

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛАМИДАХ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНО-АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ

© 1997 г. С. В. Котомин*, Л. П. Милькова**, А. В. Токарев**

* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 16.04.96 г.

Принята в печать 29.08.96 г.

Методом РСА исследованы текстура и фазовые переходы в поли-*n*-фениленбензимидазолтерефталамиде и в сополиамиде поли-*n*-фениленбензимидазолтерефталамид-со-*n*-фенилентерефталамид в процессе получения предельно-армированных пластиков спеканием волокон под давлением. В термообработанных волокнах из поли-*n*-фениленбензимидазолтерефталамида, в которых первоначально преобладает смектическая структура, при нагревании под давлением происходит ускоренная кристаллизация полимера с образованием кристаллитов в α -форме. В случае свежесформованных волокон сополиамида проявляется тенденция к кристаллизации в γ -форме, для которой определены параметры решетки и симметрия кристаллов. Степень осевой ориентации макромолекул в пластиках, полученных из свежесформованных волокон, имеет экстремальную зависимость от давления, и спекание при оптимальном давлении позволяет получить высокоориентированные пластики с высокими упруго-прочностными характеристиками. Ориентационные и упруго-прочностные параметры пластиков из термообработанных волокон при спекании в изученном интервале давлений (до 64 МПа) изменяются незначительно.

Твердофазная монолитизация волокон из жесткоцепного поли-*n*-фениленбензимидазолтерефталамида (ПАБИ) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) обеспечивает получение пластиков с высокими механическими характеристиками без применения связующей полимерной матрицы [1, 2]. Под воздействием давления при температуре выше температуры стеклования полимера волокна деформируются и спекаются по поверхности с образованием монолитного высокоориентированного материала с фактически 100%-ным содержанием армирующих волокон. Вопросы изменения формы (перепрофилирование) и прочности в процессе совместного профилирования термообработанных волокон при прессовании были рассмотрены ранее [3, 4]. Одним из основных факторов, определяющих характеристики получаемых пластиков, является давление в процессе спекания волокон.

В работе [5] изучен характер фазовых переходов, имеющих место при нагревании пленок ПАБИ. Показано, что при нагревании ПАБИ в интервале 260–300°C происходит термотропный переход полимера в ЖК-состояние, сопровождаемый самопроизвольной осевой ориентацией макромолекул и удлинением образца. Структурные изменения в полимере в процессе спекания волокон до настоящего времени изучены не были.

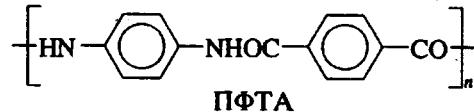
Цель настоящей работы – исследование влияния давления на структурные изменения, происходящие в полимере в процессе монолитизации волокон при нагревании под давлением.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были волокна, как свежесформованные, так и термообработанные, а также органопластики на их основе. Использовали выпускаемые в промышленности волокна из ПАБИ и волокна из сополимера ПАБИ с ПФТА (СПА) в виде комплексных нитей с линейной плотностью 58 текс. Химические структуры блоков ПАБИ и ПФТА, входящих в состав цепей СПА, приведены ниже.



ПАБИ



ПФТА

Методики получения волокон из раствора подробно описаны ранее [5]. Характеристические

вязкости ПАБИ и СПА, использованных для формования волокон, в растворе ДММА с добавкой 3% LiCl составили 7.3 и 8.2 дL/g соответственно. В табл. 1 приведены механические характеристики изученных волокон.

Характер структурных изменений изучали рентгенографическим методом. Использовали CuK_α -излучение, Ni-фильтр. Первичный пучок был направлен перпендикулярно оси волокон и плоскости пластины. Рентгенограммы снимали на установке УРС-60 на плоскую пленку. Дифракционные измерения проводили на приборе ДРОН-2.0 со спиритуальным счетчиком. Средний угол разориентации $\Delta\phi$ упорядоченных областей относительно продольной оси образца характеризовали азимутальной полушириной меридиональных рефлексов при углах дифракции $2\theta = 28.6^\circ$ и 29.1° для СПА и ПАБИ соответственно. Стандартная ошибка определения $\Delta\phi$ составляла 0.1 град. По сдвигу максимумов изменения угла 2θ этих рефлексов оценивали относительную продольную деформацию периода вдоль оси волокон. Степень ориентации макромолекул в волокнах определяли по экваториальному рефлексу при $2\theta \sim 12$ град. Значение $\Delta\phi$ для свежесформованных исходных волокон составляет 16 град.

Для рентгенографических измерений образцы органопластиков готовили в виде плоских анизотропно-армированных односторонне направленных пластинок квадратного сечения 10×10 мм толщиной 0.7 мм. Пластиинки получали прессованием при 300°C волокнистой заготовки из намотанной на плоскую оправку непрерывной комплексной нити. Со снижением температуры процесс спекания замедляется. Повышение температуры, по данным ЭПР, приводит к интенсивному нарастанию термоокислительных процессов, так как прессформа не изолировалась от доступа воздуха. Продолжительность прессования составляла ~ 1 ч. Механические свойства пластиков оценивали в соответствии с ГОСТ 25.604-82. Плотность пластиков определяли методом гидростатического взвешивания с точностью ± 0.005 кг/м³.

Таблица 1. Физико-механические свойства волокон

Волокно*	Прочность, сН/текс	Модуль упругости**, ГПа
ПАБИ-СФ	50	40
СПА-СФ	40	50
ПАБИ-ТО	220	130
СПА-ТО	240	140

* СФ – свежесформованное, ТО – термообработанное.

** Акустические измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе термообработки свежесформованных волокон из ПАБИ и волокон из СПА в инертной разряженной атмосфере происходит самопроизвольная ориентация жесткоцепных макромолекул полимера, сопровождающаяся удлинением волокон и возрастанием их прочности и модуля упругости в 4–5 раз (табл. 1).

На рис. 1 показаны дифракционные картины, характерные для волокон и полученных из них путем спекания органопластиков. На основании этих данных можно заключить, что при спекании волокон под давлением в процессе получения пластиков происходят значительные структурные изменения полимера.

Дифракционная картина для свежесформованного волокна ПАБИ (ПАБИ-СФ), в которой процесс кристаллизации еще не успел развиться, указывает на ЖК-структуру полимерного материала (рис. 1а). При нагревании волокон до 340°C содержание кристаллической фазы полимера достигает заметного уровня, что подтверждается рентгенограммой термообработанного (ПАБИ-ТО) волокна (рис. 1б).

Ранее считалось, что в волокне ПАБИ-ТО полимер имеет нематическое строение [5], однако детальный анализ рентгенограммы на рис. 1б свидетельствует о двухфазной структуре полимера. В нем кристаллическая фаза существует со смектической ЖК-компонентой, структура которой в значительной мере аналогична структуре ПАБИ-СФ (рис. 1а). Действительно, на рентгенограмме ПАБИ-ТО видны четкие рефлексы вертикальной зоны $0k/(021, 001)$ кристаллической решетки, эта зона насчитывает до 18 порядков отражения. Брэгговские максимумы других зон более размыты, хотя и достаточно надежно регистрируются на рентгенограмме. Кроме того, в окологерициональной области наблюдаются полосы, параллельные экватору.

Указанным признакам дифракционной картины соответствует модель агрегата, в которой параллельные цепные молекулы связаны в жесткие слои в направлении оси Y кристаллической решетки и разупорядочных в направлении X [6]. Период c' в слое 3.69 нм содержит два единичных звена цепи и совпадает с периодом c в кристаллической решетке, а межцепной период в слое составляет 0.439 нм.

При одновременном воздействии давления и температуры при спекании волокон степень кристалличности полимера в пластике достигает еще более высокого уровня, причем в случае ПАБИ-СФ при давлении 8 МПа и выше образуется (рис. 1в) уже известная α -форма кристаллической решетки, параметры которой (табл. 2) приведены в работе [7].

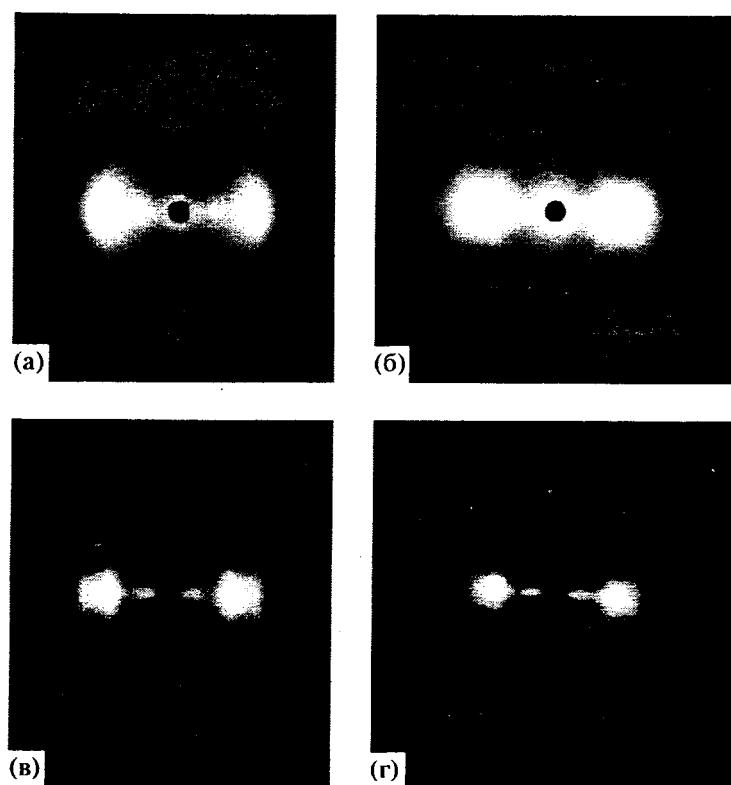


Рис. 1. Рентгенограммы волокон (а, б) и пластиков, полученных при давлении 32 МПа (в, г). а, в – ПАБИ-СФ, б – ПАБИ-ТО, г – СПА-СФ.

Повышение степени кристалличности с увеличением степени сжатия хорошо иллюстрируют экваториальные дифрактограммы образцов органопластиков, полученных из ПАБИ-ТО при различных давлениях (рис. 2). Двухфазное строение материала наиболее очевидно проявляется при большем давлении (дифрактограмма 2б).

В пластике из волокон СПА фазовые изменения, происходящие в полимере с ростом давления, в целом аналогичны таковым для ПАБИ. Имеется, однако, некоторая особенность структуры пластика, полученного из СПА-СФ. Как упоминалось выше, для ПАБИ-ТО, как и для СПА-ТО, характерна двухфазная структура с высокой степенью молекулярной ориентации и близким межцепным порядком (рис. 1б). Для этих волокон три дифракционных максимума меридиональной зоны

(табл. 3) выявляют период c в проекции на ось волокна. Набор межплоскостных расстояний d , приведенных в табл. 3, соответствует равновесной длине единичных звеньев ПАБИ и СПА [7].

Заслуживает внимания изменение этого периода Δc при введении звеньев ПФТА, которое проявляется в сдвиге дифракционных максимумов в сторону меньших углов 2θ . Для ПФТА величина Δc соответствует половине длины единичного звена и изменяется от 0.625 нм в 20%-ном сернокислотном анизотропном растворе до 0.644 нм в кристаллической решетке. Для ПАБИ $\Delta c = 0.615$ нм. Это значение составляет 1/6 истинного периода в кристаллографической ячейке, который равен 3.68 нм и содержит два единичных звена цепи. При одноосном нагружении ПАБИ волокна воз-

Таблица 2. Параметры и симметрия кристаллических решеток в полимерах

Полимер	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Группа пространственной симметрии	Плотность, kg/m^3
	нм			град				
ПАБИ [7]	0.520	0.854	3.68	89.5	91.2	90.1	<i>P1</i>	1450
ПФТА [9, 10]	0.517	0.788	1.29	90.0	90.0	90.0	<i>Pn</i>	1510
СПА	0.507	0.802	3.74	89.2	91.1	90.2	<i>P1, P2</i>	1550

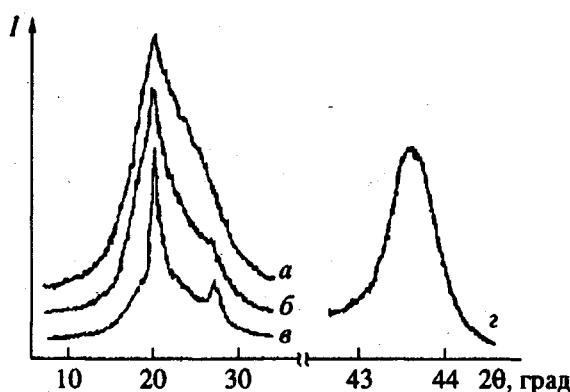


Рис. 2. Дифрактограммы пластика из ПАБИ-ТО вдоль экватора (a-в) и пластика из СПА-ТО вдоль меридиана (г); образцы получены при давлении 2 (a), 8 (б) и 16 МПа (в, г).

можна микродеформация макромолекул с увеличением Δc до 0.632 нм [8, 9].

Картина дифракции для пластика СПА-СФ (рис. 1г) отличается от дифракционных картин для ПАБИ и ПФТА [10, 11]. Это свидетельствует о том, что кристаллическая фаза СПА-СФ отличается от α -формы. Параметры соответствующей кристаллической решетки, рассчитанные по

20 рефлексам "ненулевой" интенсивности, даны в табл. 2. Полученную кристаллическую модификацию мы назвали γ -формой для отличия ее от описанной ранее α -формы. Расчетная плотность ρ γ -формы значительно выше, чем у α -формы, при меньшей кристалличности, а период вдоль оси c волокна у γ -формы на 1.8% больше, чем у α -формы. В проекции на ось волокна выявляется период $c = 0.625$ нм, совпадающей с минимальным для ПФТА значением c . Именно при этом условии звенья ПФТА "изоморфно" включаются в решетку ПАБИ [7].

Зависимость степени ориентации полимера в волокнах от давления прессования показана на рис. 3. Видно, что образование α -формы в ПАБИ сопровождается незначительным снижением степени ориентации. При этом абсолютные значения степени ориентации сохраняются достаточно высокими. Зависимость степени ориентации от давления прессования для свежесформованных волокон СПА носит экстремальный характер, причем минимум угла разориентации $\Delta\phi$ находится при 4 МПа. Существенное уменьшение степени ориентации для пластика на основе СПА-СФ происходит при давлении выше 16 МПа. По-видимому, образование кристаллической формы происходит в этих условиях при уменьшении степени ориентации.

Меридиональные максимумы на дифрактограммах образцов пластиков СПА-СФ (рис. 2г) имеют несимметричную форму. Подъем интенсивности в левой части пика свидетельствует об увеличении периода c . Это указывает на возможную суперпозицию меридиональных максимумов, соответствующих рассеянию на двух различных фазовых компонентах системы: кристаллической и жидкокристаллической смектической.

Структурные изменения, происходящие в полимерах, соответствуют изменениям их механических характеристик. На рис. 4 и 5 показаны зависимости модуля упругости и прочности пластиков от давления прессования. Как видно, модуль упругости пластиков на основе термообработанных волокон с повышением давления несколько возрастает. Для пластиков на основе свежесформованных волокон напротив, наблюдается значительное падение модуля и особенно прочности с ростом давления. Наибольшие значения модуля и прочности для пластиков из свежесформованных волокон достигаются при давлении 4 МПа, что коррелирует с соответствующим изменением степени ориентации. При дальнейшем повышении давления наряду с интенсивной кристаллизацией уменьшается степень ориентации макромолекул (а возможно, и волокон в объеме образца), что сопровождается резким снижением упруго-прочностных показателей, особенно в случае ПАБИ-СФ (в 3–4 раза). Подобное снижение степени ориентации и упруго-прочностных характеристик

Таблица 3. Периоды дифракционных максимумов (I–III) меридиональной зоны

Пластик	Давление, МПа	Значения d , нм		
		I	II	III
ПАБИ-СФ	2	6.136	3.067	2.045
	8	—	3.072	2.054
	32	6.152	3.075	—
ПАБИ-ТО	2	—	3.076	2.052
	4	—	3.064	—
	8	—	3.076	2.048
	16	6.139	3.070	—
	64	—	3.067	2.048
	2	—	3.117	2.078
СПА-СФ	8	—	3.127	2.081
	32	—	3.117	2.076
	64	—	3.067	2.048
СПА-ТО	2	—	3.097	2.085
	4	—	3.123	2.080
	8	—	3.133	2.085
	16	—	3.120	2.083
	32	—	3.121	2.080
	64	—	3.094	2.080

Примечание. Прочерк означает, что данный период d не измерялся.

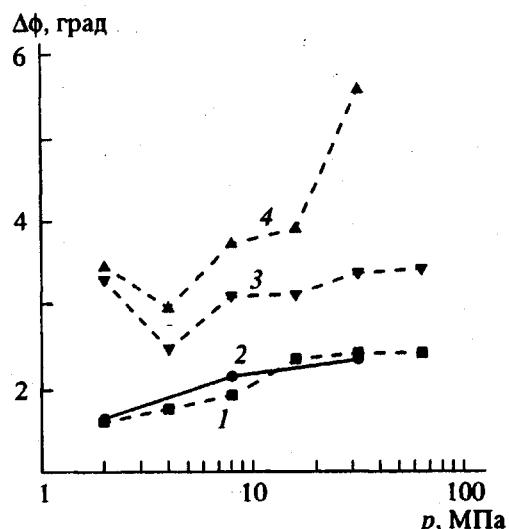


Рис. 3. Зависимость угла разориентации $\Delta\Phi$ полимера от давления прессования p для органопластиков из ПАБИ-СФ (1), ПАБИ-ТО (2), СПА-ТО (3) и СПА-СФ (4).

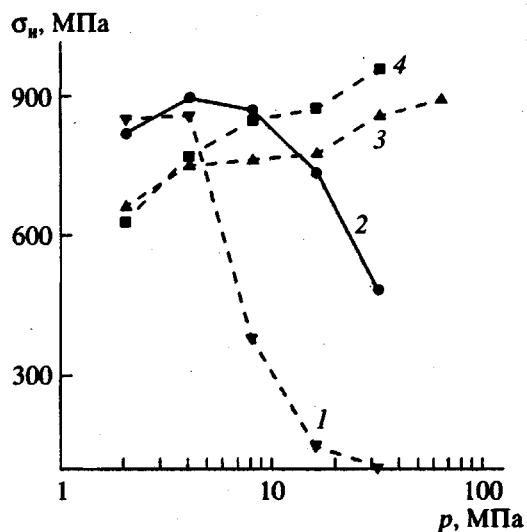


Рис. 5. Зависимость прочности пластиков σ (при изгибе) от давления прессования p . Исходное волокно из ПАБИ-СФ (1), СПА-СФ (2), ПАБИ-ТО (3), СПА-ТО (4).

можно объяснить как разрывами полимерных цепей, так и затруднением ориентационного удлинения волокон вследствие повышения трения между слоем волокон и поверхностью пресс-формы при увеличении давления прессования (в свободных условиях при термообработке волокна ПАБИ-СФ способны к самопроизвольному удлинению до 30%). При этом для пластиков ПАБИ-СФ характерно более резкое снижение упруго-прочных показателей, чем для пластиков СПА-СФ.

Для термообработанных волокон повышение давления способствует некоторому росту прочности

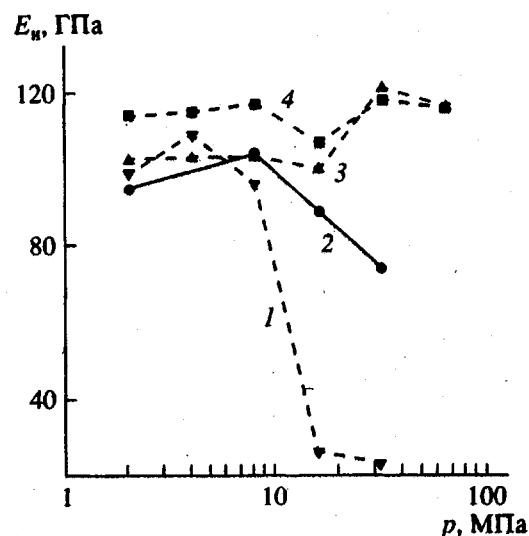


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E пластиков (при изгибе) от давления прессования p . Исходное волокно из ПАБИ-СФ (1), СПА-СФ (2), ПАБИ-ТО (3) и СПА-ТО (4).

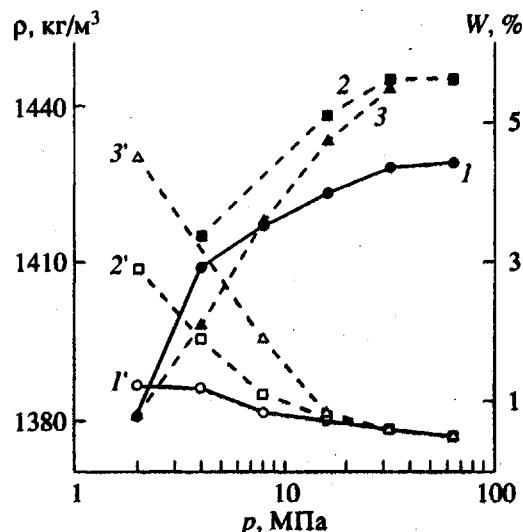


Рис. 6. Зависимость плотности ρ (1–3) и предельного водопоглощения W (1'–3') пластиков от давления прессования p . Исходное волокно из ПАБИ-ТО (1, 1'); СПА-СФ (2, 2') и СПА-ТО (3, 3').

сти и модуля упругости пластиков, причем прочность возрастает более заметно, чем модуль. Это коррелирует с отмеченным выше влиянием давления на степень ориентации полимера. Следует заметить, что прочность пластиков является более чувствительной к дефектности материала, чем модуль упругости.

На рис. 6 показано изменение плотности и водопоглощения пластиков с ростом давления формования. Как видно, с увеличением давления плотность пластиков повышается, достигая для ПАБИ и СПА соответственно 99 и 93% от

значений, рассчитанных по параметрам кристаллической решетки. При этом плотности пластиков, полученных из свежесформованных и термообработанных волокон, сближаются. Рост плотности и снижение водопоглощения (сорбции) свидетельствует о повышении монолитности и уменьшении внутренней пористости материала. С увеличением давления величины водопоглощения пластиков из разных типов волокон также сближаются, достигая значения поверхностной сорбции монолитного материала.

Важным практическим выводом из полученных данных является то, что монолитные предельно-армированные пластики с высокими упруго-прочностными характеристиками могут быть получены при умеренном давлении прессования свежесформованных волокон.

Выражаем благодарность Б.Э. Мухтарову, Н.С. Пожалкину и А.С. Александрийскому за участие в проведении экспериментов, а также глубокую признательность Е.М. Антипову за ценные замечания при обсуждении рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotomin S.V., Kudrjavtsev G.I., Volokhina A.V., Tokarev A.V. // Int. Moscow Conf. on Composite Materials. London: Elsevier, 1990. P. 268.
2. Kotomin S.V., Kudrjavtsev G.I., Volokhina A.V., Tokarev A.V. // 8th Ann. Meeting of Polym. Proc. Soc. New Delhi, 1992. P. 407.
3. Харченко Е.Ф., Афасижев Н.Д. // Хим. волокна. 1987. № 6. С. 22.
4. Головкин Г.С., Рязанцев А.Н. // Проблемы прочности. 1986. № 8. С. 54.
5. Калашник А.Т., Папков С.П., Кудрявцев Г.И., Бобровницкая Н.И., Милькова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2000.
6. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 259.
7. Милькова Л.П., Шаблыгин М.В., Пожалкин Н.С., Глазунов В.Б., Чивилихина М.П., Авророва Л.В. // Хим. волокна. 1986. № 1. С. 30.
8. Курземисекс А.Х. Дис. ... канд. тех. наук. Рига: Институт механики полимеров АН ЛатвССР, 1983.
9. Слуцкер А.И., Исманкулов К., Черейский Э.Ю., Добровольская И.П., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424.
10. Northolt M.G. // Eur. Polym. J. 1974. № 9. P. 799.
11. Милькова Л.П., Пожалкин Н.С., Кравченко В.Г., Папков С.П. // Препр. II Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1977. С. 138.

Structural Changes in Rigid-Chain Poly(amide benzimidazolamides) during the Formation of Ultimately Reinforced Plastics

S. V. Kotomin*, L. P. Mil'kova**, and A. V. Tokarev**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow 117912, Russia

**All-Russia Research Institute of Polymer Fibers,
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast', 141009 Russia

Abstract—The texture and phase transitions in poly(*p*-phenylene benzimidazole terephthalamide) and in a copolyamide of (*p*-phenylene benzimidazole terephthalamide) and *p*-phenylene terephthalamide during the formation of ultimately reinforced plastics by sintering fibers under pressure were studied by X-ray diffraction. In the heat-treated fibers of poly(*p*-phenylene benzimidazole terephthalamide), in which a smectic structure originally prevails, an accelerated crystallization of polymer with the formation of crystallites in α form is observed on heating under pressure. In the case of as-spun copolyamide fibers the tendency to crystallization in the γ -form is observed, for which the lattice parameters and the crystal symmetry are determined. The degree of axial orientation of macromolecules in the plastics prepared from as-spun fibers has extremal dependence on the pressure, and sintering at an optimum pressure allows highly oriented plastics to be obtained with high elasticity and strength characteristics. Orientation and mechanical characteristics of plastics prepared from heat-treated fibers by sintering in the investigated interval of pressures (up to 64 MPa) vary insignificantly.