

УДК 541.64.539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПОРЯДОК В ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ¹

© 1996 г. Е. А. Егоров*, М. Н. Шустер**, В. В. Жиженков*, И. П. Добровольская

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

** Technion-Israel Institute of Technology
Haifa 32000, Israel

*** Научно-исследовательский институт "Химволокно"
195030 Санкт-Петербург, ул. Химиков, 28

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

С помощью методов ПМР и дифракции рентгеновских лучей под большими и малыми углами исследованы процессы самоорганизации полiamидобензимидазольных волокон при их термообработке. Средняя ориентация макромолекул высока как в исходных, так и в термообработанных волокнах, но в первых присутствуют рыхлые микрообласти, плотность которых составляет менее 0.8 от плотности волокон после термообработки. В результате применения метода динамического контрастирования удалось обнаружить гетерогенность строения термообработанных волокон: нерегулярные области в них составляют около 20%. Сравнивается влияние температуры и избирательной пластификации на процесс улучшения порядка в волокне и совместного действия пластификатора и растягивающей силы.

Направленная модификация механических свойств полимеров как правило достигается за счет увеличения в них порядка различного масштаба. В гибкоцепных полимерах для улучшения порядка обычно используется внешняя ориентирующая сила, и совершенствование структуры сопровождается значительным удлинением образца. Жесткоцепные полимеры склонны к самоупорядочению без внешней силы [1, 2]. Но во всех случаях для направленной перестройки структуры необходимо обеспечить высокую молекулярную подвижность на время перестройки, а после ее завершения резко снизить подвижность, чтобы зафиксировать структуру. Динамика перехода от одной структуры к другой, учитывающая прежде всего особенности молекулярного движения, систематически не исследовалась. Очевидно, для улучшения порядка следует использовать естественную, в том числе динамическую гетерогенность материала [3].

В настоящей работе вопрос о перестройке структуры обсуждается на примере полiamидобензимидазольных (ПАБИ) волокон. Эти волокна интересны тем, что модуль упругости и прочность исходных (свежесформованных) волокон в несколько раз повышаются после термообработки до температуры 500 - 600 К. Характерно, что удлинение образцов при термообработке не пре-

вышает 3 - 4%. Следовательно, свойства термообработанных ПАБИ-волокон улучшаются не за счет дополнительной общей ориентации макромолекул, а из-за совершенствования структуры и ликвидации локальных дефектов.

Задача данной работы – выявление тех изменений, которые происходят на микроуровне при термообработке, а также уточнение строения фибрилл термообработанных волокон. При этом сравнивалось влияние температуры и пластификатора как факторов, усиливающих молекулярную подвижность, и учитывался эффект растягивающей силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцами служили ПАБИ-волокна, сформованные из раствора в органическом растворителе, как исходные (ПАБИ-И), так и термообработанные в инертной среде (ПАБИ-ТО).

Для наблюдения за молекулярной динамикой применяли метод ПМР широких линий [4, 5]. Конструкция спектрометра [6] позволяла регистрировать спектры при разной ориентации волокон относительно магнитного поля, а при ориентации перпендикулярно магнитному полю прикладывать к образцу растягивающую силу до 4×10^3 Н. Была предусмотрена возможность подвода жидкого пластификатора к образцу непосредственно в катушке спектрометра.

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

Структурные исследования проводили с помощью дифракции рентгеновских лучей под большими и малыми углами на установках ДРОН-1.5 и КРМ-1, использовали CuK_α -излучение.

Плотность образцов измеряли термофлотационным методом [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокая анизотропия исходных и термообработанных образцов проявлялась в ПМР-спектрах во всем исследованном интервале температур (100 - 560 К). Анизотропия определяет вид зависимости второго момента спектра M_2 от угла между осью волокна и магнитным полем спектрометра [4, 8]. Сравнивались экспериментально полученные угловые зависимости M_2 с теоретически рассчитанными для ориентированных распрымленных невзаимодействующих цепей. Характер обеих зависимостей оказался одинаковым. Разница заключалась в том, что при любой ориентации экспериментальный M_2 оказывался больше рассчитанного на одну и ту же величину; при 100 К эта разница составляла 4×10^{-8} Тл². С повышением температуры она уменьшалась, оставаясь независимой от угла [9]. Эта разница обусловлена межмолекулярным вкладом в M_2 , а ее независимость от ориентации образца в магнитном поле означает, что молекулярное диполь-дипольное магнитное взаимодействие протонов изотропно [8].

Температурные зависимости M_2 для исходных и термообработанных волокон близки. Пример такой зависимости для ПАБИ-ТО приведен на рис. 1. Из нее следует, что ниже 200 К молекулярная подвижность в волокне практически заморожена.

Изменения, происходящие при термообработке, отражены в ПМР-спектрах, приведенных на рис. 2, снятых при низкой температуре (100 К). Спектр исходного волокна отличается от спектра термообработанного тем, что в первом присутствует более узкая компонента (обозначена А). Обычно наличие узких компонент в спектрах связывают с высокой молекулярной подвижностью в некоторых микрообластях [4]. Но в данном случае такое объяснение несостоятельно, так как при температуре опыта молекулярное движение заморожено. Остается предположить, что А-компоненты обусловлены существованием микрообластей, плотность которых много ниже средней плотности образца: сужение спектра происходит за счет уменьшения межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия. Доля таких областей по массе равна отношению c_A – площади А-компонента к полной площади спектра. Как оказалось, периферийные части спектров (1) и (2) совпадают по форме. Спектры, приведенные на

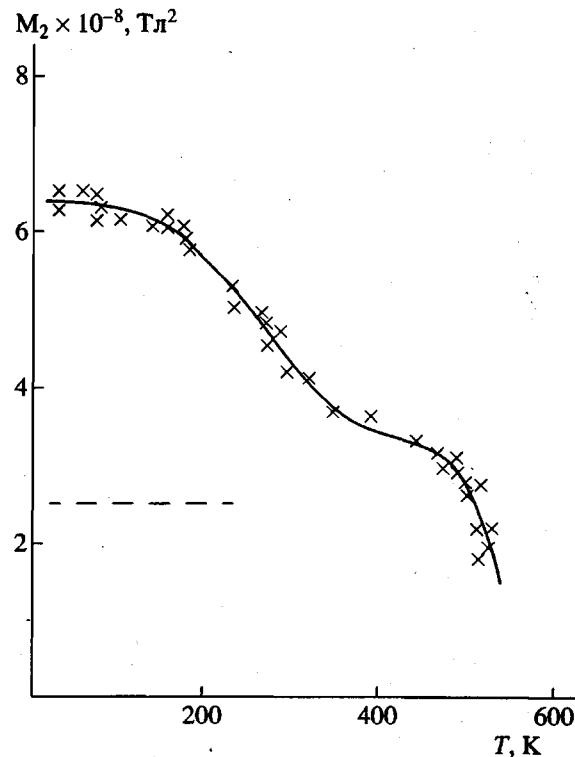


Рис. 1. Зависимость второго момента M_2 ПМР-спектров волокон ПАБИ-ТО от температуры. Волокна ориентированы перпендикулярно магнитному полю спектрометра. Штриховая линия – результат расчета M_2 для невзаимодействующих ПАБИ-цепей.

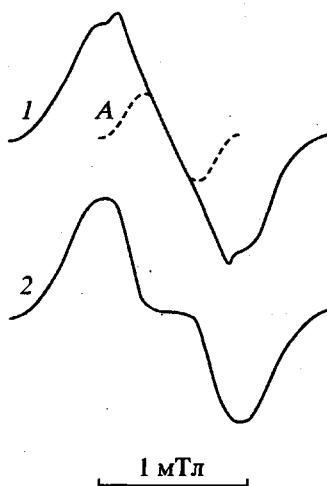


Рис. 2. ЯМР-спектры ПАБИ-волокон при 100 К (ось ориентации волокон параллельна магнитному полю): 1 – до термообработки, 2 – после термообработки. Штриховая линия A – разность спектров 1 и 2.

рис. 2, соответствуют ориентации волокон параллельно магнитному полю; при этом структура спектров проявляется наиболее четко. При всех других ориентациях в спектрах исходного ПАБИ

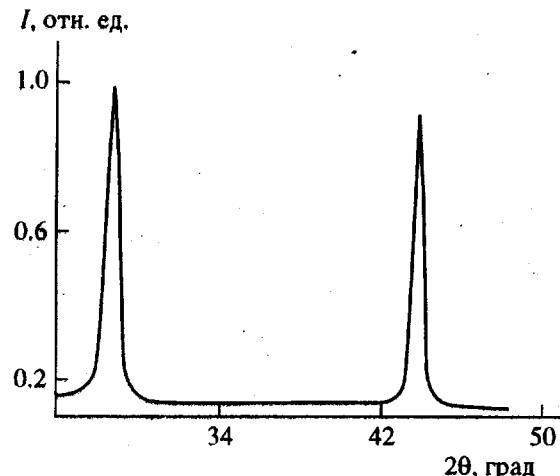


Рис. 3. Рентгенограмма волокон ПАБИ-ТО: меридиональные рефлексы. θ – угол дифракции.

присутствуют А-компоненты, причем их формы близки. Следовательно, рыхлые области практически изотропны в отличие от плотно упакованной части образца.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что хорошо ориентированные области волокон ПАБИ-И близки по плотности упаковки цепей к волокнам ПАБИ-ТО, но в исходных волокнах присутствуют еще очень рыхлые области с ориентацией отрезков цепей, близкой к хаотической. По-видимому, эти рыхлые области и есть те "дефекты", которые исчезают при термообработке.

Величины c_A различались для разных партий исследованных исходных образцов волокон и лежали в пределах 5 - 20%. Для оценки эффективной плотности этих областей была использована корреляция между c_A и реальной плотностью ρ свежесформованных ПАБИ-волокон, полученных в различных режимах формования. Содержание "рыхлых" областей в волокнах разной плотности приведено ниже.

$c_A, \%$	16	14	8	6	0 (после термообработки)
$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	1396	1411	1425	1434	1452

Связь между ρ и c_A достаточно хорошо описывается эмпирической формулой $\rho = 1.450 - 3.1c_A$ (ρ – в $\text{кг}/\text{м}^3$, c_A – в %). Отсюда, средняя плотность рыхлых областей (при $c_A = 100\%$) равна $1140 \text{ кг}/\text{м}^3$, т.е. составляет менее 0.8ρ плотных областей.

Структурные изменения в волокнах при термообработке отражаются на рентгенограммах образцов. Для исходных волокон характерно наличие только диффузного гало в экваториальном направлении и отсутствие дифракционных максимумов. После термообработки появляются уз-

кие интенсивные меридиональные рефлексы (рис. 3), свидетельствующие о возникновении областей с дальним порядком жидкокристаллического нематического типа [10]. Угол разориентации отрезков цепей в этих областях составлял 2.5° (оценен по полуширине азимутального распределения интенсивности меридионального рефлекса).

Таким образом, в результате отжига исчезают ("заливаются") неплотные микрообласти, и вдоль оси волокна возникает четкая периодичность атомных групп, т.е. улучшается дальний порядок.

Рыхлые области обеспечивают значительный свободный объем, необходимый для перемещения цепей при термообработке, а интенсивное тепловое движение концов макромолекул в рыхлых областях может создать энтропийные силы, способствующие конформационным перестройкам [11] и рептации цепей. При этом возникает вопрос: полностью ли рассасываются "дефектные" области при термообработке или они частично сохраняются в термообработанных волокнах. На сложное строение волокон ПАБИ-ТО указывают результаты изучения кинетики теплоизделия при сорбции жидкости [12].

Известно [13], что волокна ПАБИ-ТО имеют фибрillлярную структуру, но с помощью рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами не удавалось обнаружить тонкого строения фибрill – наблюдалась только монотонно спадающая зависимость интенсивности рассеяния от угла. С другой стороны, продольный размер упорядоченных областей, оцененный по полуширине меридиональных рефлексов, составляет 25 - 30 нм. Значит, упорядоченные области имеют какие-то границы раздела. Поэтому возможно, что ориентированные неупорядоченные области существуют, но их плотность близка к плотности упорядоченных.

Для выявления деталей надмолекулярной структуры волокон ПАБИ-ТО применялся метод динамического контрастирования, названный так по аналогии с контрастированием тяжелыми элементами в рентгеноскопии. В датчике ЯМР-спектрометра образец приводился в контакт с жидким пластификатором, которым служили ДМСО и ДМАА с добавлением 10% воды. Вода добавлялась как замедлитель, чтобы время набухания значительно превосходило время записи спектра. Была исследована кинетика проникновения пластификатора в полимер, для чего спектры ПМР записывали при комнатной температуре непрерывно один за другим. Время фиксировали по моменту записи центра спектра.

Трансформация спектров со временем отражена на рис. 4. Очень узкая компонента в центре спектра (обозначена штриховой линией) только

на первом спектре, на остальных опущена) связана с избытком свободного пластификатора. Она частично сохранялась и при использовании дегидрированного растворителя из-за оставшихся незамещенными протонами. Но для нас линия, обусловленная жидким пластификатором, не представляла интереса. Интересна трансформация спектра самого полимера: в нем появлялась и нарастала со временем новая узкая компонента (обозначена стрелкой), ее ширина была в 2 раза меньше ширины спектра сухого образца и оставалась постоянной. Новая узкая компонента обусловлена резким увеличением подвижности цепей в микрообластях, в которые проник пластификатор. По влиянию на молекулярную подвижность действие пластификатора эквивалентно повышению температуры на 280 К: именно при таком повышении температуры спектр сухого образца сужался в 2 раза.

Вклад самого пластификатора в эту компоненту незначителен, о чем свидетельствует постоянство в пределах погрешности общей площади спектра полимера при набухании. Доля c_n микрообластей, оказавшихся пластифицированными за время t , равна отношению площадей появившейся узкой компоненты и всего спектра. Зависимость $c_n(t)$, приведенная на рис. 5, отражает брутто-кинетику набухания полимера. Как видно, эта зависимость достигает насыщения на уровне $c_n = 22\%$ через ~ 3000 с после контакта с растворителем. Рефлексы на рентгенограмме за это время не менялись, что дает основание предположить следующее: пластификатор проникал в неупорядоченные (не дающие рефлексов) микрообласти и массовая доля таких областей около 20%.

Можно допустить, что фибрillярная структура волокон ПАБИ-ТО близка к таковой у высокоориентированных гибкоцепных полимеров [14]. Если упорядоченные области в термообработанных ПАБИ-волокнах составляют около 80% и их продольные размеры 25 - 30 нм, то продольный размер менее упорядоченных областей 6.0 - 7.5 нм.

Приведенные выше данные позволили количественно обсуждать изменения в структуре ПАБИ, происходящие при термообработке, и рискнуть предложить модели строения волокон до и после термообработки (рис. 6). Будем учитывать, что, с одной стороны, цепи жесткие, с другой - в рыхлых областях отсутствует преимущественная ориентация. Вероятнее всего, эти области образованы концами макромолекул, которые при формировании, при прохождении прядильного раствора через фильтру и особенно при контакте с осадительной ванной [1] оказались повернутыми на значительный угол и так зафиксированы. В ориентированных исходных волокнах на микроскопическом уровне возникают "зоны хаоса", которые могут возмущать структуру на значитель-

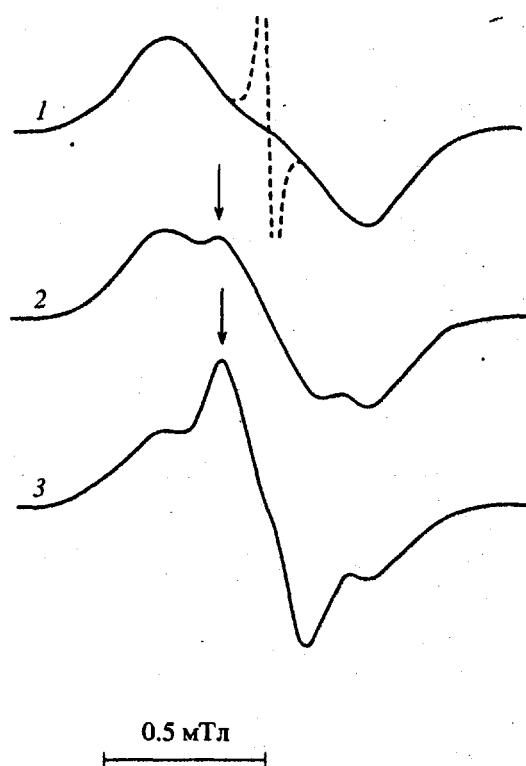


Рис. 4. Трансформация ПМР-спектров волокон ПАБИ-ТО в зависимости от времени t контакта с пластификатором (ДМСО + 10% воды). $t = 0$ (1), 1000 (2) и 3000 с (3). 293 К. Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю. Пояснения в тексте.

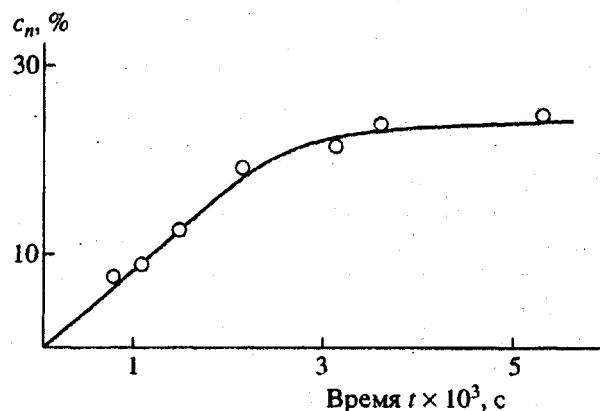


Рис. 5. Зависимость доли пластифицированных областей c_n волокон ПАБИ-ТО от времени контакта с пластификатором.

ном расстоянии от них; возможно, в этом состоит одна из причин отсутствия нематического порядка в волокнах ПАБИ-И. Так как после термообработки прочность возрастает в 2 - 3 раза, можно заключить, что рыхлые области в любом поперечном сечении составляли значительную долю. Возможная модель структуры после термообработки приведена на рис. 6б, где штриховой линией отмечены "нерегулярные" области.

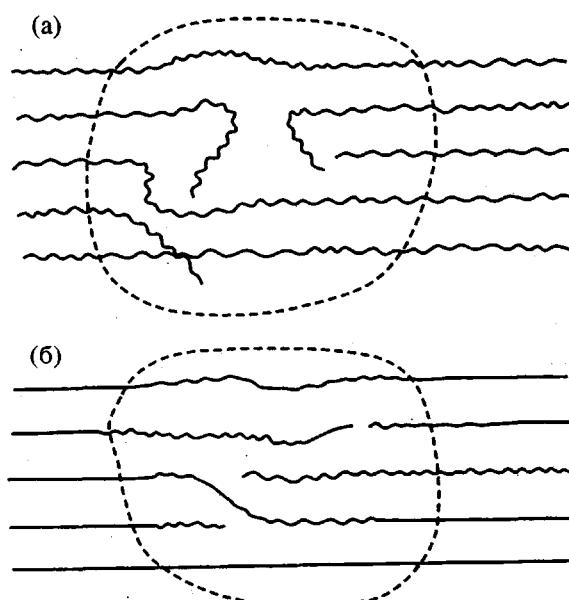


Рис. 6. Модель строения ПАБИ-волокон. а – до термообработки, б – после термообработки.

По-видимому, пластификатор избирательно проникает в "некристаллические" области прежде всего потому, что активные группы в цепях не могут взаимодействовать друг с другом из-за нерегулярности их расположения. Повышение локальной молекулярной подвижности при пластификации создает условия для лучшей упорядоченности цепей.

Важным фактором, способствующим продольному перемещению макромолекул, может оказаться внешняя сила, которая не только позволяет активным группам легче найти "партнера", но и тормозит хаотическое тепловое движение ориентированных цепей [15], что должно препятствовать разрыву вновь образовавшихся межмолекулярных связей. Кроме того, известен эффект выдавливания пластификатора из твердых полимерных систем при действии значительных растягивающих сил [16]. Все это позволило предположить, что совместное действие пластификатора и растягивающей силы может привести к улучшению порядка в межкристаллитных областях волокон ПАБИ-ТО. Пластификатор обеспечит локальное повышение подвижности, проникая прежде всего в наименее упорядоченные участки, а после их перестройки может быть вытеснен за счет силового воздействия. Такая умозрительная картина нашла качественное экспериментальное подтверждение: при одновременном действии растягивающего напряжения в 300 МПа (около 10% от разрывного) и пластификатора ПМР-спектры не изменялись со временем. Более того, по истечении некоторого времени (около 1 ч) совместного действия растягиваю-

щей силы и пластификатора неупорядоченные области переставали поглощать пластификатор и после снятия нагрузки. Аналогичный эффект наблюдался для поливинилового спирта [17].

Пока можно констатировать, что такая обработка приводит к необратимым изменениям в строении неупорядоченных областей: по реакции на пластификатор они приблизились к упорядоченным. Детальное изучение динамических и структурных изменений в неупорядоченных микрообластях при действии пластификатора и нагрузки являются предметом дальнейших исследований.

Влияние пластификатора на молекулярную подвижность, как отмечалось, эквивалентно повышению температуры на 280 К, т.е. молекулярная динамика цепей пластифицированных областей волокон ПАБИ-ТО как бы соответствует температуре термообработки, но в волокне сохраняется неразрушенный жесткий каркас. Такое сравнение оттеняет принципиальную разницу между общим (температурным) и локальным повышением подвижности. Удачным подбором пластификатора можно возбудить молекулярное движение только в тех областях, которые желательно перестроить путем внешнего силового воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08835).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Г.И. // Хим. волокна. 1984. № 3. С. 28.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
3. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
4. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия. 1966.
5. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
6. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 12. С. 3585.
7. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М.: Легкая индустрия, 1966. С. 187.
8. Горяйнов Г.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981.
9. Шустер М.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: НИИ химических волокон и композиционных материалов, 1990.
10. Курземиекс А.Х. // Механика композит. материалов. 1979. № 1. С. 10.
11. Шустер М.Н., Добровольская И.П., Черейский З.Ю., Егоров Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 348.

12. Кузуб Л.И., Пилюлин В.В., Кривицкая Д.А., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 75.
13. Кузьмин В.Н. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: Ин-т текстильной и легкой промышленности, 1988.
14. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
15. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
16. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. № 1 - 4. P. 41.
17. Черейский З.Ю., Добровольская И.П., Вайханский Л.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 473.

Molecular Mobility and Order in Poly(amidobenzimidazole) Fibers

E. A. Egorov*, M. N. Shuster**, V. V. Zhizhenkov*, and I. P. Dobrovolskaya***

* Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

** Technion-Israel Institute of Technology
Haifa 32000, Israel

*** Research Institute "Khimvolokno"
ul. Khimikov 28, St. Petersburg, 195030 Russia

Abstract—The phenomenon of self-organization in heat-treated poly(amidobenzimidazole) fibers was studied by ^1H NMR and X-ray diffraction at small and wide angles. The macromolecules exhibit high average orientation in both the initial and heat-treated fibers, but the former also contain loose regions with a density below 0.8 of that of the heat-treated fibers. The method of dynamic contrast revealed heterogeneity of the heat-treated fibers, in which the proportion of regions with nonregular structure amounts to about 20%. The effects of temperature, selective plasticization, and combined action of plasticizer and tensile stress on the ordering of polymer in the fibers are analyzed.