

УДК 541.64:539.3

## ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ВОЛОКОН В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—880 К

Перепечко И. И., Бадаев А. С., Сорокин В. Е.

Методом свободных крутильных колебаний на частоте 1 Гц изучены температурные зависимости динамического модуля упругости при сдвиге и тангенса угла механических потерь фенолоформальдегидных волокон, различающихся по плотности пространственной сетки. В области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние отмечен мультиплетный характер  $\alpha$ -релаксационного перехода. Предполагается, что мультиплетность обусловлена двумя различными видами молекулярного движения. В области стеклообразного состояния обнаружено, что величина  $G'$  спущего волокна ниже чем исходного.

В последние годы проявляется большой интерес к вязкоупругому поведению высокомодульных термостойких волокон, которые могут быть использованы в качестве армирующего наполнителя в полимерных композитных материалах (органоволокнистых). Как правило, армирующим наполнителем служат высокомодульные полимерные волокна, полученные на основе частично-кристаллических или полностью аморфных полимеров. Особое место в ряду высокомодульных термостойких полимерных волокон занимают фенолоформальдегидные волокна (**ФФВ**), представляющие собой сетчатый полимер. Информация о результатах исследования динамических вязкоупругих свойств **ФФВ** практически отсутствует, известно лишь небольшое число работ [1, 2], в которых приводятся данные подобных исследований для фенолоформальдегидных смол.

В связи с этим представляло интерес изучить вязкоупругое поведение **ФФВ** в достаточно широком интервале температур.

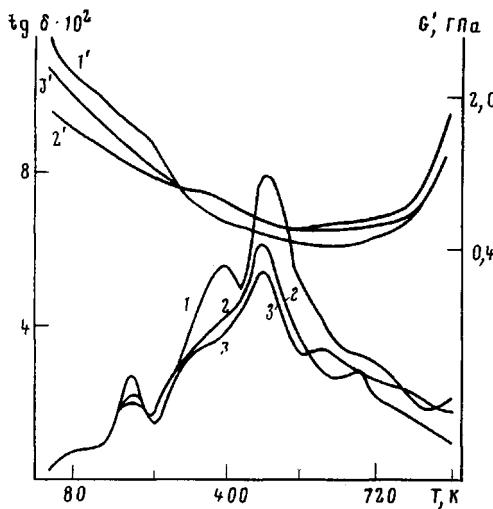
Для этой цели использовали разработанный ранее крутильный микромаятник, позволяющий измерять динамический модуль упругости при сдвиге  $G'$  и тангенс угла механических потерь  $\tg \delta$  образцов в виде волокон длиной 0,5–20 мм и диаметром 5–500 мкм в интервале температур 20–900 К на частотах 0,1–2 Гц. Несмотря на малые размеры исследуемого образца, относительная погрешность измерения  $G'$  и  $\tg \delta$  не превышала 5 и 10% соответственно. Объектом исследований служили **ФФВ**, отверженные по одностадийному режиму в водном растворе формальдегида (18%) в присутствии соляной кислоты (18%): волокна нагревали со скоростью 1 град/мин до 373 К и выдерживали при этой температуре различное время до 6 ч. При исследовании использовали волокна, выдержанные в формальдегиде в течение 0, 2,5 или 6 ч.

Интенсивность процесса отверждения, которая неразрывно связана со степенью спивания, контролировали по растворимости волокна в концентрированной щелочи методом световой микроскопии. Результаты изучения растворимости и глубины отверждения волокна по сечению в зависимости от времени выдержки в формальдегиде приведены ниже.

Продолжительность отверждения	0	2,5	6
при 373 К, ч			
Растворимость волокна, %	69,5	11	4,5
Соотношение оболочки : ядро, %	31,0 : 69,0	70,0 : 30,0	85,0 : 15,0

Отсюда следует, что увеличение продолжительности отверждения сопровождается резким снижением доли неотверженной сердцевины в общем сечении волокна, а также уменьшением растворимости волокна, что свидетельствует о возрастании плотности пространственной сетки **ФФВ**.

Длина исследованных образцов составляла ~2 мм, диаметр ~25 мкм, частота колебаний менялась в пределах 0,3–1 Гц.



Температурные зависимости  $G'$  ( $1'-3'$ ) и  $\operatorname{tg} \delta$  ( $1-3$ ) ФФВ, выдержаных в формальдегиде при 373 К в течение 0 (1, 1'); 2,5 (2, 2') и 6 ч (3, 3')

Результаты исследования вязкоупругих свойств ФФВ представлены на рисунке.

Показательна температурная зависимость  $G'$ . Ее анализ показывает, что ФФВ действительно является высокомодульным волокном. Например,  $G'$  при комнатной температуре составляет 1 ГПа, а при 20 К достигает  $\sim 2,6$  ГПа, в то время как у «фенилона» при 20 К  $G'=2,2$  ГПа, у волокна СВМ величина  $G'$  при 20 К (согласно нашим измерениям) составляет 1,8 ГПа, а одно из наиболее высокомодульных термостойких волокон Терлон при 20 К имеет  $G'=3,2$  ГПа.

Таким образом, при низких температурах ФФВ обладает очень высоким значением модуля, которое превышает значения этого параметра ряда высокомодульных волокон, включая и СВМ, и уступает в этом отношении лишь Терлону.

Обращает внимание и то, что  $G'$  у ФФВ даже при самых высоких температурах не становится ниже 0,4 ГПа, тогда как у такого высокомодульного волокна, как фенилон, при 600 К  $G'=0,2$  ГПа. В то же время у ФФВ при 600 К, т. е. при достаточно высокой температуре,  $G'$  в 2 раза выше чем у фенилона. Выше 800 К величина  $G'$  для всех исследованных ФФВ (вне зависимости от плотности пространственной сетки) начинает возрастать и при 800 К у волокна с наименее редкой пространственной сеткой она составляет 1,4 ГПа, а у наиболее сильно «зашитого» волокна — 1,8 ГПа. Такое значительное возрастание  $G'$ , по-видимому, указывает на то, что в интервале,  $\sim 720-880$  К протекают достаточно интенсивные процессы химической сшивки.

Одним из самых интересных результатов, полученных в этом исследовании, является инверсия температурной зависимости  $G'$  образцов с различной плотностью пространственной сетки. До сих пор не решен вопрос о границах применимости кинетической теории высокоэластичности к сильно сшитым полимерным системам. В связи с этим неясно, насколько корректным является расчет из значений  $G'$ , измеренных в области высокотемпературного плато, плотности пространственной сетки  $\mu_c$ . Тем не менее  $G'$  в области высокотемпературного плато может служить, по крайней мере качественным, критерием, позволяющим судить о плотности пространственной сетки.

Анализ результатов, приведенных на рисунке, показывает, что в области высокотемпературного плато, например при 600 К, самое низкое значение  $G'=0,4$  ГПа имеют ФФВ, не выдержавшие в формальдегиде. У волокна, обработанного в формальдегиде в течение 2,5 ч, значение  $G'=0,6$  ГПа и у волокна, выдержанного в формальдегиде 6 ч,  $G'=0,7$  ГПа.

В последнем случае достигается наибольшая плотность пространственной сетки, что подтверждается приведенными выше данными. Однако вблизи 320 К наблюдается инверсия зависимости  $G' = f(\mu_c)$ . В частности, при 320 К самую большую величину динамического модуля сдвига имеют ФФВ, не обработанные в формальдегиде, т. е. обладающие наиболее редкой пространственной сеткой. Например, при 80 К значение  $G'$  этого волокна составляет 2,2 ГПа, в то время как  $G'$  волокна, обработанного в течение 2,5 ч и имеющего более густую пространственную сетку, при той же температуре составляет 1,7 ГПа. Таким образом, для ФФВ обнаружена обычна для сетчатых блочных полимеров инверсия на зависимости  $G' = f(\mu_c)$  [3]. Этот результат в случае ФФВ не представляется тривиальным. Обычно аномальная зависимость  $G'$  от плотности пространственной сетки объясняется тем, что поперечные сшивки при понижении температуры полимера препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей, уменьшая энергию межмолекулярного взаимодействия, что приводит к уменьшению модуля с ростом  $\mu_c$  при низких температурах. Обычно такая зависимость модуля сдвига от плотности пространственной сетки наблюдается у слабосшитых полимеров. Можно ожидать, что у сильношитых полимеров, каким являются фенолоформальдегидные смолы, эта аномалия не наблюдается, так как пространственная сетка у этих полимеров чрезвычайно густая. Тем не менее, даже у таких густосшитых полимеров нами обнаружена аномальная зависимость  $G' = f(\mu_c)$  в области стеклообразного состояния. Обычно точка инверсии, в которой меняется характер зависимости  $G'$  от  $\mu_c$ , расположена вблизи области стеклования сетчатых полимеров.

Действительно,  $T_c$  ФФВ, определяемая по максимуму  $\tan \delta$ , составляет 395 К, что находится в хорошем соответствии с результатами работ [1, 2]. Как уже говорилось, даже при самых высоких температурах  $G'$  не становится ниже 0,4 ГПа. Таким значением обладает, например, поликарбонат, находящийся в стеклообразном состоянии.

Высокие значения модуля сдвига в широком интервале температур, значительно выше  $T_c$ , указывает на то, что сегментальная подвижность в данном случае существенно ограничена даже при температурах, расположенных на сотни градусов выше  $T_c$ . Это подтверждают и результаты исследований температурных зависимостей  $\tan \delta$  ФФВ. Обращают внимание следующие обнаруженные особенности релаксационных процессов. Во-первых, мультиплетный характер  $\alpha$ -релаксационного процесса, связанного с переходом системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Например, у ФФВ, обладающего самой низкой плотностью пространственной сетки, в области  $\alpha$ -перехода наблюдается двойной максимум механических потерь. Наиболее интенсивный пик механических потерь расположен вблизи 500 К, величина  $\tan \delta_{\max}$  при этом составляет 0,08 ( $\alpha_1$ ), а  $\alpha_2$ -пик механических потерь расположен при 395 К и величина  $\tan \delta_{\max}$  составляет в этом случае  $\sim 0,055$ . Мультиплетные температурные переходы в главной релаксационной области аморфных полимеров описаны ранее в работе [4]. Однако они наблюдались, как правило, на температурной зависимости низкочастотной склонности звука. Затем было установлено, что если каким-то образом повысить структурную гетерогенность аморфных областей кристаллического полимера, то интенсивный пик  $\tan \delta$  в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, как правило, расщепляется и становится мультиплетным.

В настоящее время известны различные способы увеличения структурной гетерогенности аморфных полимеров или аморфных областей кристаллических полимеров: повышение степени кристалличности, введение наполнителей или пластификаторов, увеличение плотности пространственной сетки. В ранних работах, посвященных изучению фенолоформальдегидных смол, упоминается о существовании одного широкого размытого  $\alpha$ -пика. Результаты, приведенные на рисунке, показывают, что в главной релаксационной области ФФВ всегда наблюдаются, по крайней мере, два пика  $\tan \delta$ .

Сравнительно низкие значения интенсивности  $\alpha$ -пиков в исследованных

ФФВ, как и высокие значения величины  $G'$  в области высокотемпературного плато, указывают на то, что эти волокна обладают очень густой пространственной сеткой. Наличие мультиплетных пиков механических потерь в главной релаксационной области обычно связывают или с двумя различными уровнями надмолекулярной организации аморфного полимера, или с различными видами молекулярного движения, которое проявляется при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и является ответственным за этот процесс. Нам представляется, что высокотемпературные  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -пики  $\tan \delta$  обусловлены двумя различными видами молекулярного движения. С ростом густоты пространственной сетки интенсивность  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -пиков убывает, однако, даже в волокне, обладающем наиболее густой пространственной сеткой (выдержанном в формальдегиде 6 ч), сохраняется мультиплетность пика механических потерь в главной релаксационной области. Мультиплетный  $\alpha$ -релаксационный процесс охватывает широкий интервал температур от 320 до 640 К. Большая ширина пиков механических потерь в этой области, по-видимому, связана со значительной структурной гетерогенностью, которая имеет место в этом сильноосшитом полимерном волокне. Следует учесть, что центром такой гетерогенности может являться любой узел пространственной сетки.

Кроме  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -пиков в главной релаксационной области были обнаружены два пика механических потерь в области стеклообразного состояния:  $\beta$ -пик, расположенный при 200 К с энергией активации  $U_a = 84$  кДж/моль и  $\gamma$ -пик в области 90 К ( $U_a = 9$  кДж/моль). Положение переходов и их энергия активации в ФФВ близки к аналогичным параметрам соответствующих процессов, обнаруженных ранее в целлюлозе, имеющей одинаковые с фенолоформальдегидной смолой боковые группы  $\text{CH}_2-\text{OH}$  и  $\text{OH}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что  $\beta$ -пик, вероятно, обусловлен «размораживанием» заторможенного вращения  $\text{CH}_2-\text{OH}$  групп;  $\gamma$ -пик связан с возникновением подвижности гидроксильных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вудворд А., Сойер Дж. Явления механической релаксации.* В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 329.
2. Lawrence E., Nielsen J. // J. Macromolec. Sci. C. 1969. V. 3. № 1. P. 69.
3. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 312.
4. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 321.

Воронежский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
14.XI 1986.

#### VISCOELASTIC PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE FIBERS IN THE 20-880 K TEMPERATURE RANGE

Perepechko I. I., Badaev A. S., Sorokin V. Ye.

#### Summary

Temperature dependences of dynamic elasticity modulus in shear and of the tangent of the angle of mechanical loss of phenol-formaldehyde fibers having various density of the three-dimensional network have been studied by free torsion vibrations method for 1 Hz frequency. In the glass transition region the  $\alpha$ -relaxational transition of the multiplet character was observed. The multiplicity was assumed to be related with two different types of molecular motion. In the glassy state the  $G'$  value of crosslinked fiber was found to be below the initial one.