

СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОТРОПНОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА

© 1994 г. Е. М. Антипов*, М. Штамм**, Ф. Абетц**, Э. Фишер**

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

**Институт полимерных исследований общества Макса Планка
6500 Майнц, Германия

Поступила в редакцию 16.03.94 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в широком температурном интервале исследована сложная цепь фазовых превращений высокоориентированных волокон полностью ароматического ЖК-сополиэфира. Трехкомпонентный сополимер, синтезированный на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и *п*-гидроксибензойной кислоты, согласно условиям синтеза имел статистическое строение макромолекул. Несмотря на отсутствие регулярности цепи, установлена способность сополимера кристаллизоваться, причем процесс сопровождается микрофазным расслоением системы с образованием двух ромбических модификаций с несколько различающимися параметрами элементарных ячеек. Показано, что валовая степень кристалличности достигает 35%, что существенно выше, чем для других представителей класса. Помимо способности к формированию структуры с трехмерным дальним порядком установлена повышенная склонность сополиэфира к мезоморфизму. Своеобразный конформационный мезоген, объединяющий два мономерных звена равной длины из трех возможных, является основной физической причиной формирования слоевой (жидкокристаллической смектической) структуры, характерной для свежесформованных волокон. Отжиг выше точки стеклования (180°C) приводит, как отмечалось, к кристаллизации и к трансформации метастабильной смектической фазы в нематический жидкий кристалл. В области температур, близких к плавлению двух кристаллических фаз, степень дефектности макромолекул возрастает настолько, что система в значительной мере теряет конформационный порядок. Это приводит к изменению структуры от истинно кристаллической к кондис-кристаллической. Плавление двух кондис-кристаллических модификаций сопровождается переходом в однофазное состояние – жидкокристаллическое нематическое.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование термотропных химически нерегулярных ЖК-сополиэфиров – стремительно развивающаяся область науки о полимерах. Это связано прежде всего с академическим интересом к подобным объектам, которые несмотря на статистическое строение жестких макромолекул проявляют значительную способность к кристаллизации [1]. Данный факт находится в очевидном противоречии с классическими представлениями, поскольку оказывается нарушенным одно из трех необходимых и достаточных условий теории кристаллизации, а именно, регулярность строения цепи полимера. С другой стороны, термотропные сополиэфиры благодаря уникальной легкости переработки (из-за низких вязкостей расплавов) в сочетании с высокими эксплуатационными характеристиками готового изделия (повышенные механические характеристики, теплостойкость и химическая стабильность) являются чрезвычайно перспективными полимерными материалами в практическом отношении [2].

Немаловажным фактором, обуславливающим повышенный интерес к этим объектам, является способность полиэфиров при повышенных температурах равновесно существовать в ЖК-состоянии [1, 2]. Эффектом самоориентации макромолекул в ЖК-мезофазе объясняется явление самоармирования полимерного материала в процессе переработки, приводящее к упрочнению волокна, пленки или экструдированного изделия. Кроме того, ЖК-свойства термотропных полимеров открывают перспективу их использования в качестве одного из компонентов смесей с обычными термопластами с целью модификации последних (например, работа [3]). Важно отметить, что в некоторых сополиэфирах помимо традиционных форм ЖК-состояний сравнительно недавно обнаружены мезофазы "нового типа" [4 - 9], называемые в соответствии с терминологией Вундерлиха конформационно разупорядоченными кристаллами [10]. Исследование таких форм мезоморфизма для полиэфиров находится еще в начальной стадии, что предопределяет дополнительный интерес в фундаментальном плане к их обнаружению, выявлению причин и условий формиро-

вания и в конечном счете конкретному практическому использованию.

Несмотря на то, что за последние 10 - 15 лет в научной литературе опубликовано значительное количество работ, посвященных полиэфирным сополимерам, можно определенно утверждать, что ситуация еще далека от полного понимания. Прежде всего недостаточно и неоднозначно охарактеризована сложная надмолекулярная структура термотропных сополиэфиров. За исключением наших первых публикаций [11 - 15] и работы Джонсона и Ченга [16] практически полностью отсутствует информация по температурной эволюции структуры подобных систем. Между тем хорошо известно, что кристаллическая и мезофазная структура в значительной мере предопределяет температурные и термомеханические свойства полимера. Примером тому является факт снижения на несколько порядков модуля упругости при нагревании ряда сополиэфиров [17]. Также далека от завершения идентификация множественных фазовых переходов, как правило наблюдаемых в определенном температурном интервале для сополиэфиров. В частности, ни для одного из представителей данного класса не был проведен систематический анализ фазового состава в зависимости от термической предыстории, типа и условий термообработки.

Цель настоящей работы – попытка по возможности восполнить перечисленные выше пробелы в исследовании термотропных ЖК-сополиэфиров на примере одного из представителей данного класса полимеров, а именно трехкомпонентного полностью ароматического сополимера (**СПЭФ**), содержащего звенья *n*-гидроксибензойной кислоты (10 мол. %), фенилгидрохинона (45 мол. %) и терефталевой кислоты (45 мол. %). Согласно условиям синтеза данный сополимер должен иметь статистическое строение, хотя, к сожалению, прямые экспериментальные подтверждения этого факта отсутствуют. Текстурентгенограммы большинства других известных сополиэфиров (Vectra, Xydar и т.д.) содержат на меридиане аperiодические рефлексы, что согласно Блэквеллу и Виндлу с соавторами, является доказательством статистической природы их строения [18, 19]. Для данного сополиэфира наблюдается иная картина. Исследуемый СПЭФ в отличие от сополимеров, построенных из фениленовых, дифениленовых, наftenовых или оксиэтиленовых звеньев, содержит мономерные фрагменты одинаковой длины и, как следствие, набор брэгговских рефлексов на меридиане рентгенограммы имеет периодический характер.

Первые данные, полученные методом ДСК для СПЭФ опубликованы сравнительно недавно [11]. Анализ структуры свежесформованного волокна СПЭФ проведен нами в работе [20], в которой, однако, методом РСА изучались образцы, закаленные до комнатной температуры после термо-

обработки при повышенных температурах. Очевидно, что структура сополиэфира “на холода” может существенно отличаться от высокотемпературных фазовых состояний и не отражать истинного температурного поведения полимерного материала.

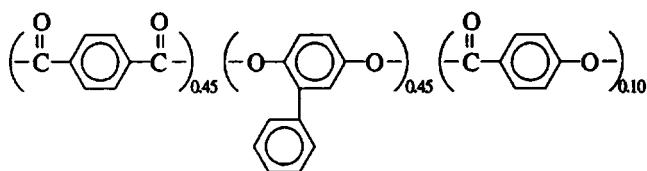
Предварительные исследования температурной эволюции структуры [12, 13] продемонстрировали чрезвычайно сложный характер термического поведения материала СПЭФ. В последующих работах [14, 15] была не только доказана способность сополимера кристаллизоваться, но более того, обнаружена тенденция к формированию двух кристаллических фаз, способных равновесно сосуществовать в определенном температурном интервале. Кроме того, в работах [12, 13, 20] экспериментально обнаружены некоторые признаки существования нового мезоморфного состояния, предшествующего переходу в нематический жидкий кристалл. Таким образом, совокупность предварительных данных требует детального и систематического изучения структуры и фазового поведения сополиэфира СПЭФ в широком температурном интервале, что и предопределило постановку этой работы, являющейся своего рода завершающим этапом цикла экспериментов по изучению СПЭФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и образцы

Синтез полностью ароматического СПЭФ осуществлен методом расплавленной поликонденсации через ацетоксипроизводные диолов и оксикислот. Так как реакционная активность сомономеров близка, можно надеяться на статистическое распределение звеньев в сополимерной цепи, хотя, как уже отмечалось, специальных исследований композиционной гетерогенности объектов исследования не проводилось.

Синтезированный СПЭФ содержал звенья терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и *n*-гидроксибензойной кислоты с молярным соотношением 45 : 45 : 10 соответственно.



С целью увеличения молекулярной массы проводили твердофазную поликонденсацию в вакууме (1 мм рт. ст.) при 260°C. В зависимости от времени проведения второй стадии поликонденсации получали образцы СПЭФ, которые согласно измерениям в смеси растворителей трифтормукусная кислота: хлороформ = 60 : 40% при концентрации СПЭФ 0.5 г/100 мл, имели следующие

значения удельной вязкости сополиэфира $\eta = 2.7; 3.4; 4.4; 4.7$ и 6.4 .

Образцы исследовали в виде ориентированных волокон, формование которых проводили при 320°C с последующей термоориентационной вытяжкой на приемном барабане установки. Диаметр моноволокна составлял 1 - 10 мкм. Получаемое волокно подвергали быстрому охлаждению до комнатной температуры. Исследовали как свежесформованные, так и длительно отожженные в вакууме волокна. Термообработку проводили в следующем многоступенчатом режиме: медленное нагревание в течение 2 ч до 290°C ; выдержка при этой температуре в течение 12 ч; нагревание до 300°C и выдержка в течение 9 ч; нагревание до 320°C и выдержка в течение 6.5 ч.

Образцы для РСА представляли собой плотно набранные параллельно сложенные моноволокна (около 1000 штук). В процессе температурных съемок образцы поддерживались с фиксированными концами (изометрические условия). Для ДСК измерений использовали навески 10 - 20 мг, помещенные в герметично запечатанные стандартные кюветы.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские измерения проводили на стандартном дифрактометре "Siemens D500T" с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика и использованием медного излучения. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах на отражение и на просвет соответственно. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первичный рентгеновский пучок монохроматизировался кристаллом графита. Кроме того, использовали импульсный дескриминатор, чувствительный к $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучению ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции получали на 18 кВт Rigaku рентгеновском генераторе. В качестве источника медного излучения использовали врачающийся анод. Первичный пучок диаметром 0.5 мм монохроматизировали двумя кристаллами графита. Регистрацию осуществляли посредством двухмерного позиционно чувствительного координатного детектора. Рентгенограммы волокон получали в режиме на просвет, причем образец находился под вакуумом в специальной камере, снабженной нагревательным устройством. При необходимости на приборе изменяли геометрию съемки, позволяющую проводить измерения в больших или малых углах дифракции. Максимальная длина оптической скамьи составляла 3 м, типичное время экспозиции не превышало 10 ч. Температурные измерения проводили в диапазоне 20 - 350°С.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения термических характеристик использовали термический анализатор "Mettler TA 4000". Волокна СПЭФ нагревали от комнатной температуры до 380°C , выдерживали в течение 10 мин и затем охлаждали опять до 20°C . Некоторые образцы подвергали повторному нагреванию. Скорость изменения температуры как правило составляла 20 град/мин. В случаях, когда требовалось установить зависимость температур перехода от этого параметра, скорость нагревания (охлаждения) варьировали от 2 до 40 град/мин. Чтобы предотвратить влияние термической предыстории, каждый образец использовали для ДСК измерений лишь один раз. Все ДСК эксперименты проводили на волокнах СПЭФ, поддерживаемых в свободном состоянии (неизометрические условия). Температуру стеклования определяли по точке перегиба скачка температурной зависимости теплоемкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ДСК

На рис. 1а представлены ДСК-термограммы свежесформованных волокон СПЭФ. Термограммы имеют сложный характер и содержат несколько термических событий. В процессе первого нагревания свежесформованных волокон на температурной зависимости теплоемкости наблюдается ступенчатое изменение приблизительно при 180°C , за которым следует широкий эндозеффект, простирающийся до $250 - 270^{\circ}\text{C}$ и

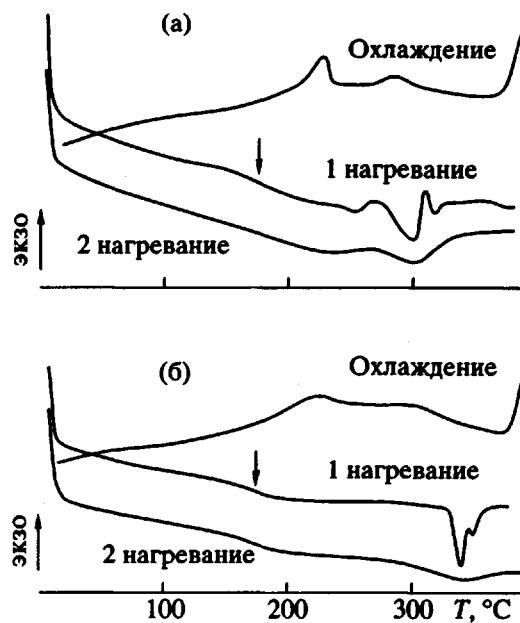


Рис. 1. ДСК-термограммы для волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$), свежесформованных (а) и отожженных (б) по многоступенчатой схеме.

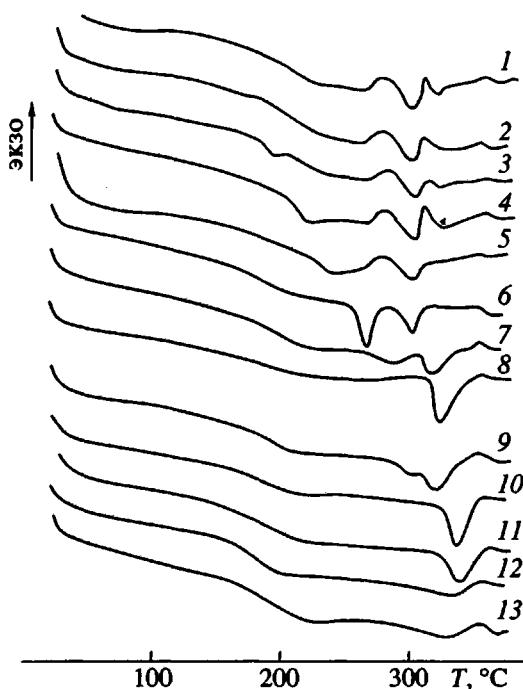


Рис. 2. ДСК-термограммы при первом нагревании волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$), предварительно отожженных в свободных условиях в течение 4 ч в вакууме. $T_{\text{отж}} = 30$ (1), 150 (2), 180 (3), 210 (4), 240 (5), 270 (6), 300 (7), 310 (8), 320 (9), 330 (10), 340 (11), 350 (12) и 360°C (13).

два относительно сильных эндомаксимума, локализованных при ~ 300 и 320°C . При температуре $\sim 360 - 380^\circ\text{C}$ на кривых ДСК можно также наблюдать признаки слабого эндоэффекта. Следует отметить, что подобное разбиение термограммы на температурные участки носит в значительной мере условный характер, поскольку однозначной трактовки тепловых явлений только лишь на основании ДСК данных дать невозможно. В частности, непонятно, следует ли говорить только об эндоэффектах, перечисленных выше, или также выделить экзопики, локализованные при $270 - 280$ и 310°C .

При охлаждении волокон СПЭФ картина существенно упрощается. Термограмма содержит два отчетливых экзомаксимума при 230 и 280°C (рис. 1). Вторичное нагревание того же образца дает термограмму, в основном аналогичную первой, хотя термические эффекты оказываются в этом случае более "размазанными" и плохо разрешаемыми.

Поскольку ДСК-кривые всех трех образцов с вязкостью 3.4; 4.4 и 4.7 принципиально не различаются как при нагревании, так и при охлаждении, основное внимание в первой части статьи будет сосредоточено на волокнах СПЭФ с $\eta = 4.4$, как на типичном представителе ряда сополимеров с различными молекулярными массами. Образцы, для которых $\eta = 2.7$ и 6.4, намеренно ис-

ключены из рассмотрения как крайние ситуации, которые, вероятнее всего, нетипичны для температурного поведения материала СПЭФ.

На рис. 1б представлены ДСК-термограммы волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$) как свежесформованных, так и отожженных (отжиг проводили по многоступенчатой схеме, описанной выше) в циклах нагревание–охлаждение. Можно видеть, что ДСК-кривая отожженного образца при первом нагревании существенно отличается от исходной и содержит два четко выраженных эндоэффекта, смещенные в высокотемпературную область по сравнению с пиками на термограмме исходного материала. Перегиб на температурной зависимости теплоемкости во всех случаях наблюдается при $T \sim 180^\circ\text{C}$. Термограммы охлаждения и второго нагревания примерно аналогичны для исходного и отожженного волокон.

Чтобы более детально разобраться в природе термических явлений, была проведена серия промежуточных отжигов. Волокна СПЭФ со свободными концами нагревали в стеклянных капиллярах до 150, 180, 210, 240, 270, 300, 310, 320, 330, 340, 350 и 360°C в вакууме. После выдержки в течение 4 ч образцы быстро охлаждали до комнатной температуры.

Результаты ДСК-измерений отожженных таким образом волокон СПЭФ представлены на рис. 2. Анализ термограмм показывает, что помимо хорошо известного [21] эффекта возникновения эндопика при температурах отжига вплоть до 250°C кривые ДСК качественно сохраняют свой вид, т.е. аналогичны кривой свежесформованного волокна СПЭФ. Отжиг при 270°C приводит к наличию двух отчетливо выраженных эндоэффектов, один из которых (низкотемпературный) постепенно вырождается при повышении температуры термообработки. При 340°C на термограмме наблюдается лишь один пик, который также "размывается" при повышении температуры.

Таким образом, для дальнейшей идентификации следующие температурные интервалы представляются интересными – область с центром при 180°C , далее зона вплоть до 250°C , интервал $250 - 340^\circ\text{C}$ и, наконец, наиболее высокие температуры – выше 340°C . Идентификация ДСК данных проведена с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ

Прежде чем перейти к изложению экспериментальных данных, полученных непосредственно при повышенных температурах, необходимо проанализировать структуру волокон СПЭФ, как свежесформованных, так и отожженных при комнатной температуре.

На рис. 3 представлены типичные текстуррентгенограммы свежесформованного волокна СПЭФ при большом и малом временах экспозиции. Эк-

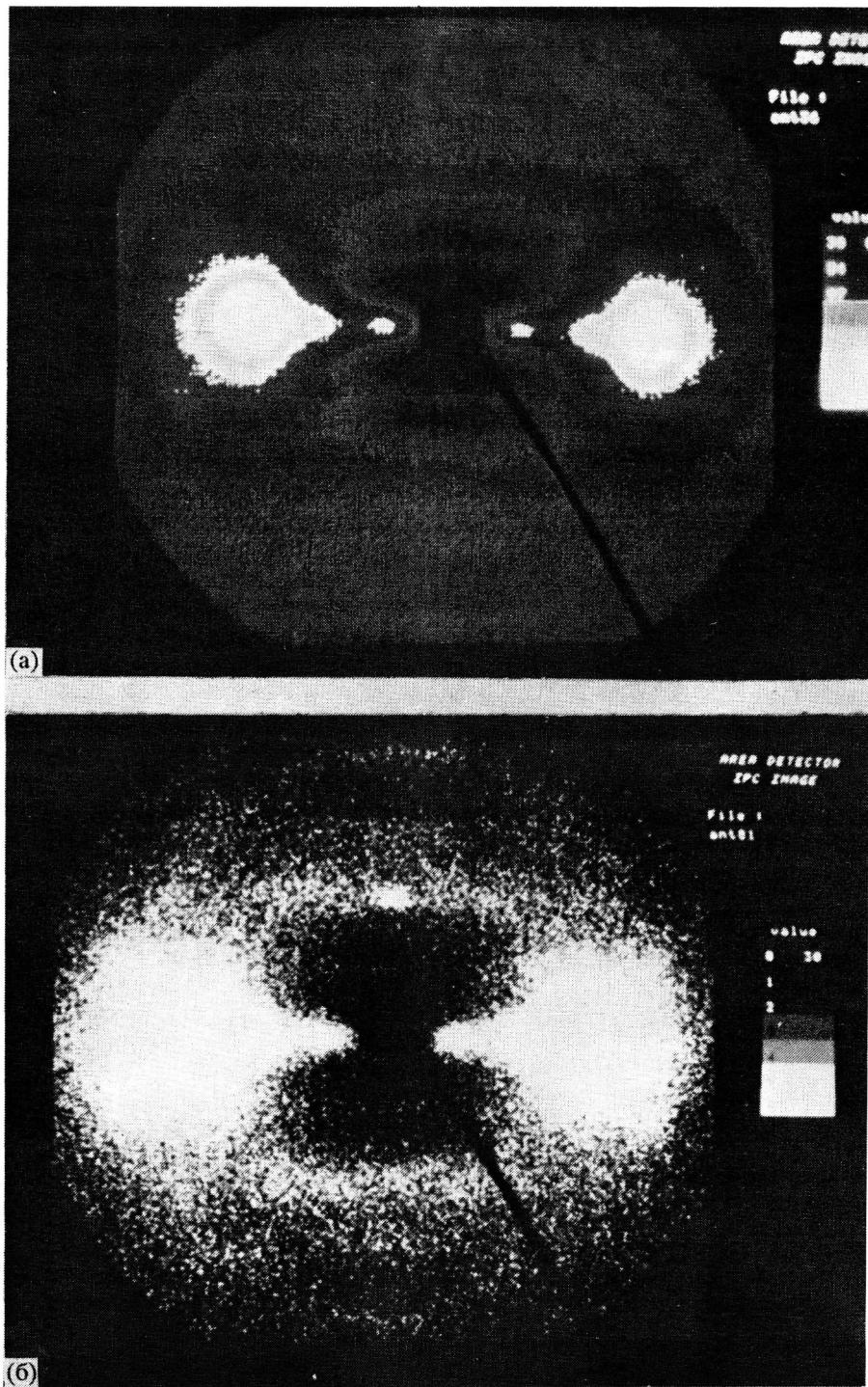


Рис. 3. Фоторентгенограммы в больших углах дифракции свежесформованных волокон СПЭФ, полученные при 25°C и времени экспозиции 10 ч (а) и 5 мин (б).

ваториальные и меридиональные дифрактограммы, полученные сканированием на θ - θ -гониометре, соответствующие фоторентгенограммам, представленным на рис. 3, показаны на рис. 4.

Фоторентгенограмма (рис. 3) исходных волокон СПЭФ содержит мощное диффузное рассея-

ние на экваторе в угловом диапазоне $\sim 10^\circ - 35^\circ$ и два более слабых диффузных рефлекса с положениями $2\theta \sim 5^\circ - 9^\circ$ и $\sim 12^\circ - 16^\circ$ (рис. 4а). Три узких и очень сильных брэгговских максимума локализованы при $2\theta = 14.20^\circ, 28.70^\circ$ и 43.65° (рис. 4б) на второй, четвертой и шестой слоевых линиях. Ме-

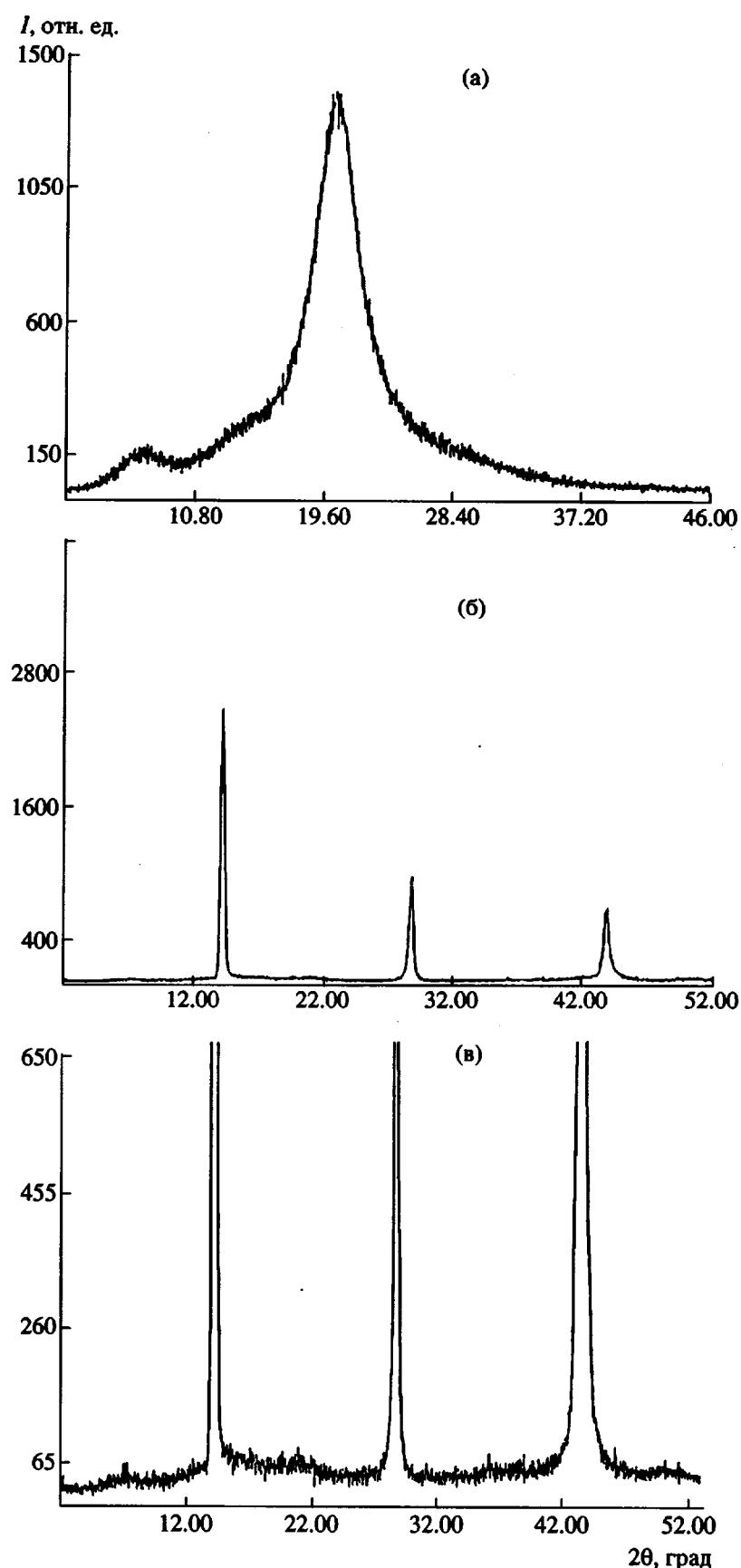


Рис. 4. Экваториальная (а) и меридиональные (б, в) дифрактограммы свежесформованного волокна СПЭФ, полученные при 25°C с нормальным (а, б) и повышенным увеличением (в).

ридиональные рефлексы являются порядками отражения друг друга, имеют индексы Миллера 002, 004 и 006 соответственно и отвечают пространственной группе симметрии $P2_1$ при близкой к ней конформации макромолекулы сополиэфира, на что может указывать слабое, но регистрируемое при повышенном увеличении стущение интенсивности на нечетных слоевых линиях (рис. 4в).

При анализе характера рентгенограмм свежесформованных волокон СПЭФ в работе [20] нами была предложена двухфазная модель сополиэфира. Действительно, если предположить, что экваториальное диффузионное гало и относительно слабые диффузные максимумы на четных и нечетных слоевых линиях (рис. 4в) отвечают за рассеяние на нематической ЖК-фазе полимера, а слабые максимумы диффузного характера на экваторе и мощные брэгговские рефлексы на четных слоевых линиях отвечают рассеянию на игольчатых кристаллах, т.е. кристаллитах анизодиметричной формы, то подобная модель хорошо соответствует эксперименту и вполне, казалось бы, имеет право на жизнь.

Если это так, можно ожидать периодического распределения доменов первой и второй фазы в направлении оси волокна (как это имеет место для большинства ориентированных частично кристаллических полимеров), приводящего к возникновению дискретного рефлекса на меридиане малоугловой рентгенограммы, который отвечает большому периоду. Экспериментальную проверку этого предположения иллюстрирует рис. 5, на котором представлена малоугловая фоторентгенограмма, а также соответствующие экваториальная и меридиональная дифрактограммы. Можно видеть, что как вдоль, так и поперек оси волокна малоугловое рентгеновское рассеяние имеет диффузный характер, что означает отсутствие большой периодичности в системе. Наличие относительно сильного диффузного рассеяния на экваторе, согласно данным работы [20], указывает лишь на наличие в материале сильно развитой пористости. Большие оси таких микропустот, обладающих анизодиметричной формой, ориентированы параллельно направлению вытяжки, малые – в перпендикулярном ей направлении.

Учитывая приведенные соображения, в работах [13, 15] выдвинута альтернативная гипотеза о принципиально однофазном строении исходного сополимера СПЭФ. Согласно этому предположению, свежесформованное волокно СПЭФ обладает ЖК-структурой типа смектической или слоевой. Тогда диффузный характер картины на экваторе выглядит естественным, как следствие отсутствия дальнего позиционного порядка в пределах смектического слоя. Брэгговские рефлексы на меридиане на четных слоевых линиях отвечают порядкам отражения на смектических слоях, тогда как слабые максимумы на нечетных – есть

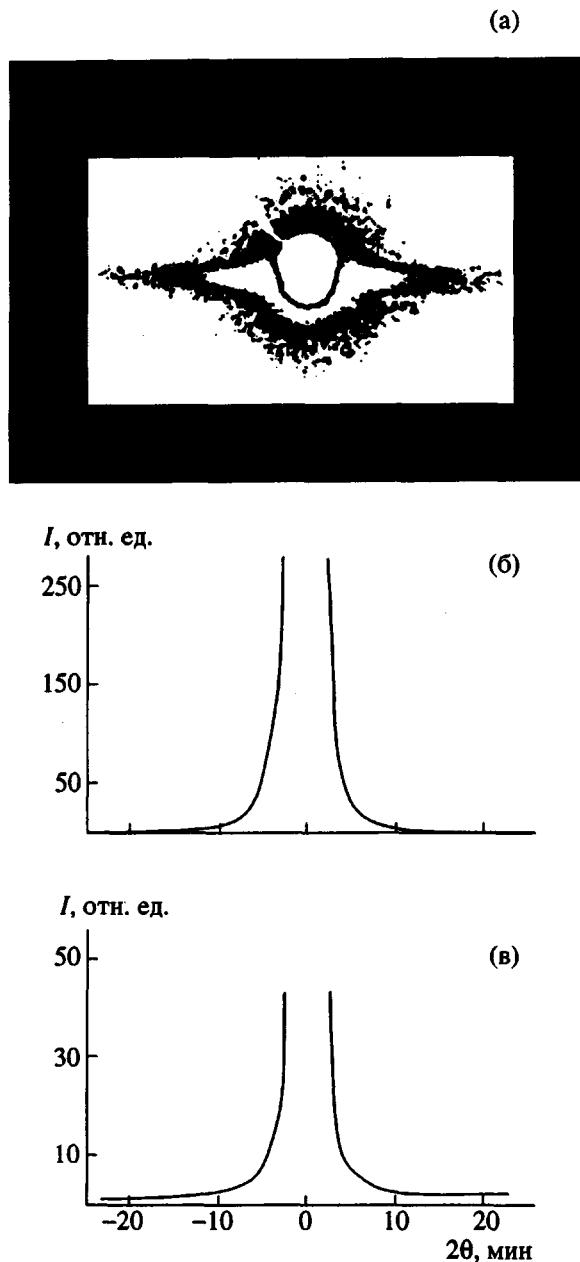


Рис. 5. Фоторентгенограмма в малых углах дифракции (а), а также соответствующие экваториальная (б) и меридиональная (в) малоугловые дифрактограммы свежесформованного волокна СПЭФ (съемка при 25°C).

следствие некоторого отклонения конформации цепей от истинной $P2_1$.

Выдвинутая гипотеза выглядит весьма правдоподобной, хотя и предполагает ответ на довольно нетривиальный вопрос. В чем физическая причина возникновения слоевой упаковки, свойственной смектической мезофазе, в отсутствие ярко выраженных мезогенных групп в макромолекуле сополиэфира? Ниже мы попытаемся найти на него ответ.

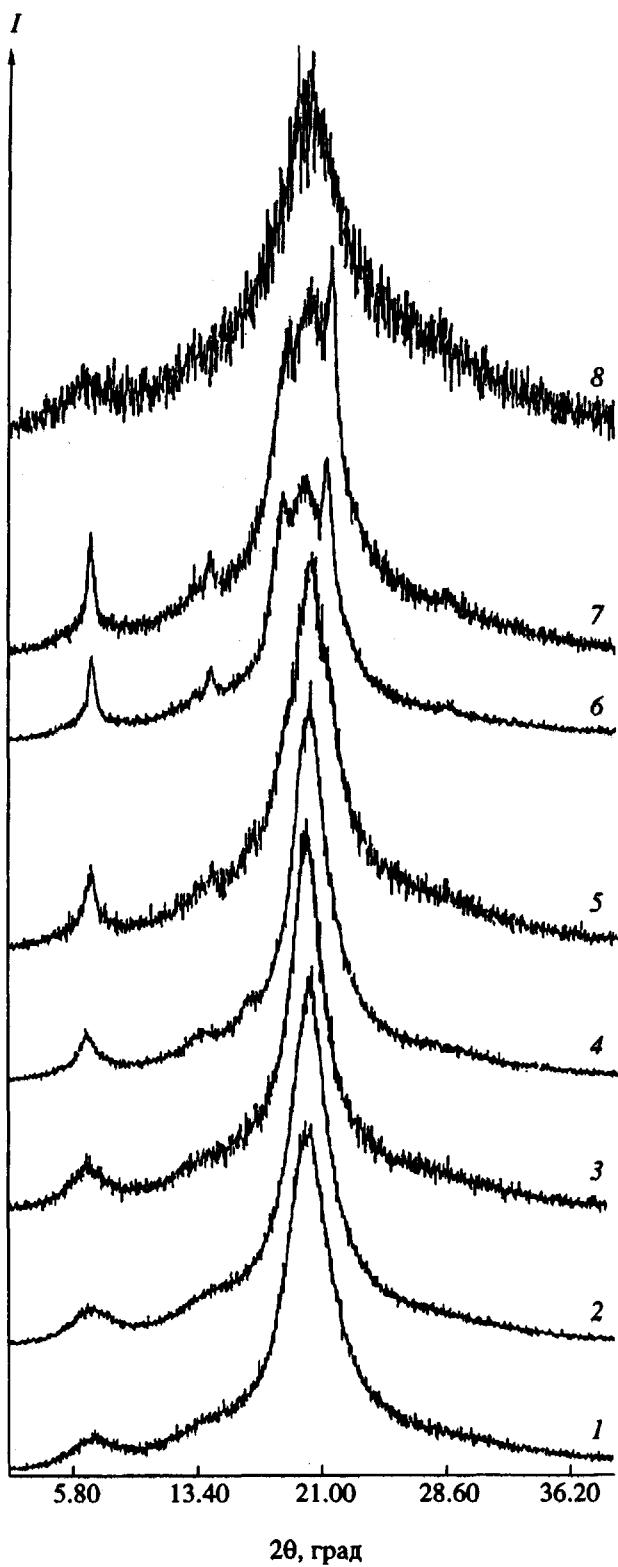


Рис. 6. Экваториальные дифрактограммы в больших углах дифракции волокон СПЭФ, отожженных в течение 4 ч в вакууме при повышенных температурах с последующей закалкой до комнатной. $T = 25$ (1), 180 (2), 240 (3), 270 (4), 300 (5), 320 (6), 340 (7) и 360°C (8).

Корреляция между рентгеновскими и ДСК-данными

На рис. 6 представлены экваториальные дифрактограммы в больших углах дифракции, полученные при 25°C для волокон СПЭФ, отожженных при температурах, соответствующих указанным на рис. 2. Анализ показывает, что, как и в случае ДСК-данных, вплоть до температуры отжига 250°C в структурном отношении с образцом ничего существенного не происходит, за исключением процесса, аналогичного процессу рекристаллизации, типичного для частично кристаллических сополимеров. При дальнейшем повышении температуры отжига на экваторе рентгенограммы возникает набор брэгговских рефлексов, свидетельствующий о развитии дальней позиционной упорядоченности в системе по крайней мере в плоскости, перпендикулярной направлению ориентации цепей.

Обращает на себя внимание расщепление некоторых экваториальных рефлексов на дублеты. Этот эффект наиболее заметен для дифракционных углов $2\theta \sim 6^{\circ}$ и 13° при температурах отжига 320 и 340°C . Это обстоятельство, возможно, указывает на существование двух независимых кристаллических модификаций, близких по типу и существующих в силу каких-то причин в определенном температурном интервале. Таким образом, становится очевидным, что отжиг выше некоторой критической температуры (вероятно, точки стеклования сополимера) приводит к развитию новой (или новых) фазы с различной структурой, т.е. система перестает быть однофазной.

Если температура отжига превышает 340°C , рентгенограмма сополимера становится идентичной картине исходного образца, свидетельствуя о разрушении (плавлении) сформировавшихся кристаллических структур и фиксации при последующей закалке однофазного состояния, характерного свежесформованному волокну СПЭФ.

Таким образом, на основании рентгеновских и ДСК-данных можно предположить следующую интерпретацию развития событий при повышении температуры. Температура стеклования СПЭФ локализована в области 180°C , о чем свидетельствует соответствующий излом на термограммах ДСК. Выше этой температуры начинают протекать процессы совершенствования исходной структуры, как отмечалось, аналогичные рекристаллизационным при отжиге выше T_c кристаллических полимеров. При 250°C в системе происходит еще одно событие, природа которого пока неясна, в результате чего становится возможной кристаллизация части сополимерного материала. Не исключено, что одновременно образуются две новые фазы, которые, по-видимому, плавятся при нескольких различных температурах (два эндоэффекта на ДСК-термограммах), что указыва-

ет на несколько различающуюся термостабильность этих кристаллических модификаций. Смещение эндомаксимумов в высокотемпературную область после отжига при повышенных температурах (рис. 1 и 2) свидетельствует о совершенствовании подобных структур и повышении их термодинамической стабильности в процессе термообработки.

Отжиг выше точек плавления кристаллических фаз опять переводит систему в однофазное состояние, однако такой расплав не является бесструктурным. Оказалось, что образец сильно двулучепреломляется при наблюдении в скрещенных поляроидах на нагревательном столике оптического микроскопа. Этот факт указывает на ЖК-природу структуры сополимера при высоких температурах. Вероятнее всего, такой расплав является нематической фазой. Истинная изотропизация СПЭФ происходит при температурах

350 - 400°C, на что, возможно, указывает наличие слабого эндоэффекта на термограммах ДСК в этой температурной области (рис. 1).

Предложенная схема термического поведения СПЭФ представляется вероятной, но не однозначной. Строгая идентификация фазовых превращений сополимера проведена с помощью прямых рентгеновских измерений в процессе нагревания.

Температурный рентгеноструктурный анализ

Экваториальные и меридиональные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ, полученные на θ - θ -diffractometre, при нагревании в первом интервале температур 20 - 180°C представлены на рис. 7. Очевидно, что существенных изменений картины рассеяния не происходит, что подтверждает предположение о стеклообраз-

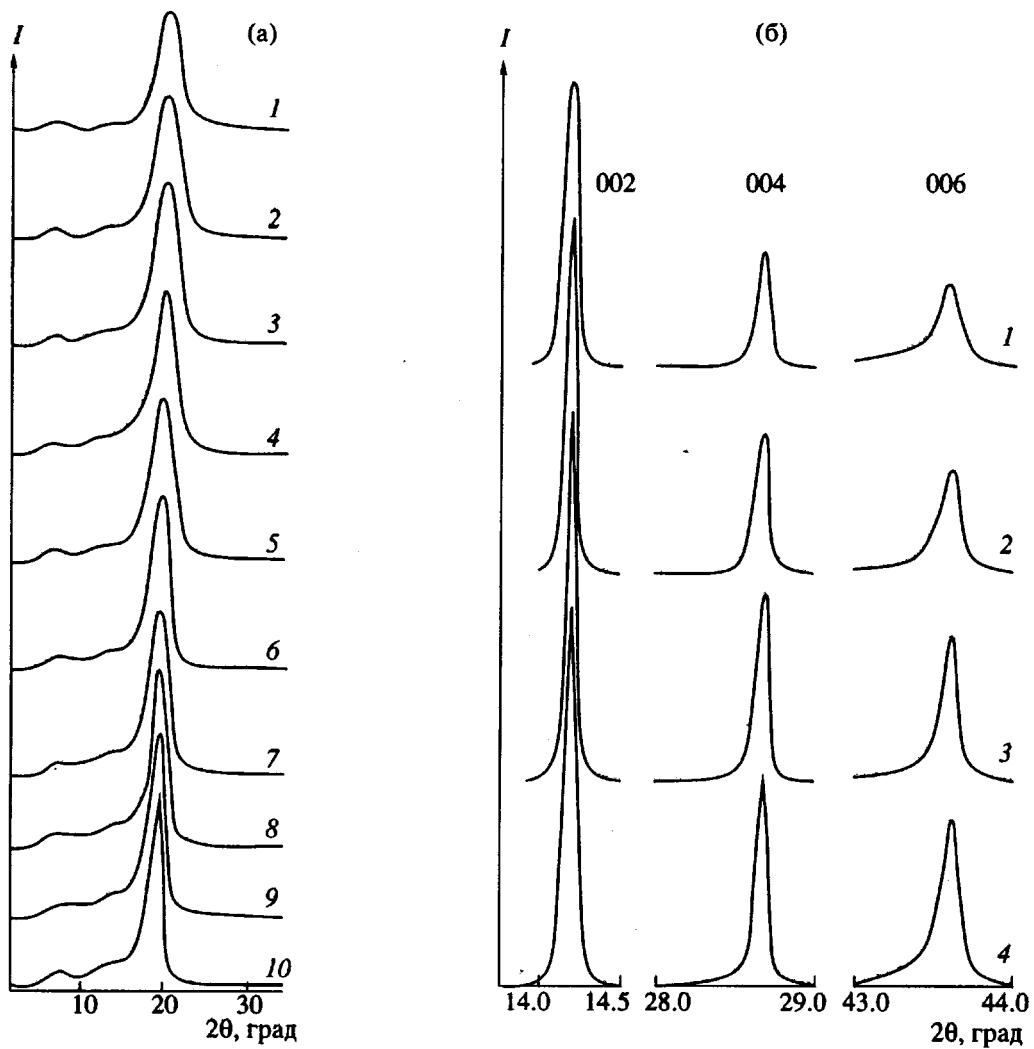


Рис. 7. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ при нагревании от комнатной температуры до 180°C. а - $T = 20$ (1), 60 (2), 75 (3), 100 (4), 120 (5), 135 (6), 145 (7), 160 (8), 170 (9) и 180°C (10); б - $T = 20$ (1), 100 (2), 150 (3) и 175°C (4).

ном состоянии исходного полимерного материала, обладающего смектической ЖК-структурой в этой температурной области. Небольшое увеличение интенсивности основного диффузного максимума на экваторе и трех рефлексов на меридиане вблизи 180°C связано с типичными "отжиговыми" процессами, обычно имеющими место в интервале стеклования любого полимера. Некоторое угловое смещение рефлексов связано с тепловым расширением системы.

Следующим интересующим нас интервалом является область $180 - 250^{\circ}\text{C}$. Анализ данных на рис. 8 свидетельствует о том, что на экваторе рентгенограммы и при этих температурах все остается почти без изменений, кроме относительно слабого увеличения интенсивности и уменьшения полуширины теперь уже первых двух диффузных рефлексов. Ситуация на меридиане, напротив, резко меняется. Интенсивность всех трех брэгговских рефлексов на четных слоевых ли-

ниях скачкообразно уменьшается почти на порядок. При этом важно отметить, что столь значительная потеря интенсивности не связана с азимутальной разориентацией, как это следует из анализа фоторентгенограмм на позиционно-чувствительном детекторе, полученных для этого же интервала температур. Иными словами, степень ориентации макромолекул волокна СПЭФ сохраняется на прежнем уровне.

Более того, можно видеть, что по крайней мере для рефлексов дальних порядков отражения 004 и 006 происходит расщепление на дублеты. Точнее, вместо соответствующего исходной структуре меридионального максимума, погасающего при нагревании, в той же угловой области, но при несколько иных положениях 2θ , возникают два новых рефлекса. Начиная с 250°C , только "новые" рефлексы регистрируются на меридиане рентгенограммы.

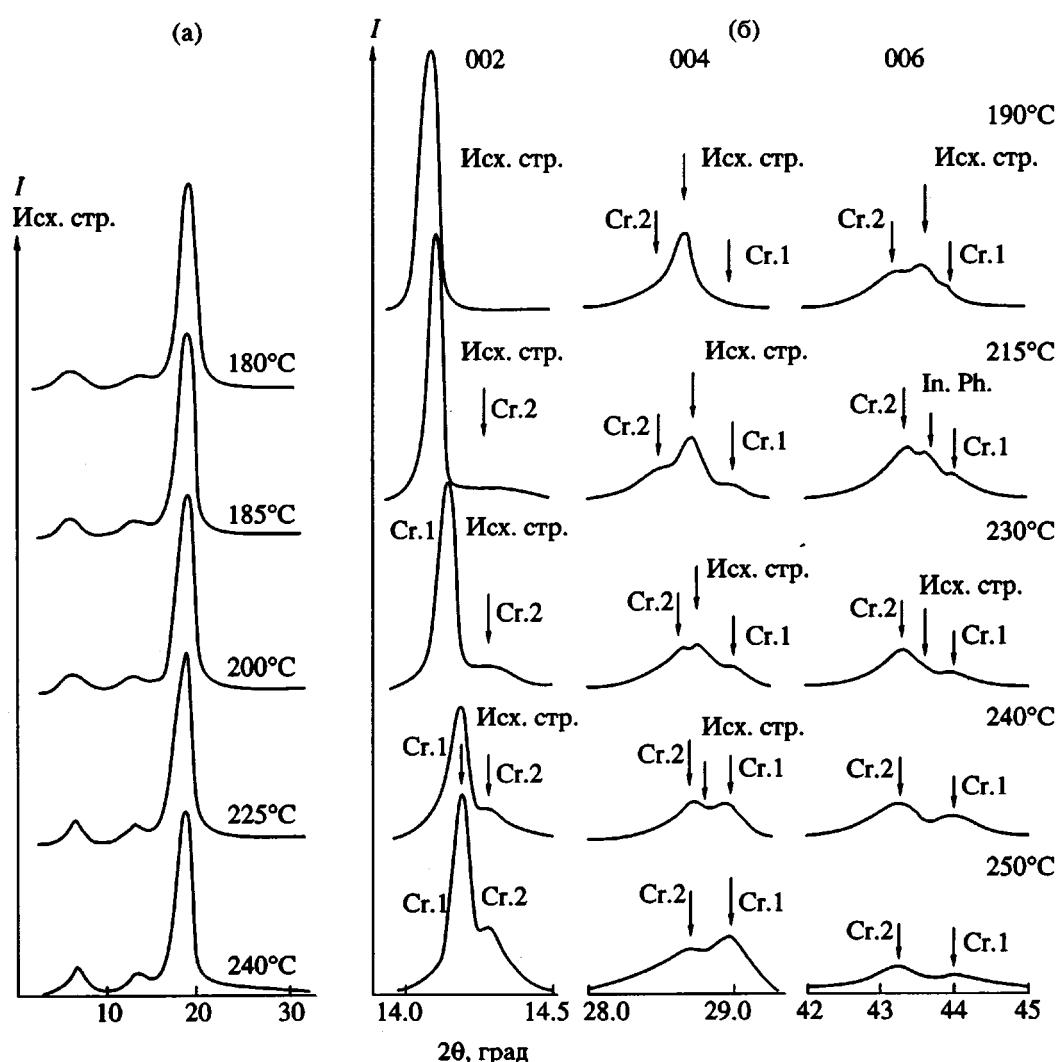


Рис. 8. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы волокон СПЭФ в интервале $180 - 250^{\circ}\text{C}$.

Обнаруженное явление однозначно указывает на существенную трансформацию структуры волокон СПЭФ в температурном интервале 180 - 250°C, свидетельствуя о зарождении двух новых структур, существующих со структурой свежесформованного сополимера вплоть до 250°C, при которой завершается плавление исходной фазы. Важно отметить, что помимо падения интенсивности меридиональных рефлексов в этой области температур, существенно увеличивается полуширина "новых" максимумов (по сравнению с исходными), тогда как полуширина экваториальных рефлексов, напротив, почти вдвое уменьшается. Более того, если полуширина меридиональных максимумов для исходного волокна СПЭФ была примерно одинаковая и очень небольшая, порядка 0.1° - 0.2°, что указывало с одной стороны, на размер областей когерентности в продольном направлении ~1000 Å, а с другой - на высокое совершенство (бездефектность) структуры в направлении оси волокна, то "новые" рефлексы обладают совершенно иными характеристиками. Чем выше порядок соответствующего меридионального максимума, тем больше его полуширина. Это свидетельствует о повышении дефектности систем-

мы, точнее о большой концентрации так называемых нарушений второго рода [22], возникающих в процессе формирования новой фазовой структуры. Указанные эффекты проявляются еще в большей степени при дальнейшем повышении температуры.

В температурной области 250 - 300°C (рис. 9) становятся очевидными радикальные изменения и на экваторе рентгенограммы. Вместо трех диффузных рефлексов исходной структуры на экваториальной дифрактограмме обнаруживается набор хорошо разрешаемых брэгговских рефлексов, определенно указывающих на протекание процесса кристаллизации, т.е. формирования структуры с трехмерным дальним порядком. Типичным явлением и в этом случае является расщепление рефлексов на дублеты. Особенно ярко это проявляется для угловых диапазонов $2\theta = 6^\circ - 7^\circ$ и $2\theta = 13^\circ - 14^\circ$. Наибольшего развития картина достигает к 280 - 290°C. Следует обратить внимание также на существенное понижение интенсивности и увеличение полуширины аморфного гало на экваторе по сравнению с исходными. Вместо основного диффузного максимума исходной структуры с высокой интенсивностью и полушириной

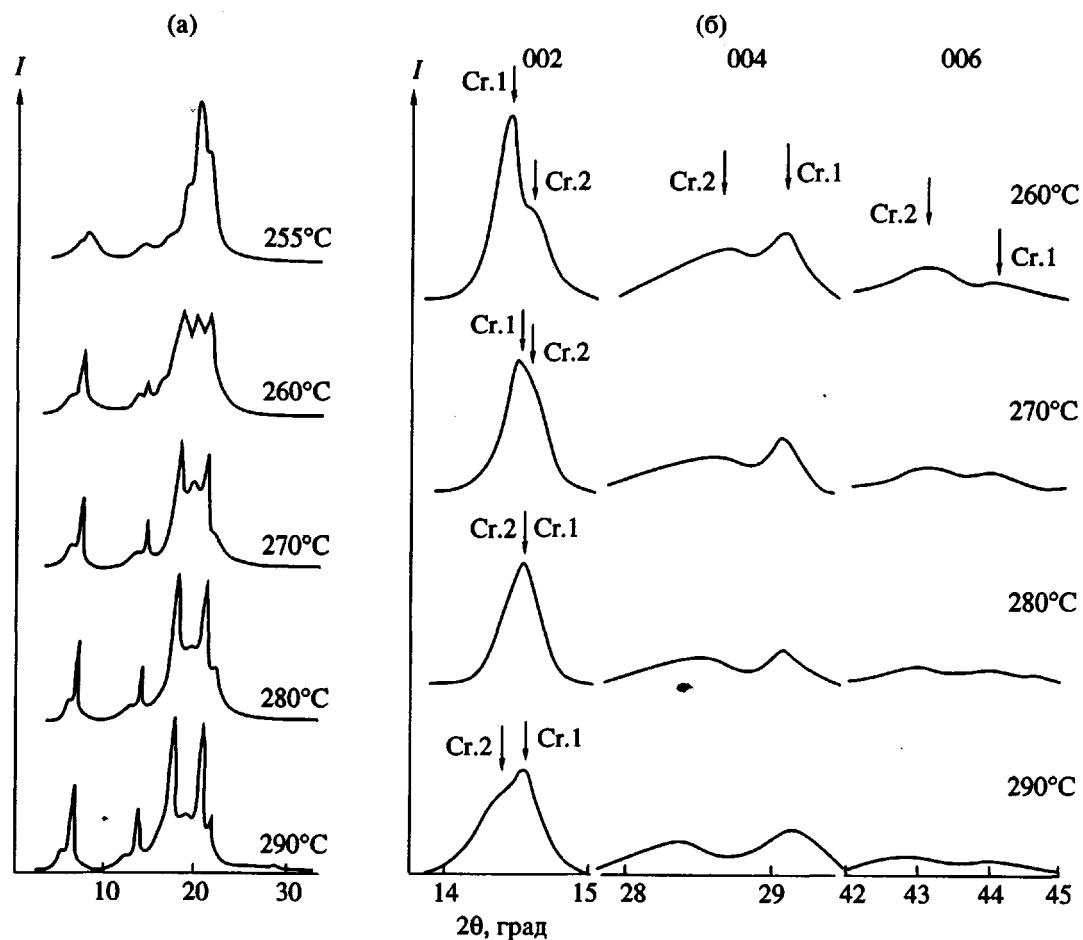


Рис. 9. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы волокон СПЭФ в области 250 - 300°C.

~3° - 4°, аморфное гало высокотемпературной фазы оказывается вдвое менее интенсивным и вдвое более широким.

Процесс уширения рефлексов по мере увеличения температуры имеет место и на меридиане (рис. 9), что указывает на повышение уровня дефектности системы. При этом дальний порядок все-таки принципиально сохраняется вплоть до точек плавления новых структур.

Наконец, в четвертом температурном интервале 300 - 350°C (рис. 10) завершается эволюция структуры волокна СПЭФ. Рефлексы на экваторе погасают, свидетельствуя о плавлении высокоупорядоченных структур. Характерно, что из полного набора брэгговских рефлексов при 305 - 310°C сначала вырождается первая подгруппа дифракционных максимумов, а при 320°C и выше - вторая. Это еще раз указывает на существование двух упорядоченных структур, каждая из которых имеет свою точку плавления.

На меридиане в процессе нагревания выше 300°C первыми размываются и становятся аморфоподобными рефлексы на слоевых линиях наибольшего порядка. Затем процесс распространяется и на рефлексы с меньшими значениями индекса Миллера, завершаясь полным исчезновением дискретных максимумов при 340°C. Выше этой температуры и на экваторе и на мери-

диане присутствует только диффузное рассеяние. Однако, как уже отмечалось, система и в таком случае не бесструктурна. Фоторентгенограммы свидетельствуют о сохранении значительной степени ориентационного порядка, а сильное двулучепреломление указывает на анизотропность расплавленного материала. Существенно, что "радужные" текстуры, характерные для ЖК-нematика, наблюдали также в оптическом микроскопе при нагревании выше 340°C изотропного образца СПЭФ [13].

Анализ температурных данных рентгеноструктурного анализа

На основании описанных выше результатов представляется возможным дать однозначную интерпретацию ДСК-термограммы свежесформованных волокон СПЭФ, в обобщенном виде представленную на рис. 11. Ступенчатое изменение температурной зависимости теплоемкости с центром при 180°C определено соответствует области стеклования сополимера, что соответствует аналогичному выводу работ [13 - 16]. "Размытый" эндоЭффект, следующий за расстекловыванием сополиэфира, связан с преобразованием исходной смектической структуры в нематическую фазу, завершающимся к 250°C. При-

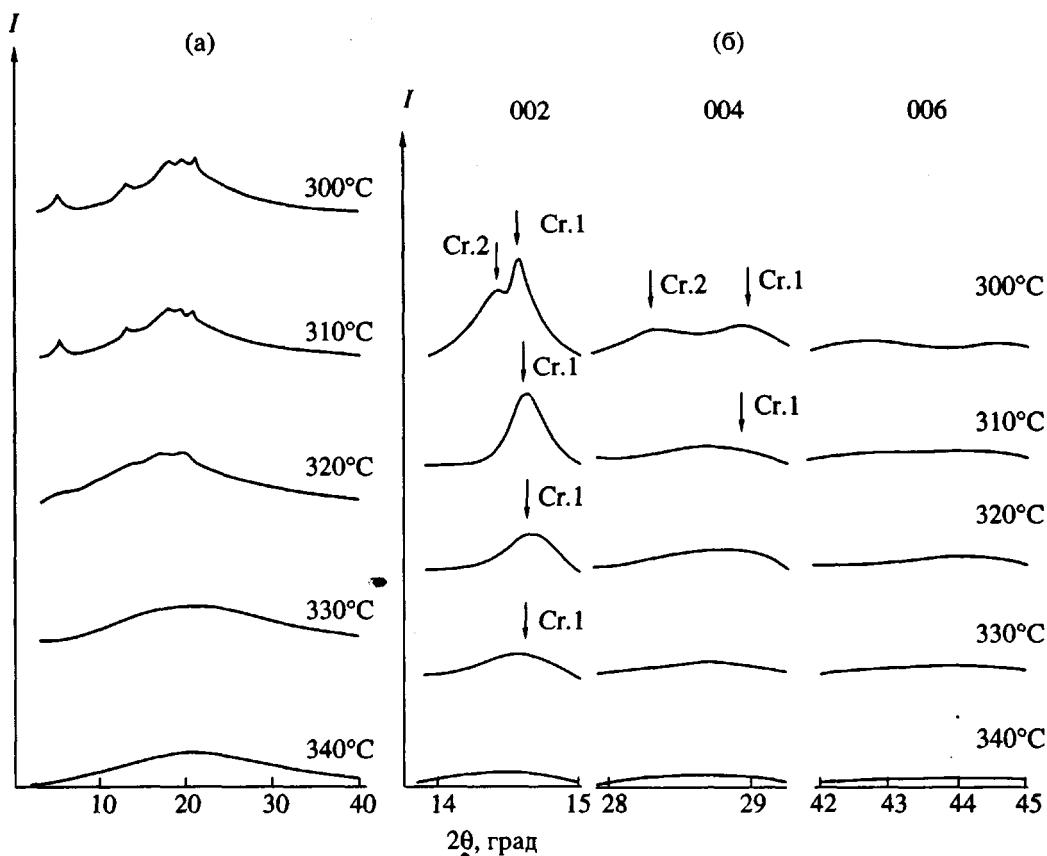


Рис. 10. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы волокон СПЭФ при $T > 300^{\circ}\text{C}$.

мерно в этой области температур происходит зарождение и развитие двух кристаллических модификаций сополиэфира, которые плавятся при 305 и 320°C. Выше 320°C система переходит в нематическое ЖК-состояние, изотропизация которого с образованием истинного жидкого расплава наступает еще позже, при 360 - 400°C.

Такова температурная эволюция структуры термопротонного ЖК-сополиэфира СПЭФ. При этом очевидно, что поведение сополимера в температурном ряду обладает многими специфическими особенностями. Целесообразно проследить эти особенности, проводя сравнение ДСК-данных с температурными зависимостями интенсивности, межплоскостных расстояний и полуширины меридиональных брэгговских рефлексов, представленными на рис. 12, 13 и 14 соответственно. Полезно также сопоставить эти данные с температурными зависимостями аналогичных параметров для основного диффузного максимума на экваторе рентгенограммы, приведенными на рис. 15.

Сравнительный анализ рис. 11 - 15 однозначно доказывает корреляцию между термическими событиями на ДСК-термограмме и изменениями структурных параметров, характеризующих как экваториальные, так и меридиональные рефлексы на рентгенограммах свежесформованного волокна СПЭФ в процессе нагревания. Однако при этом возникает несколько существенных вопросов. Резкое падение интенсивности меридиональных максимумов при стекловании полимера и замена исчезающих рефлексов исходной структуры на рефлексы двух кристаллических модификаций указывают на конформационные изменения в системе (рис. 12). Об этом же свидетельствует заметная усадка цепи при $T > 180^\circ\text{C}$, проявляющаяся в уменьшении величины периодичности вдоль оси макромолекулы (рис. 13). С тем же обстоятельством, видимо, связано существенное уменьшение "дальнодействия" когерентности в направлении оси волокна, на которую указывает уменьшение продольных размеров областей когерентного рассеяния (рис. 14). Что означают эти конформационные перестройки?

Параллельное зарождение и сосуществование двух кристаллических фаз в широком температурном интервале означает микрофазное расслоение системы. Учитывая, что СПЭФ, вероятнее всего, является статистическим, а не блочным сополимером, как объяснить термодинамическую стабильность двух существующих фаз в однокомпонентной системе? Наконец, каков фазовый состав сополимера в каждом из условно выделенных температурных интервалов?

Попытаемся ответить на поставленные вопросы, начав с последнего. Структура исходного материала СПЭФ – жидкокристаллическая смектическая. Система однофазна и существует в замороженном состоянии вплоть до температуры стеклования. Все три мономерных звена сополи-

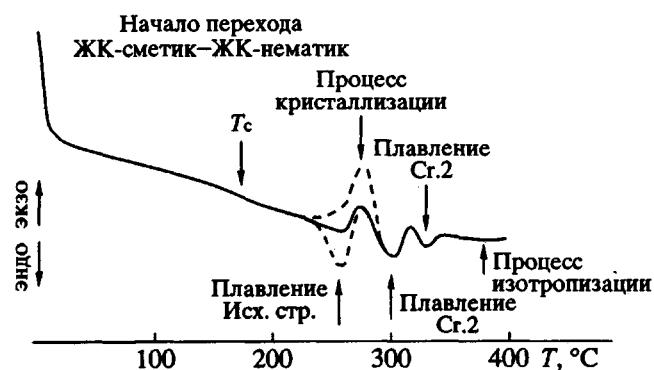


Рис. 11. Обобщенная ДСК-термограмма свежесформованных волокон СПЭФ.

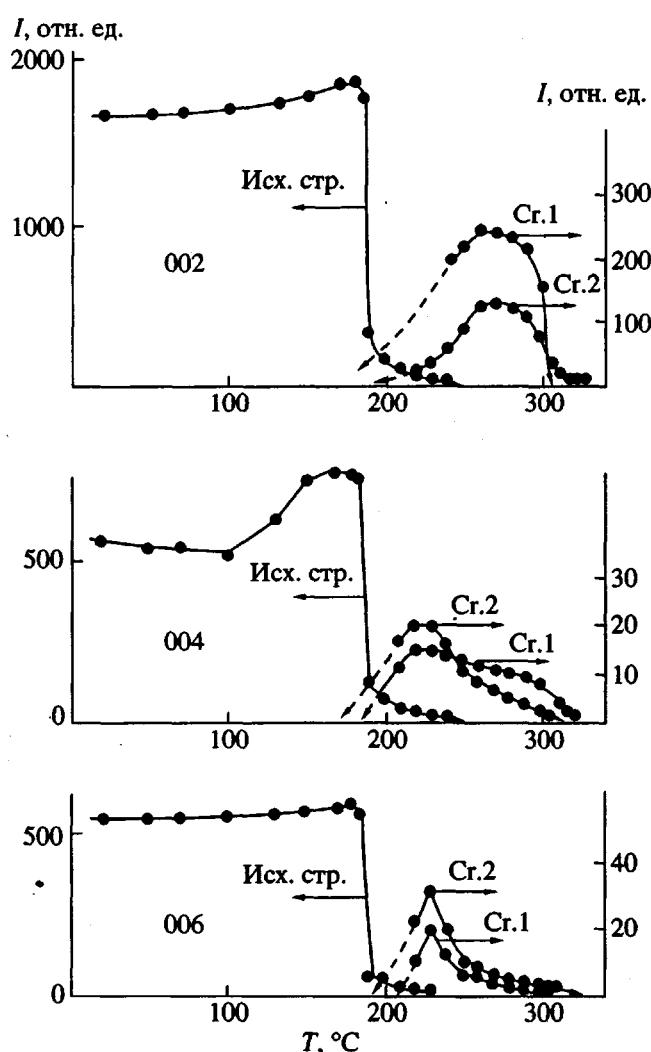


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности меридиональных максимумов на рентгенограмме свежесформованных волокон СПЭФ (образец поддерживался в изометрических условиях).

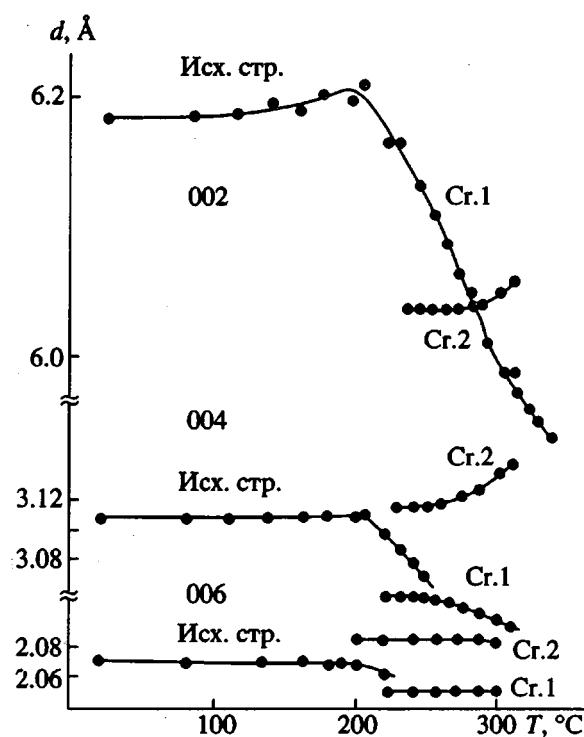


Рис. 13. Температурные зависимости межплоскостных расстояний, определенных по угловому положению меридиональных максимумов на рентгенограмме волокон СПЭФ (образец поддерживался в изометрических условиях).

мера участвуют в формировании слоевой периодичности, характерной смектическому состоянию. В пределах слоя упаковка характеризуется лишь ближним порядком, а конформация цепи близка к идеальной планарной $P2_1$.

Однако, по-видимому, эта структура является метастабильной, фиксация которой происходит лишь при быстром охлаждении нематической ЖК-фазы до температуры ниже T_c при формировании волокон. Процессы перехода к истинно равновесному состоянию не успевают пройти. Доминирующими являются те факторы, которые требуют минимальных времен релаксации для необходимой структурной перестройки. Видимо, легче в данном случае цепи приобрести регулярную конформацию, что возможно для данного сополиэфира, поскольку длина мономерных групп в отличие от большинства статистических сополиэфиров для СПЭФ одинакова и составляет 6.2 Å для всех трех компонентов. Учитывая, что периодичность вдоль оси волокна 12.4 Å (экспериментально определяемое значение, отвечающее межплоскостному расстоянию между смектическими слоями), становится понятным, что ровно два мономерных звена составляют своеобразный конформационный мезоген, необходимый, как это отмечалось в вопросе, поставленном в начале статьи, для формирования смектической струк-

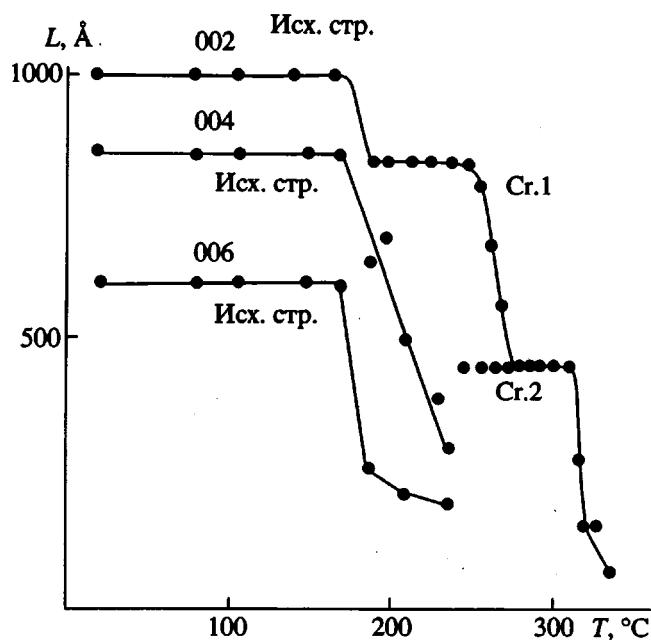


Рис. 14. Температурные зависимости продольных размеров областей когерентного рассеяния, определяемых по полуширине меридиональных рефлексов на рентгенограмме волокон СПЭФ (образец поддерживался в изометрических условиях).

туры. В этом вероятнее всего и есть физическая причина ее возникновения.

Напротив, в поперечном направлении плотная упаковка затруднена из-за большого содержания фенилгидрохинона (45 мол. %), обладающего громоздкой боковой группой. Именно поэтому при закалке дальний порядок в плоскости, перпендикулярной оси волокна, не может быть реализован, и система ниже T_c фиксируется с метастабильной, быстро формирующейся смектической ЖК-структурой, вовлекающей в этот процесс практически 100% сополимерного материала.

При нагревании выше T_c и отжиге становятся возможными структурные перестройки, приводящие к формированию трехмерной дальней упорядоченности, т.е. к кристаллизации сополимера. Кристаллические модификации, обозначенные нами Cr.1 и Cr.2, являются равновесными фазами. При охлаждении ниже T_c отожженных образцов они сохраняются и при низких температурах (рис. 6). Чтобы понять причину межфазного расслоения в исследуемой системе, вернемся еще раз к химическому строению СПЭФ.

В отсутствие третьего компонента, *n*-гидроксибензойной кислоты, концентрация которой, кстати, наименьшая (10 мол. %), исследуемый сополиэфир представляет собой не что иное, как чередующийся сополимер, который, разумеется,

способен кристаллизоваться. По нашему мнению, именно кристаллизация двухкомпонентного чередующегося сополимера, содержание которого в материале СПЭФ составляет 90 мол. %, приводит к формированию одной из двух кристаллических модификаций, а именно Сг.1. Однако не весь сополимерный материал оказывается вовлеченным в этот процесс. Оставшаяся часть, обогащенная звенями *n*-оксибензойной кислоты, выделяется в самостоятельную фракцию. Эта фаза Сг.2 также способна кристаллизоваться, но в силу существенно более нерегулярного строения оказывается более дефектной и плавится при меньшей температуре. В этом мы видим основную причину микрофазного разделения системы.

В работе [16] убедительно показано, что несмотря на относительно небольшое количество *n*-оксибензойной кислоты, даже концентрация 10 мол. % приводит к возникновению принципиально иной структуры и иному температурному поведению СПЭФ в отличие от чередующегося бинарного сополимера. В частности, при повышенных температурах трехкомпонентная система становится принципиально трехфазной, что не наблюдается для двухкомпонентного сополиэфира. Это заключение совпадает с нашими данными. Количественные оценки фазового состава посредством измельчения волокон СПЭФ с целью получения порошковой рентгенограммы показали, что суммарная степень кристалличности хорошо отожженного образца достигает 35%, из которых 20% приходится на Сг.1, а 15% – на Сг.2. Такие величины весьма существенны для статистического сополиэфира, каковым предположительно является СПЭФ.

С другой стороны, оставшаяся часть (65%) оказывается не вовлеченной в кристаллизацию и представляет собой третью фазу, не являющуюся кристаллической. Исходная смектическая ЖК-структура, как мы уже отмечали, при нагревании выше 180°C исчезает, плавится. Около 35% материала, как отмечалось, расходуется на кристаллизацию, а остальные 65% претерпевают превращение типа ЖК-смектик – ЖК-нематик. В связи с этим в области 180 - 250°C вдвое уменьшается интенсивность и увеличивается полуширина основного экваториального гало. Именно этот процесс (в соответствии с данными работы [23]) отражает излом на температурных зависимостях углового положения и интенсивности диффузного рефлекса (рис. 15). Как и всякое фазовое превращение, переход сопровождается тепловым эффектом и имеет обратимый характер. В отличие от кристаллической части материала, которая однажды закристаллизовавшись, при охлаждении до комнатной температуры остается неизменной (необратимый переход из метастабильного в равновесное состояние), некристаллическая часть сополимера при охлаждении ниже T_c трансформируется

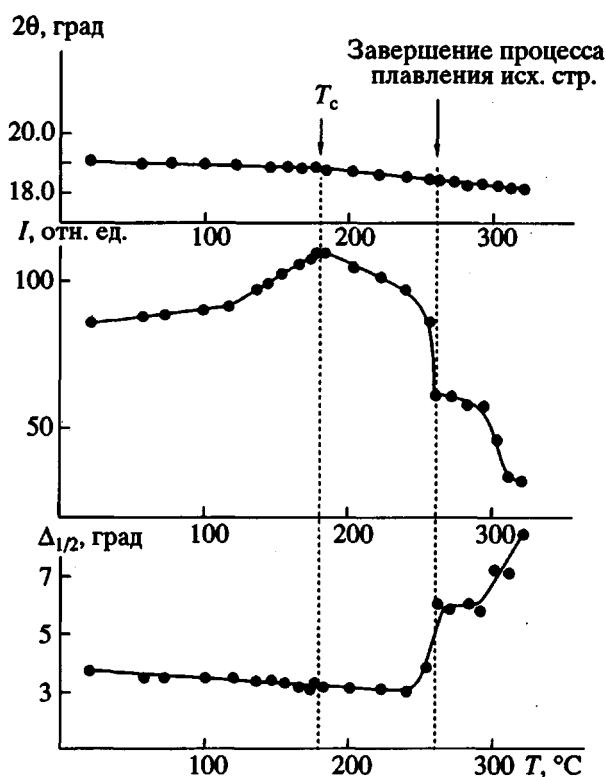


Рис. 15. Температурные зависимости углового положения, интенсивности и полуширины основного диффузного максимума на экваторе рентгенограммы свежесформованного волокна СПЭФ (образец поддерживался в изометрических условиях).

из нематического обратно в смектическое ЖК-состояние и обратно.

Наконец, при нагревании выше соответствующих Сг.1 и Сг.2 точек плавления весь сополимерный материал опять становится однофазным и обладает структурой ЖК-нематика, при закалке которого восстанавливается структура исходного образца или свежесформованного волокна СПЭФ.

Таким образом, фазовый состав СПЭФ установлен в широком температурном интервале. Найдены также и возможные причины межфазного расслоения системы. Без ответа остался лишь один вопрос – о конформационных превращениях в макромолекуле СПЭФ. Количественные оценки показали, что при кристаллизации конформация цепей радикально не изменяется. Разница заключается лишь в степени отклонения от идеальной планарной $P2_1$. В случае исходной, смектической ЖК-структуры отклонение крайне незначительно, почти исчезающее мало. При кристаллизации для энергетического выигрыша при образовании плотнейшей трехмерной упаковки, макромолекулам приходится несколько "пожертвовать" конформационным порядком для того, чтобы максимально плотно взаимно стыковаться в поперечном оси цепей направлении. В данном

Таблица 1. Характеристики рефлексов кристаллической модификации Сг.2, полученные при комнатной температуре

<i>hkl</i>	2θ, град	<i>d</i> , Å	Интенсивность*
100	7.49	12.28	vs
200	14.44	6.39	s
020	18.88	4.70	s
300	21.64	4.10	vs
400	29.36	3.05	m
011	11.56	7.66	m
201	14.53	6.10	m
121	19.59	4.53	w
031	26.74	3.33	s
002	14.33	6.18	vs
102	16.15	5.49	m
022	22.75	3.91	vw
302	25.19	3.54	w
013	22.99	3.87	w
123	27.83	3.21	vw
223	33.75	2.66	w
004	28.93	3.08	vs
104	35.00	2.56	m
006	44.06	2.05	s

* vs – очень сильный, s – сильный, m – средний, w – слабый,
vw – очень слабый рефлекс.

случае отклонение от идеальной $P2_1$ несколько увеличивается, но этот проигрыш с лихвой компенсируется суммарным выигрышем в энергии системы благодаря возникновению кристаллических фаз.

Идентификация кристаллических модификаций

С целью идентификации кристаллических решеток Сг.1 и Сг.2 использовали рентгенограммы хорошо отожженных (по многоступенчатой схеме, указанной выше) волокон СПЭФ с максимальной степенью кристалличности, представленные на рис. 16.

Отжиг ведет к развитию системы дискретных брэгговских рефлексов на рентгенограмме, свидетельствующих о формировании трехмерной структуры. Как уже отмечалось, кристаллизация СПЭФ сопровождается микрофазным расслоением на две кристаллические фазы. Рентгенограмма одной из них, кристаллической формы Сг.2, содержит на экваторе по крайней мере пять рефлексов. На меридиане периодические рефлексы отчетливо видны лишь на второй слоевой линии. Если ось волокна наклонить под соответствующим углом к первичному пучку, в отражающем положении оказываются и рефлексы на четвертой и шестой слоевых линиях (рис. 17). В квадрантах рентгенограммы четыре рефлекса регистрируются на первой, три (помимо меридионально-

го) – на второй и два – на третьей слоевых линиях. Таким образом, общее число рефлексов, учитываемых при расчете (табл. 1) элементарной ячейки, равно девятнадцати.

Поскольку отожженное волокно СПЭФ в отличие от исходного не является монофазной системой, можно было ожидать возникновения дискретного рефлекса на меридиане малоугловой рентгенограммы (рис. 18а, 18б). Однако большой период не удается зарегистрировать и в этом случае. Дифракционные кривые имеют диффузный характер. Правда в отличие от свежесформованного волокна СПЭФ сильное рассеяние наблюдается не только на экваторе, но и на меридиане малоугловой картины рассеяния (рис. 18в, 18г). Характерный крестообразный малоугловой рефлекс на рентгенограмме свидетельствует о том, что микропустоты, распределенные случайным образом в материале СПЭФ, обладают формой параллелепипеда. Именно они и являются причиной рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в данном случае.

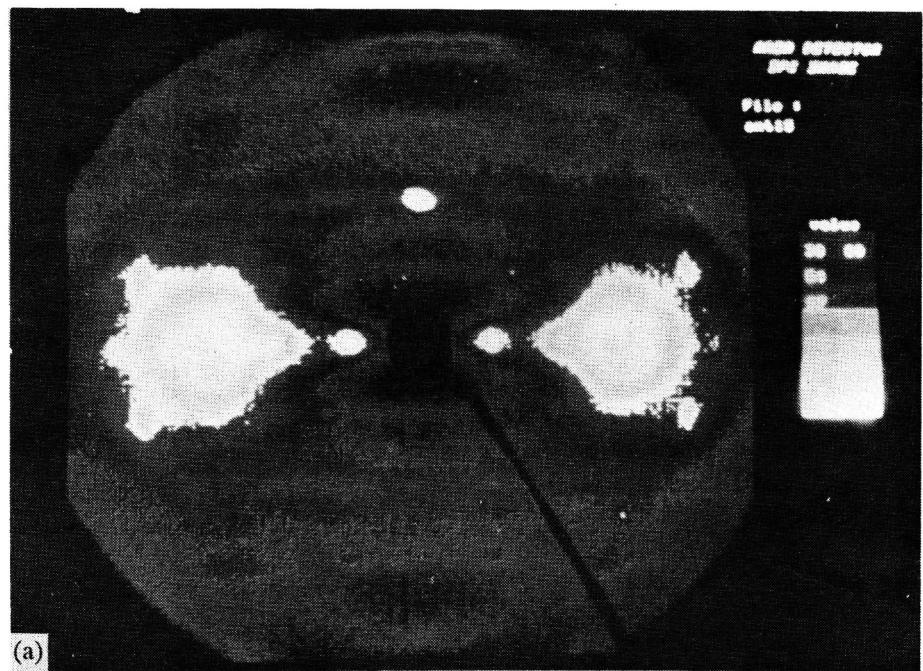
Наибольшее согласие расчетных и экспериментальных данных получено для ромбической кристаллической модификации. Индексы Миллера, угловые положения рефлексов и их интенсивности, а также соответствующие межплоскостные расстояния для Сг.2 приведены в табл. 1. Методом наименьших квадратов определены параметры элементарной ячейки для ромбической решетки Сг.2: $a = 12.34 \text{ \AA}$; $b = 10.72 \text{ \AA}$; $c = 12.42 \text{ \AA}$. Каждая элементарная ячейка содержит четыре цепи.

Следуя той же самой процедуре, были рассчитаны параметры элементарной ячейки Сг.1, для определения которой использовали набор из шестнадцати брэгговских рефлексов. Соответствующие экспериментальные значения приведены в табл. 2. Оказалось, что кристаллическая модификация Сг.1 также ромбическая, но с несколько отличающимися параметрами элементарной ячейки: $a = 13.15 \text{ \AA}$; $b = 9.42 \text{ \AA}$; $c = 12.25 \text{ \AA}$. Суммарные кристаллографические данные сведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный ДСК и рентгеноструктурный анализ температурного поведения термотронного полностью ароматического ЖК-сополиэфира позволил разобраться в сложном механизме фазовых и релаксационных превращений, проидентифицировать структуру фазовых компонент на различных участках температурной шкалы и проследить влияние термообработки на его строение.

Установлено, что наиболее характерной чертой в процессе формирования структуры СПЭФ является склонность сополимера к мезоморфизму. ЖК-состояние нематического или смектического типа – неотъемлемая и всегда присутст-



(б)

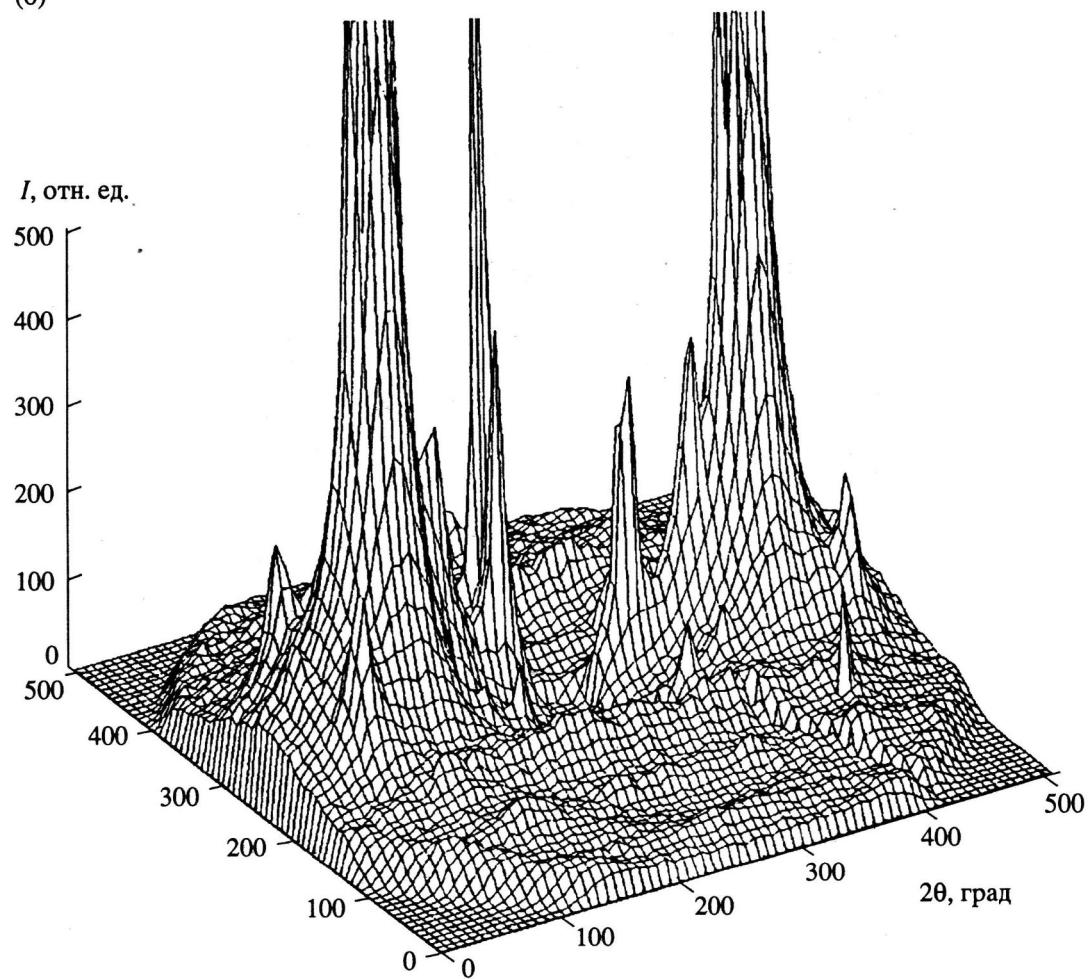


Рис. 16. Фоторентгенограмма отожженного волокна СПЭФ (а) и ее трехмерное изображение (б).

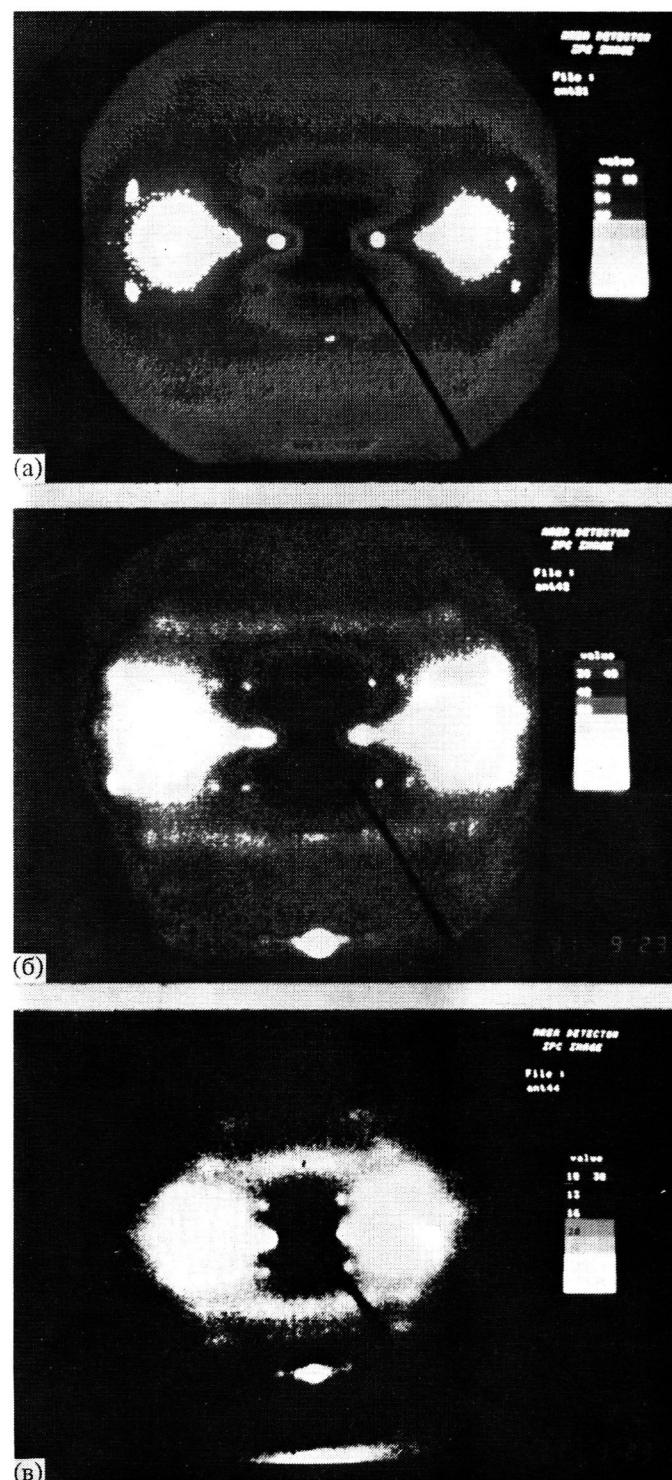


Рис. 17. Фоторентгенограммы отожженных волокон СПЭФ, полученные при малом (а), среднем (б) и большом углах наклона оси образца к первичному пучку.

вующая фазовая компонента полимерного материала в каждой из условно выделенных областей температур, в которых проводилось исследование. Смектическая ЖК-фаза характерна прежде всего для свежесформованного волокна. Необхо-

димым элементом ее формирования является своеобразный конформационный мезоген, объединяющий два мономерных звена трехкомпонентного сополиэфира. Близкая к планарной $P2_1$ конформация макромолекул СПЭФ в этой струк-

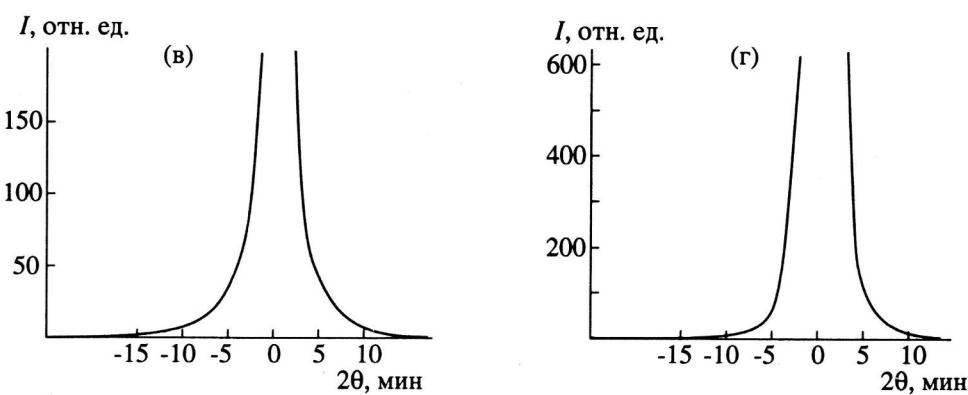
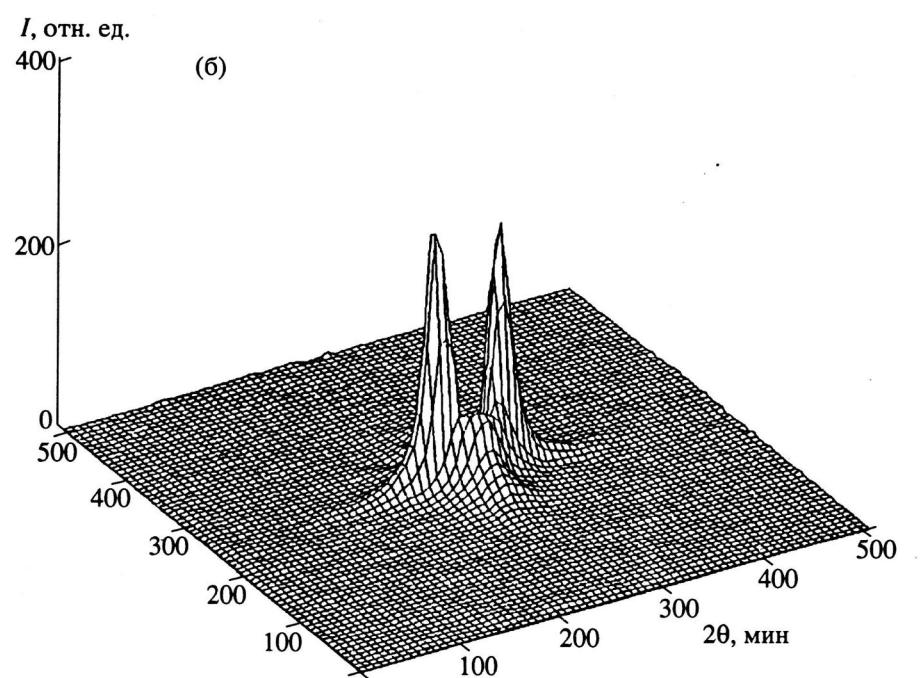
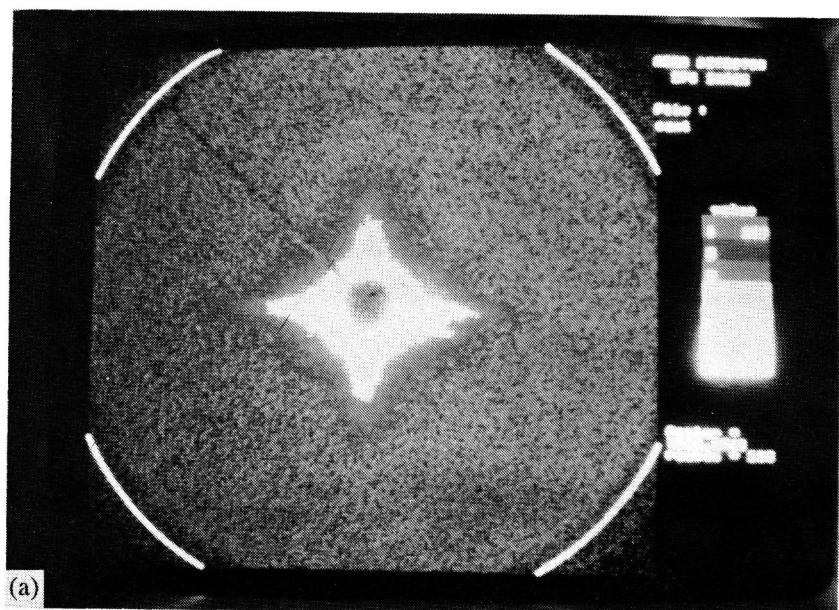


Рис. 18. Малоугловая фоторентгенограмма (а), ее трехмерное изображение (б), а также профили сканирования вдоль экватора (в) и меридиана (г) рентгенограммы отожженного волокна СПЭФ.

Таблица 2. Характеристики рефлексов кристаллической модификации Сг.1, полученные при комнатной температуре

<i>hkl</i>	2θ, град	<i>d</i> , Å	Интенсивность
100	6.75	13.09	s
200	13.34	6.63	m
020	16.49	5.37	m
300	20.31	4.37	s
410	29.16	3.02	m
011	11.84	7.47	w
201	14.61	6.06	m
121	20.25	4.39	w
031	26.81	3.33	m
002	14.25	6.21	vw
102	16.15	5.49	w
302	25.40	3.51	w
003	22.00	4.04	m
013	22.75	3.91	w
004	28.70	3.11	s
006	43.59	2.07	s

турной форме почти идеально регулярная благодаря равновеликости структурных элементов цепи в продольном направлении.

Смектическая ЖК-фаза является метастабильным состоянием полимерного материала, формирование которого связано с быстрой фиксацией ниже температуры стеклования при закалке регулярной конформации макромолекул и невозможности развития поперечной упорядоченности благодаря громоздким боковым группам фенилгидрохинона. Эти стерически неудобные элементы за относительно короткие времена при быстром охлаждении успевают лишь сформировать слоевую структуру, характерную смектической ЖК-фазе. В пределах слоев дальний по-зиционный порядок отсутствует.

Формирование дальнего трехмерного порядка, т.е. кристаллизация, становится возможной при длительной выдержке выше температуры стеклования сополимера (180°C). В отличие от большинства представителей класса термотропных сополиэфиров, у которых как правило моно-мерные звенья разнодлинные [1, 2, 18, 19], в данном случае протекание процесса кристаллизации существенно облегчается и, несмотря на казалось бы статистическое строение его макромолекул, достигается довольно высокое значение валовой степени кристалличности ~35%. Более того, как отмечалось выше, для СПЭФ удается наблюдать процесс микрофазового разделения, приводящий

к формированию двух кристаллических модификаций, каждая из которых обладает ромбическим типом упаковки, но характеризуется несколько различными параметрами элементарной ячейки.

Выше точки стеклования полимер становится трехфазным. Процесс формирования двух кристаллических фаз достигает максимума к 250°C. К этому моменту завершается трансформация оставшейся (65%) доли смектического ЖК-материала в нематическую ЖК-фазу, которая сосуществует с двумя кристаллическими. Видимо, именно с этим обстоятельством связано резкое падение модуля упругости сополиэфира, о котором говорилось во введении статьи, и начало размягчения и протекания материала СПЭФ. Переход частично обратим. Это означает, что при обратном охлаждении 65% нематической структуры снова восстанавливаются в виде "замороженной" смектической мезофазы. Напротив, кристаллические модификации как термодинамически равновесные состояния однажды возникнув, уже не исчезают при охлаждении. Их можно лишь расплавить при нагревании выше соответствующих температур плавления (>300°C), что приведет к переходу 100% материала в нематическое однофазное ЖК-состояние.

Интересно отметить, что высокотемпературные формы обеих кристаллических фаз (в преддверии перехода в нематический расплав) становятся крайне дефектными. Лавинно накапливаются нарушения второго рода, приводящие к резкому снижению когерентности в направлении цепей. В известном смысле, согласно определению Вундерлиха [10], такое состояние уже нельзя считать истинно кристаллическим. Это кондис-кристаллы, т.е. системы с почти полным конформационным беспорядком, хотя еще и сохраняющие элементы трехмерной дальней упорядоченности. Таким образом, строго говоря, следует предположить следующую цепь фазовых превращений в системе: однофазное состояние (ЖК-смектик) – трехфазное состояние (ЖК-нематик, кристаллы 1 и 2) – трехфазное состояние (ЖК-нематик, кондис-кристаллы 1 и 2) – ЖК-нематик – изотропный расплав. Предложенная схема температурного поведения СПЭФ свидетельствует об уникальном характере фазовых переходов данного сополимера, отличающемся от температурного поведения других представителей класса термотропных ЖК-полиэфиров. Как правило, подобные системы, если и способны кристаллизоваться, то с меньшими величинами степени кристалличности. Для них никогда не наблюда-

Таблица 3. Кристаллографические данные для двух кристаллических модификаций СПЭФ

Кристаллическая модификация	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Объем, Å ³	Число цепей на элементарную ячейку	Пространственная группа
Ромбический кристалл 1	13.15	10.72	12.42	1750	4	<i>P</i> 2 ₁
Ромбический кристалл 2	12.34	9.42	12.25	1424	4	<i>P</i> 2 ₁

лась смектическая ЖК-структура и не обнаруживалось столь большого фазового разнообразия в температурном ряду. Однако для оценки универсальности описанных для СПЭФ явлений для всего класса сополиэфиров или, напротив, их специфичности, необходима постановка специального исследования по сравнительному анализу температурного поведения СПЭФ с другими полимерами этого типа. Работа в этом направлении продолжается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Волохиной за предоставленные для исследования образцы волокон СПЭФ; С.Д. Артамоновой, М. Баху и Г. Менк – за техническое обеспечение проведения рентгеновских и ДСК-экспериментов; И.В. Самусенко – за большую помощь по оформлению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Economy J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 1.
2. Jackson W.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 23.
3. Heino M.T., Seppala J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. P. 1677.
4. Li L.S., Lieser G., Rosenau-Eichin R., Fischer E.W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 159.
5. Kaito A., Kyotani M., Nakayama K. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1035.
6. Schwarz G., Kricheldorf H.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2829.
7. Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
8. Bechtoldt H., Wendorff J.H., Zimmermann H.J. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 11. S. 651.
9. Percec V., Zuber M., Ungar G., Alvarez-Castillo // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1195.
10. Wunderlich B., Moller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polymer Sci. 1988. V. 87. P. 1.
11. Antipov E.M., Stamm M., Fischer E.W. // Am. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1992. V. 33. № 1. P. 300.
12. Полушкин Е.Ю., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1413.
13. Платэ Н.А., Куличихин В.Г., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 11. С. 1743.
14. Antipov E.M., Stamm M., Abetz V., Fischer E.W. // (in press).
15. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
16. Johnson R.L., Cheng S.Z.D. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 94.
17. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
18. Hanna S., Windle A. // Polymer. 1988. V. 29. № 2. P. 207.
19. Blackwell J., Biswas A., Gutierrez G.A., Chivers R.A. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 73.
20. Antipov E.M., Stamm M., Fischer E.W. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 328.
21. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. М.: Мир, 1979.
22. Вайнштейн Б.К. // Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: АН СССР, 1963.
23. Kuzmin N.N., Matukhina E.V., Makarova N.N., Antipov E.M. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 155.

Structure and Temperature Behavior of Thermotropic Ternary Liquid Crystalline Copolyester

E. M. Antipov*, M. Stamm**, V. Abetz**, and E. W. Fischer**

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

**Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, 6500 Germany

Abstract – A complicated pattern of phase transitions in highly oriented fibers of completely aromatic LC copolyester was studied in a wide temperature range by means of X-ray analysis and differential scanning calorimetry (DSC). According to synthesis conditions, ternary copolymer based on terephthalic acid, phenylhydroquinone, and *n*-hydroxybenzoic acid was characterized by random structure of macromolecules. Even though the polymer chain had irregular structure, the copolymer showed the ability to crystallize, and its crystallization was accompanied by microphase separation and formation of two rhombic modifications with somewhat different parameters of the unit cells. The total crystallinity of the system was estimated to be equal to 35%, being higher than that of the other representatives of this class of polymers. In addition to the ability to produce the structure with a three-dimensional long-range order, the system studied showed an increased tendency for mesomorphism. A peculiar conformational mesogen composed of two monomer units of the same length was shown to be the main reason for the development of layer (liquid crystalline smectic) structure, which was characteristic of the as-spun fibers. Annealing the test samples at temperatures above glass transition point (180°C) resulted in crystallization and transformation of metastable smectic phase to nematic liquid crystal. In a temperature range close to melting temperatures of the two crystalline phases, macromolecular imperfection became so high that the system lost its conformational order. As a result of structural changes, the transition from crystalline to condens-crystalline structure was observed. Melting of two condens-crystalline modifications was shown to be accompanied by transition to a single-phase state, that is, liquid-crystalline nematic state.