

УДК 541

О ПРИРОДЕ УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО ВОЛОКНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Галь А. Э., Веттегрен В. И.

После термообработки волокна полиамидбензимидазола максимум полосы поглощения 1016 см^{-1} смещается в сторону высоких частот на $1,5 \text{ см}^{-1}$, что указывает на уменьшение длины мономерных звеньев скелета молекулы. Для этого необходимо приложить сжимающее напряжение $2,5 \text{ ГПа}$, которое совпадает с приростом прочности волокна после термообработки. При термообработке увеличивается интенсивность полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию групп NH , принимающих участие в образовании водородных связей. Увеличение концентрации и силы межмолекулярных водородных связей обуславливает уменьшение длины мономерного звена и прирост прочности при термообработке.

В последнее время в промышленности все более широкое применение находят волокна на основе полиамидбензимидазола (**ПАБИ**). Предел прочности свежесформованного волокна при времени разрушения 1 с и температуре 300 К составляет $0,8\text{--}1,0 \text{ ГПа}$, после термообработки волокна он возрастает до $3,5\text{--}4,0 \text{ ГПа}$ [1, 2]. Эффект увеличения прочности был обнаружен и описан уже давно [3, 4]. Однако до последнего времени его природа осталась неясна. В настоящей работе для выяснения природы упрочнения волокна использована ИК-спектроскопия пропускания.

Образцы для исследований представляли собой монослои параллельно уложенных на пластинку из КВг моноволокон. Волокна диаметром $10\text{--}12 \text{ мк}$ укладывали настолько плотно, что под микроскопом не было видно щелей между ними. Ширина монослоев составляла 10 мм , что в 2 раза превосходило ширину ИК-луча в кюветном отделении спектрофотометра.

ИК-спектры пропускания записывали на спектрофотометре DS-403G в свете, поляризованном параллельно и перпендикулярно оси ориентации волокна. Степень поляризации света 98% . Учет искажений, обусловленных формой волокон, проводили согласно рекомендациям работы [5].

Анализ ИК-спектров волокон показал, что после термообработки максимумы некоторых полос поглощения смещаются. Этот эффект наиболее ярко выражен для полосы 1016 см^{-1} , соответствующей колебаниям скелета макромолекулы ПАБИ. Из рис. 1 видно, что после термической обработки эта полоса сместилась в сторону высоких частот на $1,5 \text{ см}^{-1}$.

Хорошо известно [6–8], что смещение полосы поглощения связано с изменением равновесных межатомных расстояний. Величина смещения Δv_i связана с относительной деформацией ε мономерных звеньев скелета макромолекул формулой

$$\frac{\Delta v_i}{v_i(0)} = - G_i \varepsilon, \quad (1)$$

где $\Delta v_i = v_e - v_0$, v_e и v_0 — частоты колебаний деформированного и недеформированного скелета соответственно, а G_i — модовый параметр Грюнайзена. Как было показано в работах [9, 10], для полосы поглощения 1016 см^{-1} $G_i=0,12$. Подставляя измеренное значение смещения частоты $\Delta v_i=1,5 \text{ см}^{-1}$ и $G_i=0,12$ в формулу (1), находим, что длина мономерного звена ПАБИ после термообработки сократилась на $1,25\%$.

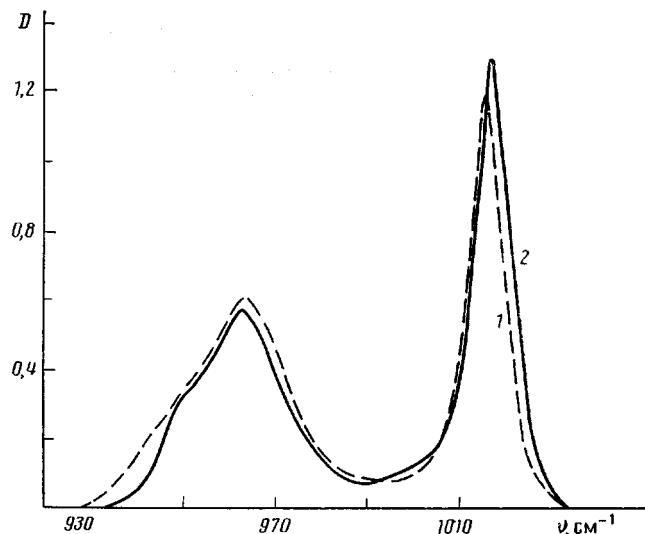


Рис. 1. ИК-спектры свежесформованного (1) и термообработанного (2) волокна ПАБИ в области скелетных колебаний.
D — оптическая плотность

Модуль упругости цепочки ПАБИ равен 200 ГПа [11]. Отсюда получается, что для уменьшения длины мономерного звена на 1,25 % необходимо приложить сжимающее напряжение 2,5 ГПа. Эта величина совпадает с приростом предела прочности волокна после термообработки. Количественное совпадение указанных величин позволяет предположить, что основной причиной увеличения прочности волокна в процессе термообработки является изменение длины мономерного звена макромолекулы.

Для выяснения причин подобных изменений изучали форму полосы поглощения 1016 см^{-1} . Существование неравномерной загрузки молекулярных цепей вызывает, согласно формуле (1), широкую вариацию смещений частот элементарных полос как в длинноволновую, так и в коротковолновую область спектра. При взаимном наложении таких полос в спектре образуется уширенная асимметричная суммарная полоса [12]. Следовательно, если межатомные расстояния в свежесформованном волокне увеличены вследствие остаточных растягивающих напряжений, то следует ожидать уширения полосы. Однако проведенный анализ показал, что после термообработки форма и ширина полосы остаются неизменными. Это указывает на тот факт, что в свежесформованном волокне остаточных растягивающих напряжений нет.

Согласно современным представлениям, на равновесную длину химических связей в мономерных звеньях влияют межмолекулярные взаимодействия. В настоящей работе за межмолекулярными взаимодействиями следили по изменению формы полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию связей NH. На рис. 2 приведены ИК-спектры предварительно отмытых от примесей (HCl) свежесформованных и термообработанных волокон. Как видно, термообработка приводит к уменьшению оптической плотности в области 3400 см^{-1} , соответствующей колебанию не связанных водородной связью групп NH, и увеличению оптической плотности в области 3300 см^{-1} , соответствующей колебанию связанных групп NH [13]. Одновременно наблюдается небольшой низкочастотный сдвиг ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) максимума полосы поглощения 3300 см^{-1} .

Уменьшение интенсивности поглощения в области 3400 см^{-1} и ее увеличение в области 3300 см^{-1} указывает на рост концентрации групп NH, участвующих в образовании водородной связи. Низкочастотный сдвиг свидетельствует об увеличении силы межмолекулярных взаимодействий после термообработки волокна. Известно, что длина связей NH и C=O при образовании водородной связи увеличивается, что в

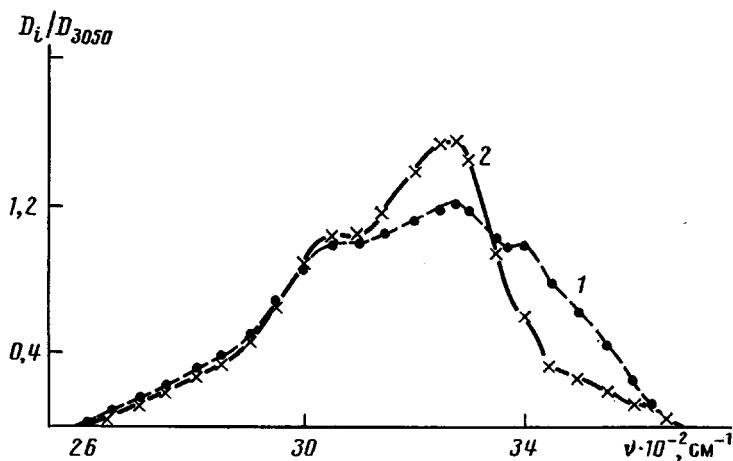


Рис. 2. ИК-спектры свежесформованного (1) и термообработанного (2) волокна ПАБИ, нормированные на полосу поглощения 3050 см^{-1} (область валентных колебаний NH-групп)

свою очередь вызывает некоторое сокращение химических связей в скелете макромолекулы [14], т. е. уменьшение длины мономерного звена. Таким образом, увеличение силы и концентрации межмолекулярных взаимодействий, по-видимому, вызывает экспериментально наблюдаемое повышение прочности волокна ПАБИ при термообработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И., Токарев А. В., Аврова Л. В. // Хим. волокна. 1971. № 1. С. 76.
2. Галь А. Э., Закревский В. А., Перепелкин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2326.
3. Савицкий А. В., Фролова А. Л. Препринты III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 5. Калинин, 1981. С. 99.
4. Калашник А. Т., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Бобровницакая Н. И., Кожина Г. В., Папков С. П., Семенова А. С. // Хим. волокна. 1980. № 4. С. 26.
5. Комков Ю. А., Веттегренъ В. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 23. № 2. С. 278.
6. Cochran W., Cowley R. A. Encyclopedia der Physik Licht und materie. B. XXV/2a. Berlin, 1967. S. 3385.
7. Титенков Л. С., Веттегренъ В. И., Кусов А. А., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1274.
8. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М., 1966. 416 с.
9. Галь А. Э., Веттегренъ В. И., Перепелкин К. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 612.
10. Галь А. Э., Веттегренъ В. И., Перепелкин К. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 615.
11. Перепелкин К. Е., Черейский З. Ю. // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1002.
12. Регель В. Р., Служкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 158.
13. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., 1979. 236 с.
14. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь/Пер. с англ. под ред. Чулановского В. М. М., 1964. 462 с.

Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
23.XII.1986.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

**ON THE NATURE OF STRENGTHENING OF POLYAMIDOBENZIMIDAZOL
FIBER UNDER THERMAL TREATMENT**

Gal' A. E., Vettegren' V. I.

S u m m a r y

After thermal treatment of polyamidobenzimidazol fiber the maximum of the 1016 cm^{-1} absorption band is displaced into the high frequencies region by 1.5 cm^{-1} . This fact points out the decrease of the length of backbone monomer units. Such effect can be a result of action of 2.5 GPa compressing stress corresponding to the increase of fiber strength after thermal treatment. The intensity of the absorption band corresponding to valent vibration of NH groups participating in formation of hydrogen bonds is increased after thermal treatment. An increase of concentration and strength of intermolecular hydrogen bonds results in decrease of the length of the monomer unit and in enhancing of strength.