

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539(2 + 3)

© 1992 г. А. В. Савицкий, А. Ю. Билибин, И. А. Горшкова

О ПРОБЛЕМЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены закономерности изменения модуля упругости и прочности волокон из *пара*-ароматических жидкокристаллических сополиэфиров в зависимости от условий формования и термообработки. Методами ДТА, термомеханического и термоакустического анализов исследованы исходные полимеры и волокна, полученные из этих полимеров в различных режимах. На основании результатов изучения более чем 200 сополиэфиров предложена схема нахождения оптимальных условий получения высокопрочных и высокомодульных образцов. При использовании отработанных методик и лабораторных установок для формования и испытаний необходимо 2—3 г материала, программа исследований в зависимости от объема может быть выполнена за 2—5 дней.

Известно, что для получения высокопрочных полимерных волокон необходима высокая степень ориентации макромолекул. Особенностью термотропных жидкокристаллических полимеров является способность к созданию высокой молекулярной ориентации при фильтрной вытяжке в процессе формования. Достигаемые при этом значения прочности составляют 1—1,5 ГПа. Для повышения прочности необходима так называемая термообработка — прогрев волокна в определенном режиме. Несмотря на огромное количество публикаций о синтезе, структуре и характеристиках термотропных ЖК-полимеров (например, работы [1—4]), задача нахождения оптимальных условий получения высокопрочных волокон из вновь синтезированных термотропных ЖК-полимеров обычно решается эмпирически. В настоящей работе предлагается подход к решению этой задачи, основанный на изучении не только деформационно-прочностных свойств волокон, сформованных в различных условиях, но и теплофизических свойств исходных полимеров и волокон и выборе режимов, исходя из данных методов ДТА, термомеханического (TMA) и термоакустического (TAA) анализов.

Нами изучено более 200 сополиэфиров различного химического состава [5]. Полученные данные позволяют предложить физическую методологию получения высокопрочных волокон термотропных ЖК-полимеров.

Использованные в работе ЖК-полимеры синтезировали по разработанным ранее методикам [6]. Для выбора условий формования использовали данные ДТА. Кривые ДТА записывали с помощью прибора [7], который в отличие от широко распространенных аналогов позволяет выявлять фазовые переходы не только при нагревании, но и при охлаждении, а также производить закалку образцов — охлаждение со скоростью до 600 К/с (без регистрации теплового эффекта).

Волокна формировали на лабораторных установках шприцевого или экструдерного типа, рассчитанных на 1—300 г полимера. Основные результаты получали с использованием малых (1—2 г) количеств полимера на шприцевой установке, в которой возможен нагрев в вакууме

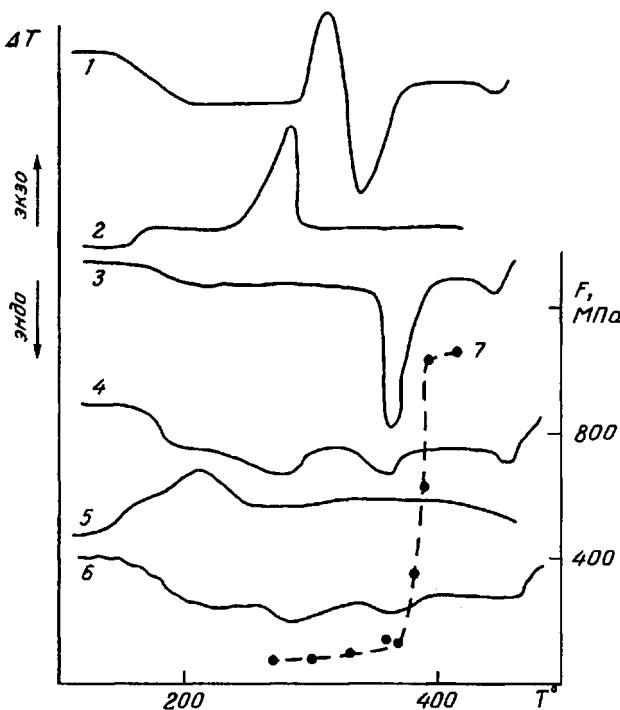


Рис. 1. Кривые ДТА образцов ФФТ (1—3) и ФТТ-40 (4—6) при нагревании (1, 3, 4, 6) и охлаждении (2, 5) исходных полимеров или волокон (1, 4) и термообработанных волокон (3, 6), а также зависимость прочности (7), измеренной при комнатной температуре, от температуры формования волокон ФТТ-40

или среде инертного газа. Скорость подачи задавали давлением на поршень шприца. Скорость приемки варьировали от 2 см/с до 5 м/с. Использовали монофильтры длиной от 3 до 30 мм и диаметром от 0,5 до 1,8 мм. Диаметры получаемых образцов составляли от 1,9 мм до 10 мкм, так что фильтрная вытяжка X , определяемая как отношение поперечных сечений фильтра и волокна, изменялась от 0,9 до 1000. Прочность F и модуль упругости E определяли по методикам, описанным в работе [8]. Для изучения термомеханических свойств использовали установку типа [9], снабженную автоматической регистрацией изменения длины образца как функции температуры T (при различных скоростях нагревания) или времени t (при изотермическом отжиге). Особенностью установки являлась возможность регулировать нагрузку на образце, начиная с 0,1 мН. Изменение акустических свойств — скорости прохождения импульса C и интенсивности I прошедшего через образец ультразвука в зависимости от T и t регистрировали с помощью установки, описанной в работе [8], дополненной электропечью с регулируемой и измеряемой T и двухкоординатным прибором, записывающим $I = f(T)$ или $I = f(t)$.

На рис. 1 показаны кривые ДТА при нагревании и охлаждении полифенил-*n*-фенилен-терефталата (ФФТ) и ЖК-сополизэфира ФТТ-40, содержащего 40% звеньев терефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ТФД), а также волокон, сформованных из этих полимеров. Подобные термограммы дают полимеры, синтезированные в растворе и имеющие предельные числа вязкости (ПЧВ), равные 3—6 дL/g. Изменение способа и условий синтеза приводит к изменению формы пиков и значений температуры, при которых наблюдаются экстремумы. По-видимому, это связано с изменением молекулярно-массовых характеристик (ММ, ММР) полимеров. Двойные пики (рис. 1) имеют место в случае сополимеров, содержащих звенья ТФД. При меньших ПЧВ наблюдаются более отчетливые пики.

На термограммах сополимеров, содержащих более 20% *m*-фениленовых звеньев, присутствуют только перегибы, характерные для переходов стеклования. Экзотермические пики, по-видимому, обусловлены кристаллизацией, а эндотермические (высокотемпературные эндо-

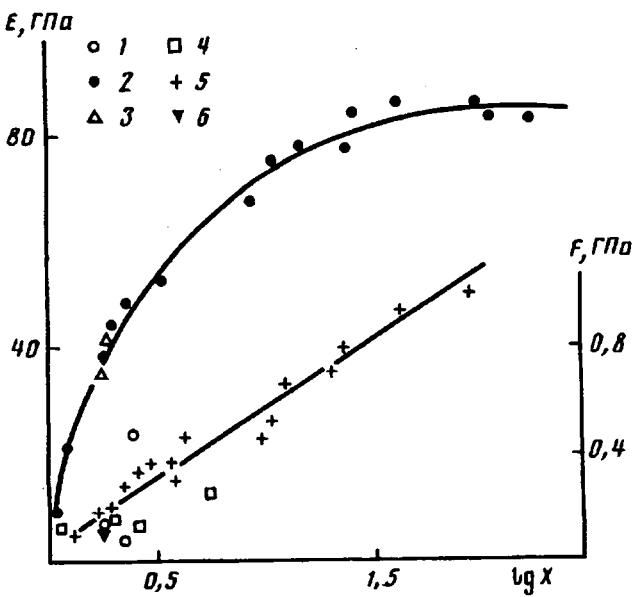


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (1—3) и прочности (4—6) от кратности фильтерной вытяжки при 310—325 (1, 4) 340—370 (2, 5), 390° (3, 6)

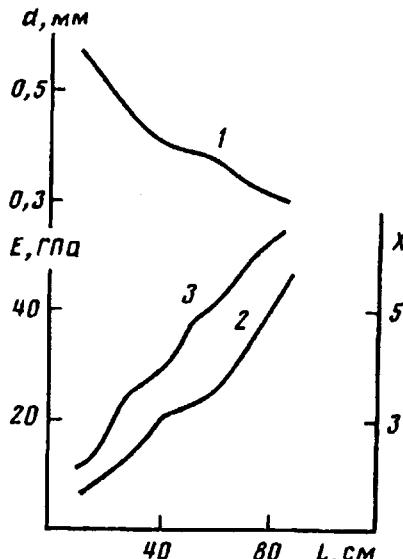


Рис. 3. Изменение диаметра (1), кратности вытяжки (2) и модуля упругости (3) по длине образца, сформованного при натяжении собственным весом

термические в случае ФТТ-40) — переходом трехмерной кристаллической структуры в мезоморфное состояние. Переход в изотропное состояние происходит при 450° в случае ФФТ и не всегда наблюдается в случае сополимеров, так как при $T > 400^\circ$ начинается интенсивная термодеструкция. Можно предположить, что именно вследствие интенсивного тепловыделения, сопровождающего разрывы цепей, пик перехода в изотропное состояние имеет такую малую величину, как показано на рис. 1.

Анализ кривых ДТА позволяет выбрать температуру формования: температура фильтры T_f должна быть выше температуры перехода в мезоморфное состояние, но меньше температуры

перехода в изотропное состояние, температуру шприца после переплавления и сжатия полимера можно снизить во избежание термодеструкции, но так, чтобы она не стала меньше температуры кристаллизации при охлаждении полимера (рис. 1, кривые 2 и 5).

Кривая 7 на рис. 1 показывает зависимость прочности, измеренной при комнатной температуре, от T_f при формировании волокон ФФТ-40. Видно, что прочность резко возрастает при T_f выше температуры второго эндотермического пика. В этом температурном диапазоне значения E и F резко возрастают с увеличением степени вытяжки X . Подобные зависимости характерны для всех изученных термотропных ЖК-полимеров.

На рис. 2 показаны зависимости прочности и модуля упругости от кратности фильерной вытяжки X при различных T_f для ФФТ с ПЧВ-5,3 дл/г. При низких температурах возможно достижение довольно больших X , но F и E почти не возрастают с увеличением X . Максимальные значения $E = 90$ ГПа и $F = 1,25$ ГПа достигнуты при $T_f = 350^\circ$ и $X = 50$. При $T > 370^\circ$ предельные значения X , F , E уменьшаются, что можно объяснить, по-видимому, термодеструкцией полимера. Предположение о термодеструкции подтверждается данными о влиянии длительности прогрева волокон ФФТ при $T > 360^\circ$ на величину акустического модуля. Зависимость логарифма начальной скорости уменьшения E от обратной температуры изображается прямой, оценка энергии активации по наклону которой дает 250 кДж/моль. Такая величина свидетельствует о разрыве макромолекул. Если бы уменьшение E было обусловлено только разориентацией, энергия активации должна была бы быть гораздо меньше.

Следует подчеркнуть, что высокая степень ориентации макромолекул, обусловливающая высокие значения E и F , достигается именно за счет деформации остыивающего расплава при действии растягивающего усилия. При вытяжке волокна из капли расплава удается получать образцы, имеющие значения E и F , близкие к максимальным для данного полимера. На рис. 3 приведены зависимости E и диаметра волокна d от длины образца, выдвинутого из фильеры в отсутствие растягивающего усилия при приемке. В этом случае нагрузка на образце обусловлена весом сформованного участка, по мере увеличения его длины она повышается, диаметр волокна уменьшается, модуль упругости возрастает. Подобные закономерности характерны для всех термотропных ЖК-полимеров, независимо от химического строения цепи, которое определяет предельно достижимую величину E . «Скорость» же нарастания E с увеличением X зависит от химического строения цепи и молекулярно-массовых характеристик полимера, которые определяют, вероятно, плотность сетки зацеплений, образовавшейся при синтезе и(или) переплавлении полимера. Если судить о величине ММ по значениям ПЧВ, то поведение изученных ЖК-полимеров при формировании можно объяснить на основе подобных представлений о структуре их «расплава». При малых значениях ПЧВ, равных 1—2 дл/г, для получения образцов с $X = 10$ достаточно веса вытекающего расплава. Натяжение формируемой нити для таких ЖК-полимеров не превышает 10 кПа, при большем натяжении нити рвутся. При ПЧВ 3—6 дл/г вследствие повышения плотности узлов сетки зацеплений для достижения предельных значений X необходимо увеличивать натяжение формируемой нити до 0,1—10 МПа. При ПЧВ ~20 дл/г сетка становится настолько плотной, что полимер утрачивает способность к волокнообразованию. Из таких полимеров удается формовать «стренги» с $X = 1—2$, $E = 20—40$ ГПа, $F = 200—400$ МПа.

Существование сетки доказывается и опытами по определению усадки волокон. При помещении образцов в жидкость, нагретую до температуры, равной или превышающей температуру перехода в мезоморфное состояние, наблюдается резкое уменьшение длины, зависящее от температуры среды, температуры формования, X и ПЧВ. При $X = 1$ длина практически не изменяется, при $X = 50—100$ длина уменьшается в 2—3 раза. При медленном нагревании столь значительных усадок наблюдать не удается, по-видимому, из-за образования сетки устойчивых связей (химические сшивки или увеличение ММ вследствие дополиконденсации). Об этом свидетельствует также потеря растворимости и утрата способности к переходу в высокоэластическое состояние, выявляемая при анализе термомеханических кривых (ТМК) (рис. 4).

На рис. 4 и 5 приведены ТМК и ТА-кривые волокон ФФТ. Анализ ТА-кривых (рис. 5) и ТМК, полученных при разных скоростях нагрева, и сопоставление их с кривыми, полученными при охлаждении, позволяет установить температуры, при которых в волокнах происходят необратимые изменения. Для изучения кинетики процесса особенно удобен метод ТАА.

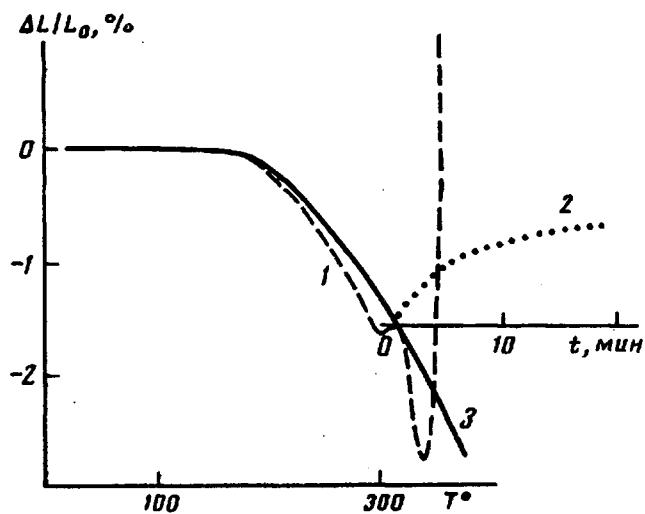


Рис. 4. Зависимость относительного изменения длины волокон ФФТ от температуры (1, 3) и длительности (2) прогрева при 310° для исходного волокна (1) и после термообработки (3)

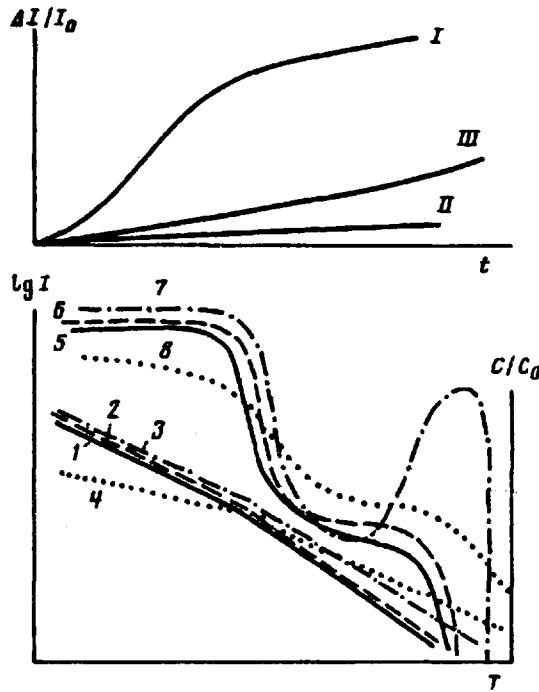


Рис. 5. Температурные зависимости приведенных значений скорости звука C/C_0 (C и C_0 — скорости звука при температуре T и комнатной соответственно (1—4) и интенсивности (5—8) для исходных образцов термотропных ЖК-полимеров (1, 5) и после прогрева в режимах I, II, и III (3, 2, 4; 7, 6, 8 соответственно)

Например, при прогреве волокон ФФТ при $T > 270^\circ$ в изотермических условиях можно наблюдать кинетику увеличения интенсивности проходящего через образец ультразвука. Согласно данным ДТА, после прогрева ФФТ при $T = 300—330^\circ$ не наблюдается пика кристаллизации при нагревании (рис. 1), изменяется форма и положение пика плавления. Можно предположить, что при прогреве происходит рекристаллизация полимера.

Если кинетику увеличения I представить в координатах Абраами, то получаются зависимости, близкие к линейным. Оценка коэффициента Абраами для $T = 320—340^\circ$ дает значение $0,55 \pm 0,05$, энергии активации 63 ± 3 кДж/моль. Эти значения находятся в соответствии с представлениями о молекулярных перестройках типа рекристаллизации. Следует заметить, что рекристаллизация — это одна из причин увеличения I . Зависимости I от t в этом случае изображается S-образной кривой (рис. 5, кривая I). Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому уменьшению I в узком температурном интервале (рис. 5, кривая 7).

В некоторых случаях при $T \sim 250^\circ$ наблюдается небольшое увеличение I , достигаемое за довольно длительное время (1—3 часа, кривая II). После такого прогрева величина I возрастает во всем температурном интервале на 10—30% (рис. 5, кривая 6). Поскольку при этом наблюдается потеря массы 0,1—1%, а термограмма существенно не изменяется, сделано предположение, что в данном случае происходит дополнительная конденсация.

При $T > 330^\circ$ кинетика возрастания I отличается от двух рассмотренных случаев (кривая III). Зависимость I от T при высоких температурах после такого прогрева характеризуется постепенным уменьшением I в широком температурном интервале (рис. 5, кривая 8). Можно предположить, что в подобных случаях увеличение I обусловлено образованием сшивок. Сказанное выше о причинах увеличения I согласуется с изменениями C , происходящими в результате прогрева (рис. 5, кривые 1—4). Уменьшение I может быть обусловлено разориентацией или термодеструкцией. В случае разориентации уменьшение C может сопровождаться увеличением I , если разориентация не сопровождается разрывами макромолекул. С точки зрения нахождения условий повышения E и F представляет интерес ситуация, когда происходит симбатное увеличение I и C .

Можно предположить, что заметное увеличение C характерно для полимеров, у которых при термообработке изменяется структура цепи. В качестве примера можно привести волокно внивиллон, у которого в результате термообработки величина C возрастает почти на 30%. Для изученных термотропных ЖК-полимеров изменения C не превышали 10%. Можно считать, что изменение C при их термообработке обусловлено увеличением ММ и плотности.

Кривые ТМА (рис. 4) получены при натяжении образца не более 1 кПа, их можно использовать для определения величины коэффициента теплового расширения (КТР) (в диапазоне температур, при которых не происходит необратимых изменений). При $T < T_c$ ориентированные волокна имеют малые по абсолютной величине отрицательные значения КТР. В этом проявляется сходство термотропных ЖК-полимеров с другими полимерами: и гибко-, и жесткоцепные полимеры в ориентированном состоянии имеют отрицательные величины КТР. В неориентированном состоянии изучаемые ЖК-полимеры, как и другие полимеры, имеют большие положительные значения КТР. Небольшое увеличение длины при $T = 300^\circ$ для ФФТ, по-видимому, обусловлено рекристаллизацией полимера, о которой говорилось выше. В изотермических условиях для подобных образцов можно наблюдать кинетику увеличения длины. Поведение волокон при $T > 270^\circ$ зависит от термической предыстории образца и соответственно от скорости нагрева. При быстром нагреве при температуре, равной температуре перехода в мезоморфное состояние, происходит обрыв образца, поскольку при этих температурах полимер находится в вязкотекучем состоянии и собственного веса образца достаточно для его растяжения. При малых скоростях нагрева происходят процессы дополнительной конденсации, кристаллизации и сшивки, в результате которых образец утрачивает способность к переходу в вязкотекучее состояние.

Необходимо заметить, что потеря текучести может произойти не только в результате прогрева готового волокна, но и после прогрева расплава или удаления сравнительно низкомолекулярных фракций перед формированием волокна. Так, после прогрева расплава ФГТ—40 в течение 1—2 ч при $370—380^\circ$ его вязкость повышается почти на порядок, дальнейший прогрев приводит к полной потере волокнообразующих свойств. Такой же результат получается после длительного прогрева порошка в вакууме при $T \sim 250^\circ$.

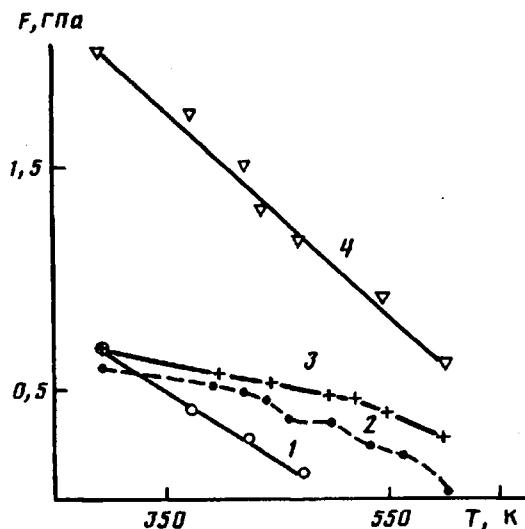


Рис. 6. Зависимость прочности от температуры при растяжении волокон ФФТ (1, 4) и микропластика на основе виниллона и ФФТ (2, 3) при испытании на срез в исходном состоянии (1, 2) и после термообработки (3, 4)

Волокна из термотропного ЖК-полимера, содержащего 20% ТФД и имеющего ПЧВ 2,2 дл/г, при нагревании обрывались под действием собственного веса или склеивались при $T \sim 270^\circ$. Волокна, сформованные из этого же полимера, отмытого при комнатной температуре последовательно диметилацетамидом и водой и высущенного, выдерживали без разрушения нагрев до 440°. Значение ПЧВ после отмычки возросло до 4,8 дл/г, что подтверждает предположение об удалении низкомолекулярных фракций.

В таблице представлены значения E и F для волокон ФФТ до и после термообработки. В ряде случаев указан разброс значений E и F . В тех опытах, где приведено одно значение, разброс не превышал 10%. Видно, что из одного и того же волокна в результате термообработки могут быть получены образцы с разными значениями F . Согласно данным ТАА, при $T = 320^\circ$ рекристаллизация завершается через 4 ч. После термообработки в подобном режиме получены волокна с $F = 3$ ГПа, линейной зависимостью F от T до 600 К (рис. 6) и энергией активации

Примеры влияния условий термообработки на прочностные свойства волокон

Образец, №	ПЧВ, дл/г	E , ГПа	F , МПа	Условия термообработки		E , ГПа	F , МПа
		исходное волокно		T°	t , мин	волокно после обработки	
1	1,24	66	400	306	20	70	1100
2	1,3	70	400	322	40	60	500
3	2,4	73	700	325*	240	61	2500
4	2,4	73	700	275	240	82	1175
5	3,5	60–90	600–950	322	40	72	650–1450
6	3,5	60–90	600–950	320	50	90	1900–2700
7	3,5	60–90	600–950	305	60	90	1200–3200
8	5,3	86	1000	320	240	88	3000
9	7,6	80	600	320	50	80	1380
10	7,6	80	600	320**	20	79	1170–2060

* Образец предварительно выдерживали 30 мин при 275° и ** 7 мин при 304°.

разрушения¹ $U_0 = 220$ кДж/моль. Исходные образцы характеризуются величиной $U_0 = 120$ кДж/моль и имеют температуру нулевой прочности 500 К. Условия термообработки влияют на характер температурной зависимости прочности. Возможны режимы термообработки, в которых достигаются большие значения F , но на температурных зависимостях F сохраняются перегибы или скачкообразные понижения F при температуре перехода. Это проявляется и в случае прочности на срез композитов на основе ФФТ (рис. 6). Природа процессов, происходящих при термообработке, влияние ММ и ММР на упрочнение требуют дополнительных исследований.

Приведенные экспериментальные результаты позволяют представить следующую схему изучения термотропных ЖК-полимеров с целью получения из них высокопрочных волокон. Записываются кривые ДТА исходного полимера при нагревании и охлаждении, по ним определяются температуры перехода и выбираются характерные температуры для формования волокон. Формуются волокна, измеряются E и F , записываются кривые ТМА и ТАА, изучается кинетика изменения I и C , выбираются характерные режимы термообработки, изучается влияние ее условий на E и F , после чего находятся оптимальные условия формования и термообработки. Подобная программа исследований в лабораторных условиях может быть выполнена за 2–5 дней, необходимое количество полимера 2–3 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волокна из термотропных полимеров. М., 1985. 68 с.
2. Скороходов С. С.//Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М. 1988. С. 161.
3. Волохина А. В.//Хим. волокна. 1990. № 3. С. 42.
4. Dole J. R.//Chemtest. 1987. V. 17. № 4. P. 242.
5. Савицкий А. В., Билибин А. Ю., Горшкова И. А.//Препринты V Междунар. симп. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1990. С. 91.
6. Bilibin A. Yu., Tenkovskii A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S.//Macromol. Chem. 1985. V. 186. № 8. P. 1575.
7. Савицкий А. В., Метелкин В. И., Потапов А. И.//А. с. 1346989. СССР.
8. Савицкий А. В., Андреева Г. Н., Горшкова И. А., Поздняков В. М., Фролова И. Л.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865.
9. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В.//Завод. лаб. 1959. Т. 25. № 9. С. 1124.
10. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Горшкова И. А., Утевский Л. Е., Зосин Л. П.//Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 810.

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

Поступила в редакцию
08.11.91

A. V. Savitskii, A. Yu. Bilibin, I. A. Gorshkova

PHYSICAL APPROACH TO THE PROBLEM OF PREPARATION OF HIGH-TENSILE FIBERS FROM LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

Summary

Regularities of the change of the modulus of elasticity of *p*-aromatic LC copolymers have been studied for various conditions of formation and thermal treatment. The initial polymers and fibers obtained from them in various regimes are studied by DTA, TMA and thermoacoustic analysis methods. On the base of results of the study of more than 200 copolymers the scheme of

¹ Величины U_0 определялись по температурным зависимостям прочности по методике [10].