы линии сигнала ПМР при прогревании: 1, 2 – исходное волокно; 3, 4 – волокно, прогретое на воздухе под нагрузкой; 5, 6 – волокно, прогретое в вакууме без нагрузки. Спектры сняты при -196° ; показана половина кривой для двух значений угла между осью волокна и магнитным полем: $\phi=0$ (1, 3, 5) и 45° (2, 4, 6)

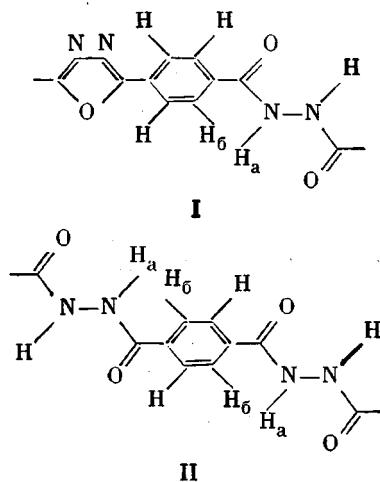
- ляется важным изучить возможности этого метода для контроля за изменениями структуры и ориентации полимерных цепей указанных выше волокон в процессе термообработки.

В настоящей работе методом ПМР широких линий исследовали влияние термообработки на среднюю ориентацию макроцепей волокон из ПОД.

Изучали поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазольное волокно, сформованное по методике [3]. Термообработку проводили в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) в свободном состоянии и на воздухе под нагрузкой $\sigma_n = 100$ МПа при 400° .

Спектры ПМР снимали на ЯМР-спектрометре широких линий JNM-3 (JEOL) при -196° для различных углов ϕ между осью волокна и магнитным полем при условиях, не отличающихся от условий, описанных в работе [4].

На рис. 1 показаны сигналы ПМР волокон из ПОД (исходного и подвергнутого термообработке на воздухе и в вакууме). Приведены спектры для двух значений угла между осью волокна и магнитным полем. Сигнал исходного (пластификационно вытянутого) волокна представляет собой одиночную линию с крыльями, которые не зависят от угла поворота образца в магнитном поле и исчезают при прогревании. Причиной появления крыльев, по нашему мнению, является наличие в цепях ПОД наряду с оксациазольными циклами гидразидных фрагментов, образующихся вследствие гидролитического раскрытия оксациазольных циклов в процессе формования либо пластификационной вытяжки волокон. В таких фрагментах группа $-C_6H_4-$ либо с одной, либо с двух сторон соседствует со звеньями гидразида



и протоны H_a амидных групп оказываются сближенными с протонами H_6 фенильных групп, что приводит к появлению широкого компонента сигнала. С прогреванием концентрация гидразидных фрагментов падает, и интенсивность крыльев уменьшается. Появляется узкая компонента спектра и увеличивается его анизотропия.

На рис. 2 приведены кривые анизотропии второго момента для исходного образца и образцов, прогретых на воздухе и в вакууме. Кривая для исходного полимера располагается заметно выше, чем для термообработанных, вследствие предполагаемого вклада во второй момент взаимодействующих протонов гидразидных и фенильных фрагментов.

Наличие в исходном полимере гидразидных структур мешает корректной оценке фактора ориентации f . При прогревании, когда крылья сигнала уменьшаются, появляется возможность оценить его. При оценке фактора ориентации угол между межъядерным вектором сближенных фенильных протонов и осью макромолекулы ПОД был принят равным $0,1\pi$. Данное значение угла было выбрано из литературных данных [5], со-

Изменение среднего фактора ориентации, модуля упругости и прочности волокон из ПОД при высокотемпературном прогревании

Волокно	Температура прогревания, °С	Время прогревания, мин	Фактор ориентации	E , ГПа	σ , МПа
Исходное	—	—	0,2	12,3	520
Прогретое на воздухе под нагрузкой 100 МПа	460	0,25	0,35	30	463
Прогретое в вакууме без нагрузки	460	5	0,5	34	535

гласно которым оксациазольный цикл близок по форме к правильному пятиугольнику. С учетом этого были рассчитаны факторы ориентации для исследования волокон. Полученные результаты сведены в таблицу.

Анализ приведенных данных показывает, что термическая обработка волокон из ПОД приводит к улучшению надмолекулярной упорядоченности. По-видимому, наличие в исходном полимере гидразидных фрагментов мешает оптимальной укладке цепей вследствие их нерегулярности. Наблюдаемое различие в факторах ориентации волокон из ПОД, прогретых на воздухе и в вакууме, связано, по нашему мнению, с такими факторами, как влага, кислород воздуха; не следует исключать и влияние нагрузки. Эти причины обусловливают протекание процессов термоокислительной деструкции в волокне и, как следствие, снижение его прочности.

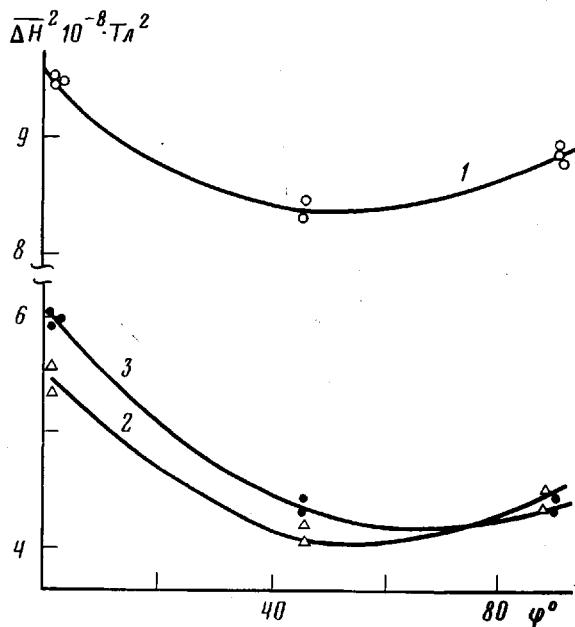


Рис. 2. Зависимость второго момента сигнала ПМР от угла между осью волокна и магнитным полем: 1 — исходное волокно; 2 — волокно, прогретое на воздухе при нагрузке; 3 — волокно, прогретое в вакууме без нагрузки. Спектры сняты при -196°

сти, хотя при этом улучшается надмолекулярная упорядоченность волокна и растет модуль упругости.

Метод ПМР широких линий, хотя и является достаточно грубым (абсолютная погрешность для фактора ориентации составляет 0,05—0,10), все же чувствителен к изменениям надмолекулярной структуры ПОД при прогревании, поскольку увеличение анизотропии второго момента и соответствующий рост фактора ориентации (рис. 2) компенсируют. В отличие от прочности, которая меняется в процессе термообработки несущественно, модуль упругости при прогревании сильно возрастает. Наблюдается корреляция между фактором ориентации и модулем упругости. Таким образом, данный метод может быть использован для контроля за изменениями структуры и средней ориентации макроцепей волокон из ПОД при высокотемпературном прогревании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978; с. 138.
2. Слуцкер Л. И., Черейский З. Ю., Утевский Л. Е., Кузьмин В. Н., Семенова А. С., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2080.

3. Пат. 911743 (Япония).
 4. Гребенкин А. Н., Кольцов А. И., Фирсов Е. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1324.
 5. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Данные структурных исследований. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980, т. 1, с. 346.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1986

УДК 541.64:535.32:532.77

РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ОБЛАСТИ ПРЕДЕЛЬНО МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Каллистов О. В., Силинская И. Г., Кузнецова Г. Б.,
Слизкова В. П., Кудрявцев В. В., Сидорович А. В.,
Котон М. М.

При изучении рассеяния света растворами ПС было обнаружено существование пороговой концентрации c_0 [1, 2], ниже которой наблюдается квазигоризонтальный участок на зависимости Hc/R от c , где H — оптическая постоянная и R — избыточная над растворителем интенсивность рассеянного света. В дальнейшем это явление было обнаружено и в растворах полиамидокислот [3]. Существование этого явления диктует необходимость для определения корректных значений ММ проводить экстраполяцию Hc/R к $c=0$ из области $c < c_0$, т. е. используя предельно малые c . Традиционная экстраполяция к $c=0$ из области $c > c_0$, т. е. без учета су-

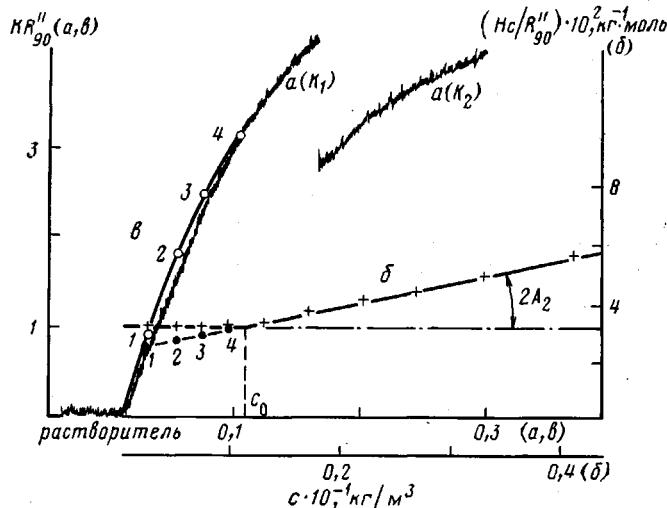


Рис. 1. Рассеяние света в области предельно малых концентраций: a — рабочая зависимость избыточной интенсивности рассеяния R от концентрации c ; запись на ленте фотопререгистратора, полученная в режиме автоматического дозирования раствора в растворитель; K_1 и K_2 — константы прибора; b — зависимость Hc/R от c , рассчитанная из рабочей кривой a для растворов ПМ в ДМФА ($M=30$ кг/моль, $\Delta n/c=0,21 \cdot 10^{-3}$ м³/кг); c_0 — пороговая концентрация; A_2 — параметр, характеризующий термодинамическое состояние системы; b — расчетная зависимость R от c , которая фиксировалась бы фотопререгистратором, если бы зависимость Hc/R от c (кривая b) изменялась линейно до $c=0$. Точки 1—4 на зависимости a соответствуют значениям 1—4 на зависимости b . Определение величины сигнала и его калибровку по бензолу проводили по линии нижнего края полосы шумов фотопререгистратора