

УДК 541.64:539.3

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖК-ПОЛИЭФИРОВ¹

© 1994 г. Ю. К. Годовский, И. А. Волегова

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10*
Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Методом динамических механических потерь изучена молекулярная подвижность ряда термотропных ЖК-полиэфиров, при получении которых использовано не более трех исходных компонентов. Установлена корреляция между химическим строением ЖК-полиэфиров и их динамическими механическими свойствами, прежде всего наличием релаксационных переходов на температурных зависимостях динамического модуля и тангенса угла механических потерь.

Синтез новых термотропных жесткоцепных ЖК-полиэфиров еще продолжается, но класс таких полимеров в основном уже сформирован, достаточно хорошо изучен [1 - 10], а некоторые его представители производятся в промышленном масштабе. Для синтеза существующих жесткоцепных ЖК-полиэфиров используется довольно ограниченное количество исходных компонентов: ароматических дикарбоновых и гидроксикарбоновых кислот (таких, как терефталевая и *n*-гидроксибензойная кислоты) и бифенолов.

Несмотря на большое количество исследований, вопрос о природе молекулярной подвижности в жесткоцепных ЖК-полиэфирах в широком температурном интервале, в том числе в твердом ЖК-состоянии (ниже температуры плавления), находится на стадии обсуждения и далек от полного понимания. В большинстве работ [8 - 10] используется традиционный подход, при котором молекулярная подвижность таких полимеров определяется жесткостью основной цепи, т.е. содержанием в них мезогенных структурных единиц. Однако молекулярная подвижность в термотропных ЖК-полиэфирах в отличие от стеклообразных (аморфных) и кристаллических полимеров должна иметь некоторые особенности, обусловленные их ЖК-упорядочением. В ряде работ [11 - 13] делаются попытки выяснить влияние структуры основной цепи термотропных ЖК-полиэфиров на их молекулярную подвижность, заменяя *пара*-положение функциональных групп в исходных компонентах на *изо*-положение или используя объемные исходные компоненты асимметричного строения или с боковыми заместителями.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4690).

Цель настоящей работы – изучение молекулярной подвижности в твердом ЖК-состоянии термотропных жесткоцепных ЖК-полиэфиров различного химического строения и выявление связи между их химическим строением и динамическими механическими свойствами, прежде всего наличием релаксационных переходов на температурных зависимостях вязкоупругих динамических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения динамического модуля и механических потерь в данной работе исследуются низкочастотные акустические свойства ЖК-полиэфиров с помощью одного из вариантов резонансного метода, использующего продольные колебания вертикально подвешенного волокна [14]. Волокно верхним концом закрепляется в зажим, а к нижнему его концу подвешивается груз массой 1.96 г с маленьким магнитом на конце. Акустические колебания от пластины из пьезокерамики через верхний зажим накладываются на образец. Колебания концевого магнита регистрируются индукционной катушкой. Образец с грузом помещается в термокриокамеру, снабженную регулятором температуры, который позволяет управлять температурой от -150 до 450°C.

Резонансная частота колебаний f_p измеряется цифровым частотомером и в зависимости от температуры изменяется в интервале 30 - 400 Гц. Значения f_p используются для расчета модуля Юнга

$$E = 4\pi^2 l m_{rp} f_p^2 / S,$$

где l и S – длина и площадь поперечного сечения волокна, m_{rp} – масса груза.

Относительная погрешность определения абсолютных значений E зависит от погрешности измерения геометрических параметров волокна и

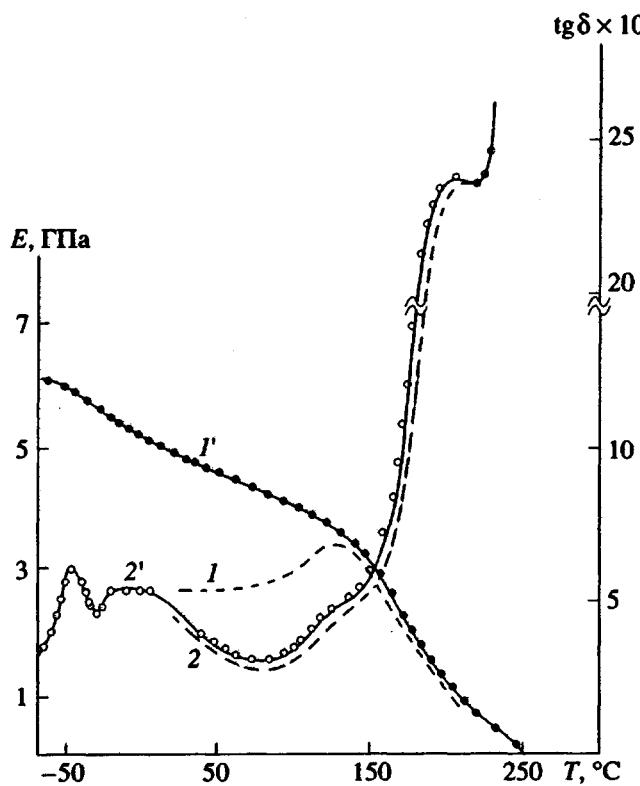


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля E ($1, 1'$) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ($2, 2'$) при первичном ($1, 2$) и вторичном нагревании ($1', 2'$) экструдата полиэфира II.

составляет ~10%. Так как при определении температурной зависимости используется одно и то же полимерное волокно, причем предполагается, что его геометрические размеры остаются неизменными во всем температурном интервале измерений, погрешность в основном обусловливается ошибкой измерения f_p , которая очень мала (~0.1 Гц). Поэтому точность регистрации переходов на температурных зависимостях E высока, что является несомненным преимуществом данного метода.

Тангенс угла механических потерь рассчитывается из ширины резонансной кривой Δf на уровне $1/\sqrt{2}$ от максимума

$$\operatorname{tg} \delta = \Delta f / f_p.$$

Ошибка при измерении $\operatorname{tg} \delta$ не превышает 2%, что также является достоинством указанного метода.

Химическое строение исследованных ЖК-полиэфиров приведено в табл. 1 с указанием исходных компонентов, которые были использованы для их получения. Выбор исследованных в настоящей работе ЖК-полиэфиров объясняется тем, что число компонентов, использованных для их получения, не превышает 3. Это значительно

облегчает выяснение корреляции между химическим строением полиэфиров и наличием переходов на температурных зависимостях их динамического модуля и тангенса угла механических потерь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение следует начать с динамических механических свойств низкоориентированных экструдатов ($d = 0.2 - 0.5$ мм и $l = 30$ мм) исследованных в данной работе ЖК-полиэфиров. На рис. 1 приведены температурные зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ одного из экструдатов полиэфира II при первичном и повторном прогреваниях.

Абсолютные значения модуля упругости разных образцов одного и того же экструдата полиэфира при комнатной температуре низкие и существенно различаются между собой. При первичном прогревании любого образца экструдата от комнатной температуры наблюдается возрастание модуля (рис. 1, кривая 1). После охлаждения вновь до комнатной температуры экструдат характеризуется более высоким значением E , которое зависит от того, до какой температуры экструдат нагревался и с какой скоростью после этого охлаждался. Наибольшие значения модуля экструдата при комнатной температуре удается получить при его прогревании до температуры максимума на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и затем медленном охлаждении (5 град/мин) до комнатной температуры.

Однако указанная предварительная термическая обработка низкоориентированных экструдатов незначительно повышала воспроизводимость результатов количественного измерения их динамического модуля. Сравнение температурных зависимостей E предварительно термически обработанного экструдата (рис. 1, кривая 1') и высокоориентированного волокна ($d = 0.05$ мм и $l = 30$ мм) (рис. 2а, кривая 1) полиэфира II показывает, что динамический модуль образцов ЖК-полиэфиров, приготовленных в виде высокоориентированных волокон, более чувствителен к изменению температуры и позволяет более точно проследить за особенностями молекулярной подвижности макромолекул такого типа. Поэтому дальнейшее изучение динамических механических свойств исследованных ЖК-полиэфиров проводили с использованием их в виде высокоориентированных волокон.

На рис. 2б представлены температурные зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ высокоориентированного волокна ЖК-полиэфира I, который является статистическим сополиэфиром этилентерфталата (ПЭТФ) (35%) и *n*-гидроксибензойной кислоты (ГБК) (65%). Основными структурными единицами, входящими в состав макромолекул поли-

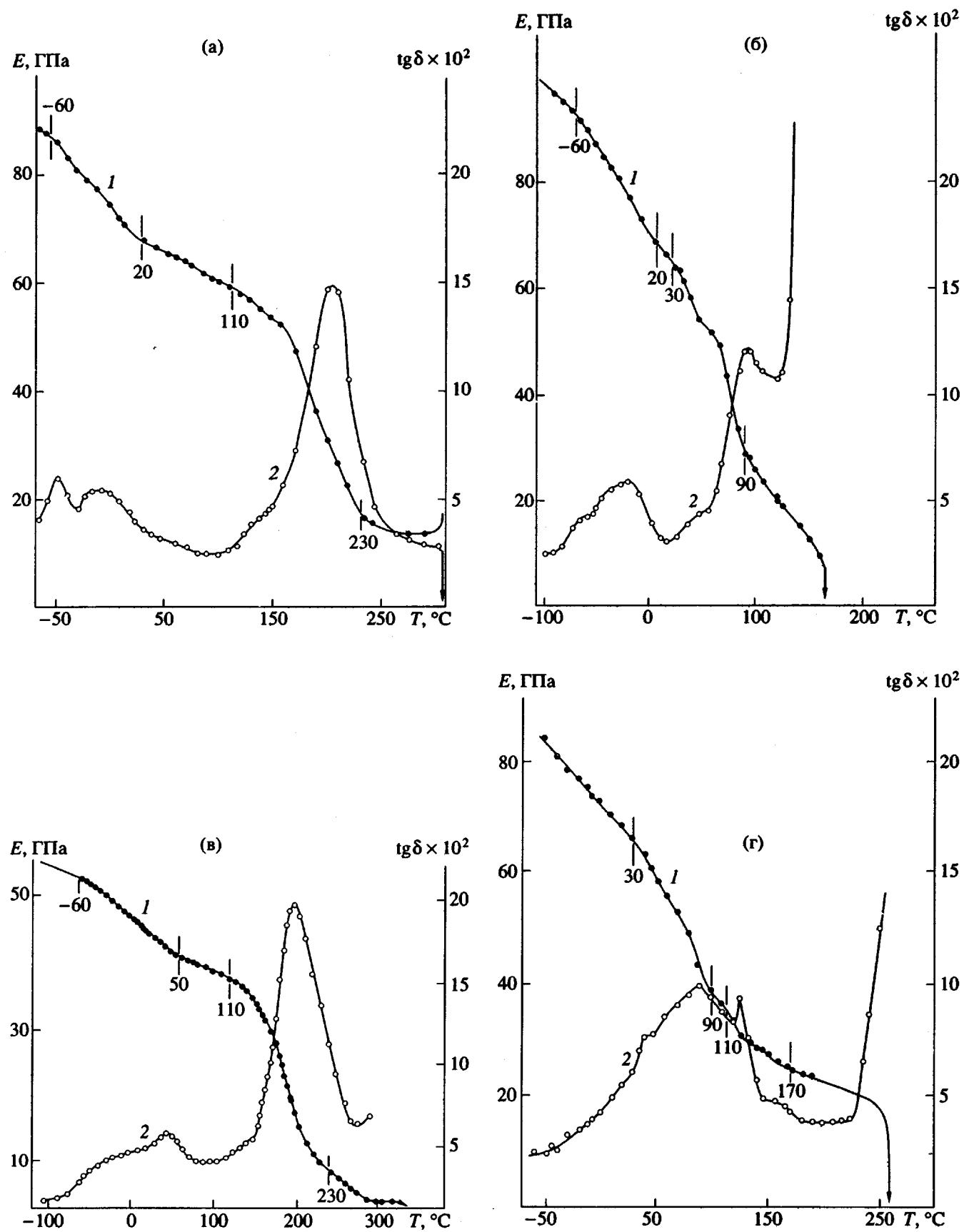


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля E (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2) волокна полиэфира II (а), I (б), III (в) и IV (г).

Таблица 1. Химическое строение ЖК-полиэфиров

ЖК-поли-эфир	Исходные компоненты и их молярное соотношение		
I*	ПЭТФ (65%) 	ГБК (35%) 	-
II**	ТФК (45%) 	ГБК (10%) 	ФГХ (45%)
III***	ТФК (50%) 	-	ФГХ (50%)
IV****	-	ГБК (70%) 	ГНК (30%)

* Полиэфир синтезирован и получен в виде высокоориентированного волокна ($d = 0.02$ мм) в лаборатории Б.Х. Стрельца (НИИХимволокно, Санкт-Петербург).

** Образец использован в виде экструдатов и высокоориентированных волокон. Полиэфир синтезирован в лаборатории А.Ю. Билибина (ИВС, Санкт-Петербург) и получен в виде экструдатов ($d = 0.2 - 0.5$ мм) в лаборатории В.Г. Куличихина (ИНХС РАН). Полиэфир синтезирован и получен в виде высокоориентированного волокна ($d = 0.065$ мм) в лаборатории А.В. Волохиной (НПО "Химволокно", Мытищи).

*** Полиэфир синтезирован в лаборатории А.Ю. Билибина (ИВС, Санкт-Петербург) и получен нами в виде волокна ($d = 0.11$ мм).

**** Vectran (Hoechst-Celanese) ($d = 0.02$ мм).

эфира I, являются остатки терефталевой кислоты (ТФК), ГБК и этиленгликоля.

Температурная зависимость E для полиэфира I, представленная на рис. 2б, содержит две области резкого падения E : от -60 до 20°C и от 30 до 90°C , и соответственно им на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ наблюдаются два пика.

ЖК-полиэфир II является статистическим copолиэфиром ТФК (45%), ГБК (10%) и фенилгидрохинона (ФГХ) (45%). На его температурной зависимости E (рис. 2а) наблюдаются две области резкого падения модуля: от -60 до 30°C и от 110 до 230°C , и им соответствуют два пика на температурной зависимости $\text{tg } \delta$. Общей структурной единицей для полиэфиров I и II является остаток ТФК. Следовательно, общий для полиэфиров I и II переход в области температур $-60 \dots +20^\circ\text{C}$ может быть связан с подвижностью этой структурной единицы.

Согласно литературным данным [15 - 17], для ПЭТФ в указанной выше области температур методами динамических механических потерь и диэлектрической релаксации установлено наличие β -перехода, который рассматривается как локальная подвижность основной цепи, включаю-

щей в себя подвижность COO-групп ТФК, причем вращение CH_2 -групп в ПЭТФ возникает уже при -165°C . Поскольку в настоящей работе нижний предел температур, при которых проводились измерения, составляет -150°C , переход в полиэфире I, связанный с подвижностью CH_2 -групп этиленгликоля, не наблюдался.

Второй переход на температурных зависимостях E и $\text{tg } \delta$ полиэфира I в области от 30 до 90°C можно связать с подвижностью третьей структурной единицы полиэфира I – остатком ГБК.

Еще одна структурная единица полиэфира II – остаток ФГХ, с подвижностью которого может быть связан второй переход на температурных зависимостях E и $\text{tg } \delta$ полиэфира II в области температур $110 - 230^\circ\text{C}$. Этот вывод подтверждается тем, что на динамических кривых полиэфира III (рис. 2в), представляющего собой полиэфир ТФК и ФГХ, в этой же области температур ($110 - 230^\circ\text{C}$) наблюдается переход. Второй (низкотемпературный) переход полиэфира III, связанный с подвижностью ТФК, совпадает с переходом, обнаруженным для ТФК в полиэфирах I и II, с той только разницей, что этот переход в полиэфире III несколько растянут в сторону более высоких температур. По-видимому, снижение по-

Таблица 2. Температурные интервалы размораживания подвижностей различных структурных единиц исследованных ЖК-полиэфиров

ЖК-поли- эфир	Температурные интервалы размораживания подвижностей (°C) для			
	ТФК 	ГБК 	ГНК 	ФГХ
I	-60 ... +20 (-60 ... -30; -20 ... +20)	30 - 90 (30 - 60; 75 - 90)	-	-
II	-60 ... +20 (-60 ... -30; -20 ... +20)	-	-	110 - 230 (110 - 140; 150 - 230)
III	-60 ... +50	-	-	110 - 230
IV	-	30 - 90 (30 - 60; 75 - 90)	110 - 170 (110 - 130; 145 - 170)	-

движности остатка ТФК в полиэфире III связано с его более высокой кристалличностью по сравнению с полиэфирами I и II. Согласно данным ДСК, теплота плавления полиэфира III составляет ~20 Дж/г, в то время как теплота плавления полиэфиров I и II не превышает 2 - 3 Дж/г.

Полиэфир IV является статистическим сополиэфиром ГБК (70%) и 2,6-гидроксинафтойной кислоты (ГНК) (30%). Подвижности структурных единиц этого полиэфира, по-видимому, близки, так как на его температурных зависимостях E и t_{gb} наблюдается один переход от 30 до 170°C, связанный с последовательным размораживанием подвижностей ГБК от 30 до 90°C и ГНК от 110 до 170°C (рис. 2г).

Таким образом, анализ динамических кривых четырех жесткоцепных термотропных ЖК-полиэфиров, при получении которых использовалось не более трех различных исходных компонентов, показал, что каждая структурная единица характеризуется своим температурным интервалом размораживания подвижности, который не зависит от типа других структурных единиц, входящих в состав ЖК-полиэфира (табл. 2).

Кроме того, обращает на себя внимание двустадийность процесса размораживания структурных единиц в ЖК-полиэфирах. В табл. 2 указаны также температурные интервалы этих стадий для каждой структурной единицы, исследованной в данной работе. Физическая природа двустадийности процесса размораживания подвижности структурных единиц, из которых построены макромолекулы ЖК-полиэфиров, пока недостаточно ясна и является предметом дальнейших исследований.

На основании данных, полученных в настоящей работе, можно предположить, что изменение молекулярной подвижности жесткоцепных термотропных ЖК-полиэфиров в твердом состоянии (ниже температуры плавления) при повышении температуры представляет собой процесс последовательного размораживания структурных единиц, входящих в его состав. Температурный интервал размораживания наиболее жесткой структурной единицы полиэфира определяет его температурный интервал стеклования.

Подобный подход к молекулярной подвижности жесткоцепных термотропных полиэфиров позволяет предсказывать температурные интервалы стеклования и β -процессов вновь синтезированных ЖК-полиэфиров, если известны их исходные компоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benson R.S., Lewis D.N. // Polym. Commun. 1987. V. 28. № 3. P. 282.
2. Kim H.D., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. № 2. P. 155.
3. Ohama T., Imahama T. // J. Tosoh. Res. 1988. V. 32. № 2. P. 123.
4. Naoki S., Akira N. // J. Tosoh. Res. 1992. V. 36. № 1. P. 87.
5. Lin Y.G., Winter H.H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2439.
6. Gutierrez G.A., Blackwell J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2744.
7. Blackwell J., Cheng H.M., Biswas A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 35.
8. Yoo Y.D., Kim S.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. № 5. P. 1201.
9. Drostow H. // Kunststoffe. 1988. B. 78. № 5. S. 411.

10. *Takasa Y., Mitchell G.R., Odajima A.* // *Polym. Commun.* 1986. V. 27. № 3. P. 76.
11. *Naoki S., Akira N.* // *J. Tosoh. Res.* 1992. V. 36. № 1. P. 87.
12. *Green D.I., Unwin A.P., Davies G.R., Ward I.* // *Polymer*. 1990. V. 31. № 4. P. 579.
13. *Johnson D.I., Karacan I., Tomka J.G.* // *J. Text. Inst.* 1990. V. 81. № 4. P. 421.
14. *Шибанов Ю.Д., Годовский Ю.К.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 3. С. 464.
15. *Farrow G., McIntosh I., Ward I.* // *Makromol. Chem.* 1960. B. 38. S. 147.
16. *Schmidt P.G., Gay F.P.* // *Angew. Chem.* 1962. V. 74. № 5. P. 638.
17. *Illers K.H., Breuer H.* // *J. Colloid. Sci.* 1963. V. 74. № 1. P. 1.

Dynamic Mechanical Properties of Thermotropic LC Polyesters

Yu. K. Godovskii and I. A. Volegova

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Molecular mobility in thermotropic LC polyesters obtained from not more than three initial components was studied by means of the method of dynamic mechanical losses. Correlation between chemical structure of LC polyesters and dynamic mechanical behavior, in particular, the existence of relaxation transitions in temperature dependences of loss modulus and loss tangent, was revealed.