

УДК 541.64:539.2

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЖК-ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

© 1993 г. Н. А. Платэ, В. Г. Куличихин, Е. М. Антипов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

С целью выяснения принципиальных особенностей температурной эволюции структуры и реологических свойств термотропных ЖК-полимеров методами реологии, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и механических испытаний проведено исследование серии близких по химическому строению гомополиэфиров, статистических сополиэфиров и их механических смесей. Обнаружено, что эти объекты претерпевают по температурной шкале сложную цепь релаксационных и фазовых переходов, приводящих к реализации конформационно нарушенных упорядоченных фаз. Установлено, что сополиэфиры склонны к формированию множества упорядоченных фаз, дискретно плавящихся по мере повышения температуры, в большей степени, чем гомополиэфиры. Для сополиэфира на основе *n*-гидроксибензойной и терефталевой кислот, а также фенилгидрохинона высказана гипотеза о существовании мезофазы типа ЖК-смектика *A*, что весьма необычно для полимера, в котором отсутствуют мотивы чередования мезогенных групп в цепи, хотя их наличие является необходимым условием возникновения слоевой структуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Термотропные ЖК-полиэфиры до сих пор являются одним из наиболее интересных и перспективных классов термопластов для получения новых материалов многоцелевого назначения. Низкая вязкость расплава и эффект самоармирования вследствие присущей анизотропным средам способности к ориентации при переработке – основные характерные особенности этих объектов.

В фундаментальном аспекте интерес к термотропным полиэфирам обусловлен прежде всего тем, что в этих системах помимо канонических форм ЖК-состояний в принципе возможно существование промежуточных мезоморфных структур – так называемых конформационно-разупорядоченных (кондис-) кристаллов [1, 2]. Так, для некоторых полибензоатов обнаружены мезоморфные состояния [3 - 8], существующие в области температур, предшествующей переходу в истинный жидкий кристалл, и не являющиеся нематическими или смектическими ЖК-фазами. Аналогичные примеры описаны еще в ряде публикаций, ссылки на которые можно найти в работах [9, 10].

Сравнительно недавно были опубликованы данные рентгеновского исследования в широком интервале температур для трехкомпонентного термотропного статистического сополиэфира [11 - 13] и была предложена возможная схема структурных переходов в области размягчения (появления текучести) системы. Однако, несмотря на то обстоятельство, что термотропные ЖК-полимеры являются чрезвычайно лабильными системами, структура которых чувствительна к реологической предыстории, и наоборот, до сих пор их структурные и реологические исследова-

ния, как правило, проводились раздельно. Мы пытались объединить эти методы [14] и сразу же получили связь между реологической нестабильностью расплавов ряда термотропных полиэфиров и сополиэфиров во времени с протекающими последовательно или последовательно-параллельно процессами структурообразования в определенном температурном интервале.

С целью выяснения принципиальных особенностей температурной эволюции структуры и реологических свойств ЖК-полимеров нами проведен очередной этап исследований серии близких по химическому строению объектов: статистического сополиэфира (СПЭ), содержащего звенья *n*-гидроксибензойной кислоты (10 мол. %), фенилгидрохинона (45 мол. %) и терефталевой кислоты (45 мол. %), а также полиэфиров гидрохинона с фенилтерефталевой кислотой (I), терефталевой кислоты с фенилгидрохиноном (II), статистических сополимеров I и II и механических смесей I и II. Такой выбор объектов исследования дает возможность не только распространить подход, основанный на положении о множественности мезофазных состояний на серию термотропных полиэфиров и сополиэфиров, но и получить первичные данные о роли различных сомономерных звеньев в образовании кристаллических и мезофазных структур.

Более глубоко изученным в структурном плане оказался СПЭ, тогда как в реологическом и механическом планах – полиэфиры I и II, их сополимеры и смеси.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Синтез полностью ароматического СПЭ осуществили в лаборатории проф. А.В. Волохиной (НПО "Химволокно", Мытищи) методом расплавной поликонденсации через ацетоксипроизводные диолов и оксикислот. Так как реакционная активность сомономеров близка, следовало ожидать статистического распределения звеньев в сополимерной цепи, хотя специальных исследований композиционной гетерогенности объектов исследования не проводилось.

Полиэфиры и сополиэфиры I и II синтезировали в лаборатории проф. А.Ю. Билибина (ИВС РАН, Санкт-Петербург) методом низкотемпературной поликонденсации в растворе через хлорангидриды дикислот. Сополимеры содержали 25, 50 и 75 мол. % соединения II (или I) и, так же как в предыдущем случае, мы можем лишь предполагать статистическое распределение в цепи близких по реакционной активности сомономерных единиц.

Объекты исследования и их некоторые характеристики представлены в таблице.

Формование волокон и экструдатов проводили при 280 - 350°C. Получаемые образцы подвергали быстрому охлаждению до комнатной температуры. Термообработку (отжиг) закаленных образцов осуществляли в вакууме.

### Методы исследования

Рентгеновские измерения проводили на образцах, представляющих собой параллельно набранные волокна с зафиксированными концами (изометрические условия). Съемку в больших углах дифракции осуществляли на стандартных

отечественных приборах ИРИС-3.0 и ДРОН-3.0 с использованием монохроматического медного излучения. Регистрацию дифракционной картины в случае фотометода проводили на рентгеновскую пленку, в случае дифрактометрического режима - сцинтилляционным счетчиком. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы получали при съемке на просвет. Для рентгеновской съемки при повышенных температурах использовали специальную термокамеру [15] с точностью поддержания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

ДСК-исследования проводили на калориметре "Perkin-Elmer DSC-7". Запечатанные в герметичные кюветы волокна (как правило, 10 - 20 мг) нагревали от комнатной температуры до 380°C со скоростью 20 град/мин, выдерживали в течение 10 мин при заданной температуре и охлаждали с той же скоростью. Чтобы исключить влияние термической предыстории, в некоторых случаях каждый образец испытывали только один раз.

Реологические характеристики расплавов исходных полимеров и их смесей в основном определяли на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига MB-2 [16]. Принцип действия этого прибора основан на измерении объемной скорости течения через капилляр диаметром  $d = 0.5 - 0.7$  мм и отношением длины к диаметру  $l/d = 15 - 20$  под действием постоянного перепада давления между его концами, создаваемого весом груза. По известным величинам объемного расхода, перепада давления и геометрических размеров капилляра рассчитывали скорость сдвига  $\dot{\gamma}$  и напряжение сдвига  $\tau$ . Как правило, строили кривые течения расплавов, т.е. зависимости  $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$ , и регистрировали кинетику измерения вязкости во времени при определенной температуре.

### Характеристики исследуемых полимеров

Полимер	$\eta_{ud}$ , дL/г	Химическая формула	$T_{размгч}$ , °C
СПЭ	2.7		270
I	1.9		280
II	1.9		340
I/II	1.8 - 1.9	Сополиэфиры I/II	-
I + II	1.8 - 1.9	Механические смеси I + II	-

Динамические механические измерения твердых материалов (экструдатов и сформованных из них пластин) проводили на резонансном спектрометре "язычкового" типа оригинальной конструкции. Собственная частота вынужденных колебаний системы в температурном диапазоне  $-160 \dots +240^\circ\text{C}$  равна  $10 - 240$  Гц. Измерения при трех частотах колебаний возбуждающей системы достаточны для расчета констант прибора и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg}\delta$ . Для построения трехмерных зависимостей динамических модулей от частоты и температуры использовали специальные компьютерные программы.

Механические характеристики экструдатов в статическом режиме растяжения измеряли с помощью разрывной машины "Instron 1122" при скорости растяжения 10 мм/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Реологические свойства

Одной из характерных особенностей расплавов (имеется в виду текущее состояние) ЖК-термопластов является нестабильность реологических свойств во времени. Монотонное повышение вязкости в процессе термостатирования обнаружено для некоторых представителей термотропных ЖК-полимеров [17, 18]. Детальное исследование этого явления для СПЭ позволило уточнить диапазоны температур, отвечающие временной стабильности и нестабильности вязкости. Температура размягчения СПЭ по поляризационно-оптическим данным составляет  $270 - 280^\circ\text{C}$ , но существует своего рода критическая температура ( $T_{kp} = 320 - 330^\circ\text{C}$ ), ниже которой вязкость постоянно возрастает в процессе термостатирования с образованием в пределе истекучего хрупкого объекта, а выше этой критической температуры остается постоянной величиной (рис. 1). Масштаб времени начала роста вязкости соответствует минутам, т.е. этот процесс обязательно имеет место даже при подготовке образца к проведению реологических измерений и тем более при переработке ЖК-полимеров.

Эффект нарастания вязкости зависит от действующего напряжения сдвига, причем приложение более высоких напряжений сдвига на промежуточных стадиях структурирования (назовем пока этот процесс общим термином "структуривание") приводит к резкому снижению вязкости. Эта особенность хорошо видна из рис. 1: после того как вязкость возросла почти на 3 порядка при температуре  $307^\circ\text{C}$  и  $\lg t = 3.8$ , увеличение напряжения до  $\lg t = 4.3$  вызывает уменьшение вязкости практически до первоначальной величины.

Наиболее распространенной точкой зрения на природу реологической нестабильности является сегодня представление о рекристаллизации полимера или возможных полиморфных переходах с образованием высокоплавкой кристаллической фазы для конкретного образца [18, 19]. Для пони-

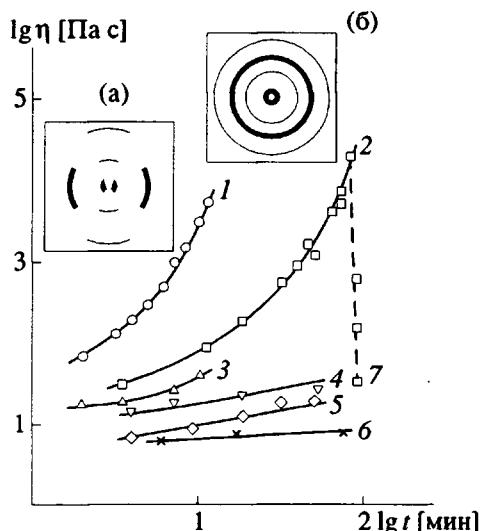


Рис. 1. Изменение вязкости СПЭ во времени при  $\lg t = 3.8$  и температуре  $300$  (1),  $307$  (2),  $310$  (3),  $324$  (4),  $338$  (5) и  $357^\circ\text{C}$  (6); штриховой линией 7 показано изменение вязкости при  $\lg t = 4.3$  [Па]. Показаны абиссы рентгенограмм экструдатов, полученных из высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б).

мания роли сомономерных звеньев в процессе структурирования (особенно это относится к гидроксибензойной кислоте, способной к гомополиконденсации с формированием блочных оксибензоатных последовательностей) мы расширили круг объектов и провели аналогичные исследования для гомополиэфира II (рис. 2). И в этом случае, несмотря на отсутствие в макромолекулах полимера оксикислотных групп, нарастание вязкости во времени имеет место. Правда, для соединения II критическая температура выше, чем для СПЭ ( $365^\circ\text{C}$ ), но эффект в принципе такой же, включая и снижение вязкости после повышения напряжения сдвига.

Явно выраженный процесс роста вязкости характерен и для гомополиэфира I, но в этом случае критическая температура лежит в области  $300 - 310^\circ\text{C}$  (наблюдается корреляция с температурой плавления). Таким образом, эффект повышения вязкости во времени является общим для исследованных сополиэфира и гомополиэфиров и, по-видимому, он связан скорее с физическими, а не химическими процессами структурообразования. Об этом, во-первых, свидетельствует характерное влияние напряжения сдвига на изменение вязкости расплава, а, во-вторых, характеристические вязкости до и после прогревания практически остаются постоянными величинами, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия.

Физическое структурирование отражается не только на изменении абсолютных значений вязкости, но приводит и к появлению новых реологических особенностей. Так, с увеличением продолжительности пребывания расплавов ЖК-полимеров в низкотемпературной области су-

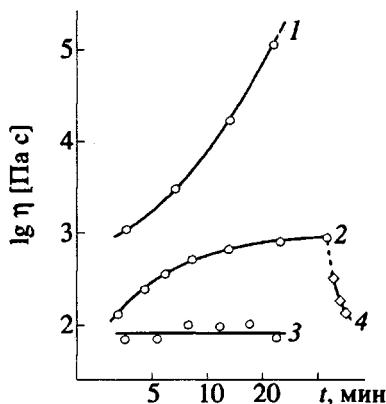


Рис. 2. Кинетика изменения вязкости во времени соединения II при  $\lg \tau = 3.8$  и температурах 341 (1), 350 (2) и 365°C (3). Линия 4 отвечает  $\lg \tau = 4.3$  [Па].

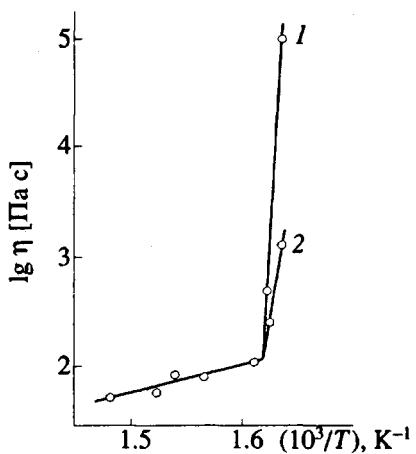


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры (в аррениусовских координатах) для соединения II при  $\lg \tau = 3.8$  и времени отжига расплава 25 (1) и 5 мин (2).

щественно развивается аномалия вязкости вплоть до появления предела текучести. Температурные зависимости вязкости, построенные для гомополиэфира II при разных временах наблюдения (рис. 3), особенно ярко подчеркивают обнаруженный эффект, а именно зависимость вязкости от времени при  $T < T_{kp}$  и ее стабилизацию при  $T > T_{kp}$ . Абсолютные величины кажущейся энергии активации течения в низкотемпературной области достигают 1000 кДж/моль и более, тогда как при высоких температурах они имеют обычные для жесткоцепных изотропных полимеров значения ~80 кДж/моль.

Следует заметить, что кроме зависимости вязкости и энергии активации течения от времени при  $T < T_{kp}$ , самостоятельный интерес представляют наличие излома на температурных зависимостях вязкости практически для всех термотропных полиэфиров при  $T_{kp}$ . Ранее [20, 21] на основании оптических наблюдений мы отнесли  $T_{kp}$  к переходу

гетерогенной нематической фазы в гомогенную, имея в виду исчезновение некоторых ограничений для пластического деформирования ЖК-матрицы. В частности, для сополиэфира ПЭТФ с *n*-гидроксибензойной кислотой такими ограничениями являются редкие узлы кристаллической природы, источником которых могут быть блочные оксибензоатные последовательности. Узлы плавятся при температуре, превышающей точку размягчения полимера, и поэтому дают существенный вклад в реологические свойства расплава. В данном случае, особенно для гомополиэфиров, по-видимому, существуют иные причины возникновения дефектов (в реологическом смысле, конечно), "тормозящих" течение ЖК-матрицы, для идентификации которых необходимы прямые структурные исследования.

#### Рентгеновский анализ

Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции<sup>1</sup> исходных волокон СПЭ и гомополиэфира II, снятые при комнатной температуре, представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Анализ картин рассеяния показывает, что для каждого образца наблюдается высокая степень молекулярной ориентации. Наряду с этим оба исходных образца имеют относительно слабо развитую структуру в плоскости, перпендикулярной длинным осям макромолекул (размытые рефлексы на экваторе), при наличии ярко выраженной периодичности в продольном направлении (резкие брэгговские рефлексы на четных слоевых линиях меридиана). Диффузный характер экваториального рассеяния на малоугловых рентгенограммах СПЭ, по-видимому, свидетельствует о наличии большого числа пор в материале с выраженной анизотропией формы. Длинные оси таких пустот ориентированы параллельно оси волокна. "Крестообразный" вид малоугловой дифракционной картины соединения II указывает на то, что пустоты в данном полимере близки по форме к параллелепипедам.

На рис. 6 приведены характерные дифрактограммы СПЭ, снятые при его нагревании в двух базовых плоскостях: экватора (а) и меридиана (б), а на рис. 7 – соответствующие дифрактограммы гомополиэфира II, отличающегося от СПЭ отсутствием оксибензоатных звеньев, при комнатной температуре. Дополнительную информацию об изменении структуры СПЭ с повышением температуры можно получить из рис. 8, где показано изменение интенсивности некоторых рефлексов на экваторе (а) и меридиане (б) с температурой.

Как видно из этих рисунков, при комнатной температуре и для СПЭ, и для соединения II на эк-

<sup>1</sup> Авторы выражают искреннюю признательность докт. М. Штамму и проф. Э. Фишеру (Институт полимерных исследований общества М. Планка, Майнц, Германия) за возможность использования двухкоординатного детектора при получении цветных фоторентгенограмм.

ваторе в области дифракционных углов  $10^\circ - 35^\circ$  наблюдается широкое гало и два слабых, относительно узких максимума в области  $2\theta = 5^\circ - 10^\circ$  и  $13^\circ - 14^\circ$ . На меридиане выявляются три узких и очень интенсивных рефлекса при  $2\theta = 14.20^\circ$ ,  $28.67^\circ$  и  $43.63^\circ$  (третий рефлекс на рис. 8 не показан). Такая дифракционная картина сохраняется в целом до  $\sim 180^\circ\text{C}$ , после чего интенсивность меридиональных рефлексов и диффузного гало резко снижается, а интенсивность малоугловых максимумов на экваторе несколько возрастает.

При достижении температуры  $\sim 265^\circ\text{C}$  дифракционная картина вновь заметно меняется. На

меридиане становятся полностью диффузными рефлексы на четвертой и шестой слоевых линиях, тогда как рефлекс 002 при этой температуре еще сохраняет свою форму, но имеет относительно малую интенсивность и большую полуширину. Более резкие изменения структуры наблюдаются на экваторе. Здесь при достижении температуры  $265 - 270^\circ\text{C}$  вблизи двух первоначальных малоугловых максимумов появляются новые дискретные рефлексы: сильный, плохо разрешаемый дублетный пик при  $2\theta = 6.75^\circ$  в области первого, два довольно интенсивных и узких рефлекса при  $2\theta = 13.00^\circ$  и  $13.60^\circ$  в области второго и по край-

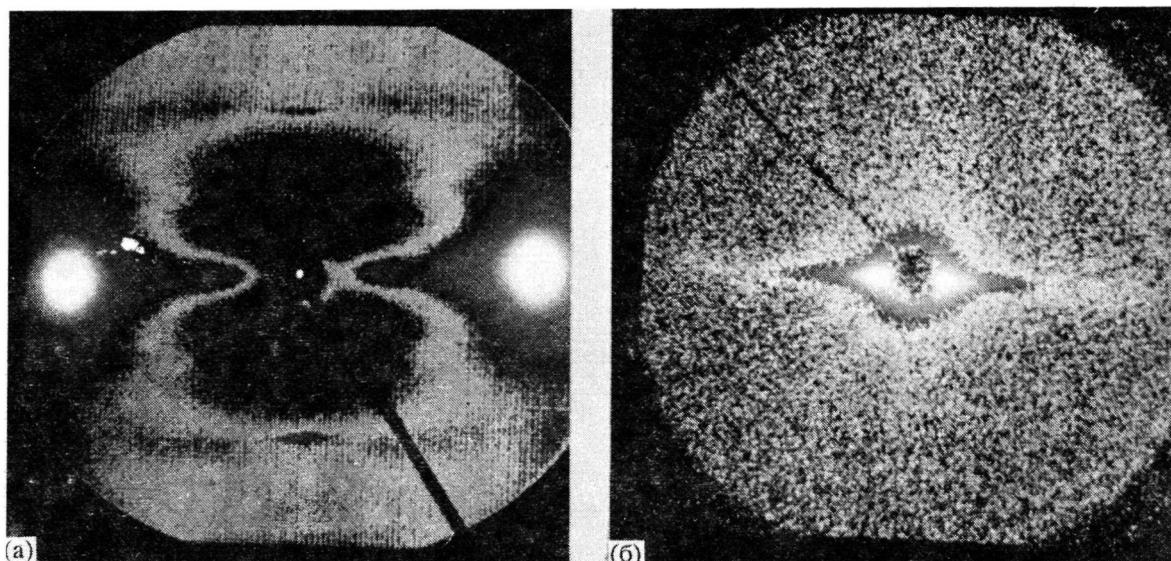


Рис. 4. Широкоугловая (а) и малоугловая (б) фоторентгенограммы СПЭ-волокон при комнатной температуре.

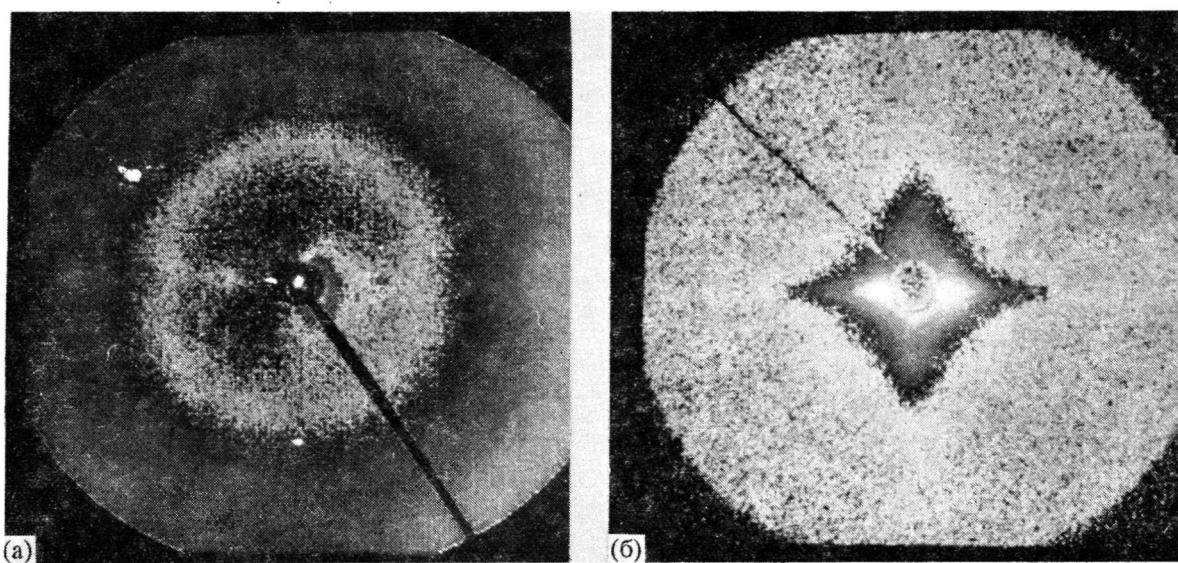


Рис. 5. Широкоугловая (а) и малоугловая (б) рентгенограммы волокон соединения II при комнатной температуре.

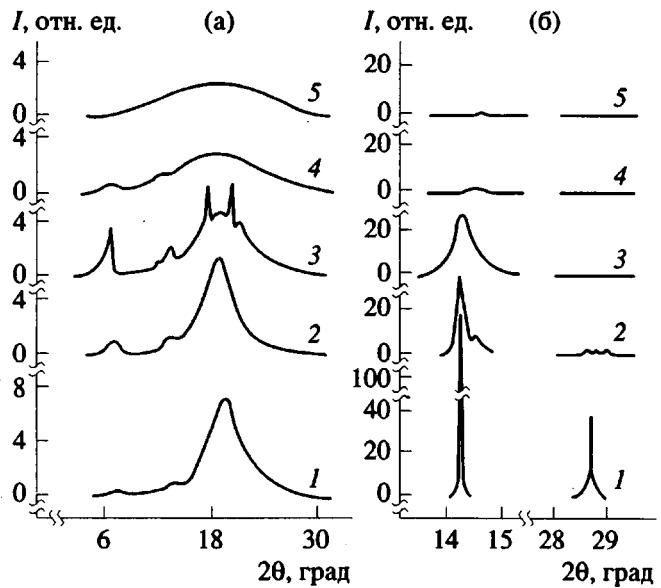


Рис. 6. Экваториальные (а) и меридиональные (б) картины рассеяния волокон СПЭ при 25 (1), 230 (2), 270 (3), 315 (4) и 330°C (5).

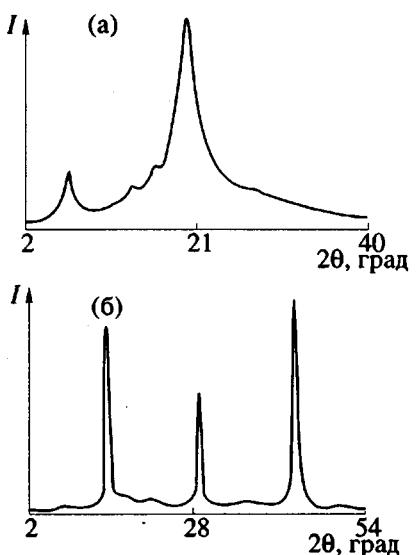


Рис. 7. Дифрактограммы волокон гомополиэфира II в плоскости экватора (а) и меридиана (б) при комнатной температуре.

ней мере три рефлекса ( $2\theta = 18.00^\circ$ ,  $20.50^\circ$  и  $21.50^\circ$ ) в окрестностях аморфного гало.

Появление новых узких рефлексов на экваторе однозначно свидетельствует об упорядочении структуры сополимера, в результате которого образуется как минимум одна новая фаза с хорошим дальним двумерным порядком в плоскости, перпендикулярной длинным осям макромолекул.

Согласно выводам, сделанным в работах [12, 13], в системе развиваются и существуют при температурах, превышающих основные релаксационные переходы, две кристаллические структуры с ромбическим типом решетки, но с различ-

ными размерами элементарных ячеек. В работе [22] однозначно подтверждается факт межфазного расслоения в СПЭ на две равновесные кристаллические структуры, однако в отличие от работ [12, 13] более вероятной считают моноклинную сингонию для обеих решеток, опять-таки отличающихся величинами параметров элементарных ячеек.

Факт развития кристаллических структур при температурах, превышающих точку размягчения сополимера, не является странным, поскольку быстрое охлаждение формующегося волокна не дает возможности перегруппироваться макромолекулам с реализацией при комнатной температуре равновесных кристаллических структур. Как правило (и это подтверждают наши данные), в термотропных полимерах при комнатной температуре можно идентифицировать только замороженную ЖК-фазу и лишь зачатки кристаллических образований. После размораживания ЖК-фазы (кстати, мы сознательно не используем термин "расстекловывание" для описания процесса появления сегментальной подвижности в охлажденной ЖК-фазе) оказывается, что при  $270 - 315^\circ\text{C}$  термодинамически обусловленным является еще существование кристаллических фаз. Именно процесс высокотемпературного упорядочения или доупорядочения (если какое-то количество кристаллической фазы образовалось при закалке) вызывает характерное изменение реологических свойств системы.

Наибольшей интенсивности рефлексы кристаллической фазы (или фаз) СПЭ достигают при  $280 - 290^\circ\text{C}$ . При этом дифракционная картина на меридиане указывает на ухудшение порядка вдоль цепи и содержит относительно размытый рефлекс при  $2\theta = 14.50^\circ$  и очень слабые диффузные максимумы в областях  $20 \sim 29^\circ$  и  $43^\circ - 44^\circ$ .

При возрастании температуры выше  $290^\circ\text{C}$  снижается интенсивность экваториальных рефлексов одной из новых фаз и к  $302^\circ\text{C}$  они исчезают, в результате чего картина рассеяния становится более бедной и содержит размытые рефлексы в области дифракционных углов  $7^\circ$  и  $13^\circ$  на фоне диффузного гало на экваторе и рефлекс полудиффузного характера при  $2\theta = 14.50^\circ$  на меридиане. Эти рефлексы относятся ко второй упорядоченной фазе.

Полное погасание меридионального рефлекса и экваториальных максимумов наблюдается при температурах выше  $330^\circ\text{C}$  (напомним, что при этой температуре вязкость расплава становится независимой от времени). Картину рассеяния на экваторе и меридиане характеризуются лишь наличием аморфного гало, однако профили этих диффузных кривых существенно отличаются друг от друга. Анализ фоторентгенограмм показывает сохранение с-осевой текстуры в этой области температур. Расплав остается жидкокристаллическим до температур выше  $400^\circ\text{C}$ .

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют, по нашему мнению, о двух-

фазной структуре закаленных свежесформованных волокон. Одна из них является замороженной жидкокристаллической, характеризуемой диффузным гало на экваторе, а другая – более упорядочена. Именно этой фазе соответствуют относительно узкие максимумы на экваторе. Для более строгого объяснения структурно-реологических данных рассмотрим результаты калориметрического исследования.

На рис. 9 приведена серия ДСК термограмм для СПЭ и гомополиэфира II. Как видно для исходного образца СПЭ (кривая 1), характерен размытый пик плавления, простирающийся от 270 до 320°C, тогда как кривая нагрева образца, отожженного при 300°C в течение 20 мин (кривая 2), имеет явно выраженные эндотермические максимумы при 312 и 324°C. Кривая охлаждения (кривая 3) содержит четкий экзотермический максимум при 233°C и слабый – при 290°C (естественный сдвиг температур переходов по сравнению с циклом нагревания вследствие гистерезисных явлений), однако окончательное замораживание полимера происходит при 140 - 170°C и совпадает с началом широкого эндоэффекта при нагревании (или экзоэффекта при охлаждении). При повторном нагревании отожженного образца (кривая 4), как и в случае исходного полимера, наблюдается размытый пик плавления, да и вообще термограммы 1 и 4 практически подобны.

В отличие от СПЭ на ДСК кривой нагревания полиэфира II широкий эндоэффект отсутствует. При 290 - 300°C наблюдается экзомаксимум, связанный, вероятно, с кристаллизацией полимера, и относительно широкий эндоэффект сложного профиля в области 320 - 350°C. Кривая охлаждения соединения II (на рис. 9 не показана) содержит лишь один слабо выраженный экзоэффект при 220°C. Таким образом, обоим полимерам присущ процесс доупорядочения, происходящий после перехода в текущее состояние, который и вызывает характерное изменение реологических свойств.

Проанализируем ДСК-кривые для СПЭ. Два высокотемпературных максимума, согласно работам [12, 13, 22], можно интерпретировать как плавление двух равновесных кристаллических структур, формирующихся после размораживания ЖК-фазы в неравновесном после закалки материале и плавящихся при 312 и 324°C (ниже мы обсудим альтернативную гипотезу о природе этих эндоэффектов).

Особенно интересным и необычным является широкий эндоэффект при нагревании от 150 до 270°C. Несмотря на то, что начало широкого эндомаксимума в области 150 - 170°C напоминает процесс размораживания нематической ЖК-матрицы, есть основания идентифицировать его как растянутый фазовый переход. Об этом, в частности, свидетельствует трансформация термограммы после отжига образцов. Так, отжиг при 182 и 226°C приводит к появлению настоящих эндотермических пиков, проявляющихся при температуре отжига (рис. 10). Эта ситуация практи-

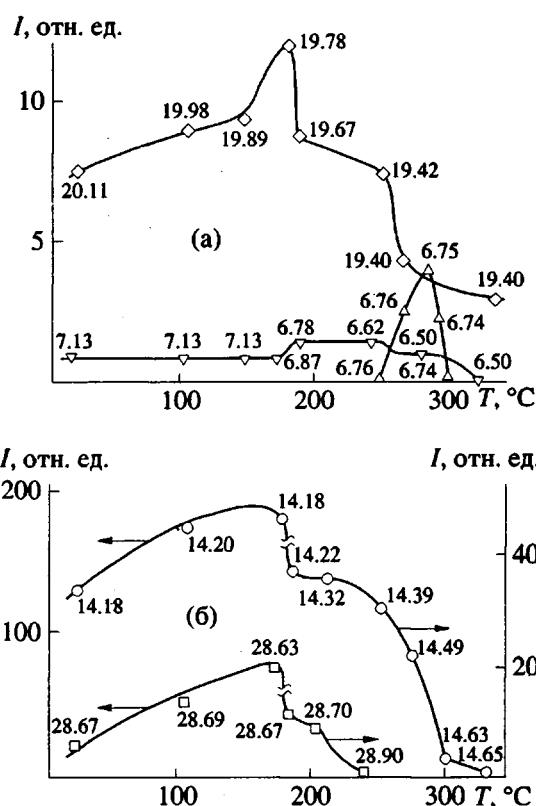


Рис. 8. Изменение интенсивности некоторых рефлексов СПЭ в плоскости экватора (а) и меридiana (б) в зависимости от температуры. Цифры означают угловые положения соответствующих рефлексов.

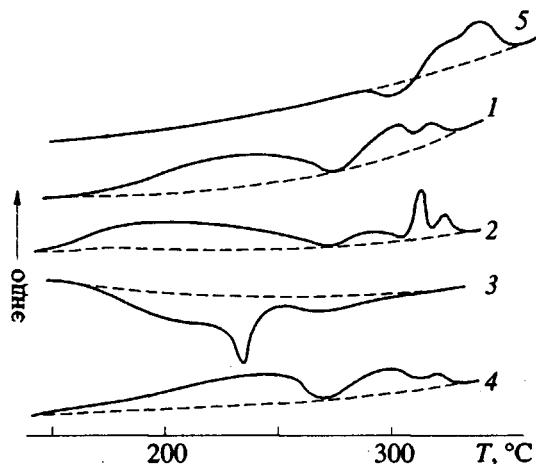


Рис. 9. ДСК-кривые СПЭ (1 - 4) и соединения II (5). 1, 5 – исходные образцы; 2 – после отжига при 300°C, 3 – охлаждение, 4 – повторное нагревание.

чески идентична процессу рекристаллизации для обычных гибкоцепных полимеров [23] и, по-видимому, отражает совокупность плавления мелких и образования крупных кристаллитов. По этой причине тепловой эффект в этой области температур столь растянут.

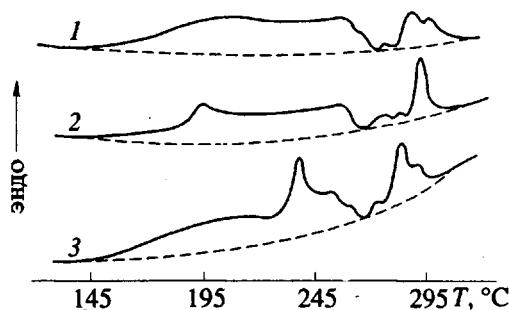


Рис. 10. Термограммы исходного СПЭ (1) и отожженных образцов при 182 (2) и 226°C (3).

Относительно природы низкотемпературной упорядоченной фазы заметим, что формально рентгенограммы, показанные на рис. 4 и 5, могут отвечать структуре типа смектика A: наличие дальней слоевой периодичности вдоль оси волокна, которой соответствуют мощные меридиональные максимумы, и лишь ближний межмолекулярный порядок в пределах слоя (диффузный характер картины рассеяния на экваторе). Правда, возникает существенный вопрос о физических причинах возникновения слоевой структуры в отсутствие мотива чередования мезогенных групп в цепи полностью ароматического сополиэфира.

В связи с этим возможно следующее объяснение природы упорядоченной фазы, присутствующей в СПЭ при комнатной температуре. Наличие дальней когерентности вдоль осей макромолекул (резкие интенсивные рефлексы на четных слоевых линиях), малая полуширина меридиональных рефлексов, свидетельствующая о продольном размере областей когерентности порядка 1000 Å, а также наличие слабых рефлексов "полудиффузного" характера на экваторе рентгенограммы могут быть истолкованы как рассеяние на игольчатых кристаллах [24]. В данном случае хорошо объяснимо возникновение анизометрических пор в подобной системе, вывод о наличии которых был сделан выше на основании анализа малоугловой рентгенограммы. Обе трактовки структуры низкотемпературной упорядоченной фазы вполне вероятны, хотя обоснованный выбор между ними может быть сделан лишь с привлечением дополнительной экспериментальной информации, которую предполагается получить в ходе дальнейших исследований.

Возвращаясь к температурной эволюции дифрактограмм (рис. 6), констатируем, что появление крупномасштабной подвижности обеих фаз (начало течения) происходит при температуре выше 260°C, что способствует созданию кинетических условий для образования более термодинамически выгодной при этой температуре новой фазы (или фаз), характеризуемой, с одной стороны, появлением узких интенсивных рефлексов на экваторе и, с другой, частичным погасанием дискретных рефлексов на меридиане.

О меридиональных рефлексах нужно сказать особо. Во-первых, несмотря на узость и высокую

интенсивность рефлексов в исходных образцах, которые обычно присущи кристаллической фазе, характер их изменения с повышением температуры выглядит необычным. Относительно резкое снижение интенсивности этих максимумов происходит в области 170°C, что совпадает с началом размораживания нематической фазы (или ее образования из смектической фазы). Такое совпадение, по нашему мнению, неслучайно, поскольку указывает на связь этих рефлексов с отсутствием сегментальной подвижности в СПЭ. Иными словами, эти меридиональные рефлексы являются результатом одномерной дифракции либо от ансамбля вытянутых макромолекул (игольчатых кристаллов длиной ~1000 Å и по перечнику ~70 Å), либо от отдельной замороженной макромолекулы. Последний вариант вряд ли имеет право на жизнь, так как сочетание экваториальной и меридиональной дифрактограмм свидетельствует скорее об ансамбле (пучке) жестких макромолекул. В данном случае становится понятным постепенное угасание этих рефлексов при дальнейшем повышении температуры в отличие от резкого появления и исчезновения острых рефлексов на экваторе в области 270 - 330°C как следствие изменения морфологии кристаллитов.

Во-вторых, в отличие от ситуации, описанной в работах [25, 26], где наблюдаемые на меридиане рефлексы для других ЖК-термопластов (в частности, сополиэфира гидроксибензойной и 2,6-гидроксинафталиновой кислот) являются апериодическими, дифракционная картина в меридиональной области для СПЭ носит периодический характер. Понятому, это связано с тем, что скелетная цепь СПЭ состоит из *n*-фениленовых звеньев подобного размера в отличие от сополиэфиров, содержащих, кроме фениленовых, дифенильные, нафталиновые или оксиэтиленовые сомномерные звенья.

В-третьих, характер изменения углового межположения меридиональных рефлексов с повышением температуры, т.е. смещение в сторону больших углов (усадка цепи), также не является обычным и еще требует своего объяснения.

При температуре выше 270°C в меридиональной области сохраняется еще достаточно хорошая одномерная дифракция, сочетание которой с узкими экваториальными рефлексами, свидетельствующими о дальнем двумерном порядке в базисной плоскости, позволяет предварительно отнести образующуюся после начала течения новую фазу к конформационно разупорядоченному (кондис) состоянию. При повышении температуры наблюдается постепенный переход кондис-кристалла в менее упорядоченное состояние, которое характеризуется наличием ориентационного порядка конформационно разупорядоченных цепей и элементами двумерного порядка в базисной плоскости и поэтому может быть названа кондис-мезофазой в отличие от кондис-кристалла, для которого характерен дальний трехмерный порядок. И только выше 330°C, когда на экваторе

и меридиане остается лишь диффузное рассеяние, можно говорить о наличии в расплаве СПЭ только нематической фазы. Поляризационно-оптические наблюдения также свидетельствуют о существовании в этой области нематической фазы, исчезающей при температуре ~415°C.

Таким образом, впервые удалось проанализировать эволюцию структуры и свойств одного из представителей термотропных сополиэфиров по температурной шкале. Эволюция достаточно сложна и трудна для однозначной интерпретации. Именно поэтому в данном разделе приведены возможные варианты структуры низкотемпературной упорядоченной фазы, включая объяснение появления узких дискретных рефлексов на меридиане, а также альтернативные возможности для описания высокотемпературного поведения (существование двух кристаллических фаз с различными температурами плавления или дискретное разупорядочение с накоплением конформационно разупорядоченных структур). Четко установленным фактом остается чрезвычайно высокий уровень дефектности упорядоченных фаз СПЭ.

Что касается гомополиэфиров I и II, то им также присуща реологическая нестабильность, хотя ДСК и дифракционные картины для них не являются столь богатыми, как для случая СПЭ. Тем не менее необходимы столь же детальные исследования эволюции структуры I и II для обоснованного понимания роли отдельных сомономеров в характере образования и видоизменения кристаллических и мезофазных структур под влиянием дестабилизирующего фактора (температуры). Сделать это тем более интересно для гомополиэфиров и серии сополиэфиров, содержащих фрагменты I и II. На данном этапе мы имеем только информацию об их реологическом и релаксационном поведении при различных температурах.

#### *Сопоставление свойств смесей гомополиэфиров I и II и сополиэфиров III*

Уникальная способность ЖК-полимеров к ориентации широко апробируется сейчас для модификации промышленных термопластов путем создания смесевых композитов [27, 28]. В процессе переработки капли дисперсной ЖК-фазы вытягиваются в жидкие струи, превращающиеся после охлаждения в высокопрочные волокна, армирующие изотропную матрицу. Высокая молекулярная ориентация в жидким (текучем) состоянии приводит к снижению вязкости смеси по сравнению с вязкостью промышленного термопласта, а наличие армирующих волокон – к повышению его механических свойств. Иногда достаточно добавка 3 - 5% ЖК-полимера для снижения вязкости обычного термопласта почти на порядок и повышения прочности и модуля упругости в 1.5 - 2 раза. Но при этом необходимо выбирать температуру переработки в соответствии с изложенными выше особенностями температурной эволюции структуры. Так, для индивидуального

СПЭ и смесей на его основе наилучшие механические свойства аксиально ориентированных материалов достигаются при температуре переработки выше 320 - 330°C, т.е. в области существования нематического состояния [14, 29]. Это становится понятным хотя бы из рассмотрения абрисов рентгенограмм экструдатов, полученных в низко- и высокотемпературной областях (вернемся к рис. 1). В случае формования при высоких температурах (выше  $T_{kp}$ ) в образце реализуется явно выраженная осевая текстура, в то время как при  $T < T_{kp}$  преимущественное направление ориентации практически отсутствует.

Кроме того, для смесевых композитов важное значение имеет формирование межфазного слоя или, другими словами, частичная совместимость компонентов. Обычно для этой цели при выборе конкретной пары модифицирующего и модифицируемого полимеров используют компоненты с подобными функциональными группами, чтобы обеспечить взаимодействие по принципу стремления "подобного к подобному". Развитие этого принципа привело нас к идею смешения двух ЖК-полиэфиров (I и II) очень близкого химического строения. Действительно, если ЖК-полимер и может хотя бы частично совмещаться с каким-либо другим полимером, то наилучшим партнером будет тоже ЖК-полимер, существующий в расплаве в том же нематическом состоянии. Иначе говоря, кроме близости химического строения цепи, в данном случае соблюдается и принцип идентичности фазовых состояний смешиваемых компонентов.

Для исследования диссипативных и упругих свойств смесей и соответствующих сополимеров нами были использованы методы капиллярной вискозиметрии и низкотемпературной динамической механической спектроскопии (до точки размягчения), дающей полезную информацию о проявлении релаксационных переходов в полимерных системах и их сдвиге по шкале температуры под влиянием "соседа".

Концентрационные зависимости вязкости смеси полиэфиров I и II и соответствующих сополиэфиров при 350°C показаны на рис. 11. Выбор столь высокой температуры объясняется тем, что несмотря на подобие химической структуры гомополиэфиры I и II плавятся при существенно разной температуре – 280 и 340°C соответственно. Можно было бы предположить неэквивалентность ЖК-состояний полиэфиров при 350°C в смысле различной удаленности от точек плавления. Однако несмотря на то, что температура эксперимента всего на 10°C превышает  $T_{pl}$  образца II, вязкость его расплава оказывается ниже, чем образца I. Поэтому условно примем равновесность расплавов обоих полимеров при температуре измерений.

В качестве критерия сравнения использовали величины характеристической вязкости, которые для всех образцов были равны  $1.9 \pm 0.1$  дл/г. Как видно из рис. 11, вязкость расплава сополиэфиров всегда существенно ниже, чем вязкость

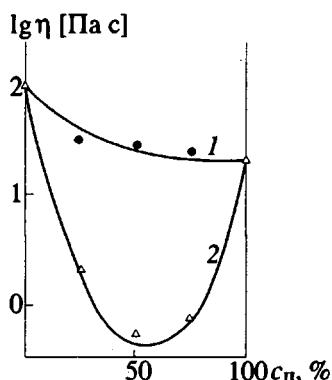


Рис. 11. Концентрационные зависимости вязкости при 350°C для механических смесей I и II (1) и сополимеров (2).

механических смесей. Различие может достигать (для состава 50 : 50) почти двух десятичных порядков. Сейчас трудно назвать точные причины такого различия, хотя можно предположить вероятность эффективного повышения жесткости цепи сополиэфира, содержащего чередующиеся боковые фениленовые группы в диольных и дикислотных фрагментах, в отличие от гомополиэфиров, в которых фенильные заместители располагаются только в диольных (II) или только в дикислотных фрагментах (I). В результате повышения молекулярной жесткости нематическая фаза сополиэфиров может быть более упорядоченной (бездефектной), что способствует снижению вязкости при сдвиговом течении объектов исследования.

В данном вопросе полезным представляется использование метода молекулярной механики для моделирования фрагментов гомо- и сополиэфиров. Наши первые опыты в этом направлении позволили связать точки плавления различных фенилзамещенных полиэфиров с отношением ван-дер-ваальсового объема к соответствующей поверхности [21]. Данный подход позволил, в частности, объяснить разницу  $T_m$  для исходных полиэфиров различием эффективных диаметров фрагментов цепи, т.е. степенью их асимметрии.

На рис. 12 приведены трехмерные зависимости в координатах тангенс угла механических потерь  $\tg \delta$ -температура-состав для экструдаторов механических смесей и сополиэфиров. Эти зависимости практически идентичны, что дает основание в первом приближении считать гомополимеры совместимыми.

Соответствующие зависимости для динамического модуля упругости представлены на рис. 13. В данном случае уже наблюдается явное отличие упругих свойств механических смесей и сополиэфиров. Если при температурах выше 150°C для обеих систем имеет место бимодальная зависимость с максимумами при 25 и 75% каждого компонента, то в области низких температур для смесей она трансформируется в унимодаль-

ную с максимумом при 50% каждого полиэфира. Полученные данные подтверждают высказанную выше гипотезу о повышении жесткости макромолекул в результате сополиконденсации, но что является движущей силой синергического эффекта для механических смесей?

Во-первых, не исключено, что для смесей состава 50 : 50 наблюдается некоторая несовместимость компонентов и армирование одним ЖК-полимером другого. Другое объяснение возникло в ходе исследования влияния отжига (30 мин при 350°C) на форму концентрационных зависимостей статического модуля упругости при растяжении смесевых пластин, набранных из ориентированных экструдатов. Эти данные приведены на рис. 14. Для статического модуля упругости свежесформованных смесей наблюдается та же картина, что и для динамического модуля ориентированных экструдатов: унимодальный синергизм, хотя максимум модуля для состава 50 : 50 выражен слабее из-за меньшей ориентации. Отжиг приводит к трансформации зависимости модуля от состава смеси в бимодальную, характерную для сополиэфиров. Это обстоятельство, а также совпадение форм зависимостей динамического модуля упругости от состава в высокотемпературной области (рис. 13), явно указывают на возможность химического взаимодействия между компонентами с частичным образованием сополиэфиров промежуточного состава.

Мы попытались проследить этот процесс с помощью метода ИК-спектроскопии. На рис. 15 представлены участки ИК-спектров для сополиэфира состава 50 : 50, смеси состава 50 : 50 и той же смеси после отжига вблизи температуры плавления высокоплавкого компонента. Обратим внимание только на две области спектра: 600 - 800 и 1600 - 1800  $\text{cm}^{-1}$ . В обеих областях наблюдаются явные отличия спектров сополиэфиров и свежеприготовленных смесей, которые практически исчезают после термообработки смесей. По нашему мнению, отмеченный факт свидетельствует о прохождении реакции в цепях полиэфиров I и II (транс-этерификация, обмен сложноэфирных групп), способствующий изменению жесткости и конформации цепей сополиэфиров. Нельзя исключить и того, что химическое взаимодействие компонентов может начинаться уже в процессе приготовления смесей и экструдатов и приводить к унимодальному синергическому эффекту.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термотропные ЖК-полимеры претерпевают по температурной шкале сложную цепь релаксационных и фазовых переходов, приводящих к реализации конформационно нарушенных упорядоченных фаз. В этом отношении изученные объекты представляют фундаментальный научный интерес. Различный уровень физического (нехимического) структурообразования определяет и поведение таких систем при переработке, что позволяет обоснованно выбирать температурный интервал фор-

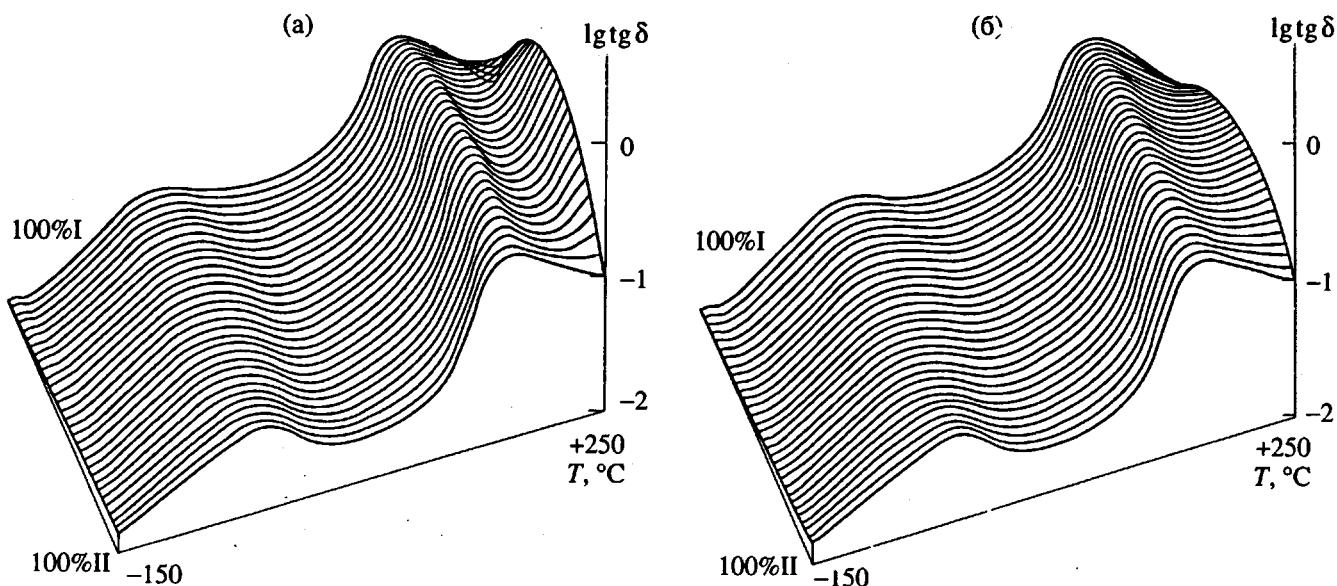


Рис. 12. Зависимости  $\operatorname{tg} \delta$ -температура-состав для сополиэфиров I/II (а) и механических смесей I и II (б).

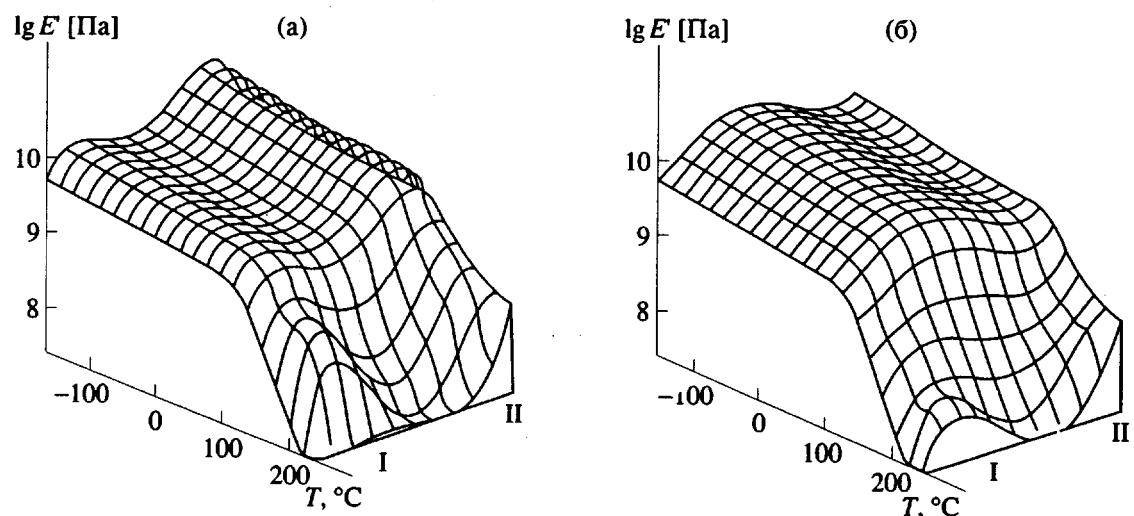


Рис. 13. Зависимости  $\lg E'$ -температура-состав для сополиэфиров I/II (а) и механических смесей I и II (б).

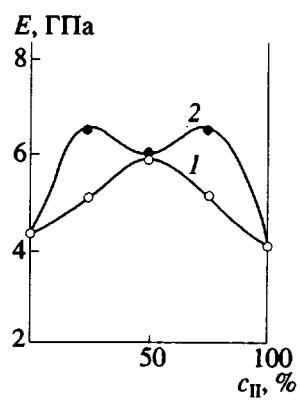


Рис. 14. Концентрационные зависимости модуля упругости для свежеприготовленных образцов смесей I и II (1) и тех же образцов после отжига при 350°C в течение 30 мин (2).

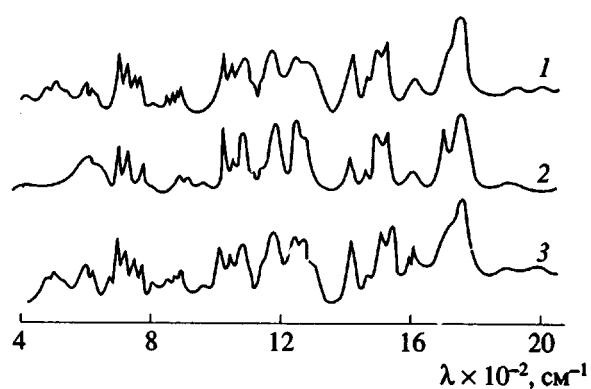


Рис. 15. Участки ИК-спектров сополиэфира I/II (50 : 50) (1), свежеприготовленной смеси I и II (50 : 50) (2) и той же смеси после отжига (3).

мования изделий. В частности, получение одноосно ориентированных материалов с высокими механическими свойствами легче всего происходит из гомогенного нематического состояния, не осложненного присутствием более упорядоченных фаз. Первое впечатление свидетельствует о том, что сополиэфиры более склонны к формированию множества упорядоченных фаз, дискретно плавящихся по мере повышения температуры, чем гомополиэфиры.

С другой стороны, эффекты химического взаимодействия имеют место для расплавов смесей гомополиэфиров при высоких температурах. В этом случае образование сополиэфиров способствует повышению механических свойств, что открывает широкие перспективы достижения уникальных значений модуля упругости либо в результате сополимеризации трех и более сомономеров, либо отжига смесей гомополимеров. Совместное исследование физических и химических процессов, протекающих в термотропных ЖК-полимерах при повышенных температурах, является перспективным направлением дальнейших исследований.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.П. Забугиной, Е.Ю. Полушкину, С.Д. Артамоновой, А.В. Семакову и Г.П. Бондаренко за помощь в проведении экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wunderlich B., Grebowicz J. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60/61. P. 1.
2. Wunderlich B., Möller M., Grebowicz J., Baur H. // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 87. P. 1.
3. Li L.S., Lieser G., Rosenau-Eichin R., Fisher E.W. // *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* 1987. V. 7. P. 159.
4. Bechtoldt H., Wendorff J.H., Zimmermann H.J. // *Makromol. Chem.* 1987. B. 188. P. 651.
5. Kaito A., Kyotani M., Nakayama K. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 4. P. 1035.
6. Schwarz G., Kricheldorf H.R. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 10. P. 2829.
7. Allen R.A., Ward I.M. // *Polymer.* 1991. V. 32. № 2. P. 202.
8. Percec V., Zuber M., Ungar G., Alvarez-Castillo P. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 5. P. 1195.
9. Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Platé N.A. // *Polym. Eng. Sci.* 1992. V. 32. № 17. P. 1117.
10. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
11. Полушкин Е.Ю., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 315. № 6. С. 1413.
12. Antipov E.M., Stamm M., Fisher E.W. // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 1. P. 300.
13. Antipov E.M., Stamm M., Fisher E.W. // *J. Mater. Sci.* 1993 (in press).
14. Куличихин В.Г., Полушкин Е.Ю., Парсамян И.Л., Литвинов И.А., Раскина А.Б., Волохина А.В., Платэ Н.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
15. Антипов Е.М., Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С. // *Приборы и техника эксперимента.* 1975. № 2. С. 214.
16. Виноградов Г.В., Белкин И.М., Конюх И.В. // *ЖВХО им. Менделеева.* 1961. № 6. С. 417.
17. Cochonour C.R., Weinberg M. // *J. Rheology.* 1986. V. 30. № 1. P. 101.
18. Lin J.-I., Winter H.H. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 8. P. 2439.
19. Lin J.-I., Winter H.H. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 10. P. 2877.
20. Kulichikhin V., Polushkin E., Antipov E., Volkov V., Platé N. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992. V. 56. P. 79.
21. Kulichikhin V., Bilibin A., Zabugina M., Semakov A., Zakharyan R. Processing and Properties of Liquid Crystalline Polymers and LCP Based Blends / Ed by Acierno D., Mantia F. La. Toronto, Canada: Chem Tec Publishing. 1993. P. 89.
22. Johnson R.L., Cheng S.Z.D. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 1. P. 94.
23. Wunderlich B. *Macromolecular Physics.* New York: Acad. Press, 1976. V. 2. Ch. 7.
24. Taesler C., Petermann J., Kricheldorf H.R., Schwarz G. // *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. № 10. P. 2255.
25. Blackwell J., Biswas A., Gutierrez G.A., Chivers R.A. // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1985. V. 29. № 1. P. 73.
26. Blackwell J., Cheng H.M., Biswas A. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 1. P. 39.
27. Blizzard K., Baird D. // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 4. P. 653.
28. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
29. Platé N.A., Kulichikhin V.G., Talroze R.V. // *Pure and Appl. Chem.* 1991. V. 63. № 7. P. 925.

## Structural Evolution of LC Polymers and Their Blends

© 1993 г. N. A. Platé, V. G. Kulichikhin, and E. M. Antipov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia.*

**Abstract –** In order to understand heat-mediated evolution of the structure and rheological properties of thermotropic LC polymers, we examined a series of chemically similar homopolyesters, random copolyesters, and their blends using rheological measurements, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, and mechanical testing. It was found that the examined polymers exhibit a complex sequence of temperature-induced relaxation and phase transitions, resulting in conformationally disturbed ordered phases. Copolyesters were found to exhibit a greater tendency to form multiple-ordered phases (which melt separately as the temperature increases) than the homopolyesters. For the copolyester based on *p*-hydroxybenzoic acid, terephthalic acid, and phenylhydroquinone, we suggested the existence of the LC smectic A mesophase; this is quite uncommon for this polymer, which shows no alternation of mesogenic groups in the main chain, although alternation was known to be a necessary prerequisite for the occurrence of a layer structure.