

Diss. ETH No 12685

**PIPD RIGID-ROD POLYMER FIBERS AND FILMS**  
**structure formation and mechanical properties**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by  
Menno Lammers  
MSc Chemical Technology

born 26 may 1971  
citizen of The Netherlands

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Smith, examiner  
Prof. Dr. U.W. Suter, co-examiner  
Dr. Ir. M.G. Northolt, co-examiner  
Dr. D.J. Sikkema, co-examiner

1998

## Summary

The wide application of polymer fibers in composites is hindered by the low compressive properties of high performance fibers. The investigation of fibers with improved compressive properties have been subject of investigation for many researchers. At Akzo Nobel Central Research the investigation has recently resulted in the synthesis of the polymer poly{2,6-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridinylene-1,4(2,5-dihydroxy)phenylene} (PIPD). This thesis is concerned with the structure and properties of PIPD fibers and films.

For the preparation of PIPD fibers and films a solution of PIPD in polyphosphoric acid (PPA) is used. The structure of this PIPD / PPA system depends on the polymer concentration and the temperature. At the spinning temperature (180°C) the spinning solution of 18 wt% PIPD is nematic liquid crystalline. Cooling of this solution results in the formation of a highly crystalline phase. This structure is caused by the co-crystallization of PIPD with PPA, forming a so-called crystal solvate.

PIPD fibers are spun using the air-gap spinning method. The solution is extruded through the spinnerette and passes through an air gap where the solution is cooled and subjected to elongational flow. The solution is coagulated in a down stream coagulator using water. The highly crystalline crystal solvate phase changes into a phase with only limited crystalline perfection. Subsequent washing of the fiber results in the development of a two-dimensionally ordered crystal hydrate. In this hydrate the polymer chains are packed regularly in lateral directions, but they lack longitudinal ordering. The two-dimensional unit cell corresponding to the lateral packing of the polymer chains can be described with the cell parameters  $a = 16.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.38 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ . A structural model for the as-spun fiber is proposed, in which planar polymer chains are located at the corners and the center. The model contains four water molecules for each PIPD molecule, hydrogen bonded in layers that separate layers of polymer chains packed face to face. The crystalline density of the crystal hydrate is  $1.60 \text{ g/cm}^3$ .

In order to improve the mechanical properties, the PIPD fibers are subjected to a heat treatment under tension. The structural transitions during the heat treatment have been investigated using X-ray diffraction. The fiber changes from a crystal hydrate into a dehydrated structure in which hydrogen bonds are formed between the polymer chains. The intermolecular hydrogen bonds form a bi-directional hydrogen bonding network resulting in three-dimensional crystalline order as demonstrated by the presence of strong off-axis reflections in the diffraction pattern of the heat-treated fiber. The crystal structure of heat-treated PIPD has the cell parameters  $a = 12.60 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.48 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 108.6^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ . The two-dimensional projection cell describing the lateral packing is rectangular and contains two polymer chains located at its center and corners. The crystalline density of heat-treated PIPD is  $1.77 \text{ g/cm}^3$ .

A large increase in both tensile modulus and tensile strength is observed during the heat treatment. The average modulus for as-spun PIPD is 150 GPa and the average strength is 2.4 GPa. For heat-treated PIPD these values are 350 GPa for the modulus and 3.8 GPa for the strength. The modulus increase was analyzed using the modified series model for describing the modulus. Three effects are identified that together explain the increase in tensile modulus. The first effect is an increase in orientation of the polymer chains with respect to the fiber axis. The two other effects are the result of a change in structure of the PIPD fibers during heat treatment. The dehydration causes a decrease in cross-sectional area per chain, resulting in an increase in crystalline modulus. The development of a bi-directional hydrogen bonding network causes an increase in interaction between polymer chains. This results in an increase in shear modulus from 3.8 GPa for as-spun PIPD to 7.4 GPa for heat-treated PIPD. The major part of the 60% increase in tensile strength can be attributed to the decrease in volume of the fiber during heat treatment. However, correction of the strength for this volume change results in an increase of 12% in tensile strength. An explanation for this increase can be the increase of the interaction between the polymer chains, which is caused by the bi-directional hydrogen bonding network.

For the investigation of the compressive properties of PIPD fibers buckling and yielding were considered to be the possible mechanisms leading to compressive failure. Theoretical calculations showed that only in almost perfectly oriented fibers ( $\langle \sin^2 \phi \rangle_E < 0.0025$ ) buckling is the mechanism leading to compressive failure. However, in general the fibers are less oriented, and the compressive failure is due to shear yielding. According to the yield theory, the compressive strength of a fiber depends on the orientation and on the shear modulus. For PIPD the change in compressive strength with increasing modulus could be well described using this shear yielding theory. Because of the large increase in shear modulus of PIPD fibers during heat treatment, the compressive strength of PIPD fibers increases from approximately 0.7 GPa to 1.7 GPa. This is caused by the bi-directional hydrogen bonding scheme resulting in high intermolecular interaction. A compressive strength of 1.7 GPa is approximately 70% of the theoretical value (2.5 GPa) calculated using the shear yielding theory.

The modulus of polymer films can be described using the continuous chain model. According to this model the modulus of planar oriented films is equal to six times the shear modulus. PIPD films prepared by pouring low concentration solutions into glass dishes and by smearing solutions on a hot-plate are shown to have a planar orientation. Theoretically the modulus of planar oriented PIPD films is 23 GPa before a heat treatment and 44 GPa after a heat treatment. The highest observed dynamic modulus after heat treatment is 30 GPa, which is 70% of the theoretical value. This difference is explained by the disorientation of the polymer chains with respect to the film plane. The modulus of the heat-treated PIPD films is more than twice the modulus of other planar oriented high performance films.

## Zusammenfassung

Die breite Anwendung von Polymer-Fasern in Kompositen wird bisher verhindert durch die schlechte Kompressionsfestigkeit der Hochmodulfasern. Die Untersuchung an Fasern mit verbesserten Kompressionseigenschaften hat schon viele Jahre manche Untersuchungsgruppe beschäftigt. Im zentralen Forschungsinstitut von Akzo Nobel resultierte die Untersuchung der letzten Zeit zur Synthese des Polymeres poly{2,6-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridinylene-1,4(2,5-dihydroxy) phenylene} (PIPD). Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung der Struktur und Eigenschaften von PIPD-Fasern und Filmen.

Zur Herstellung von PIPD-Fasern und Filmen werden PIPD-Lösungen in Polyphosphorsäure (PPA) benutzt. Die Struktur des PIPD / PPA Systemes ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration. Bei der Herstellungstemperatur der Fasern (180°C) befindet die Spinnlösung sich in der nematisch flüssigkristallinen Phase. Durch Abkühlung der flüssigkristallinen Lösung entsteht eine hochkristalline Phase. Diese kristalline Phase wird verursacht durch Kokristallisation von PIPD mit PPA und wird Kristallsolvat genannt.

PIPD-Fasern werden aus der flüssigkristallinen Lösung gesponnen mit der "air-gap" Spinnmethode. Die Lösung wird durch eine Spinndüse gepreßt und danach durch einen Luftspalt geführt wo die Lösung verstreckt und gekühlt wird. Anschließend wird die Lösung in gleicher Richtung zusammen mit strömendem Wasser in einem Koagulator koaguliert. Das hochkristalline Kristallsolvat verwandelt sich dabei in eine Phase mit geringer kristalliner Perfektion. Zum Auswaschen der PPA wird Wasser verwendet. Hierbei entsteht ein Kristallhydrat in zweidimensionaler Ordnung. Die Polymerketten in dem Kristallhydrat sind in der Querrichtung regelmäßig geordnet, jedoch ist ihre Position in Längsrichtung regellos. Die Gitterparameter der Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse, betragen  $a = 16.85 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.38 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ . Es wurde ein Strukturmodell entwickelt mit zwei PIPD-Molekülen und acht Wassermolekülen mit den flachen Polymerketten in den Winkelpunkten und im Zentrum. In der *a*-Richtung werden die Flächen der Polymerketten getrennt durch Flächen mit Wasserstoffbindungen gebundener Wassermolekülen. Die kristalline Dichte des Kristallhydrates beträgt  $1.60 \text{ g/cm}^3$ .

Um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, bekommen die PIPD-Fasern eine Wärmenachbehandlung unter Spannung. Die Strukturverwandlungen während der Wärmenachbehandlung wurden untersucht mit Röntgendiffraktion. Die Fasern verändern von einem Kristallhydrat in eine wasserfreie Struktur wobei die Polymerketten mit Wasserstoffbindungen gebunden sind. Die Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen formen ein bidirektionales Wasserstoff-bindungs-Netzwerk, wodurch eine dreidimensionale kristalline Ordnung entsteht. Dadurch sind im Röntgendiagramm der wärmenachbehandelten Fasern allgemeine Reflektionen (hkl) zu sehen. Die Gitterparameter von der Elementarzelle des wärmenachbehandelten PIPD sind

$a = 12.60 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.48 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 108.6^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ . Die zweidimensionale Projektion der Elementarzelle, entlang der  $c$ -Achse, ist rechteckig und hat Polymerketten in den Winkelpunkten und im Zentrum. Die kristalline Dichte des wärmenachbehandelten PIPD beträgt  $1.77 \text{ g/cm}^3$ .

Durch die Wärmenachbehandlung nehmen der Zugmodul und die Zugfestigkeit stark zu. Der Mittelwert des Zugmoduls von "as-spun" PIPD ist 150 GPa und der Mittelwert der Zugfestigkeit 2.4 GPa. Für wärmenachbehandelte PIPD-Fasern ist der Zugmodul 350 GPa und die Zugfestigkeit 3.8 GPa. Die Zunahme des Moduls wurde analysiert mit Hilfe des "Modified Series Model", mit dem der Zugmodul einer Faser beschrieben werden kann. Es sind drei Effekte wahrgenommen, die zusammen die Zunahme des Zugmoduls erklären. Der erste Effekt ist eine Zunahme der Orientierung der Polymerketten bezüglich der Faserachse. Die zwei anderen Effekte entstehen durch die Strukturänderung der PIPD-Fasern während der Wärmenachbehandlung. Die Elimination des Wassers aus der Faser resultiert in einer Abnahme der Fläche pro Polymerkette. Hierdurch nimmt der kristalline Modul zu. Das bidirektionale Wasserstoffbindungs-Netzwerk verursacht eine Zunahme der Interaktion zwischen den Polymerketten. Dadurch erhöht sich der Schubmodul von 3.8 GPa für "as-spun" PIPD auf 7.4 GPa für wärmenachbehandeltes PIPD. Der größte Teil der 60%-Zunahme in der Zugfestigkeit wird verursacht durch die Abnahme des Volumens der Faser während der Wärmenachbehandlung. Wird diese Zunahme korrigiert für die Abnahme des Volumens bleibt eine Zunahme der Zugfestigkeit von 12% übrig. Eine Erklärung hierfür könnte die Zunahme der Interaktion zwischen den Polymerketten sein, welche verursacht wird durch das bidirektionale Wasserstoffbindungs-Netzwerk.

Zur Untersuchung der Kompressionseigenschaften von PIPD-Fasern wurden zwei theoretische Modelle, "buckling" und "shear yielding", benutzt. Theoretische Berechnungen ergeben, daß nur in nahezu perfekt orientierten Fasern ( $\langle \sin^2 \phi \rangle_E < 0.0025$ ) die Kompressionsfestigkeit durch "buckling" bestimmt wird. Im allgemeinen sind Fasern nicht so perfekt orientiert, so daß für praktisch alle Fasern die Kompressionsfestigkeit durch "shear yielding" bestimmt wird. Bei der "shear yielding"-Theorie ist die Kompressionsfestigkeit abhängig von der Orientierung und des Schubmoduls und somit vom Zugmodul. Für "as-spun" PIPD-Fasern kann die Veränderung der Kompressionsfestigkeit mit zunehmendem Zugmodul gut beschrieben werden mit der "shear yielding"-Theorie. Durch das Entstehen des bidirektionalen Wasserstoffbindungs-Netzwerkes findet eine Erhöhung der Kompressionsfestigkeit von 0.7 GPa auf 1.7 GPa statt. Eine Kompressionsfestigkeit von 1.7 GPa ist etwa 70% vom theoretischen Wert (2.5 GPa), welcher mit der "shear yielding"-Theorie berechnet ist. Die Kompressionsfestigkeit dieser Faser ist der höchste Wert der jemals für eine organische Polymer-Faser wahrgenommen ist.

Der Zugmodul eines Films kann beschrieben werden mit dem "continuous chain" Modell. Nach diesem Modell ist der Zugmodul eines Films, wobei die Polymerketten parallel zur

---

Oberfläche, aber in der Filmfläche regellos orientiert sind ("planare" Orientierung), gleich an sechs Mal dem Schubmodul. PIPD-Filme, hergestellt durch Ausgießen von Lösungen mit einer niedrigen Konzentration und durch Streichen von Lösungen mit einer höheren Konzentration auf eine heiße Platte sind planar orientiert. Der theoretische Zugmodul eines planar orientierten PIPD-Films ist 23 GPa vor der Wärmenachbehandlung und 44 GPa nach der Wärmenachbehandlung. Der höchste wahrgenommene Wert nach der Wärmenachbehandlung ist 30 GPa, etwa 70% vom theoretischen Wert. Die Differenz kann erklärt werden durch die Desorientierung der Polymerketten hinsichtlich der Filmfläche. Der Zugmodul des wärmenachbehandelten Films hat über zwei Mal den Wert des Zugmoduls von anderen planar orientierten Hochmodulfilmen.