

# Упрочнение при термообработке волокон из высокотермостойких жидкокристаллических полимеров

© А.В. Савицкий, И.А. Горшкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.savitsky@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2005 г.  
В окончательной редакции 26 апреля 2005 г.)

На лабораторных установках, позволяющих изменять фильерную вытяжку и условия последующей термообработки, получены волокна из полностью ароматических жидкокристаллических полимеров, содержащих мезогены в основной цепи. Тепловые и механические свойства волокон изучались методами дифференциального термического и термомеханического анализа, а также с помощью измерений прочности. Показано, что при оптимальной вытяжке прочность при комнатной температуре составляет  $\sim 1$  GPa, а в результате термообработки в специально подобранном режиме она увеличивается в 2–3 раза, причем это происходит за счет увеличения энергии активации разрушения. Выявлена роль кристаллизации и шшивок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32589а).

PACS: 61.30.Vx, 62.20.Fc

Во второй половине 80-х годов прошлого века были синтезированы полимеры, содержащие в основной цепи последовательно соединенные жесткие и гибкие фрагменты [1]. Мезогенные свойства жестких фрагментов обеспечивают существование довольно широкого температурного интервала, в котором полимер находится в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии, а гибкие фрагменты способствуют переходу в ЖК-расплав при не очень высоких температурах. Для практического применения перспективными представляются полностью ароматические ЖК-сополиэфиры (ЖКП), так как полимеры, содержащие группы  $-\text{CH}_2-$  в основной цепи, имеют низкие температуры плавления. Высокопрочные волокна ЖКП могут использоваться в композиционных материалах как армирующие элементы, а низковязкие расплавы перспективны в качестве связующих [2].

Высокая молекулярная ориентация, необходимая для реализации высоких значений прочности и модуля упругости, в волокнах из ЖКП достигается в одноактном процессе формования из мезоморфного расплава с фильерной вытяжкой [3]. Для дальнейшего повышения прочности волокна подвергаются так называемой термообработке (ТО) — прогреву в определенных температурно-временных режимах [1–3]. Температуры формования и ТО высокотермостойких ЖКП, представляющих интерес для практического применения, составляют 650–550 К. При таких температурах неизбежна деструкция полимерных цепей. Масс-спектрометрические исследования показали, что при плавлении ЖКП образуются низкомолекулярные продукты, которые обнаруживаются в исходных полимерах и волокнах [4]. По-видимому, сравнительно низкая прочность (около 1 GPa) исходных (не подвергнутых ТО) волокон обусловлена именно присутствием этих продуктов. Для повышения прочности необходимо удале-

ние продуктов деструкции, причем это не должно сопровождаться уменьшением молекулярной ориентации. Согласно масс-спектроскопическим данным, после ТО в температурно-временном режиме, подобранном для достижения максимальной прочности, в волокнах практически отсутствуют продукты деструкции [4]. Однако прочность таких волокон составляет всего 3–3.2 GPa, что значительно меньше, чем у ориентированных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (7 GPa [5]).

Задачей данной работы было установление закономерностей упрочнения волокон ЖКП и нахождение физически обоснованных режимов формования и ТО для получения высокопрочных волокон и композиционных материалов.

## 1. Методика эксперимента

На рис. 1 показаны звенья макромолекул исследованных полимеров. В таблице приведены сокращенные названия и фрагментарный состав наиболее характерных образцов. Всего было изучено более двухсот сополиэфиров различных составов. Полифенил-п-фенилен-терефталат (ПФФТ) и родственные сополимеры, содержащие метафениленовые (III) и терефталоилди-п-оксибензоатные (V) звенья, были синтезированы в лаборатории А.Ю. Билибина в ИВС РАН. Соплимер 4-гидроксибензойной и 6-гидрокси-2-нафтойной кислот (IV:VI = 7:3) произведен Hoechst—Celanese Corporation и носит название Vectra A950. ПФФТ — легко кристаллизующийся полимер с регулярной структурой цепи, звенья III в основной цепи повышали ее гибкость (серия ФГР-*N*, где *N* = 20, 40, 50, 60, 80), а звенья V приводили к увеличению жесткости (ФТТ-*K*, где *K* = 10, 20, 40, 60, 80). Vectra — сополиэфир с не очень регулярной

Характеристики исследованных полимеров и сформованных из них волокон

Номер образца	Полимер	ПЧВ, dl/g	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	$T_{cr \uparrow}$ , °C	$T_{cr \downarrow}$ , °C	$\lambda$	$E$ , GPa	$\sigma$ , МПа	
									Исходный	Термообработанный
1	ПФФТ: I:II = 1:1	1.3	150–180	322	300	240	100	70	400	2700
2	ПФФТ	1.7	130–150	350	315	278	11	72	500	3000
3	ПФФТ	2.4	140–170	340	298	271	40	86	700	3000
4	ПФФТ	2.4	140–170	340	298	271	1.2	14	50	150
5	ПФФТ	3.2	140–170	352	312	295	200	80	850	3200
6	ПФФТ	5.3	120–150	340	300	265	40	86	1000	3200
7	ФГР-20: II:III:V = 1:4:5	3.4	120–150	–	–	–	5	20	500	–
8	ФГР-50: II:III:V = 1:1:2	1.9	90–130	240	–	–	50	58	700	–
9	ФГР-80: II:III:V = 4:1:5	5.3	150–190	312	298	230	100	79	850	2300
10	ФГТ-10: I:II:V = 9:10:1	2.5	150–180	325 358	285	–	50	90	700	2000
11	ФГТ-40: I:II:V = 3:5:2	5.5	160–190	280 360	–	220	25	90	1000	2200
12	Vectra: IV:VI = 7:3	–	85–122	283	–	–	100	90	1300	3000

цепью, эволюция его структуры при ТО [6] и молекулярная подвижность в зависимости от температуры и термической предыстории детально исследованы [7]. Молекулярная масса (длина цепи) полимеров качественно оценивалась по величине предельных чисел вязкости (ПЧВ), измеренной в растворах трифторуксусной кислоты с хлороформом (30:70 vol.%). Использовались полимеры со значениями ПЧВ от 0.8 до 20 dl/g. Волокна получались на лабораторной установке ФТИ по

методике [2]. Кратность фильерной вытяжки  $\lambda$  определялась как  $(D/d)^2$ , где  $D$  и  $d$  — диаметры фильеры и волокна соответственно. Измерения модуля упругости  $E$  и прочности на растяжение  $\sigma$  выполнены по методикам, описанным в работе [2]. Для изучения плавления и кристаллизации использовался прибор термоградиентного дифференциального термического анализа (ДТА) [8], отличительной особенностью которого является возможность закалки образца, находящегося при любой выбранной температуре. В зависимости от массы образца скорость охлаждения при закалке составляла от 600 до 1000 K/s. Температуры стеклования  $T_g$ , перехода в термотропное состояние  $T_m$ , кристаллизации при нагревании  $T_{cr \uparrow}$  и охлаждения  $T_{cr \downarrow}$  определялись, как правило, при скорости 16 K/min. Температуры перехода в изотропный расплав у этих полимеров составляют 450–500°C, что существенно превышает температуры начала деструкции, т.е. состояние изотропного расплава для них практически недостижимо.

Для записи термомеханических кривых (ТМК) использовалась лабораторная установка, позволяющая регистрировать изменения длины образца с точностью до 0.01% при исходной длине 30–50 mm при нагревании и охлаждении со скоростью от 5 до 100 K/min, а также в зависимости от длительности экспозиции в изотермических условиях под натяжением от 1 Pa до 100 MPa.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны кривые ДТА для исходного полимера, свежесформованных и термообработанных волокон ПФФТ. Кривые ДТА для исходных ПФФТ, синтезированных в различных условиях, различались

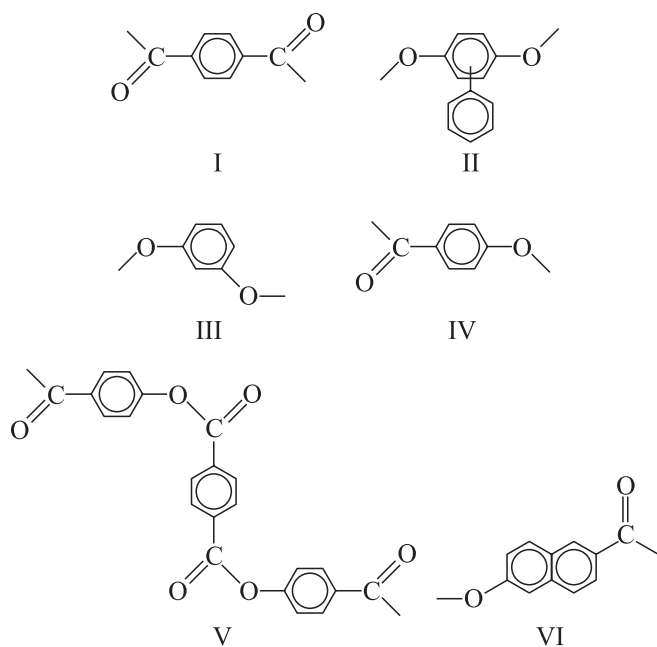
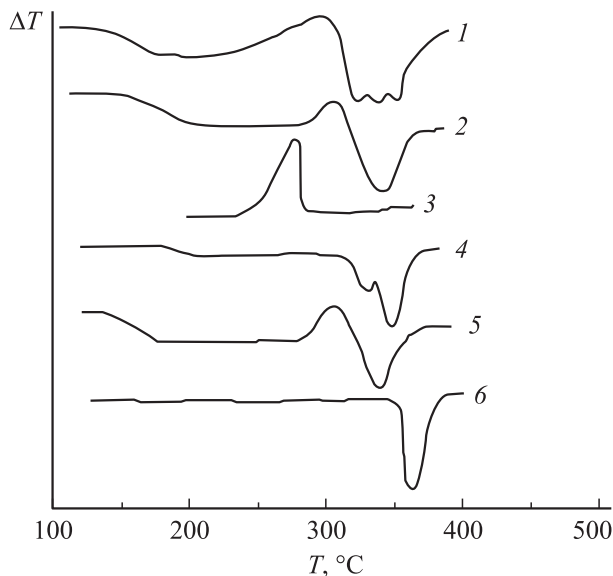


Рис. 1. Структурные формулы фрагментов исследованных полимеров.



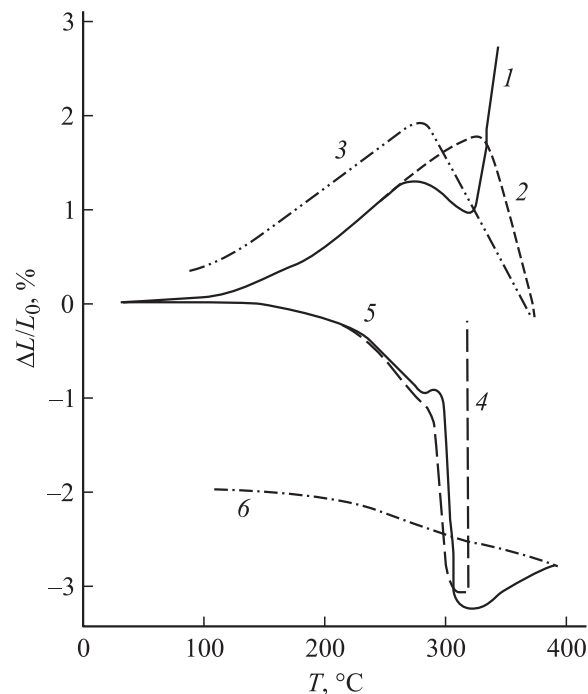
**Рис. 2.** Кривые ДТА образцов ПФФТ, имеющих ПЧВ 1.7 (1–4) и 5.3 dl/g (5, 6) при нагревании (1, 2, 4–6) и охлаждении (3): исходного полимера (1), закаленного (2) и медленно охлажденного после плавления (4) расплавов, свежесформованного (5) и термообработанного (6) волокон.

более заметно, чем кривые для волокон, сформованных из этих полимеров. Существенным является наличие у волокон экзотермического пика, предшествующего эндотермическому пику плавления. Экзопик, по-видимому, обусловлен кристаллизацией; у волокон, подвергнутых длительному отжигу при температурах, близких к  $T_m$ , он отсутствует. Вид кривой ДТА для отожженных волокон зависит от температурно-временного режима отжига. Кривая 6 на рис. 2 характерна для образцов, подвергнутых ТО в режиме достижения максимально возможной прочности („правильно“ термообработанные волокна — ПТОВ): отсутствуют перегиб стеклования и экзотермический пик кристаллизации, а пик плавления смещен в сторону более высоких температур (по сравнению с исходными волокнами), более узкий и имеет большую интенсивность. Повышение температуры ТО  $T_{th}$  до значений, превышающих  $T_m$  отжигаемого образца, приводит к изменению вида кривой ДТА, причем эти изменения зависят от скорости охлаждения после ТО: с повышением  $T_{th}$  и увеличением скорости охлаждения увеличивается ступенька стеклования,  $T_m$  понижается, пик плавления расширяется и уменьшается по интенсивности.

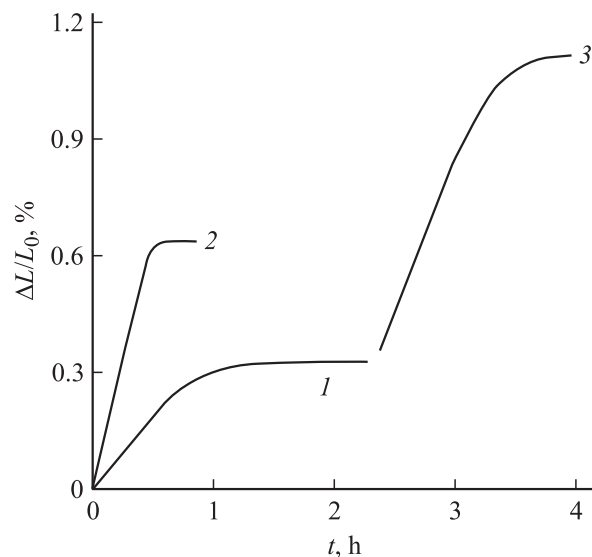
Введение 10 mol.% метафениленовых звеньев в основную цепь приводит к понижению  $T_{cr}$  и  $T_m$  (образец № 9 в таблице), при [III]  $\geq$  25 mol.% (образец № 8) пики кристаллизации отсутствуют, при [III]  $\geq$  40 mol.% отсутствуют и эндотермические пики (образец № 7). Полимеры, содержащие звенья V, обнаруживали двойные пики плавления (образцы № 10 и 11).

Регистрация ТМК (рис. 3) при малом натяжении позволяла оценить коэффициенты теплового расширения  $\alpha$

вдоль волокна. Как и в случае других типов полимеров, оказалось, что при  $T < T_g$  для высокоориентированных волокон  $\alpha < 0$ , а для неориентированных образцов  $\alpha > 0$ . Температуры  $T_i$ , при нагревании до которых сохранялась обратимость тепловых деформаций при нагревании и охлаждении, превышали  $T_g$  на 50–70°C и были меньше  $T_m$  исходного волокна на 30–50°C.



**Рис. 3.** Зависимость относительной деформации от температуры для слабоориентированного (1–3) и высокоориентированного (4–6) волокон ПФФТ (ПЧВ = 2.4 dl/g) при нагревании (1, 2, 4, 5) и охлаждении (3, 6) со скоростью 16 (1, 3, 4, 6) и 5 K/min (2, 5) исходных (1, 4, 5) и отожженного (2) образцов.



**Рис. 4.** Зависимость относительного удлинения ориентированных волокон ПФФТ от времени экспозиции при температурах 265 (1), 310 (2) и 325°C (3).

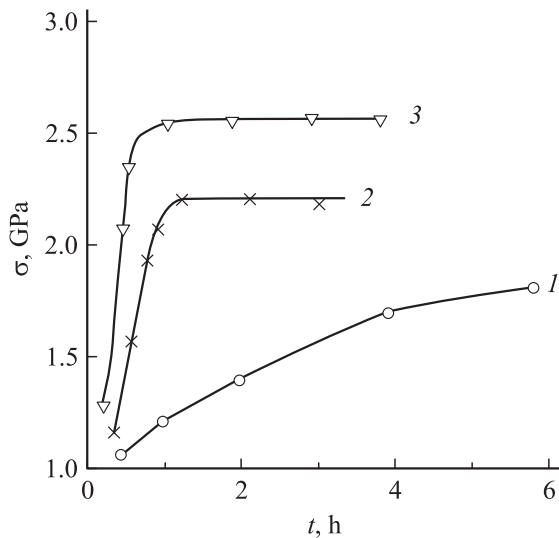


Рис. 5. Зависимость прочности волокон от длительности отжига при температуре 265 (1), 310 (2) и 325°C (3).

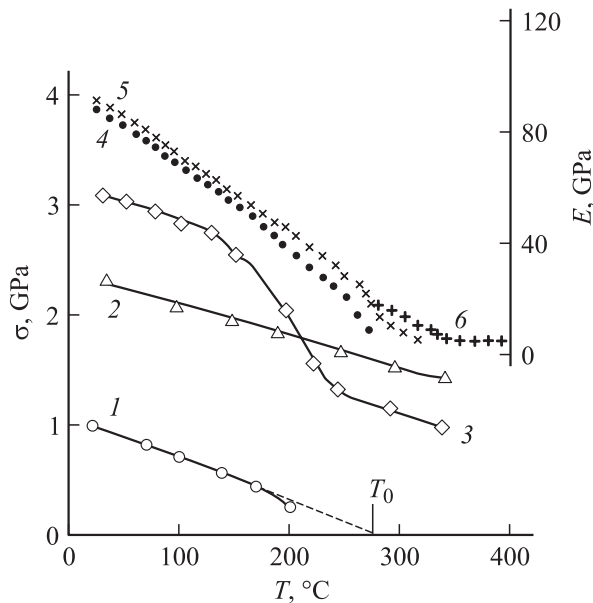
На ТМК ориентированных волокон ПФФТ (рис. 3) в температурном интервале экзопика кристаллизации (290–320°C, кривая 5 на рис. 2) на фоне сокращения с повышением температуры наблюдалось небольшое удлинение. Изотермическая экспозиция при этих температурах приводила к удлинению волокна (рис. 4) и повышению прочности (рис. 5). Увеличение длины при кристаллизации характерно для всех ориентированных полимеров [9], но повышение при этом прочности в 2–3 раза свойственно не всем полимерам. По-видимому, повышение прочности связано не только с увеличением степени кристалличности, но и с удалением низкомолекулярных примесей, которые остались в волокнах после формования. Известно, что синтез полимеров путем поликонденсации сомономеров в расплаве при высоких температурах приводит к получению продуктов, содержащих низкомолекулярные примеси [1,4]. Плавление ЖКП также приводит к деструкции цепей, в результате которой образуются низкомолекулярные продукты, присутствующие в волокнах и удаляющиеся из них при температурах, близких к  $T_m$  [4]. Если ПТОВ нагреть выше их  $T_m$  и закалить, то при последующем нагреве кривая ДТА для ПФФТ больше похожа на кривую 4 (рис. 2), чем на кривую 6. По-видимому, именно низкомолекулярные продукты препятствуют кристаллизации полимера. Только после их удаления происходит кристаллизация.

Для предотвращения деструкции температура и длительность нахождения расплава при этой температуре при формовании волокна должны быть минимальными. Однако формование при температуре  $T_f < T_m$  приводит к получению волокон с низкими значениями  $E$  и  $\sigma$ , почти не зависящими от  $\lambda$  [2]. При  $T_f > T_m$  величины  $E$  и  $\sigma$  возрастают с увеличением  $\lambda$ , достигая максимальных значений, характерных для данного полимера, а при дальнейшем увеличении  $\lambda$  и  $E$ , и  $\sigma$  уменьшаются [2].

Следовательно, полимер необходимо нагреть до  $T > T_m$ , а затем расплав можно охладить до  $T > T_{cr}$ . Поскольку  $T_m - T_{cr} \downarrow = 60 - 90^\circ\text{C}$ , для предотвращения термодеструкции это очень существенно. Сформованные при таких условиях волокна содержат небольшое количество продуктов термодеструкции [4].

При формовании образец быстро охлаждается от температуры  $T_f$ , близкой к  $T_m$ , до комнатной. Вследствие этого в волокнах, как правило, отсутствует трехмерный порядок. Кристаллическая структура Vectra A950 и ее эволюция при повышенных температурах детально исследованы в [6], кристаллическая структура ПФФТ была изучена ранее в [10]. Наши данные ДТА об изменении степени кристалличности в зависимости от условий ТО согласуются с [6,10]. Температурно-временные условия для таких изменений структуры, которые приводят к повышению прочности, мы находили из данных ДТА и анализа ТМК.

Ориентация цепей создается за счет вытяжки [3]. При формовании в отсутствие растягивающего напряжения, по-видимому, существует только ориентация фрагментов цепей в ЖК-доменах, взаимная ориентация макромолекул на больших расстояниях (по сравнению с размером ЖК-доменов) в волокне практически отсутствует. Об этом свидетельствуют низкие значения  $E$  (12–14 GPa) волокон, полученных в отсутствие фильерной вытяжки, а также тот факт, что при быстром нагреве (сотни К/мин) до температур, превышающих  $T_m$ , ориентированные волокна сокращаются в 2–3 раза, величина  $E$  уменьшается. Этот факт можно объяснить разориентацией цепей. Специально подобранный режим отжига (упрочняющая ТО) позволяет достичь повышения прочности при комнатной температуре в 2–3 раза и для ориентированных, и для неориентированных волокон. Модуль упругости при этом увеличивается на 10–15%, при повышенных температурах относительное увеличение как  $E$ , так и  $\sigma$  еще больше (рис. 6). Исходя из формулы Журкова [11], увеличение прочности может быть объяснено уменьшением структурного коэффициента  $\gamma$  и увеличением энергии активации разрушения  $U_0$ . В работе [12] было показано, что для оценки  $\gamma$  и  $U_0$  удобно использовать температурные зависимости прочности, измеренной при постоянном времени разрушения. При таком представлении данных  $1/\gamma$  — это угол между прямой  $\sigma(T)$  и осью температур, а величина  $U_0$  пропорциональна величине  $T_0$  — температуре, при которой продолжение прямой  $\sigma(T)$  пересекает ось абсцисс. Температурные зависимости прочности волокон ПФФТ (рис. 6) свидетельствуют об увеличении  $U_0$  в результате ТО на 30–40 kJ/mol. Следует заметить, что, несмотря на разный уровень прочности свежесформованных волокон из ПФФТ, различающихся по величине ПЧВ [2], прочность высокоориентированных волокон после ТО, проведенной в вакууме в температурно-временном режиме, специально подобранном для данного волокна, составляет  $3.0 \pm 0.2$  GPa (при комнатной температуре). В результате ТО волокон Vectra их прочность при комнатной температуре также



**Рис. 6.** Температурные зависимости прочности  $\sigma$  (1–3) и модуля упругости  $E$  (4–6) исходных (1, 4) и термообработанных в различных режимах (2, 3, 5, 6) волокон ПФФТ.

возрастает от 1.2 до 3 GPa, причем температурные зависимости прочности исходных и подвергнутых ТО волокон почти совпадают с кривыми 1 и 3 на рис. 6 соответственно. Существенное возрастание  $U_0$  означает изменение механизма разрушения, что вряд ли можно объяснить только удалением летучих продуктов или увеличением степени кристалличности. По-видимому, наиболее существенный вклад в прирост  $U_0$  вносят сшивки. Об образовании сшивок свидетельствует утрата способности к переходу в вязкотекучее состояние, регистрируемая методом термомеханического анализа для волокон, прогретых при высоких температурах (рис. 3). Исходные волокна при температурах, близких к  $T_m$ , обрываются, так как полимер переходит в ЖК-состояние, характеризующееся низкой вязкостью: полимер течет под собственным весом. После прогрева (в случае волокон диаметром менее  $100 \mu\text{m}$  при медленном нагреве в ячейке прибора, кривая 5 на рис. 3) полимер переходит в вязкотекучее состояние при более высоких температурах, причем волокно не обрывается под собственным весом, сохраняет форму до температур, превышающих  $400^\circ\text{C}$ . Анализ ТМК позволяет разделить вклады в упрочнение за счет кристаллизации и за счет сшивок. Поскольку, как уже указывалось, в свежесформованных волокнах практически отсутствует трехмерный порядок, способные кристаллизоваться полимеры образуют его при нагревании. При этом волокна удлиняются. Сшивки же, напротив, приводят к сокращению волокна. В случае высокоориентированных волокон это сокращение маскируется более значительным уменьшением длины в результате разориентации. Для слабоориентированного образца ПФФТ этот эффект наглядно иллюстрирует рис. 3. При первом нагреве (кривая 1) полимер течет

при  $T \sim 320^\circ\text{C}$ . Если образец предварительно прогреть в течение 1 h при  $310\text{--}320^\circ\text{C}$ , в полимере образуются сшивки, эндотермический пик плавления (перехода в мезофазу) на кривой ДТА сохраняется, а длина образца при увеличении  $T > 327^\circ\text{C}$  уменьшается (кривая 2 на рис. 3), что свидетельствует о дальнейшем развитии процесса образования сшивок. При охлаждении такого образца от температур, превышающих  $T_m$ , его длина сначала увеличивается, а по достижении  $T = T_{\text{cr}} \downarrow$  начинает уменьшаться (кривая 3 на рис. 3).

Возможный механизм образования сшивок — молекулярные перегруппировки, приводящие к появлению реакционноспособных групп (например, перегруппировка Фриса, о реализации которой в ЖК-полимерах сообщалось в работе [13]), и дальнейшая поликонденсация. О поликонденсации свидетельствует выделение низкомолекулярных продуктов (вода, HCl, уксусная кислота), выявленное в масс-спектрометрических опытах при высоких температурах ( $310^\circ\text{C}$  и выше) [14], тогда как десорбция подобных продуктов происходит при гораздо меньших температурах. При бесконечно большой молекулярной массе, которая может быть достигнута за счет дополиконденсации, полимер также не будет переходить в вязкотекучее состояние. Возможно, происходят оба процесса, однако изменение знака тепловой деформации при фазовом переходе свидетельствует об образовании именно трехмерных сшитых структур. Такие структуры способствуют более равномерному распределению приложенной к образцу нагрузки на полимерные цепи. Исходные волокна при разрыве фибриллизуются, а ПТОВ — нет. Известно также, что увеличение молекулярной массы и степени кристалличности не приводит к повышению энергии активации разрушения [7]. В случае ЖКП увеличение энергии активации происходит только после сравнительно высокотемпературной ТО, тогда как прирост прочности происходит и после сравнительно низкотемпературной ТО. У ориентированных волокон из некристаллизующихся полимеров, имеющих низкие  $T_m$  (например, образец № 8 в таблице), при температурах, близких к  $T_m$ , происходит уменьшение модуля упругости, т.е. разориентация цепей. Увеличения прочности при этом не наблюдается. Более жесткоцепные полимеры, чем ПФФТ, также упрочняются за счет фильерной вытяжки при формовании и за счет увеличения энергии активации при ТО.

Таким образом, упрочнение при ТО волокон термотропных ЖК-полимеров с мезогенами в основной цепи обусловлено увеличением энергии активации разрушения. Необходимость ТО вызвана тем, что при плавлении полимеров при формовании волокон образуются продукты термодеструкции, которые удаляются из волокон при температурах, близких к температуре перехода полимера в ЖК-состояние. При ТО происходят дополиконденсация, кристаллизация и образование сшивок. Каждый из этих процессов вносит вклад в упрочнение.

Авторы благодарят А.Ю. Билибина за предоставление полимеров.

## Список литературы

- [1] Волокна из термотропных полимеров. НИИТЭХИМ, М. (1985). 68 с.
- [2] А.В. Савицкий, А.Ю. Билибин, И.А. Горшкова. Высокомолекуляр. соединения А **34**, 8, 143 (1992).
- [3] I.A. Gorshkova, A.V. Savitsky, A.Yu. Bilibin. *Int. J. Polymer Mater.* **22**, 135 (1993).
- [4] О.Ф. Поздняков, И.А. Горшкова, А.В. Савицкий, Б.П. Редков, В.В. Жиженков, Е.А. Егоров. *Физикохимия полимеров. Синтез, свойства, применение. Тверь (2003).* В. 9. С. 11.
- [5] A.V. Savitsky, I.A. Gorshkova, I.L. Erolova, G.N. Schmikk. *Polymer Bull.* **12**, 195 (1984).
- [6] Е.М. Антипов, С.Д. Артамонова, И.А. Волегова, Ю.К. Годовский. *Высокомолекуляр. соединения А* **37**, 5, 800 (1995).
- [7] Е.А. Егоров, А.В. Савицкий, В.В. Жиженков, И.А. Горшкова. *ФТГ* **40**, 6, 1173 (1998).
- [8] А.В. Савицкий, И.А. Горшкова, Г.Н. Андреева. *Высокомолекуляр. соединения Б* **38**, 6, 1084 (1996).
- [9] Б.Я. Тейтельбаум. *Термомеханический анализ полимеров.* Наука, М. (1979). 234 с.
- [10] J. Blackwell, H.M. Chenge, A. Biswas. *Macromolecules* **21**, 1, 39 (1988).
- [11] С.Н. Журков. *Вестн. АН СССР* **11**, 78 (1957).
- [12] А.В. Савицкий, В.А. Мальчевский, Т.П. Санфинова, Л.П. Зосин. *Высокомолекуляр. соединения А* **16**, 9, 2130 (1974).
- [13] H.R. Kricheldorf, F. Risher, G. Schwartz. *Macromolecules* **24**, 18, 4990 (1991).
- [14] О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, Е.А. Егоров. *Письма в ЖТФ* **27**, 9, 1 (2001).