

УДК 541.64:539(2+3)

ФОРМИРОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХВЫТЯЖКИ НАСЦЕНТНОГО ПОРОШКА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 1996 г. Т. Kameda*, А. Yamane*, Т. Kanamoto*, М. Ito**, R. S. Porter***

* *Science University of Tokyo, Department of Applied Chemistry
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan*

** *Science University of Tokyo, Department of Chemistry
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan*

*** *University of Massachusetts, Department of Polymer Science and Engineering
Amherst, MA 01003, USA*

Поступила в редакцию 12.01.96 г.

Как сообщалось ранее, насцентный порошок ПАН, полученный полимеризацией акрилонитрила в растворе при определенных условиях синтеза, состоит из агрегатов монокристаллов. Пленка, приготовленная фильтрацией суспензии, содержащей кристаллы ПАН, была хрупкой. Тем не менее твердофазная коэкструзия порошкообразного образца при 25–200°C оказалась возможной. При оптимальной температуре ~140°C кратность вытяжки достигала ≤68. Высокая пластичность насцентного ПАН, как оказалось, обусловлена спецификой морфологии полимера и протеканием релаксационных процессов в кристаллической части материала при ~110°C. На разных стадиях деформации порошковые пленки ПАН изучались методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции, сканирующей электронной и оптической микроскопии и дилатометрии. Возникновение большого периода в ориентированных образцах, а также некоторые изменения степени ориентации цепей и макромолекул в целом по образцу в зависимости от кратности вытяжки свидетельствуют о двухфазном строении материала, в котором, вопреки мнению других авторов, сосуществуют кристаллическая и некристаллическая фазовые компоненты. Более того, в противовес той же работе, кристаллическая решетка ПАН лучше соответствует ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.06$, $b = 0.586$ и $c = 2.45$ нм, а не гексагональной. Механические свойства ориентированного полимера определяются кратностью вытяжки и наличием порообразных дефектов, т.е. факторов, зависящих от температуры экструзии. Максимальные значения модуля и прочности, составляющие 13 и 0.43 ГПа соответственно, получены при растяжении образца при 140°C до кратности 20. Первое из двух значений соответствует лишь 45% величины теоретического модуля атактического ПАН.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно опубликованный обзор [1] показал, что прочностные характеристики ПЭВП линейно зависят от логарифма кратности вытяжки λ . Полученные результаты близки во всех имеющихся на сегодня публикациях и не зависят от ММ полимера. В ранее опубликованных работах [2–5] также показано, что способность полимеров к значительным деформациям определяется рядом факторов, в том числе морфологией исходного материала, плотностью сетки зацеплений, химическим строением и ММ. Относительно слабая способность к растяжению полимеров, макромолекулы которых имеют сильные межмолекулярные взаимодействия и (или) являются жесткими (например, таких как нейлоны [4] или ПЭТФ [5]), обусловлена как правило пониженной пластичностью этих материалов. Другим важным фактором, влияющим на пластичность частично кристаллического полимера, оказывается нали-

чие процесса α -релаксации [6] или обратимого фазового превращения типа кристалл–кристалл [7]. При температурах выше точки подобных переходов активируются молекулярные движения в кристаллических областях и, как следствие их “размягчения”, увеличивается пластичность. В частности, показано, что полимеры со слабыми межмолекулярными взаимодействиями, такие как ПЭ [2, 8], ПП [9, 10] и ПТФЭ [11], становятся достаточно пластичными. Они способны к значительному одноосному растяжению лишь при температурах выше области кристаллической релаксации, фиксируемой на кривых динамических механических испытаний.

ПАН – жесткоцепной полимер [12] с большой энергией когезии благодаря наличию объемных нитрильных групп и поэтому обладающий высокой точкой плавления. Термическая деструкция полимера наблюдается ниже температуры плавления, которая, согласно оценкам работы [13],

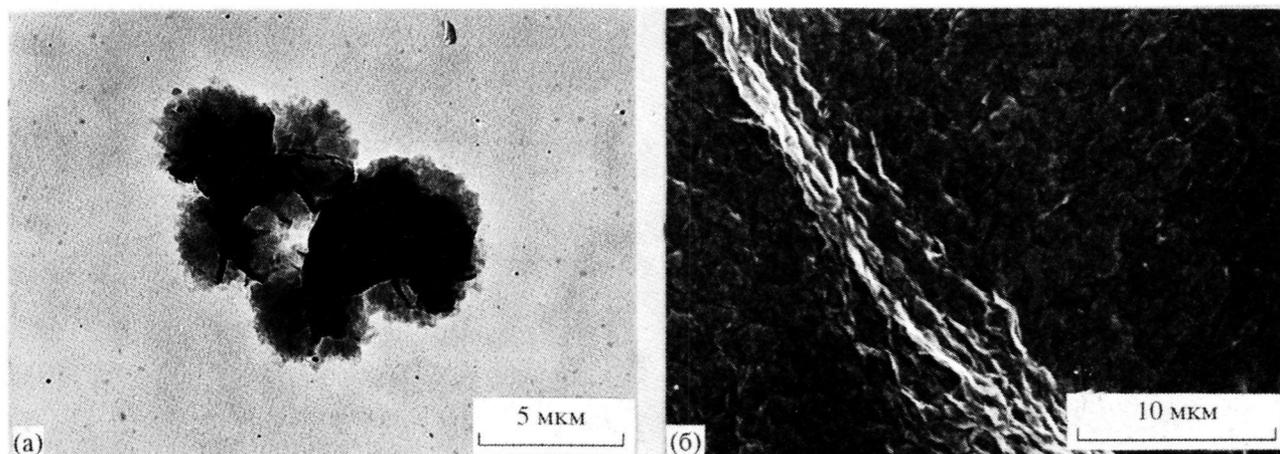


Рис. 1. Микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии, для образца ПАН, осажденного из раствора в ходе полимеризации (а), а также снимок, полученный сканирующей электронной микроскопией, для пленки ПАН, приготовленной из насцентного порошка (б).

равна 317°C. Несмотря на подобные особенности, было показано [14], что сверхвысокомолекулярный ПАН обладает достаточной пластичностью, чтобы быть растянутым до $\lambda \leq 80$ методом твердофазной коэкструзии.

Ранее было также установлено, что насцентный сверхвысокомолекулярный ПЭ также способен достигать высоких значений λ при деформации методами твердофазной экструзии [15], коэкструзии [16] или двухступенчатой вытяжки [17]. Независимо Смит [18] и Селихова [19] с соавторами показали, что высокопрочные высокомодульные волокна и пленки могут быть получены сверхвытяжкой ПЭ, полученного при определенных условиях синтеза.

В данной работе изучали одноосно-деформированный до высоких значений λ ПАН, полученный в виде пленок из насцентного порошка, извлеченного из химического реактора. Полимер состоял из агрегатов монокристаллов, сформированных в процессе синтеза акрилонитрила в растворе в специальных условиях, описанных ранее Такаянаги с сотрудниками [20]. Пленки, полученные из насцентного порошка ПАН, были хрупкими и обладали низкой пластичностью, недостаточной для проведения прямой одноосной вытяжки. Однако пластичность образцов оказалась достаточной при растяжении посредством метода коэкструзии, предложенного Портером с сотрудниками [21]. Таким образом, далее обсуждаются результаты экструзионной вытяжки пленок ПАН из насцентного порошка, а также структура и механические свойства ориентированного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация

Насцентный порошок ПАН получали осаждением в процессе термополимеризации акрилонитрила в отсутствие катализатора согласно методике [20]. 60%-ный раствор акрилонитрила в ДМФА постепенно нагревали от комнатной температуры до 98°C и выдерживали в течение 1 ч. В процессе такой выдержки раствор становился мутным вследствие образования агрегатов монокристаллов ПАН, которые осаждались (рис. 1а). Пленку ПАН из насцентного порошка получали медленной фильтрацией суспензии при комнатной температуре. Влажную пленку сушили на воздухе, а затем в вакууме в течение 4 суток. Толщина сухой пленки составляла ~300 мкм.

Характеристическую вязкость ПАН в растворе ДМФА измеряли при 35°C. Величина средневязкостной молекулярной массы, рассчитанная по соотношению характеристическая вязкость—ММ [22], оказалась равной 7.2×10^4 .

Экструзионная вытяжка

Как уже отмечалось, провести прямую одноосную вытяжку хрупких пленок из насцентного порошка ПАН не удается. Поэтому использовали метод твердофазной коэкструзии [21]. Полоску шириной 5 и длиной 70 мм, отрезанную от пленки, помещали между двумя расщепленными надвое половинами некоторого полимера и такой “сэндвич” экструдировали целиком через коническую латунную фильеру при постоянной температуре T_e в диапазоне 25–200°C. В зависимости от температуры коэкструзии T_e в качестве соэкструзионного полимера применяли ПЭНП ($T_e \leq 50^\circ\text{C}$), ПЭВП ($T_e = 70\text{--}125^\circ\text{C}$) и поли-4-метил-

Данные ЯМР ^{13}C для насцентного образца ПАН

Углеродные фрагменты	Триады			m	r	P_m^*	ρ_1^{**}	ρ_2^{**}
	mm (I)	mr (H)	rr (S)					
CN	0.28	0.47	0.25	0.52	0.49	0.53	1.06	1.27
CH	0.25	0.51	0.24	0.51	0.50	0.50	0.98	0.92
Среднее значение	0.26	0.49	0.25	0.49	0.25	0.51	1.02	1.08

* $P_m = I^{0.5}$ – вероятность наличия мезо-диад в цепи.

** $\rho_1 = 2(m)(r)/(mr)$ и $\rho_2 = 4IS/H^2$ – критерии для статистики Бернулли.

пентен-1 ($T_g \geq 140^\circ\text{C}$). Точность поддержания температуры была не хуже $\pm 0.5^\circ\text{C}$. После проведения коэкструзии исходная хрупкая пленка становилась пластичной.

Методы исследования

Рентгенограммы в больших углах дифракции получали фотометодом (плоская кассета) и дифрактометрически. Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное никелем при напряжении 40 кВ и токе 30 мА на рентгеновской установке "Rigaku Geigerflex RAD-3A". Для записи дифрактограмм на том же приборе использовали импульсный дискриминатор. Для съемок изотропных образцов применяли режим на просвет, для ориентированных пленок – режим на отражение. Для предельного повышения разрешающей способности, необходимой для идентификации кристаллической структуры, сначала использовали коллиматоры со щелями 0.1 (первый), 0.15 (второй) и 0.15 мм (третий), а для более прецизионной съемки – коллиматоры с апертурой $1/6^\circ$, 0.15 мм и $1/6^\circ$ соответственно. Проводили коррекцию на инструментальное уширение линии, дублет K_{α_1} и K_{α_2} разделяли методами Речингера, а дифракционную кривую аппроксимировали согласно методике Джонса [23]. Эффективный размер кристаллитов D_{hkl} в направлении, перпендикулярном плоскости (hkl), рассчитывали по полуширине дифракционного максимума β_0 . Азимутальное сканирование по (hko)-рефлексам проводили с помощью специального держателя волокон фирмы "Rigaku". Ориентацию цепей в кристаллитах определяли используя ориентационную функцию f_c Хермана–Штейна [23]. Азимутальное распределение интенсивности регистрировали сканированием шагами через каждые 0.1° – 0.5° при времени накопления сигнала 10–100 с. Малоугловые рентгенограммы снимали в вакуумной камере с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni на спектрометре "Rigaku Rotaflex RU-200" при 40 кВ и токе 150 мА. Большие периоды получали из максимумов малоуглового рассеяния с помощью формулы Брэгга. Двухлучепреломле-

ние экструдатов измеряли с помощью компенсатора Берека, соединенного с оптическим микроскопом "Олимпус" (модель BHSP). Плотность пленок из насцентных порошков измеряли при $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в воде с помощью пикнометра. Плотность растянутых пленок определяли на градиентной колонне в *n*-гептане и CCl_4 при $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Изображения поверхностей образцов получали в электронном сканирующем микроскопе "Hitachi S-5000". Свободную поверхность образцов покрывали Pt/Pd. ЯМР ^{13}C -спектры ПАН измеряли в растворе DMCO-d_6 , концентрации 5.0×10^{-2} г/мл при 80°C на спектрометре JEOL GSX-400.

Диаграммы напряжение–деформация получали при комнатной температуре на испытательной машине "Orientec Tensilon RTM-100". Модуль при растяжении определяли при деформации 0.1% и при скорости нагружения 1×10^{-1} с $^{-1}$. Прочность при разрыве измеряли при скорости 1×10^{-2} с $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки из насцентного порошка ПАН

Механические свойства ПАН при растяжении, а также его кристаллическая структура в значительной мере определяются стереорегулярностью полимера [24]. Поэтому хотя и ожидалось, что при термической полимеризации образуется атактический полимер, методом ЯМР ^{13}C проводилась оценка конфигурации макромолекул по тактичности триад в соответствии с методикой, предложенной Камиде с соавторами [25].

В таблице приведены данные по содержанию изо(mm), гетеро(mr) и синдиотактических(rr) триад, оцененных по соотношению пиков, отвечающих группам CN и CH. Величины m и r в таблице соответствуют мезо- и рацемическим конфигурационным последовательностям; ρ_1 и ρ_2 – отвечают содержанию m и r последовательностей в макромолекулах; P_m – обозначает вероятность того, что очередной мономер входит в m последовательность в процессе роста цепи [26]. Величина ρ_1 становится равной единице, если процесс полимеризации подчиняется статистике Бернулли. Как видно из таблицы, значения ρ_1 и ρ_2 близки к еди-

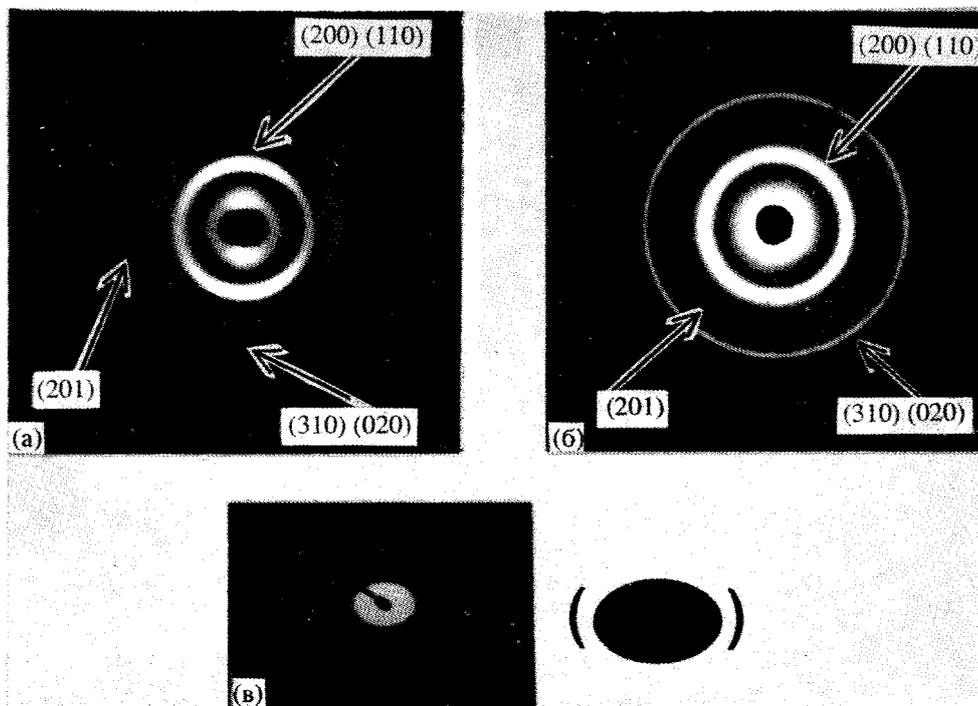


Рис. 2. Рентгенограммы в больших углах дифракции для насцентного порошка ПАН (первичный пучок параллелен (а) и перпендикулярен (б) поверхности пленки). Рентгенограмма в малых углах дифракции (в) и ее схематическое изображение (первичный пучок параллелен поверхности пленки).

нице. Более того, величина P_m близка к 0.50. Эти данные указывают на то обстоятельство, что m и g распределены по случайному закону в синтезируемом в данной работе полимере.

На рис. 1а показан снимок, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии для типичного осажденного из раствора образца, а на рис. 1б – фотография, полученная методом сканирующей микроскопии с поверхности порошковой пленки. На первой микрофотографии видны агрегаты мультислоев монокристаллов полимера, на второй можно наблюдать ламелярные кристаллы, упакованные таким образом, что поверхность складки параллельна плоскости пленки. Эти результаты подтверждают, что ламелярные кристаллы образуются в процессе растворной полимеризации ПАН, хотя они не настолько регулярны, как сообщалось ранее [20].

На рис. 2 представлены рентгенограммы в больших и малых углах дифракции, полученные для пленки ПАН из насцентного порошка при параллельном (рис. 2а и 2в) и перпендикулярном (рис. 2б) падении первичного пучка на поверхность образца. Анализ большеугловых рентгенограмм показывает, что оси c кристаллов (оси цепей) преимущественно ориентированы перпендикулярно поверхности пленки. Наличие дифракционных максимумов на экваторе малоугловой картины рассеяния свидетельствует о ламе-

лярной структуре полимера, причем толщина ламели, складчатая поверхность которой примерно параллельна поверхности образца-пленки, составляет 7.1 нм. Эти данные хорошо коррелируют с результатами электронно-микроскопического исследования (рис. 1б). ПАН – необычный полимер, способный к кристаллизации даже при атактическом строении цепей.

Литературные данные по структуре ПАН носят противоречивый характер. Эти противоречия могут быть связаны со стереорегулярностью цепей, а также с другими причинами [24].

Некоторые авторы сообщают о гексагональной упаковке центров цепей при отсутствии дальнего порядка вдоль оси макромолекул [24, 27].

Другие предполагают ромбическую элементарную ячейку [20, 28, 29] с трехмерным дальним порядком. В недавнем обзоре по структуре ПАН [24] сделано заключение о том, что ромбическая модификация полимера возникает в результате сокристаллизации с полярными растворителями, такими как пропиленкарбонат, вода, нитробензол и другие [30]. В настоящем исследовании также изучался полиморфизм ПАН. Рентгенограммы на рис. 2 содержат несколько рефлексов, которые нельзя идентифицировать в рамках гексагональной сингонии. Более того, на дифрактограммах полимера (рис. 3) в области углов $2\theta = 16^\circ - 18^\circ$ содержится два рефлекса с межплоско-

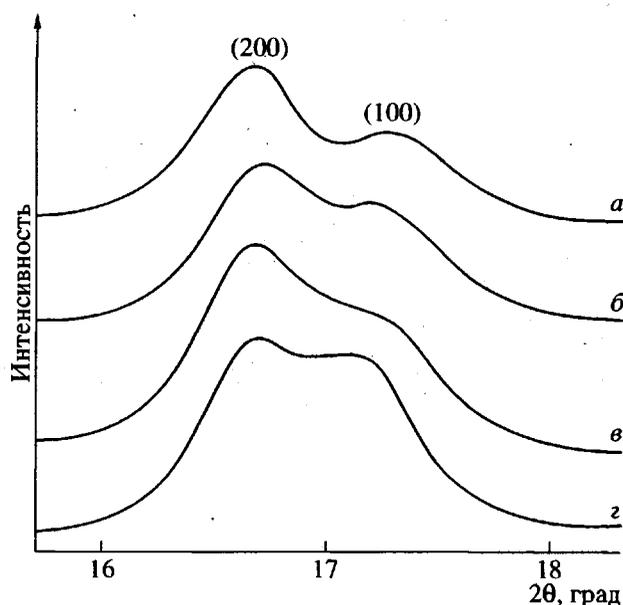


Рис. 3. Дифрактограммы в больших углах дифракции в области углов $2\theta \sim 17^\circ$ для серии ориентированных образцов ПАН, приготовленных при 140°C с $\lambda = 1$ (а), 3 (б), 5 (в) и 50 (г).

стными расстояниями 0.531 и 0.513 нм, что отвечает ромбической решетке с параметрами элементарной ячейки $a = 1.06$ и $b = 0.586$ нм. Чтобы подтвердить заключение о том, что структура насцентного порошка ПАН ромбическая, мы проследили на эволюцией рентгеновской картины в процессе сушки при 100°C в вакууме. С течением времени разрешение пиков становится все более отчетливым, причем положение максимумов не изменяется. Это означает, что отжиг при 100°C в процессе сушки приводит к совершенствованию кристаллической структуры без изменений элементарной ячейки кристаллов полимера. Таким образом, никаких полиморфных переходов при высушивании образцов ПАН не происходит, что опровергает заключение, сделанное в работах [24, 30] и, напротив, подтверждает выводы работ [20, 28]. Этот вопрос мы обсудим позже, при анализе структуры растянутых образцов.

Одноосная вытяжка.

Максимальная степень вытяжки

Зависимость максимально достигаемой кратности вытяжки $\lambda_{\text{макс}}$ пленок ПАН из насцентного порошка от температуры твердофазной коэкструзии показана на рис. 4. По мере увеличения температуры деформации до 100°C наблюдается медленное увеличение $\lambda_{\text{макс}}$. Выше 100°C темп роста повышается, достигая максимума ($\lambda_{\text{макс}} \sim 70$) при 140°C . Поскольку, как установлено методом динамических механических испытаний

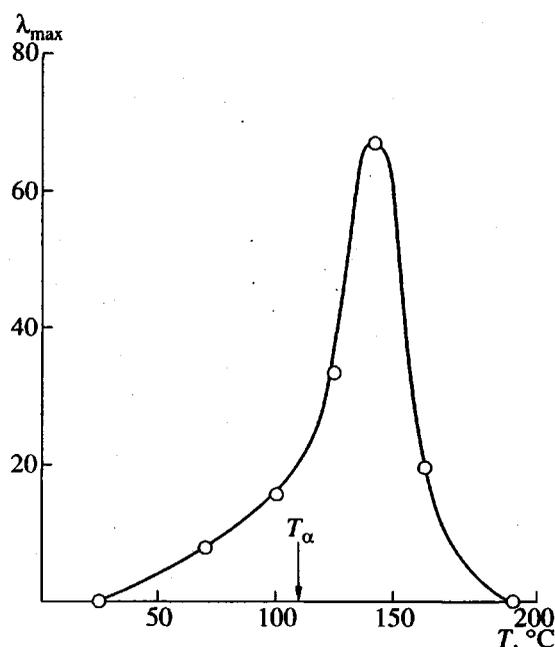


Рис. 4. Температурная зависимость максимально достижимой кратности вытяжки (T_α – температура α -релаксации).

при 110 Гц [31], температура α -релаксационного перехода близка к 110°C , столь быстрый рост пластичности ПАН выше этой точки, вероятнее всего, связан с “размягчением” кристаллов полимера из-за возникновения молекулярной подвижности в кристаллических областях. Выше 140°C величина $\lambda_{\text{макс}}$ резко падает, и процесс растяжения перестает быть однородным. Подобное поведение насцентного порошка ПАН относительно небольшой молекулярной массы $M = 7.2 \times 10^4$ качественно согласуется с наблюдением, сделанным для образцов сверхвысокомолекулярного полимера ($M = 1.1 \times 10^6$), полученного твердофазной коэкструзией гель-пленок [14], за исключением, пожалуй, лишь $\lambda_{\text{макс}}$, которая в последнем случае составляла 82 и была достигнута при несколько более высокой температуре деформации (160°C). Тот факт, что большая величина $\lambda_{\text{макс}}$ получена при более высокой температуре для полимера с более высокой ММ, может означать, что быстрое падение способности к растяжению при повышенных температурах, возможно, связано с увеличением молекулярной подвижности в некристаллических областях, что приводит к уменьшению прочности материала.

Морфология

Эволюция структуры при растяжении насцентного порошка ПАН была прослежена методами РСА в больших и малых углах дифракции, сканирующей электронной микроскопии и двулу-

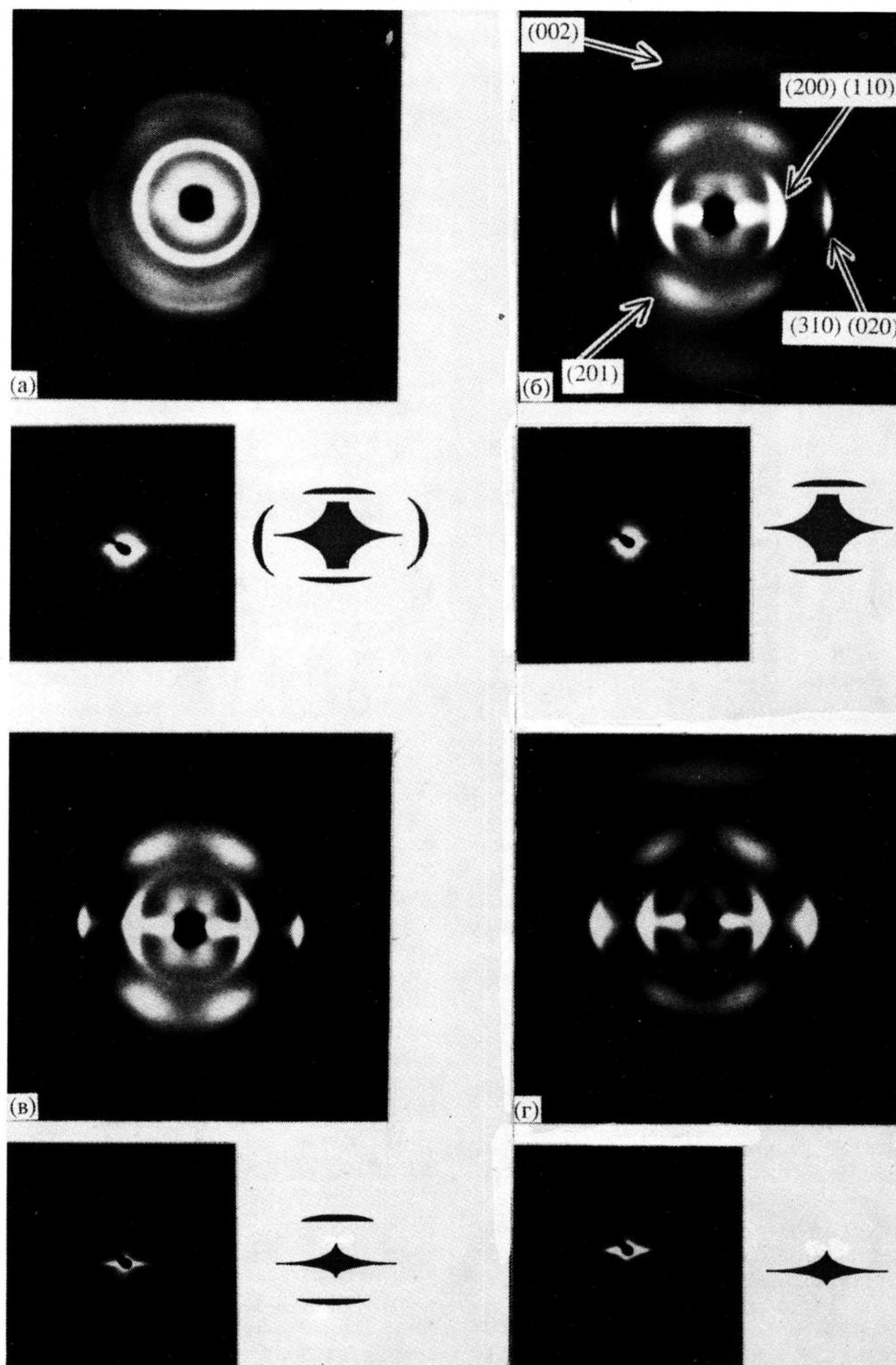


Рис. 5. Рентгенограммы в больших и малых углах дифракции для образцов ПАН с различной степенью вытяжки, приготовленных при 140°C. $\lambda = 3$ (а), 5 (б), 16 (в) и 51 (г). Ось ориентации вертикальна.

чепреломления. На рис. 5 представлены рентгенограммы в больших и малых углах для образцов с различными величинами λ , приготовленных при 140°C. Первичный пучок был направлен па-

раллельно поверхности пленки, что соответствует вертикальной оси на рис. 5. Для малоугловых снимков приведены также схематические изображения картины рассеяния. Как было видно из

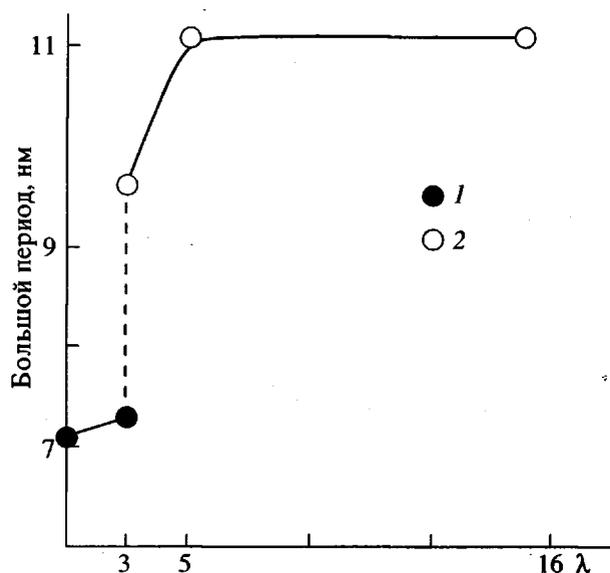


Рис. 6. Зависимость большого периода ориентированных образцов ПАИ от кратности вытяжки при 140°C. Пояснения в тексте.

рис. 3, в области $2\theta \sim 17^\circ$ наблюдаются два пика с индексами (200) и (110), отвечающими ромбической решетке. При величине $\lambda = 3$ рефлексы (200), (110) и (020/310) на экваторе рентгенограммы имеют форму дуги и хорошо соответствуют решетке с параметрами элементарной ячейки $a = 1.06$, $b = 0.586$ нм. По мере увеличения λ , азимутальная ширина экваториальных рефлексов уменьшается. При $\lambda = 5$ становятся заметными меридиональный рефлекс (002) и квадрантный рефлекс (201). При дальнейшем увеличении λ других существенных изменений на рентгенограмме в больших углах не наблюдается. Даже при $\lambda = 50$ экваториальные максимумы остаются почти неизменными. При этом следует отметить, что интенсивность неэкваториальных рефлексов, в частности меридионального максимума (002), "размывается" вдоль второй слоевой линии, что указывает на появление разупорядочения вдоль осей цепей. Межплоскостное расстояние, оцененное по пику (002), дает величину 0.245 нм, свидетельствуя о некоторой усадке цепей в конформации *транс-зигзага* ($d = 0.253$ нм) благодаря дипольному отталкиванию нитрильных групп [27].

Таким образом, можно заключить, что кристаллическая структура насцентного ПАИ, хорошо высушенного в вакууме, а также ориентированного до различных величин λ , лучше всего описывается в рамках ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.06$, $b = 0.586$ и $c = 0.245$, хотя некоторые элементы разупорядочения в направлении осей цепей становятся уже заметными. Полученные результаты, как уже отмечалось, противоречат выводам ра-

боты [24], сделанным на основе обзора литературных данных. Возможно, обнаруженное несоответствие связано с различиями в морфологии исходных образцов ПАИ в данной работе (складчатые монокристаллы) и в работе [24] (сформованные из раствора волокна и пленки).

Малоугловые рентгенограммы деформированных образцов ПАИ (рис. 5) демонстрируют развитие новых меридиональных рефлексов, отвечающих большому периоду 9.6 нм, уже при $\lambda = 3$. С ростом величины λ увеличивается их интенсивность по сравнению с интенсивностью малоуглового максимума на экваторе (7.1 нм), наблюдаемому для исходной порошковой пленки, в которой ламели ориентированы параллельно поверхности образца. При $\lambda = 5$ экваториальное малоугловое рассеяние исчезает вообще, и на рентгенограмме наблюдаются лишь меридиональные рефлексы, что свидетельствует о завершении трансформации ламелярной морфологии в фибриллярную.

На рис. 6 показана зависимость большого периода от кратности вытяжки при 140°C. В области низких значений $\lambda \leq 3$ "экваториальный" большой период почти не меняется по сравнению с исходным (7.1–7.3 нм), тогда как меридиональный максимум, соответствующий волоконной морфологии полимера, существенно возрастает до 9.6 нм при $\lambda = 3$ и до 11.2 нм при $\lambda = 5$, оставаясь постоянным при больших степенях вытяжки. Большой период зависит не только от величины λ , но и от температуры вытяжки. Как показано Петерлином [32], резкий переход от ламелярной к фибриллярной морфологии характерен как правило для полимеров с относительно низкой температурой плавления. Однако следует отметить, что в случае ПАИ, даже при растяжении образца при 140°C, т.е. на 177°C ниже точки плавления (317°C [13]), большой период при вытяжке образца изменяется практически скачкообразно, что требует значительной молекулярной подвижности в кристаллических областях.

На основе анализа рентгеновских данных Лью и Руланд [27] предложили для ПАИ однофазную структуру, в которой полужесткие стержнеобразные цепи упакованы в двумерную гексагональную решетку с отсутствием дальнего порядка в третьем измерении (вдоль оси цепи). Однако наличие большого периода для образцов с $\lambda < 20$ (рис. 5) указывает на принципиально двухфазную структуру полимера, ориентированного по крайней мере до небольших величин λ , с чередованием аморфных и кристаллических областей вдоль фибрилл. С увеличением степени вытяжки интенсивность меридиональных максимумов на малоугловой рентгенограмме снижается, а при $\lambda \geq 50$ данные рефлексы вообще исчезают. Этот означает, что при высоких степенях деформации полимер становится однофазным, причем его кристалли-

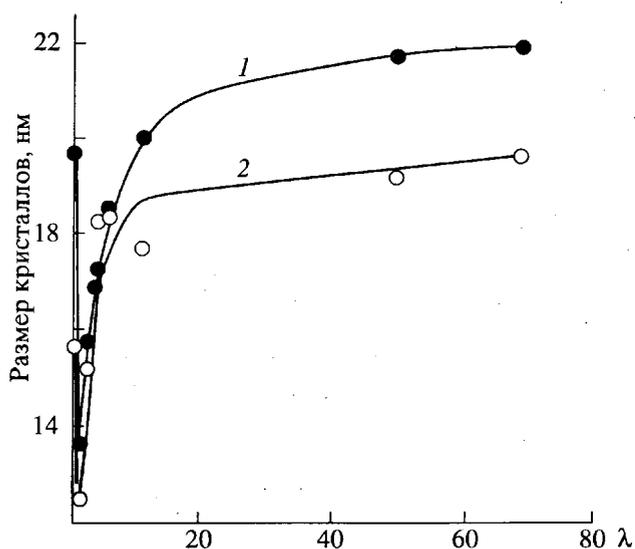


Рис. 7. Зависимости поперечных размеров кристаллитов ПАН D_{200} (1) и D_{110} (2) от кратности вытяжки при 140°C .

ческая структура характеризуется распрямленной конформацией цепей и наличием дефектов, случайно распределенных по всему материалу аналогично тому, как это наблюдается для сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПП [8, 9].

Зависимости поперечных размеров кристаллитов D_{200} и D_{110} от величины λ показаны на рис. 7. На начальном участке обеих кривых наблюдается резкое снижение размера кристаллитов, связанное с разрушением ламелей исходной структуры при деформации полимера. При дальнейшей ориентации материала размеры кристаллитов существенно возрастают и достигают постоянной величины 19–22 нм при $\lambda \geq 50$.

На рис. 8 приведены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии тех же образцов ПАН, которые использовали для рентгеновского исследования. При низкой величине $\lambda = 3$ (рис. 8а) исходная ламелярная структура насцентной порошковой пленки (рис. 1) разрушается, что сопровождается образованием небольших блоков, выстроенных и ориентированных вдоль на-

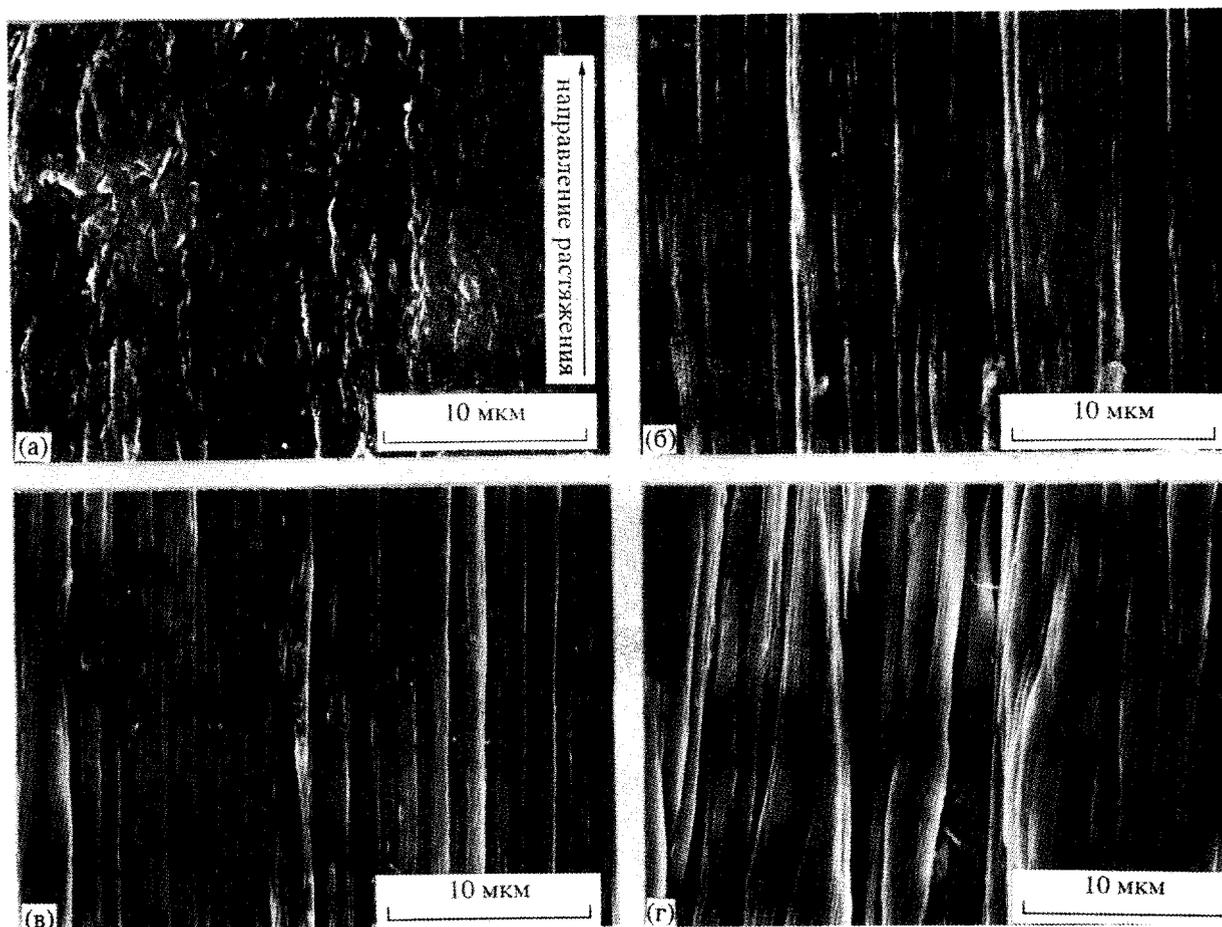


Рис. 8. Электронно-микроскопические микрофотографии образцов ПАН, деформированных при 140°C до величин $\lambda = 3$ (а), 5 (б), 28 (в) и 68 (г).

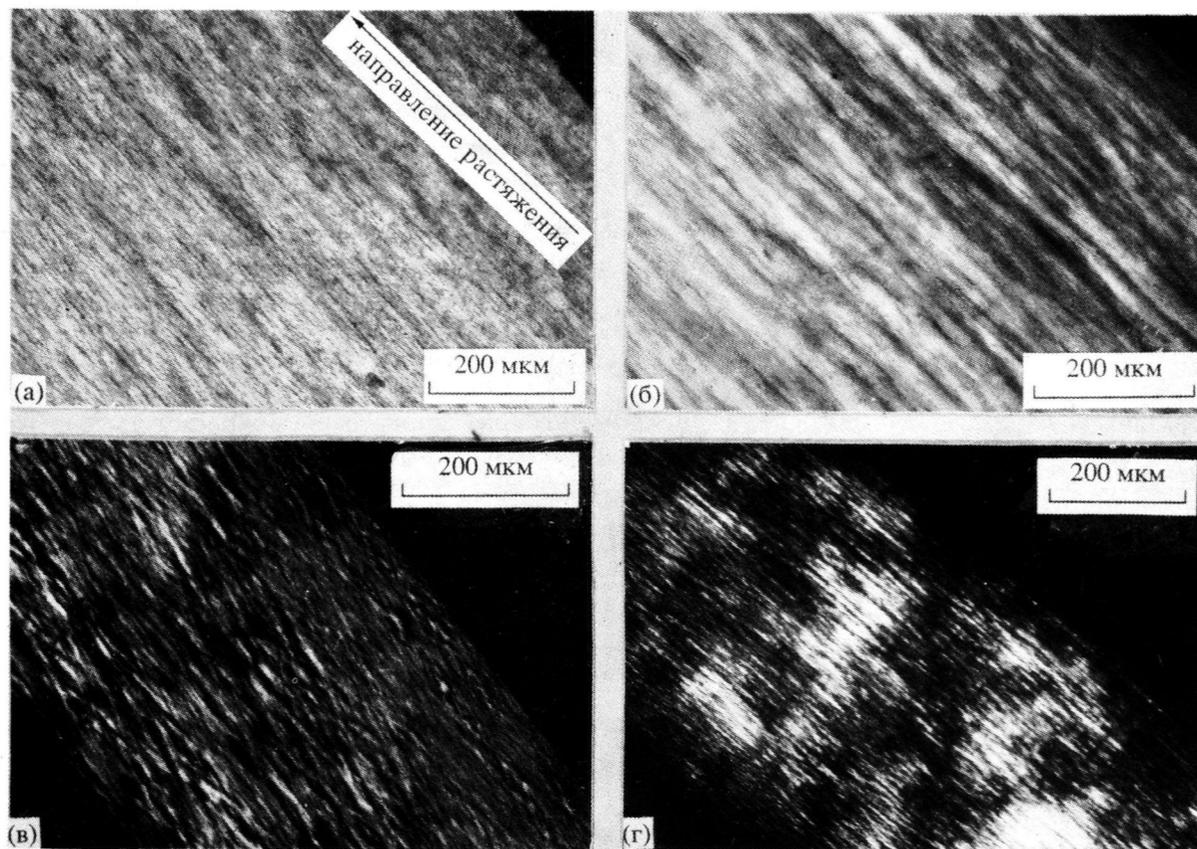


Рис. 9. Оптические микрофотографии ориентированных при 140°C образцов ПАН с $\lambda = 3$ (а), 5 (б), 28 (в) и 68 (г). Ось растяжения образца, показанная стрелкой, находится под углом $\sim 45^\circ$ к поляризатору и анализатору.

правления растяжения. При $\lambda = 5$ уже наблюдаются довольно хорошо сформировавшиеся фибриллы (рис. 8б), что находится в хорошем соответствии с рентгеновскими данными (рис. 5). Ориентация и однородность микрофибрилл с поперечными размерами порядка нескольких микрон по мере увеличения степени деформации до $\lambda = 28$ улучшается, а при больших величинах λ начинает заметно ухудшаться (рис. 8г). Таким образом, при относительно небольшом растяжении полимера формируются более однородные по размерам фибриллы с более ровной поверхностью и более высокой степенью протяженности, чем при предельно высоких значениях $\lambda \sim 68$, когда происходит нарушение их сплошности и частичная разориентация.

Микрофотографии, полученные методом оптической микроскопии в скрещенных поляроидах, для тех же образцов, что и на рис. 8, представлены на рис. 9. При величине $\lambda = 28$ (рис. 9в) наблюдается развитие ряда микропор, проявляющихся на снимке в виде черных и белых полос, ориентированных под углом $\sim 10^\circ$ к направлению растяжения. Ничего подобного не обнаружено на

рис. 8в, что, возможно, связано с разными масштабами изображения. Характер пористости отличается от картины, описанной для ориентированного ПЭ [33].

Ориентация цепей оценивалась методами РСА и двулучепреломления. Так как картина рассеяния содержит лишь два перекрывающихся рефлекса (200) и (110) достаточной интенсивности, функция ориентации кристаллитов f_{ab} была рассчитана по азимутальному распределению интенсивности именно этого дублета. Коэффициент ориентации цепей в кристаллитах f_c определяли с использованием уравнения

$$f_c + 2f_{ab} = 0$$

в предположении волоконной симметрии, которое, однако, не является корректным при $\lambda \leq 3$. На рис. 10 представлены зависимости f_c от кратности растяжения для образцов ПАН, деформированных при 70–160°C. Величина f_c быстро увеличивается при относительно низких значениях λ для всех температур, при которых проводилась вытяжка. Если температура экструзии была меньше или равна 140°C, f_c увеличивалась с рос-

том λ тем значительнее, чем выше температура. Однако при наибольшей температуре деформации около 160°C эффективность процесса вытяжки с точки зрения фактора ориентации цепей снова снижается и сопровождается уменьшением пластичности материала. Это обстоятельство, вероятно, обусловлено преимущественным течением материала при экструзии в некристаллических областях и эффектом проскальзывания вдоль поверхностей ламелей из-за относительно небольшого числа проходных макромолекул, связывающих отдельные кристаллические области. Коэффициент ориентации цепей f_c медленно возрастает до постоянной величины $0.96-0.99$ по мере увеличения степени растяжения образца при 125 и 140°C , а при наибольших величинах λ немного снижается из-за развития системы микропустот в материале (рис. 9).

Валовая ориентация цепей полимера, включая кристаллические и некристаллические области, оценивалась по коэффициенту двулучепреломления Δn в зависимости от кратности растяжения (рис. 11). Показатель преломления ПАН вдоль оси цепи имеет меньшую величину, чем в поперечном направлении из-за ориентации групп CN почти перпендикулярно осям макромолекул. Поэтому ориентированный образец ПАН характеризуется отрицательным двулучепреломлением. Величина Δn быстро уменьшается по мере увеличения λ для всех температур экструзии, свидетельствуя о быстром возрастании степени ориентации цепей. Наиболее быстро Δn уменьшается при 70°C . Это обстоятельство в сочетании с тем фактом, что ориентация макромолекул в кристаллических областях при 70°C наиболее замедлена, указывает на доминирующую роль некристаллических областей в процессе ориентации в целом.

Таким образом, результаты рентгеновских измерений и данные по двулучепреломлению опять-таки не могут быть объяснены иначе, как с привлечением двухфазной модели структуры ориентированного ПАН (вопреки данным работы [27]), что согласуется с описанными выше результатами малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 5). При температурах экструзии 125 и 140°C , Δn быстро уменьшается с ростом λ в области относительно низких степеней деформации ($\lambda \leq 20$) и достигает постоянной величины $(-4.0 \dots -4.4) \times 10^{-3}$ при $\lambda = 20-30$, т.е. величины, близкой к значению Δn_c^0 для монокристалла ПАН (-5×10^{-3}) [34]. В свою очередь это обстоятельство свидетельствует о предельной распрямленности цепей и максимальной ориентации макромолекул в высокоориентированных образцах ПАН. Резкое возрастание Δn при величинах $\lambda \geq 30$ при температуре экструзии 140°C можно также объяснить развитием сетки микропустот в системе (рис. 9). Изменения степе-

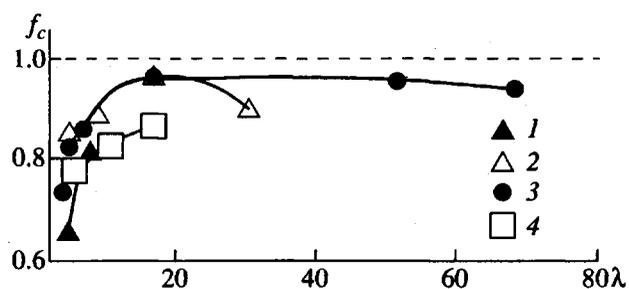


Рис. 10. Зависимость коэффициента ориентации цепей в кристаллитах f_c от кратности растяжения образца ПАН при 70 (1), 125 (2), 140 (3) и 160°C (4).

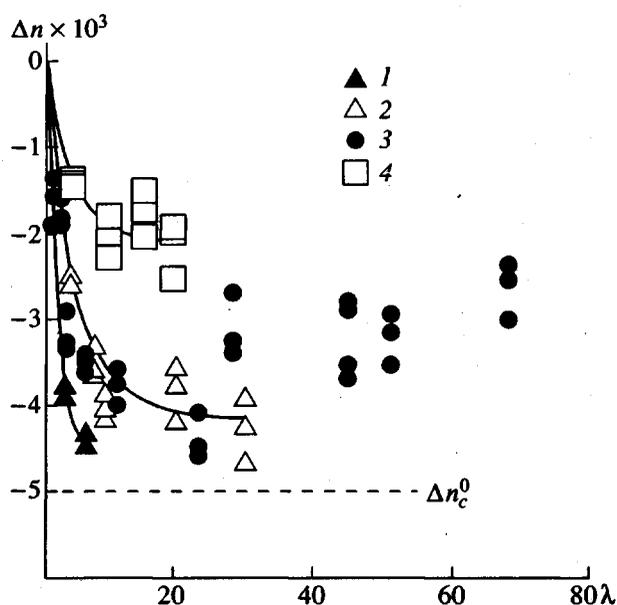


Рис. 11. Зависимость коэффициента двулучепреломления Δn от кратности растяжения образцов ПАН при 70 (1), 125 (2), 140 (3) и 160°C (4).

ни кристалличности и (или) совершенства кристаллитов при ориентации насцентного ПАН оценивались по измерениям плотности образцов при 30°C в зависимости от величины λ (рис. 12). Как оказалось, плотность материала быстро возрастает с увеличением степени вытяжки, при определенном значении λ достигает максимума и быстро падает при дальнейшей деформации полимера из-за развития микропустот в системе. Плотность материала и зависимость плотности от λ определяется также температурой экструзии (рис. 12). После достижения максимума плотность резко падает, что связано с возникновением пор, как это видно из рис. 8 и 9. Максимально достигнутые плотности ориентированных образцов ПАН, полученные в данной работе, укладываются в интервал $1.17-1.22 \text{ г/см}^3$, приведенный в работе [24]. Поскольку измерений плотности аморф-

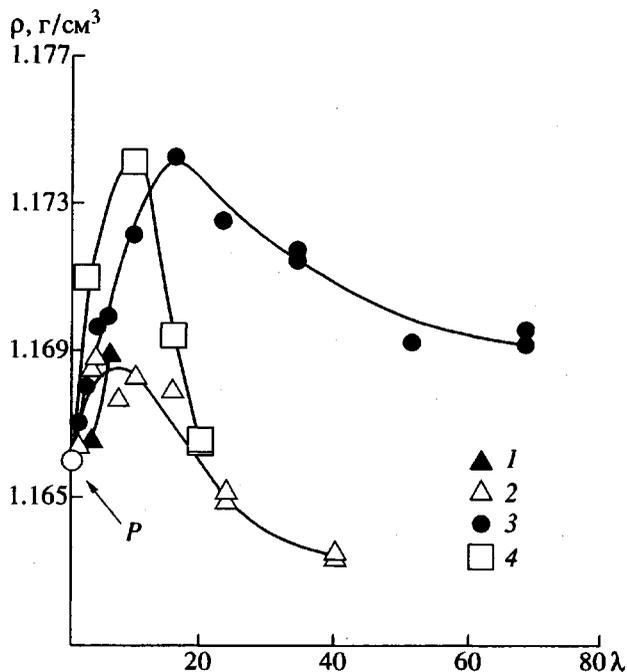


Рис. 12. Зависимость плотности образца ПАН от кратности растяжения при 70 (1), 125 (2), 140 (3) и 160°C (4).

ных областей не проводилось, не были сделаны и оценки степени кристалличности материала. Несмотря на это обстоятельство, можно утверждать, что увеличение валовой плотности образца связано с повышением его кристалличности и (или) ростом совершенства кристаллических областей экструдатов.

Механические свойства (растяжение)

На рис. 13 приведены типичные деформационные кривые в координатах напряжение—относительная деформация, полученные при 30°C для образцов ПАН с разной кратностью экструзионной вытяжки при 140°C. Запись кривых производилась при постоянной скорости зажимов, соответствующей начальной скорости деформации 10^{-2} с^{-1} . Напряжение быстро увеличивается в слабodeформированном образце и растет несколько более медленно при больших деформациях. Можно заметить, что незначительное удлинение при разрыве исходной пленки из насцентного порошка ПАН заметно повышается для ориентированных экструзией образцов. Экструдат с величиной $\lambda = 11$ характеризуется максимальным удлинением при разрыве около 7.6%. При дальнейшем увеличении λ , относительное удлинение опять падает.

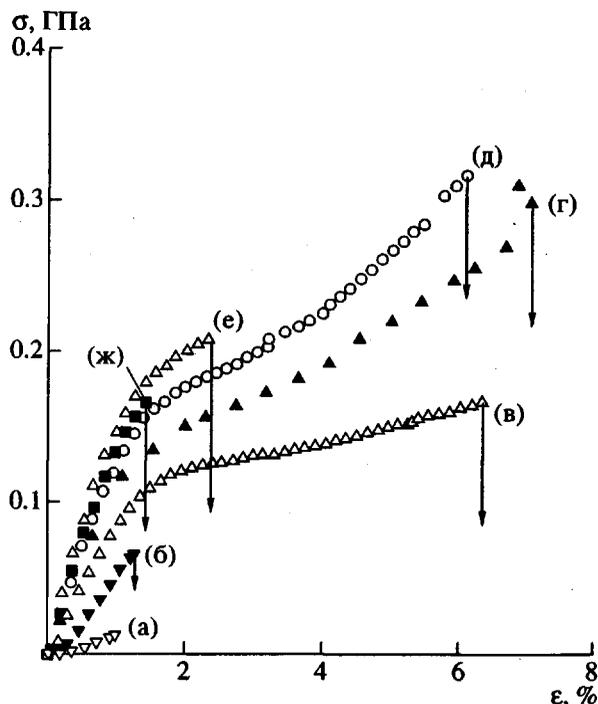


Рис. 13. Деформационные кривые, полученные при 24°C, для образцов ПАН, приготовленных экструзией при 140°C с $\lambda = 1$ (а), 4 (б), 7 (в), 11 (г), 23 (д), 34 (е), 51 (ж).

На рис. 14 показана зависимость модуля при комнатной температуре от величины λ для образцов ПАН, экструдированных при 70–160°C. При небольших λ модуль быстро возрастает до максимального значения при некоторой степени вытяжки, зависящей от температуры экструзии. Выше этого значения λ модуль быстро уменьшается для образцов, экструдированных при 125 и 160°C, или сначала остается постоянным, а затем резко падает при $\lambda \geq 65$, если температура экструзии равна 140°C. Стабильность значений модуля в диапазоне $\lambda = 20-65$ для образца, экструдированного при 140°C, может быть объяснена параллельным протеканием двух конкурирующих процессов — распрямлением и ориентацией цепей, приводящим к увеличению модуля, и формированием микропористой структуры, вызывающей снижение модуля материала. Последний фактор, видимо, становится преобладающим при достаточно больших значениях λ , что объясняет спадающий характер соответствующей кривой на рис. 14 на завершающей стадии. Таким образом, максимальное значение модуля 12–13 ГПа получено для образцов, экструдированных при 125 и 140°C. Эта величина несколько больше значения для промышленных волокон ПАН (7–10 ГПа) и соответствует 45% теоретической величины для атактического полимера (28 ГПа [35]).

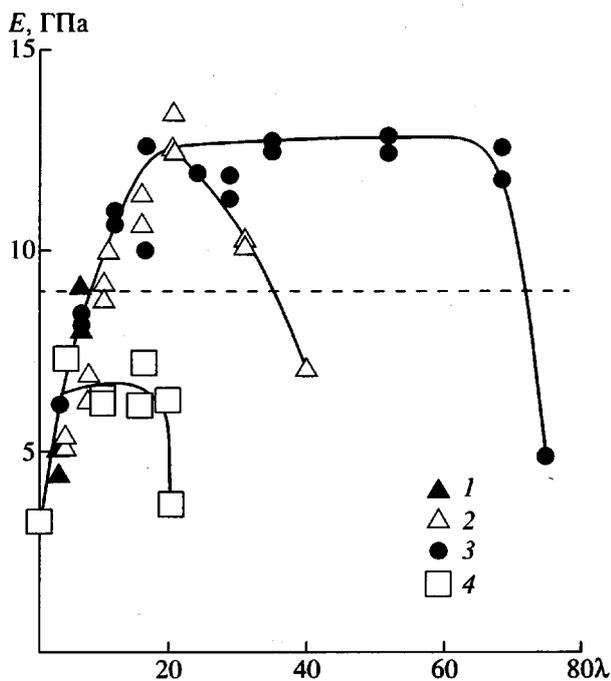


Рис. 14. Зависимость модуля образцов ПАН от кратности растяжения экструзией при 70 (1), 125 (2), 140 (3) и 160°C (4).

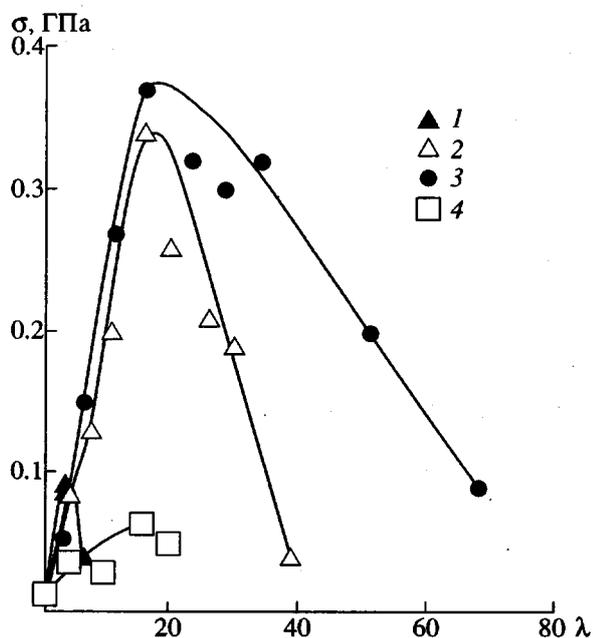


Рис. 15. Зависимость прочности образцов ПАН от кратности растяжения экструзией при 70 (1), 125 (2), 140 (3) и 160°C (4).

Прочность образцов ПАН также заметно зависит от температуры экструзии. На рис. 15 приведены зависимости прочности от λ для образцов, экструдированных при различных температурах. Характер кривых несколько отличается от ана-

логичных зависимостей для модуля, f_c и Δl . При наиболее низкой температуре экструзии 70°C, пластичность материала невысока и микропустоты оказывают заметное влияние при λ порядка 8, что, как следствие, приводит к относительно небольшой прочности. При промежуточных температурах экструзии 125 и 140°C прочность быстро возрастает с увеличением λ , достигая максимума при $\lambda = 20$, а затем снова уменьшается из-за развития микропустот в системе. Следует отметить, что при 140°C характер кривой для зависимости прочности от λ существенно иной, чем для модуля (рис. 14). Это обстоятельство связано с тем фактом, что модуль есть свойство, усредненное по объему, в которое вклад вносят все домены, из которых состоит материал. Напротив, прочность материала определяется так называемыми слабыми структурными элементами ориентированного полимера. При одних и тех же величинах прочность существенно ниже для образцов, экструдированных при 160°C, по сравнению с образцами, экструдированными при 125 и 140°C, что объясняется пониженной способностью к растяжению в первом случае. Максимальная прочность 0.43 ГПа достигнута для образца ПАН, экструдированного при 140°C и деформированного до величины $\lambda = 20$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хрупкие пленки насцентного порошка ПАН, полученные осаждением из раствора в ходе полимеризации акрилонитрила при определенных условиях, были успешно подвергнуты ориентационной сверхвытяжке методом твердофазной коэкструзии при 125–140°C. Эволюция структуры и морфологии, а также механические свойства полимера при деформации контролировались методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции, сканирующей электронной и оптической микроскопии, измерениями плотности и механических свойств при комнатной температуре. Исходный порошок насцентного ПАН, как ранее сообщалось [20], состоял из ламелярных кристаллов. Трансформация морфологии материала от ламелярной к фибриллярной практически полностью заканчивалась уже при $\lambda = 5$. Наличие большого периода для ряда ориентированных образцов ПАН, а также характер изменений таких величин, как f_c и Δl в зависимости от λ , позволяет заключить, что ориентированный полимер обладает двухфазной структурой, состоящей из кристаллических и некристаллических областей, что типично для кристаллизующихся полимеров вообще. Большой период скачкообразно возрастает при переходе ламелярной морфологии в фибриллярную даже при температуре экструзии 140°C, т.е. на 177°C ниже точки плавления полимера, свидетельствуя о появлении зна-

чительной молекулярной подвижности после подобной морфологической трансформации. Структура кристаллического ПАН лучше всего описывается в рамках ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.06$, $b = 0.586$ и $c = 0.245$ нм, характеризующейся трехмерным дальним порядком при наличии некоторой разупорядоченности в направлении оси цепей. При оптимальной температуре экструзии $\sim 140^\circ\text{C}$ пленка из насцентного порошка ПАН может быть растянута до $\lambda \leq 68$ методом твердофазной коэкструзии. Высокая пластичность полужесткоцепного ПАН, имеющего довольно сильные межмолекулярные взаимодействия, объясняется протеканием при $\sim 110^\circ\text{C}$ процесса α -релаксации в кристаллических образцах полимера. Механические свойства ориентированных пленок быстро возрастают при относительно низких величинах λ , достигают максимальных значений при $\lambda \sim 20$ и снова быстро снижаются при больших степенях деформации из-за развивающейся в материале системы микропустот. Таким образом, максимальные значения модуля и прочности при комнатной температуре, достигнутые при растяжении насцентного ПАН, составляют 13 и 0.43 ГПа соответственно. Первая величина не превышает 45% от значений модуля атактического ПАН (28 ГПа [35]).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят К. Hisatani и Н. Yamazaki ("Asahi Chemical Industry Co.", LTD) за их любезную помощь в проведении экспериментов ЯМР ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L.H., Porter R.S., Kanamoto T. // Polym. Commun. 1990. V. 31. P. 457.
2. Smith P., Lemstra P.J. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 891.
3. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Polym. J. 1983. V. 15. P. 327.
4. Smook J., Vos G.J.H., Doppert H.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 105.
5. Ito M., Takahashi K., Kanamoto T. // Polymer. 1990. V. 31. P. 58.
6. Takayanagi M. / Koubunshi (High Polymer. Jpn). 1966. V. 10. P. 289.
7. Aharoni S.M., Sabilia J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 133.
8. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Tareda M., Porter R.S. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 470.
9. Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M. // Polym. J. 1984. V. 16. P. 87.
10. Baranov A.O., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1557.
11. Okuyama Y., Kanamoto T., Porter R.S. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 6485.
12. Walker E.E. // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. P. 470.
13. Krigbaum W.R., Tokita N. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 647.
14. Kameda T., Kanamoto T. // J. Soc. Rheol. Jpn. 1993. V. 21. P. 156.
15. Zachariades A.E., Watts M.P.C., Kanamoto T., Porter R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1979. V. 17. P. 485.
16. Pawlikowsky G.T., Mitchell D.J., Porter R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1988. V. 26. P. 1865.
17. Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1517.
18. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. P. 258.
19. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Ивончева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92.
20. Kumamaru F., Kajiyama T., Takayanagi M. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 48. P. 202.
21. Griswold P.D., Zachariades A.E., Porter R.S. // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 18. P. 861.
22. Fujisaki Y., Kobayashi H. // Koubunshi Kagaku. Jpn. 1962. V. 19. P. 73.
23. Alexander L.E. X-ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley. 1969.
24. Bashir Z. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 1115.
25. Kamide K., Yamazaki H., Okajima K., Hikichi K. // Polym. J. 1985. V. 17. P. 1233.
26. Bovey F.A. High Resolution NMR of Macromolecules, New York; London: Academic, 1972.
27. Liu X.D., Ruland W. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3030.
28. Менчик З. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1635.
29. Holland V.F., Mitchell S.B., Hunter W.L., Lindemeyer P.H. // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. P. 145.
30. Bashir Z. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 1115.
31. Minami S., Yoshikawa T., Satho H. // Koubunshi Kagaku. Jpn. 1972. V. 29. P. 114.
32. Peterlin A. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 118.
33. Marichin V.A., Mjasnikova L.P. // J. Macromol. Sci. B. 1983. V. 22. P. 111.
34. Brandrup J., Immergut E.H. // Polymer Handbook. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1974.
35. Allen R.A., Ward I.M., Bashir Z. // Polymer. 1994. V. 35. P. 4035.

Development of Oriented Structure During Ultra-Drawing of Nascent Polyacrylonitrile Powder

Tsunenori Kameda*, Akira Yamane*, Tetsuo Kanamoto*, Masayoshi Ito**, and Roger S. Porter***

* *Department of Applied Chemistry, Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan*

** *Department of Chemistry, Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan*

*** *Polymer Science & Engineering, University of Massachusetts
Amherst, MA 01003, USA*

Abstract—Nascent atactic polyacrylonitrile (PAN) powder was precipitated during polymerization of acrylonitrile in solution under the controlled conditions. It was characterized by ^{13}C NMR and consisted of aggregates of single crystals, as reported. The powder film obtained by filtering the crystal suspension was brittle, but could be successfully drawn by solid state coextrusion at 25–200°C. At an optimum draw temperature of ~140°C, the film could be extrusion drawn to draw ratios 68. The high ductility of nascent PAN is ascribed to the characteristic starting morphology and the presence of a crystalline relaxation at 110°C. The deformation of the powder film has been studied by wide-angle (WAXS) and small-angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy, optical microscopy, and density. A SAXS long period was observed for a series of drawn samples, as well as their change with draw ratio. Crystalline chain orientation and the total chain orientation, measured as a function of draw ratio, indicate that PAN has a two-phase structure consisting of the crystalline and noncrystalline regions, as opposed to the single-phase structure proposed by others. Further, the crystal structure of PAN is better described by an orthorhombic unit cell with $a = 1.06$, $b = 0.586$, and $c = 2.45$ nm. Tensile properties were affected by draw ratio and by flaw formation which depended on extrusion temperatures. A maximum ambient tensile modulus and strength of 13 and 0.43 GPa, respectively, were obtained for extrusion at 140°C to a draw ratio of 20. The former corresponds to 45% of the uncertain crystal modulus of atactic PAN.