

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА — ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА.**

Цукрук В. В., Шилов В. В., Йенихен Д.

Проведены рентгенографические исследования высокоориентированных волокон сополимеров полиэтилентерефталата и оксибензойной кислоты при содержании последней от 60 до 80%. Волокна получали экструзией из ЖК-расплава при различных температурах. Показано, что частично кристаллическая структура полученных волокон характеризуется продольными размерами областей кристалличности порядка нескольких сотен ангстрем, в то время как в боковой упаковке макромолекул наблюдается только ближний порядок, распространяющийся до 10–30 Å. Обнаружено, что увеличение содержания звеньев оксибензойной кислоты приводит к улучшению упорядоченности в системе. Показано, что уровень ориентационного порядка в волокнах очень высок и значения функций разориентации макромолекул достигает 0,93–0,99.

Сополимеры ПЭТФ и оксибензойной кислоты (**ОБК**) явились первыми крупнотоннажными сополимерами ЖК-типа, на основе которых были получены композиции с хорошими литьевыми свойствами и высокомодульные полимерные волокна [1–3]. При изучении структурных и ориентационных характеристик волокон ПЭТФ/ОБК было установлено, что они являются микрогетерогенными системами, состоящими из микрообластей с преимущественным содержанием звеньев ПЭТФ и ОБК [3–5]. При этом в сополимерах сохранялась кристаллическая структура, характерная для гомополимера на основе ОБК. В работе [5] были получены оценки характеристик ориентационной упорядоченности в сополимерах и показано, что величины функций разориентации макромолекулярных цепей находятся в пределах 0,6–0,8. Однако до настоящего времени практически отсутствуют данные о структурных характеристиках аморфно кристаллической упорядоченности в волокнах ПЭТФ/ОБК в зависимости от условий получения и состава сополимера. В настоящей работе проведены рентгенографические исследования волокон ряда сополимеров ПЭТФ/ОБК с различным содержанием жесткоцепных звеньев.

Синтез сополимеров, содержащих 60, 75 и 80% звеньев ОБК, проводили, согласно схеме Джексона – Кунфуса [6]. По данным сканирующей калориметрии и поляризационной микроскопии, исследуемые сополимеры имеют температуры плавления $T_{жк}=220, 270$ и 270° соответственно, что коррелирует с литературными данными [3]. Волокна ЖК-сополимеров получали путем экструзии из нематического расплава при температурах выше $T_{жк}$ (таблица).

Структурные характеристики исследуемых волокон

ОБК, %	Температура получения, °C	$D, \text{ \AA}^*$	$\xi_\perp, \text{ \AA}^*$	f^*	$d\{004\}, \text{ \AA}^{**}$	$\xi_\parallel, \text{ \AA}^{**}$ ($L_\parallel = 3\xi_\parallel$)	f^{**}
60	240	4,45	4,8	0,96	3,24	49	0,93
60	250	4,40	4,5	0,97	3,23	54	0,95
75	290	4,43	9,8	0,98	3,19	77	0,96
80	310	4,40	6,0	0,99	3,16	104	0,96
80	320	4,43	11,6	0,99	3,17	118	0,96

* Значения f получены из расчета экваториального рефлекса.

** Значения f получены из расчета меридионального рефлекса {004}.

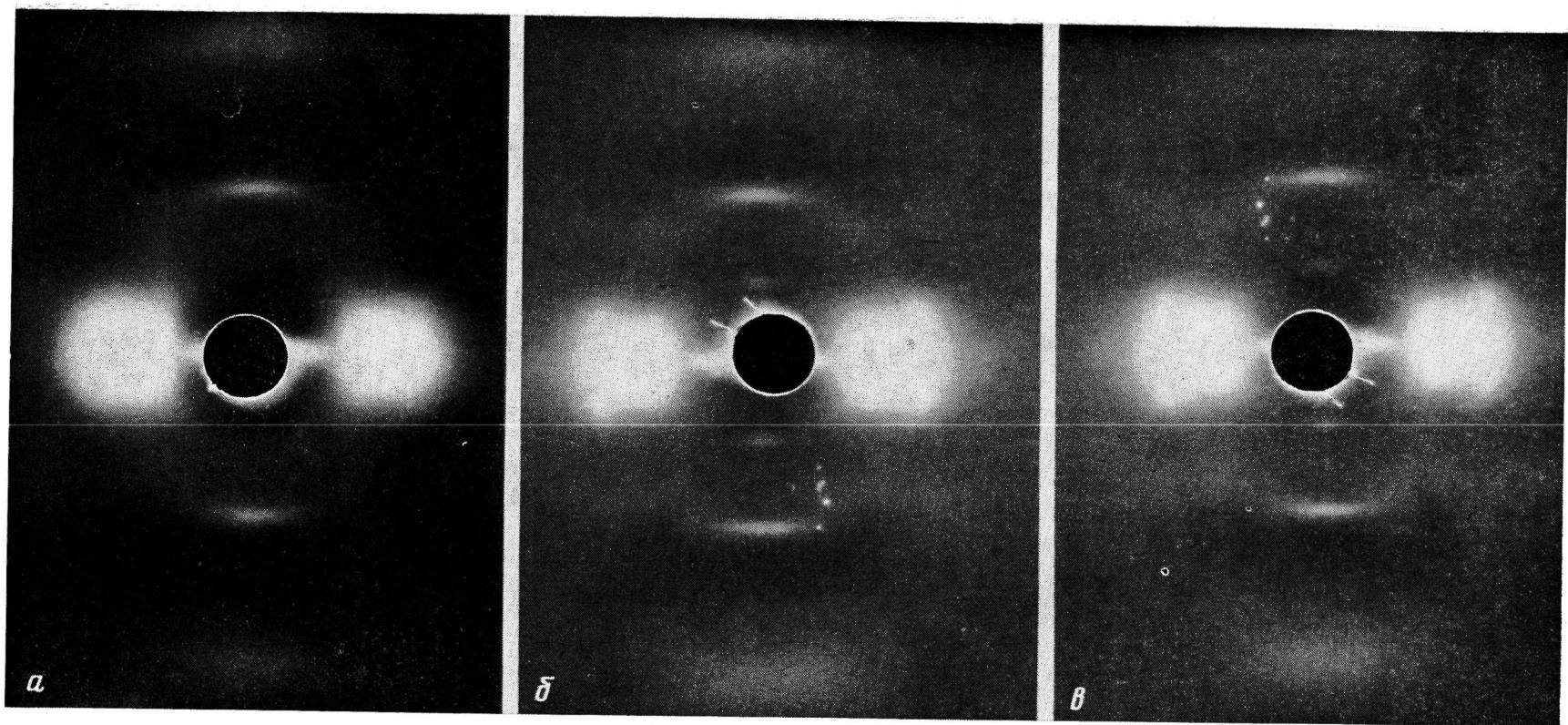


Рис. 1. Текстуррентгенограммы волокон исследуемых сополимеров, содержащие 60 (а), 75 (б) и 80% (в) звеньев ОБК

Текстуррентгенограммы волокон полимеров получали на камере КРМ-1 с приставкой для съемки на больших углах рассеяния. Кривые рассеяния рентгеновских лучей в меридиональном и экваториальном направлениях получали на дифрактометре ДРОН-2 в интервале углов $3-55^\circ$ с шагом $0,2^\circ$. Азимутальное распределение интенсивности получали на дифрактометре ДРОН-2 с применением текстурной приставки ГП-4, при ограничении высоты щелей и с использованием щелей Соллера. Во всех случаях использовали излучение медного анода, фильтрованное никелевой фольгой.

На рис. 1 приведены фоторентгенограммы волокон ПЭТФ/ОБК различного состава, полученных при максимальных температурах экструзии (остальные текстуррентгенограммы подобны приведенным). Для всех исследованных волокон наблюдается четко выраженная текстура, отличающаяся наличием диффузного экваториального максимума в области $4,4 \text{ \AA}$ (расщепляющегося на четырехточку в сополимере, содержащем 80% ОБК), четких меридиональных рефлексов, а также размытых отражений в квадранте. Общий вид текстуррентгенограмм для различных составов отличается незначительно. Имеющиеся различия проявляются на более тонком уровне при анализе дифрактограмм экваториального и меридионального рассеяния и данных по азимутальному сканированию (рис. 2, 3).

На дифрактограммах экваториального сканирования всех исследованных волокон наблюдается один диффузный максимум в области $4,5 \text{ \AA}$, полуширина которого уменьшается от 6° при 60% ОБК до 2° при 80% ОБК (рис. 2, а). Положение максимума при этом изменяется: он несколько смещается в сторону больших углов рассеяния, а интенсивность несколько увеличивается. На дифрактограммах меридионального сканирования наблюдается более сложная картина: в интервале углов до 55° выявляется четыре рефлекса различной интенсивности и ширины, причем при увеличении доли звеньев ОБК происходит сужение этих пиков, увеличение их интенсивности, а также некоторый сдвиг в сторону меньших углов рассеяния (рис. 2, б). Увеличение температуры экструзии волокон приводит к некоторому изменению параметров картины рассеяния (таблица).

Увеличение доли звеньев ОБК приводит к изменениям характера распределения интенсивности по азимуту для меридионального и экваториального рефлексов (рис. 3): ширина меридионального распределения уменьшается от 24 до 12° , а экваториального — от 15 до 11° . Расчет функций разориентации в соответствии с известной методикой [7] дает значения f в интервале $0,95-0,99$ для экваториального рефлекса и $0,94-0,96$ для меридионального рефлекса (таблица).

Рассмотрим полученные результаты с учетом имеющихся данных о структуре аналогичных сополимеров. Для аналогичных сополимеров в работах [3-5] была предложена кристаллическая ячейка орторомбического типа с периодом вдоль цепи $c=12,4 \text{ \AA}$, а наблюдаемые меридиональные рефлексы соответствуют второму, четвертому, шестому и восьмому порядкам отражения от величины c . Значения межплоскостных расстояний для соответствующих меридиональных рефлексов близки к полученным в работе [4], что свидетельствует о близости кристаллической ячейки. Однако в отличие от работы [4] на меридиональных кривых всех исследованных нами сополимеров присутствует слабое отражение, соответствующее $d=4,3 \text{ \AA}$, которое соответствует нечетному — третьему порядку отражения от идентичной системы плоскостей. Появление этого рефлекса, который должен быть полностью погашен для системы с винтовой осью второго порядка [4], свидетельствует о наличии тонких различий между кристаллической структурой исследуемых систем и описанных ранее. Результаты расшифровки элементарной ячейки будут опубликованы в отдельной работе.

Рассмотрим характеристики продольной и поперечной структурной упорядоченности исследуемых волокон. Для оценки корреляций в боковой (поперечной) упаковке макромолекул можно использовать значения соответствующих корреляционных длин ξ_{\perp} , которые рассчитываются из полуширин максимумов в предположении их лоренцевой формы, согласно

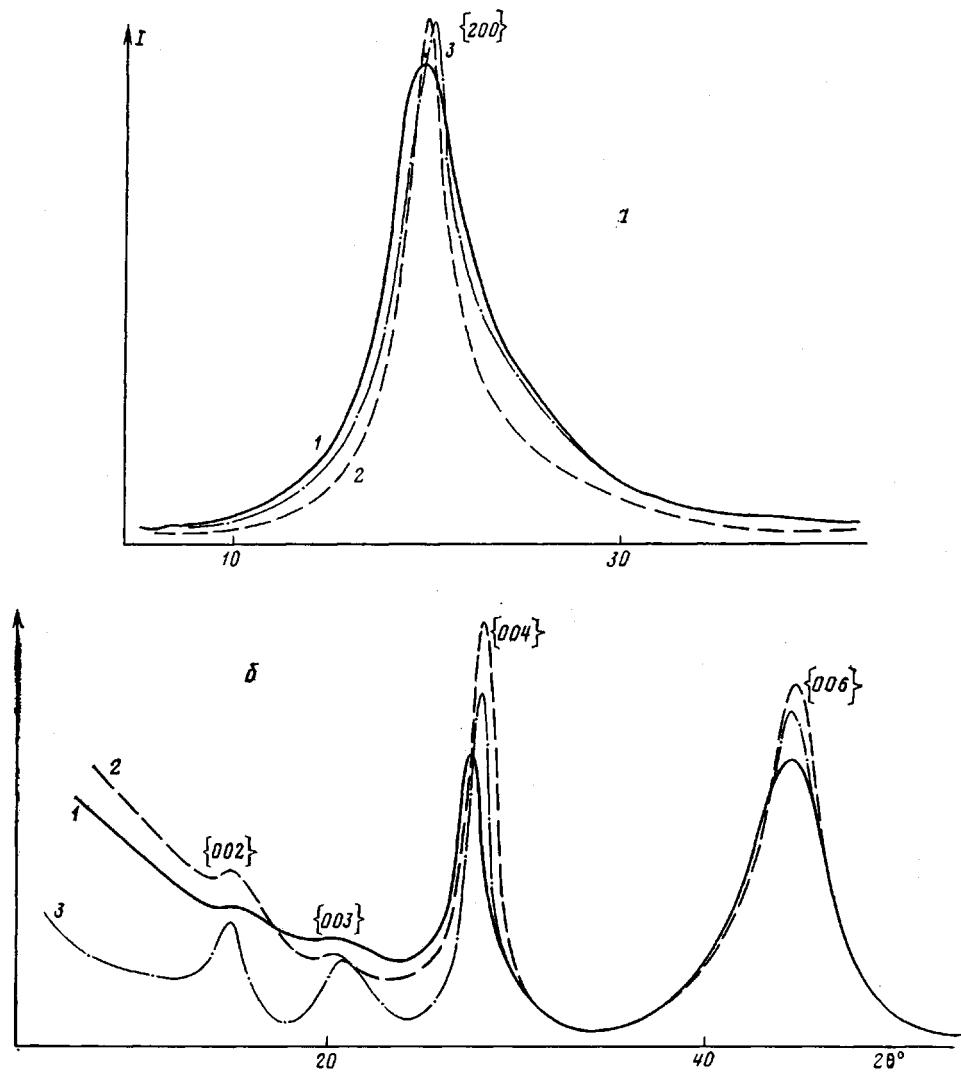


Рис. 2. Дифрактограммы экваториального (а) и меридионального (б) сканирования сополимеров, содержащих 60 (1), 75 (2) и 80% звеньев ОБК (3)

выражению

$$\xi_{\perp} = 2/\Delta s \quad [8], \quad (1)$$

где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, Δs — полуширина максимума, λ — длина волны.

Полученные значения ξ_{\perp} представлены в таблице. Как видно, для сополимера с 60% звеньев ОБК значения ξ_{\perp} находятся на уровне 5 Å, что характерно для систем с обычным ближним порядком жидкостного типа в размещении фрагментов молекул [8]. Отсутствие кристаллизации боковой упаковки макромолекул связано, очевидно, с быстрым охлаждением волокон при экструзии (закалка). Действительно, отжиг волокон при повышенных температурах приводит к появлению кристаллических рефлексов на экваториальных кривых (а для сополимера с 80% ОБК уже в исходном волокне наблюдаются дополнительные рефлексы). Улучшение боковой упорядоченности происходит и при увеличении доли звеньев ОБК: значения ξ_{\perp} в образце с 80% ОБК достигают 10–12 Å (таблица; рис. 4).

Наличие нескольких порядков отражения в меридиональном направлении позволяет оценить продольные размеры областей порядка (кристаллитов) L_{\parallel} и параметр паракристаллических нарушений вдоль оси волокна g , согласно выражению

$$\beta_h = 1/L + \pi^2 g^2 h^2/d, \quad [7] \quad (2)$$

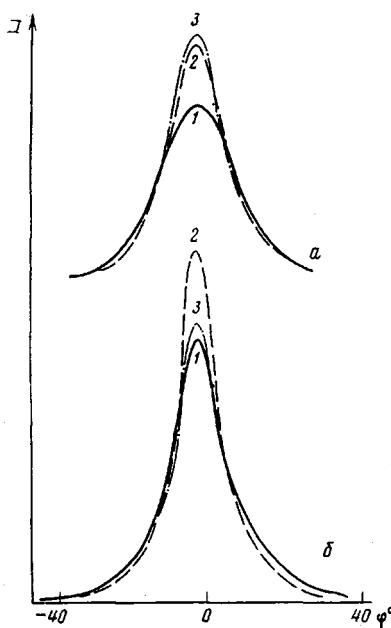


Рис. 3

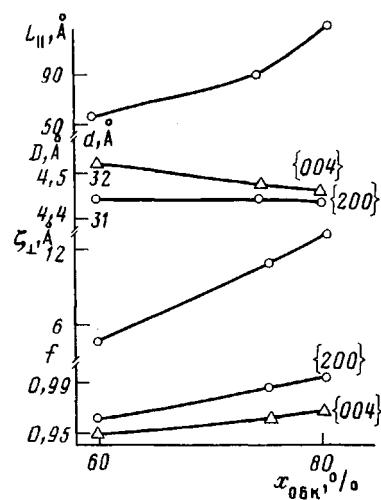


Рис. 4

Рис. 3. Азимутальное распределение интенсивностей меридионального (а) и экваториального (б) рефлексов сополимеров, содержащих 60 (1), 75 (2) и 80% звеньев ОБК (3)

Рис. 4. Зависимость структурно-ориентационных характеристик волокон сополимеров от содержания звеньев ОБК

где β_h — полуширина h порядка отражения, d — период решетки, $g = -\Delta d/d$.

Как видно из полученных данных (таблица), значения L_{\parallel} довольно велики и находятся на уровне нескольких сотен ангстрем. Увеличение доли жесткоцепных звеньев ОБК приводит к систематическому увеличению значений L_{\parallel} (рис. 4). Таким образом, трансляционный порядок в продольном размещении цепей сополимеров в волокнах охватывает несколько десятков периодов решетки и незначительно зависит от температурных режимов получения волокон (таблица). Величины флуктуации периодов решетки вдоль оси волокна довольно малы и характеризуются величинами g на уровне 2%, что характерно для систем с высоким совершенством порядка [7]. Увеличение доли жесткоцепных звеньев приводит к некоторому сокращению периода кристаллической ячейки вдоль оси волокна (рис. 4).

Обратимся к характеристикам ориентационной упорядоченности макромолекул исследуемых сополимеров (таблица; рис. 4). Прежде всего обращают на себя внимание предельно высокие абсолютные значения функции разориентации фрагментов макромолекул: величины f находятся на уровне 0,93–0,99, что существенно превышает полученные ранее для аналогичных систем величины f (в пределах до 0,8). Вероятно, невысокие значения ориентации для исследованных ранее сополимеров обусловлены значительной неоднородностью, блочностью макромолекул [3–5]. Увеличение доли жесткоцепных звеньев ОБК приводит к некоторому улучшению ориентационного порядка (рис. 4).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы о характере структурной упорядоченности волокон сополимеров ПЭТФ/ОБК. Исследованные волокна сополимеров отличаются высоким уровнем ориентационного порядка: величины функций разориентации достигают предельно высоких значений — до 0,99. Боковая упаковка макромолекул характеризуется ближним порядком жидкостного типа с величинами соответствующих корреляционных длин ξ_{\perp} в пределах 5–10 Å и межплоскостных расстояний 4,3–4,4 Å. Про-

дольные размеры кристаллитов (вдоль оси волокна) находятся в пределах 100–400 Å, что включает несколько десятков периодов трансляции элементарной ячейки. Значения параметров паракристаллических нарушений вдоль оси волокна находятся в пределах 2–4%, что характерно для систем совершенного типа. Параметр \bar{c} элементарной ячейки в исследуемых сополимерах близок к значениям, полученным для аналогичных систем [3–5]. Увеличение доли жесткоцепных звеньев от 60 до 80% приводит к существенному улучшению структурных и ориентационных характеристик волокон: значения поперечных корреляционных длин увеличиваются от 5 до 12 Å, продольные размеры кристаллитов L_{\parallel} возрастают в несколько раз, параметр паракристаллических нарушений значительно уменьшается, значения функций ориентации увеличиваются на 3–4%. Увеличение температур экструзии при получении волокон приводит к некоторому улучшению характеристик структурной упорядоченности (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lenz R. W., Jin J. L. // Polymer News. 1986. V. 11. № 7. P. 200.
2. Muramatsu H., Krigbaum W. R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2850.
3. Joseph E., Wilkes G. L., Baird D. G. // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 689.
4. Blackwell J., Lieser G., Gutierrez G. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1418.
5. Takeuchi Y., Yamamoto F., Yamakawa S. // Polymer J. 1984. V. 16. № 7. P. 579.
6. Jackson W., Kunfuss H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2043.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Кругляк Н. Е., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 330 с.
8. Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Могилевский Л. Ю., Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 6. С. 1802.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт технологий полимеров
АН ГДР, Дрезден

Поступила в редакцию
25.V.1987

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HIGH-ORIENTED FIBERS OF COPOLYMERS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE – OXYBENZOIC ACID OBTAINED FROM THE LIQUID CRYSTALLINE MELT

Tsukruk V. V., Shilov V. V., Yenikhen D.

Summary

High-oriented fibers of copolymers of polyethylene terephthalate with oxybenzoic acid (60–80% of the acid) have been studied by X-ray analysis. The fibers were obtained by extrusion from the LC melt at various temperatures. The partially crystalline structure of obtained fibers is characterized by the longitudinal dimensions of the crystalline-order domains being equal to several hundreds Å, while in the side packing of macromolecules only the near (10–30 Å) order is observed. An increase of the oxybenzoic units content results in improving of ordering in the system. The level of the orientational order in fibers is very high and the values of the deorientation functions of macromolecules are equal to 0.93–0.99.