

УДК 541.64:532.54:539.2

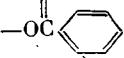
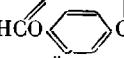
© 1991 г. В. Е. Древаль, В. В. Зуев, Е. В. Котова,
П. И. Хохлов, И. А. Волегова, Е. М. Антипов,
Ю. К. Годовский, С. С. Скороходов,
Б. Г. Куличихин

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ
ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИАЛКИЛФУМАРОИЛ-*bis*-4-ОКСИБЕНЗОАТОВ**

Исследованы реологические, термодинамические и структурные свойства ЖК-полиэфиров – полигекса- и полидекаметиленфумароил-*bis*-4-оксибензоатов и статистического сополимера на их основе. Все они образуют смектическую фазу в области ЖК-состояния. Переход от гомо- к сополизифиру приводит к расширению температурной области существования ЖК-состояния. Для сополизифира характерна высокая чувствительность структуры к термической предыстории в области плавления. В этом случае длительный отжиг ведет к коренной перестройке структуры сополимера, начинаящейся в расплаве, что вызывает резкое возрастание вязкости во времени. При высоких напряжениях сдвига реализуется высокая степень молекулярной ориентации вдоль потока с расположением смектических слоев перпендикулярно направлению течения. В области плавления на особенности течения гомо- и сополиэфиров накладывается существование метастабильной сетки с узлами кристаллической природы. При этом строение элементарной ячейки кристаллитов зависит от состава и термической предыстории.

Исследования последних лет свидетельствуют о сложном изменении реологического поведения термотропных ЖК-полимеров в зависимости от структуры и предыстории ее формирования [1–3]. В большинстве работ рассматривают реологическое поведение ЖК-сополимерных продуктов. Ряд особенностей их поведения связывают с существованием в ЖК-состоянии дополнительной физической сетки кристаллической природы, возникающей из-за композиционной неоднородности сополимера. Такая сетка, по мнению одних авторов [2, 4], затрудняет ориентацию макромолекул при течении, в то время как другие авторы [5] полагают, что кристаллические узлы играют роль усиливающего наполнителя. Для более глубокого понимания особенностей реологического и структурного поведения ЖК-полимеров представляют интерес комплексные исследования ЖК-гомополимеров и сополимеров на их основе, чему и посвящена настоящая работа.

Изучали ЖК-полиэфиры – полигексаметиленфумароил-*bis*-4-оксибензоат (ПЭФ-6) и полидекаметиленфумароил-*bis*-4-оксибензоат (ПЭФ-10) с химическим строением

O O O O
|| || || ||
—OC  OCCH=CHCO  COR—, (R=(CH₂)₆ в первом и (CH₂)₁₀ – во втором случаях) и статистический сополизифир (СПЭФ), состоящий на 2/3 из ПЭФ-6 и на 1/3 из ПЭФ-10. Все продукты получали методом высокотемпературной поликонденсации в растворе, как это описано ранее [6]. ММ образцов ПЭФ-6, ПЭФ-10 и СПЭФ, по данным измерения вязкости разбавленных растворов в трифтормасляной кислоте при 25°, равны соответственно 1,6·10⁴; 1,8·10⁴ и 2,1·10⁴. Значения констант в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, необходимые для расчета ММ, были взяты из работы [7].

Исследования релаксационных и фазовых переходов проводили методом ДСК с помощью калориметра DSC-7 (Перкин – Эльмер) при скорости сканирования 5–40 град/мин.

Дифрактограммы в интервале углов $1\text{--}40^\circ$ получали на дифрактометре ДРОН-3,0 (Си K_α -излучение, кварцевый фокусирующий монохроматор), снабженном нагревательной печью. Фоторентгенограммы снимали на установке ИРИС-3,0 (Си K_α -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Как в первом, так и во втором случае использовали съемки на просвет.

Реологические исследования проводили на микровискозиметре МВ-2 [8]. Использовали капилляр с диаметром 0,8 мм и отношением длины к диаметру, равным 12.

Термограммы исследованных полимеров (рис. 1) содержат ступеньки, отвечающие их расстеклованию T_c , и эндотермические пики, соответствующие плавлению $T_{пл}$ и переходу с ростом температуры из ЖК- в изотропное состояние $T_{из}$. Величины T_c , $T_{пл}$ и $T_{из}$, а также теплоты плавления $Q_{пл}$ и изотропизации $Q_{из}$, приведены в таблице.

Повторное нагревание образцов после их быстрого охлаждения практически не влияет на температуры и теплоты переходов ПЭФ-6 и ПЭФ-10, но значительно меняет термограмму СПЭФ. При этом происходило небольшое снижение T_c и исчезновение двух вторичных максимумов, расположавшихся слева от основного пика плавления. По-видимому, они были обусловлены образованием несовершенных кристаллитов СПЭФ при выделении его из раствора после синтеза. В то же время положение пика, соответствующего переходу из ЖК- в изотропное состояние, остается практически неизменным.

Обладая более длинной гибкой связью, что увеличивает гибкость цепи в целом, ПЭФ-10 имеет более низкие $T_{пл}$ и $T_{из}$ по сравнению с ПЭФ-6. Это способствует сужению области ЖК-состояния ($T_{из} - T_{пл}$) от 34 до 18° при переходе от первого ко второму полимеру и к смещению интервала ($T_{из} - T_{пл}$) в сторону более низких температур. $T_{пл}$ СПЭФ оказывается ниже $T_{пл}$ ПЭФ-6 и ПЭФ-10, что типично для статистических сополимеров [9]. Вместе с тем из анализа полученных данных следует, что $T_{из}$ СПЭФ занимает промежуточное положение между температурами изотропизации ПЭФ-6 и ПЭФ-10 и отвечает линейной зависимости $T_{из}$ от состава сополимера. В целом эффект сополимеризации значительно расширяет температурный диапазон ЖК-состояния по сравнению с ($T_{из} - T_{пл}$) гомополиэфиров. Вместе с тем близкие значения $Q_{из}$ всех трех исследованных образцов отражают, по-видимому, близость структуры их мезофаз, по крайней мере в области $T_{из}$.

Анализ дифрактограмм (рис. 2) показывает, что ПЭФ-6 и ПЭФ-10 при комнатной температуре являются частично кристаллическими продуктами с достаточно богатым набором рефлексов в больших углах. Однако дифракционная картина СПЭФ (кривая 1) несколько беднее, а степень его кристалличности ниже. Об этом же свидетельствует меньшее значение $Q_{пл}$ по сравнению с $Q_{пл}$ для ПЭФ-6 и ПЭФ-10. Для изученных образцов характерно наличие пика в интервале углов $3\text{--}5^\circ$ (межплоскостное расстояние $d=16\text{--}29 \text{ \AA}$).

Результаты температурных рентгенографических исследований указывают четко выраженную слоистость структуры в области ЖК-состояния при отсутствии дальнего порядка внутри слоя, образованного мезогенными группами, т. е. на то, что все три исследуемых полимера относятся к смектикам.

Из кривых течения, приведенных на рис. 3, следует, что в общем случае ПЭФ-6, ПЭФ-10 и СПЭФ ведут себя как неньютоновские жидкости,

Температуры и теплоты переходов исследованных полимеров

Полимер	T_c°	$T_{пл}^\circ$	$T_{из}^\circ$	$Q_{пл}, \text{Дж/г}$	$Q_{из}, \text{Дж/г}$
ПЭФ-6	32	190 (202)	224 (230)	15,3 (18,5)	14,7 (10,5)
ПЭФ-10	32	160 (166)	178 (180)	15,0 (14,2)	15,0 (8,8)
СПЭФ	24	142	208	11,0	15,2

Примечание. Цифры в скобках — данные работы [6].

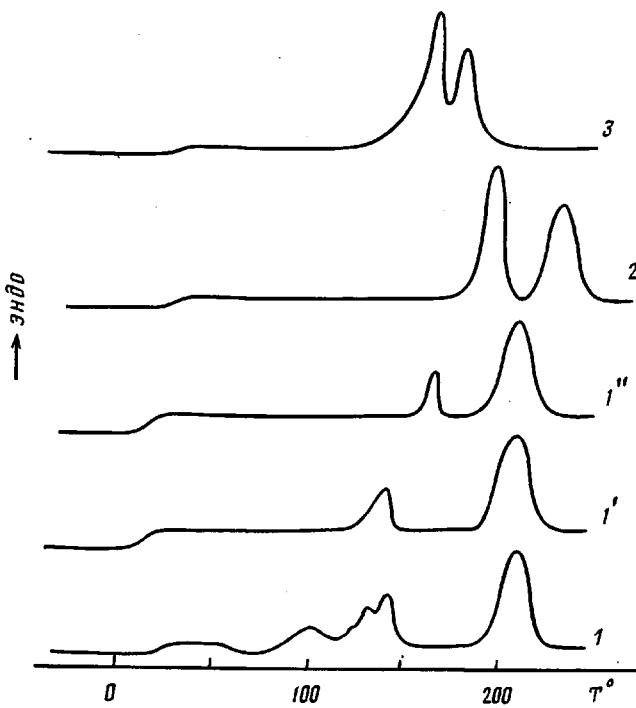


Рис. 1. Термограммы: 1, 1', 1'' – СПЭФ (1 – первое прогревание, 1' – повторное прогревание, 1'' – после отжига при 154° в течение 28 ч); 2 – ПЭФ-6 (первое прогревание), 3 – ПЭФ-10 (первое прогревание)

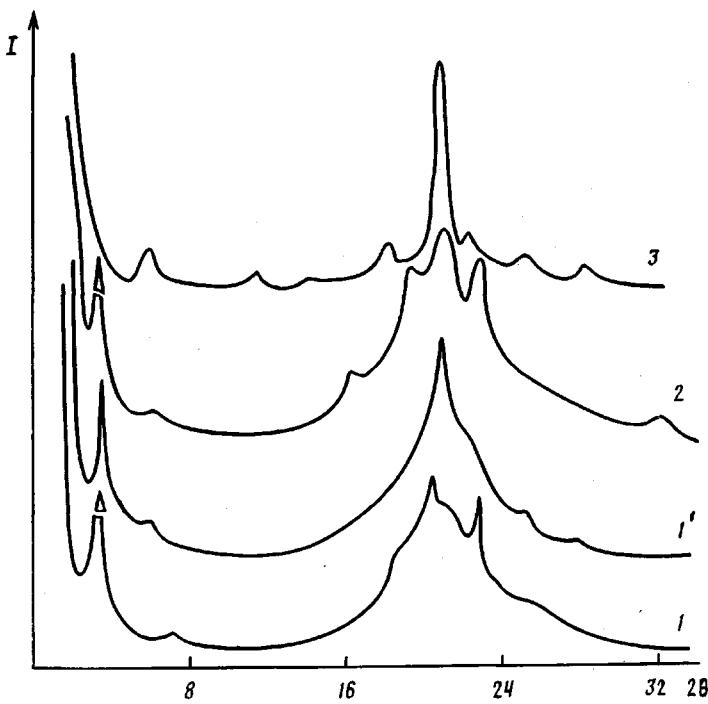


Рис. 2. Дифрактограммы: 1, 1' – СПЭФ (1 – исходный образец, 1' – образец после отжига при 160° в течение 2 ч), 2 – ПЭФ-6, 3 – ПЭФ-10

вязкость которых убывает с ростом напряжения τ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Однако приближение температуры опыта к $T_{из}$ снижает степень аномалии вязкости, тогда как при более низких температурах выявляется различие в поведении ПЭФ-6 и ПЭФ-10, с одной стороны, и СПЭФ, с другой

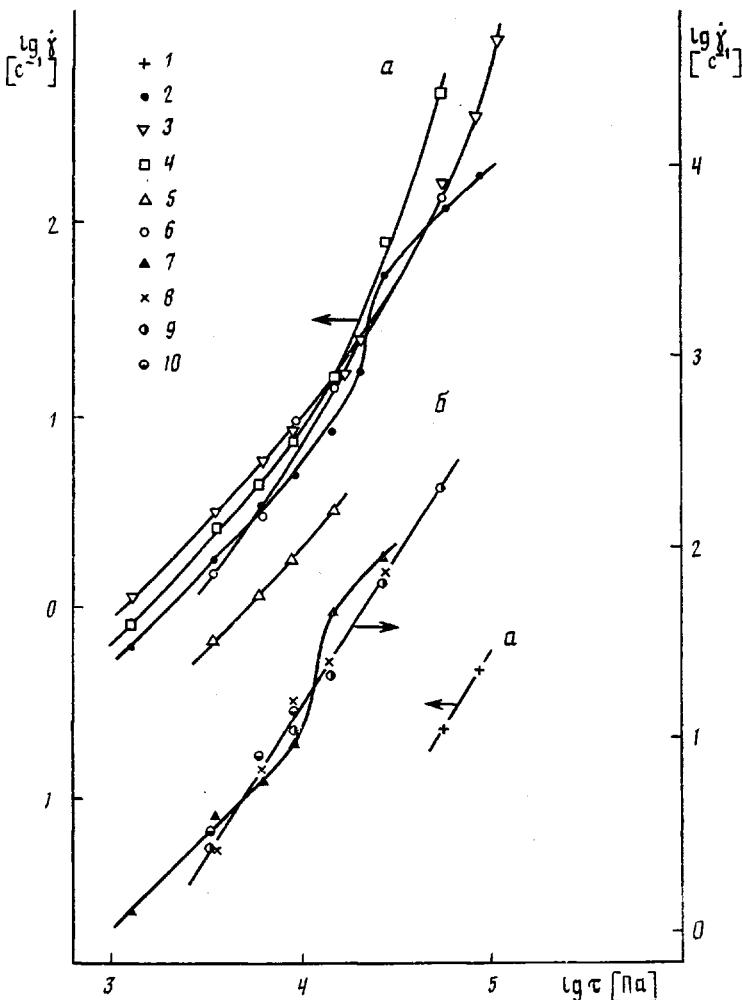


Рис. 3. Кривые течения ПЭФ-10 (а), ПЭФ-6 (б) и СПЭФ (с) при различных температурах: а, б: 1 – 154, 2 – 161, 3 – 168, 4 – 174, 5 – 180; б – 188, 7 – 209, 8 – 216, 9 – 219, 10 – 226°; с: 1 – 154; 2, 3 – 160; 4 – 170, 180; 5 – 190; 6 – 200°. Продолжительность прогревания СПЭФ 20 (1, 2, 4–6) и 80 мин (3)

гой. В первом случае наблюдается переход к S-образным кривым течения, во втором – зависимость $\lg \dot{\gamma} (\lg \tau)$ оказывается чувствительной к продолжительности предварительного прогревания полимера, а при достаточно низких температурах резко усиливается зависимость скорости от напряжения сдвига, начиная с его некоторого значения. Возможно, и в случае СПЭФ имеется тенденция к S-образным кривым.

Рисунок 4 демонстрирует зависимость вязкости от температуры для ПЭФ-10 и СПЭФ, для которых измерения могли быть проведены в более широком диапазоне температур, чем для ПЭФ-6. Вязкость обоих полимеров претерпевает с температурой экстремальное изменение, характерное для концентрированных растворов многих ЖК-полимеров [1]. По аналогии с растворами ЖК-полимеров, такое изменение вязкости с ростом температуры свидетельствует о появлении в расплаве исследуемых полимеров изотропной фазы в области минимума кривых. Дальнейшее возрастание вязкости при росте T связано с увеличением концентрации изотропной фазы в расплаве. Максимум вязкости соответствует переходу расплава в изотропное состояние. Температура, отвечающая максимуму вязкости ПЭФ-10, оказывается близкой к его T_{iz} , определенной методом ДСК. Однако этот максимум не мог быть достигнут для СПЭФ из-за химичес-

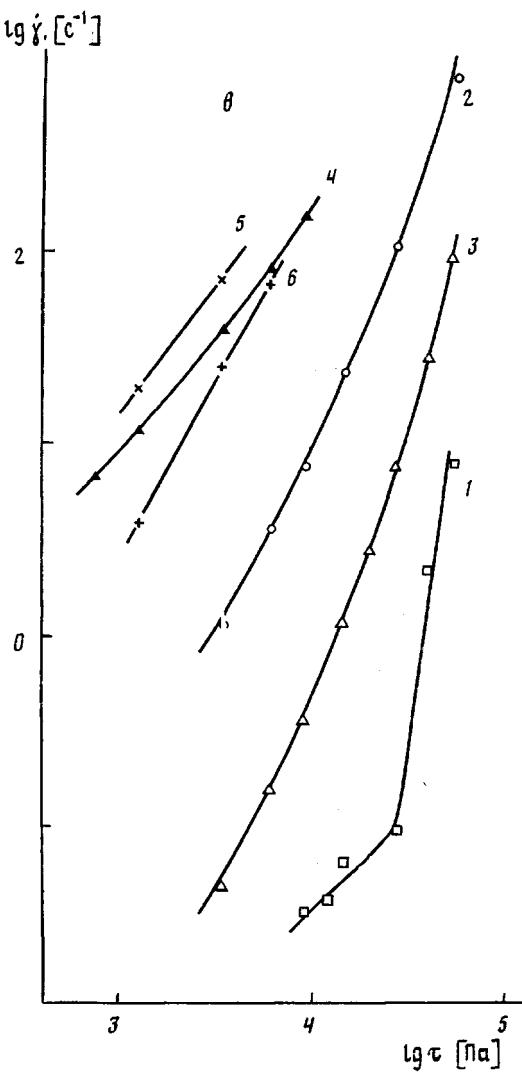


Рис. 3в

кой сшивки по двойным связям в фрагментах фумаровой кислоты при $T > 200^\circ$. В этом случае наблюдалось непрерывное возрастание вязкости во времени (рис. 4).

В соответствии с данными рис. 3 чувствительной к продолжительности нагревания оказывается вязкость СПЭФ и в области $T_{\text{пл}}$. При этом увеличение продолжительности прогревания приводит к резкому увеличению как вязкости, так и рассчитанной из рис. 4 энергии активации вязкого течения. В частности, увеличение времени прогревания от 10 до 80 мин при 160° способствует возрастанию энергии активации в 4 раза — от 250 до ~ 1000 кДж/моль. Это изменение вязкости не связано с протеканием химических процессов во времени. Так, кратковременное прогревание отожженного при 160° образца до $T_{\text{из}}$ и его быстрое последующее охлаждение приводит к снижению вязкости при 160° до значения, предшествовавшего отжигу.

Для выяснения природы структурных изменений в СПЭФ во времени в области $T_{\text{пл}}$ была изучена кинетика изменения вязкости в зависимости от удаленности температуры опыта от $T_{\text{пл}}$ исходного образца, а также проведены ДСК и рентгенографические исследования при его длительном отжиге. Как видно из рис. 5, при удалении на $\geq 30^\circ$ от $T_{\text{пл}}$ вязкость СПЭФ не меняется во времени. Однако при меньшем удалении от $T_{\text{пл}}$ происходит резкое нарастание η , которое выражено тем сильнее, чем температура

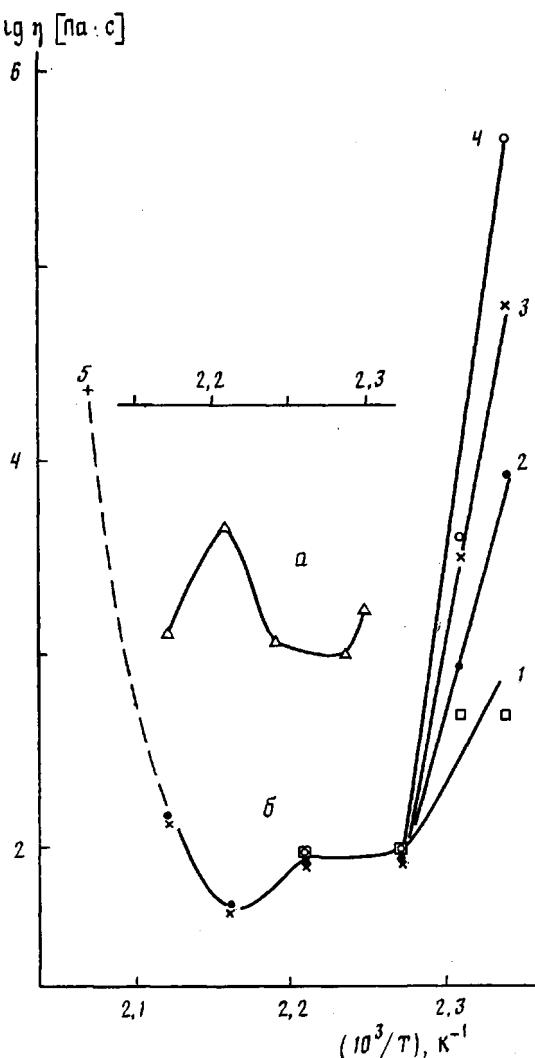


Рис. 4. Зависимость вязкости от температуры. а: ПЭФ-10 при $\tau=1 \cdot 10^4$ Па, б – СПЭФ при продолжительности прогревания 10 (1), 20 (2), 50 (3), 80 (4), 120 мин (5) и напряжении сдвига $3,4 \cdot 10^3$ (1–4) и $2,8 \cdot 10^4$ Па (5)

опыта ближе к $T_{\text{пл}}$. При этом значения вязкости могут увеличиваться на 4–5 десятичных порядков.

Анализ рентгенографических данных в больших углах, полученных в процессе отжига СПЭФ при 160° , показал, что после первых 3–5 мин нагревания в ЖК-состоянии на фоне аморфного гало появляется кристаллический рефлекс с $d=4,3$ Å (соответствующий ему пик на дифрактограмме показан на рис. 5). Высота и площадь этого пика возрастают во времени, свидетельствуя о кристаллизации СПЭФ в процессе отжига. Как следует из рис. 5, между $\lg \eta$ и степенью кристалличности, оцененной по отношению площади пика к полной площади под кривой интенсивности рассеяния, существует линейная связь.

Рассмотренные результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными методом ДСК. Эти данные (рис. 1) показывают, что в отличие от гомополиэфиров длительный отжиг СПЭФ (например, 28 ч при 154°) повышает $T_{\text{пл}}$ от исходного значения 142 до 165° , одновременно снижая $Q_{\text{пл}}$, тогда как $T_{\text{из}}$ и $Q_{\text{из}}$ остаются практически неизменными. Равновесная $T_{\text{пл}}$ СПЭФ определена не была из-за опасения протекания химических процессов при очень длительном отжиге. Ниже величину $T_{\text{пл}} = 165^\circ$ будем условно называть конечной или «равновесной».

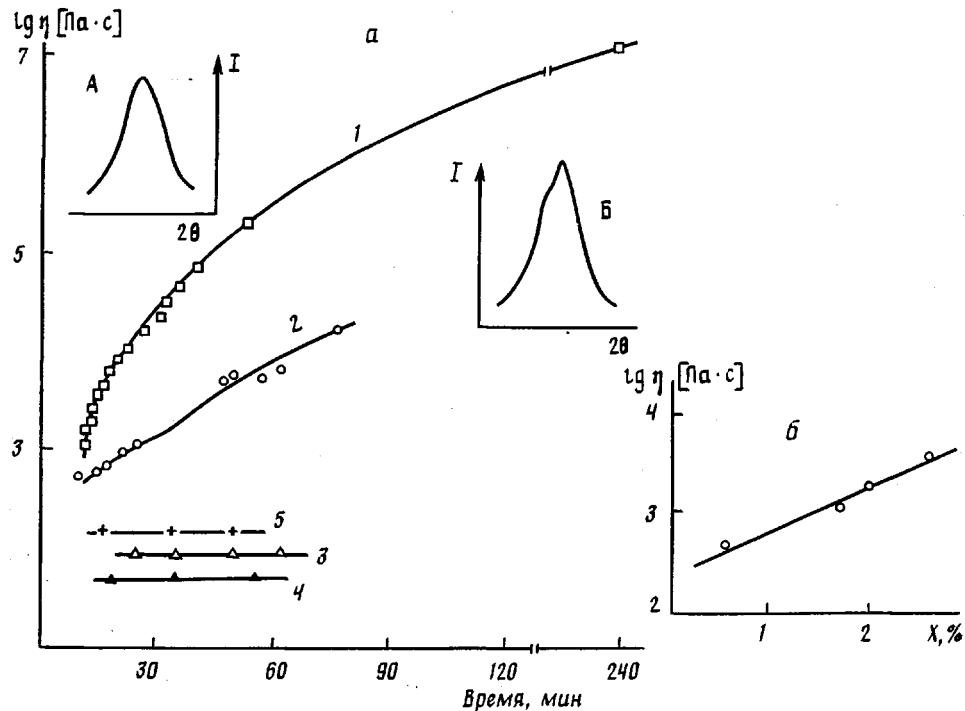


Рис. 5. Зависимость вязкости СПЭФ от продолжительности отжига (а) и от степени кристалличности X (б). Температура: 1 – 154, 2 – 160, 3 – 180, 4 – 190, 5 – 200°. Значения вязкости приведены при $\tau = 3,4 \cdot 10^3$ Па. А и Б – дифрактограммы СПЭФ при 160° до и после отжига соответственно

Наблюдаемое изменение структуры СПЭФ при отжиге в области $T_{\text{пл}}$ исходного образца не связано с рекристаллизацией полимера. Как следует из полученной при комнатной температуре дифрактограммы отожженного при 160° образца СПЭФ, в результате отжига его исходная структура трансформируется в новую кристаллическую систему укладки цепей с высоким дальним порядком. В этом случае в больших углах на фоне аморфного гало виден лишь один основной пик, соответствующий рефлексу $d = 4,25 \text{ \AA}$, а также два менее интенсивных пика, отвечающих $d = 3,56$ и $3,22 \text{ \AA}$ (рис. 2, кривая I').

Дифракционная картина рассеяния гомополиэфиров в результате отжига в ЖК-состоянии не претерпевает существенных изменений. Это в совокупности с данными по ДСК свидетельствует о стабильности их структуры, полученной при выделении из раствора после синтеза.

Для более глубокого понимания особенностей течения ПЭФ-6, ПЭФ-10 и СПЭФ при разных напряжениях сдвига и сопровождающих течению структурных изменений были проведены рентгеноструктурные исследования экструдатов при комнатной температуре. Съемки в больших и малых углах обнаружили богатую картину изменения структуры исследованных полимеров в зависимости от τ и диапазона температур. В области небольших τ во всех случаях наблюдали почти полностью изотропную картину рассеяния в больших углах, что свидетельствовало об отсутствии ориентации макромолекул при течении. Повышение τ сопровождалось возрастанием ориентации.

В области малых углов можно выделить три последовательных варианта расположения слоев, образованных мезогенными группами полимера по отношению к направлению течения (рис. 6). При малых τ на рентгенограмме на фоне изотропного кольца появляются рефлексы, ответственные за периодичность слоев. Они могут локализоваться как на экваторе, так и на меридиане (рис. 6, случай I' и I''). Это указывает на возможность расположения слоев мезогенных групп полимера как вдоль,

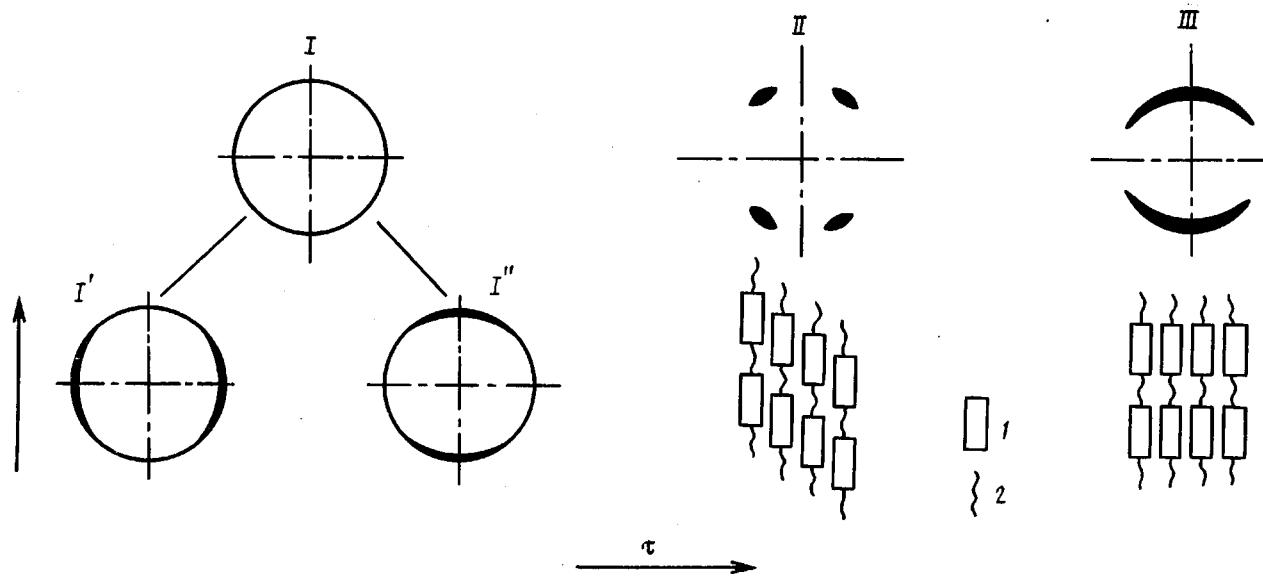


Рис. 6. Схема изменения картин малоуглового рентгеновского рассеяния и ориентации макромолекул в зависимости от напряжения сдвига при течении ЖК-расплавов. 1 – мезогенная группа, 2 – гибкий участок макромолекулы. Вертикальная стрелка – направление экструзии

так и попереk направления течения, что может быть вызвано случайными причинами.

С ростом τ малоугловые рефлексы из «двухточечных» преобразуются в четырехточечные, находящиеся вблизи меридиана (этому соответствует расположение слоев под углом к оси течения), в то время как макромолекулы между слоями расположены параллельно оси экструзии (рис. 6, случай II). В области больших τ ориентация макромолекул практически не изменяется, но рефлексы, отвечающие за межслоевую периодичность, вновь трансформируется в сгущения интенсивности на меридиане. Это свидетельствует об ортогональной ориентации слоевых плоскостей к оси течения (рис. 6, случай III) при параллельной ориентации самих мезогенных групп в слое. Увеличение температуры опыта и приближение ее к $T_{из}$ приводит к снижению τ , необходимого для реализации соответствующего ориентационного состояния.

При анализе рассмотренных данных следует иметь в виду, что в настоящее время более или менее четкие представления о механизме течения ЖК-полимеров существуют лишь для полимерных нематиков [1]. Для них увеличение τ приводит к перестройке, ориентации и частичному слиянию доменов с постепенным переходом в пределе к течению на монодоменном уровне. Вопрос о механизме течения полимерных смектиков остается практически открытым. В случае низкомолекулярных смектиков их течение реализуется путем взаимного скольжения жестких плоскостей, образованных мезогенными группами с частичными изгибами и разрушением слоев, в результате чего вязкость смектической фазы оказывается значительно выше вязкости изотропной фазы [10]. В этой связи заметим, что в случае исследованных полимеров, по крайней мере для ПЭФ-10 (рис. 4), вязкость мезофазы меньше вязкости изотропного расплава, что характерно для полимерных нематиков [1].

По-видимому, для исследованных смектических ЖК-полимеров течение при малых τ происходит на уровне перемещения случайно ориентированных относительно направления потока смектических доменов. Что касается области больших τ , то наиболее вероятной представляется гипотеза о разрушении смектической фазы и появлении нематической фазы, по которой и осуществляется течение. При этом нематическая фаза включает в себя циботактические кластеры — микродомены с локальной смектической структурой (об этом свидетельствуют рентгенографические данные). Подобного рода сочетание нематической и смектической фаз известны в определенных областях температур для низкомолекулярных ЖК и в отсутствие внешнего механического воздействия [11]. Прекращение течения исследуемых полимеров приводит, очевидно, к восстановлению смектической структуры в целом. При этом она оказывается определенным образом ориентированной по отношению к направлению потока.

Именно из-за сложной структуры потока рентгеноструктурные и реологические данные обнаруживают детали, свидетельствующие о специфическом характере течения исследованных гомо- и сополиэфиров в области $T_{пл}$. Так, для ПЭФ-6, имеющего в этом случае, как и ПЭФ-10, S-образную кривую течения (рис. 3), ориентация полимера на уровне макромолекул и слоев мезогенных групп начинает проявляться лишь при достаточно высоком значении τ , которому соответствует резкое возрастание скорости сдвига. При этом сразу реализуется второй вариант, отвечающий скошенному расположению слоев мезогенных групп. Этот этап сменяется с ростом τ третьим вариантом с перпендикулярным расположением слоев к направлению экструзии. Вероятно, такой «критический» характер течения обусловлен наличием в ЖК-расплаве гомополиэфира в области $T_{пл}$ остатков его кристаллической решетки, разрушение которой при деформировании приводит к облегчению ориентации и повышению текучести полимера.

В случае СПЭФ особенности его течения вблизи $T_{пл}$ определяются плотностью сетки кристаллитов, формирующихся при отжиге образца. При этом возрастание плотности такой сетки с увеличением времени или снижением температуры прогревания приводит не только к повышению

вязкости, но и к увеличению τ , начиная с которого проявляется ориентация полимера при течении. Так, при 160° и предварительном времени прогревания, равном 20 мин, по данным рентгеноносных исследований, ориентация СПЭФ в процессе течения начинает проявляться уже при $\tau \geq 4 \cdot 10^3$ Па. Увеличение длительности прогревания до 80 мин при той же температуре приводило к тому, что ориентация СПЭФ при течении начиналась лишь при высоких $\tau \geq 4 \cdot 10^4$ Па. Наконец, в случае 20 мин отжига при 154° ориентацию СПЭФ при течении вообще не наблюдали.

По-видимому, генерируемая при термообработке кристаллическая фаза и ее разрушение под действием τ ответственны за проявление аномалии вязкости отожженных образцов СПЭФ, причем в тем большей степени, чем больше глубина отжига. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что кривые $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ для СПЭФ, подобно соответствующим зависимостям для ПЭФ-6 и ПЭФ-10 в области T_{pl} обнаруживают резкое увеличение объемного расхода при достижении «критической» величины τ (рис. 3, в, кривая, относящаяся к 154°). Вместе с тем ниже критического значения τ для всех рассматриваемых полимеров характерно течение с постоянной вязкостью.

Такое поведение напоминает поведение низкомолекулярных дисперсных систем (консистентных смазок) [12], наполненных высокодисперсным наполнителем полимеров [13] и их концентрированных растворов [14], которые обнаруживают текучесть (ползучесть) при напряжениях ниже предела текучести. Все эти системы обладают развитым пространственным каркасом, образованным наполнителем. По-видимому, течение исследуемых ЖК-полимеров в области T_{pl} при значениях τ ниже «критического» определяется релаксационной перестройкой пространственной сетки под влиянием деформирования, скорость которой выше величины, обратной продолжительности воздействия. В этой связи величине критического напряжения может быть приписан смысл параметра, характеризующего прочность такой сетки. Не исключено, что фаза, формирующаяся в области T_{pl} , не является истинно кристаллической, а представляет собой мезоморфную структуру («кондис-кристалл» [15]), характеризующуюся двумерным дальним порядком упаковки центров цепей при наличии лишь ближней упорядоченности вдоль оси макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В. Г. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 416 с.
2. Куличихин В. Г., Полушкин Е. Ю., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Хохлов П. И., Раскина А. Б., Волохина А. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
3. Yang D.-K., Krigbaum W. R. // J. Polymer Sci. B. 1989. V. 27. № 4. P. 819.
4. Muramatsu H., Krigbaum W. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 4. P. 803.
5. Acierno D., La Mantia F. F., Polizzetti G., Ciferri A., Valenti B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1455.
6. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
7. Molehanov Lu. S., Buchanan J. W., Bilibin A. Ju., Skorokhodov S. S. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 135. P. 213.
8. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 417.
9. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., 1966. 336 с.
10. Porter R. S., Johnson J. F. // Rheology. V. 4. N. Y., 1987. P. 317.
11. Де Женин П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977. 400 с.
12. Павлов В. П., Виноградов Г. В. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 3. С. 424.
13. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu., Nikolaeva N. E. // Intern. J. Polymer Materilas. 1972. V. 2. № 1. P. 1.
14. Matsumoto T., Hitomi C., Onogi S. // Trans. Soc. Rheology. 1975. V. 19. № 4. P. 541.
15. Wunderlich B., Grebowicz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. № 1. P. 1.

V. Ye. Dreval', V. V. Zuev, Ye. V. Kotova, P. I. Khokhlov,
I. A. Volegova, Ye. M. Antipov, Yu. K. Godovskii,
S. S. Skorokhodov, V. G. Kulichikhin

RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL FEATURES
OF LIQUID CRYSTALLINE POLYALKYLENE
FUMAROYL-*bis*-4-OXYBENZOATES

S u m m a r y

Rheological, thermodynamic and structural properties of LC polyesters – polyhexa- and polydecamethylene fumaroyl-*bis*-4-oxybenzoates and of the random copolymer on their basis have been studied. All these polymers form the smectic phase in the LC region. The transition from homo- to copolyester results in the widening of the region of the LC phase existence. Copolyester is characterized by the high sensitiveness of the structure to the thermal prehistory in the melting region. In this case the long annealing results in the essential rearrangement of the copolymer structure beginning in the melt and manifested in the sharp increase of viscosity in time. For high shear stresses the high degree of the molecular orientation along the flow is realized with disposition of smectic layers perpendicular to the flow direction. In the melting region the features of the homo- and copolymers flow are complicated by existence of the metastable network with crystalline lattice sites. The structure of the elementary cell of crystallites depends on the composition and thermal prehistory.