

УДК 541(64+24):539.2

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ТЕРМОТРОПНОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА

© 1995 г. Е. М. Антипов*, М. Штамм**, Ф. Абетц**, Э. Фишер**

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

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

Поступила в редакцию 18.03.94 г.

Методами температурного рентгеновского анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в широком температурном интервале исследовано влияние молекулярной массы и термообработки на структуру и фазовый состав жидкокристаллического, трехкомпонентного, жесткоцепного сополиэфира. Установлена корреляция между молекулярной массой сополимера и долевым соотношением двух кристаллических фаз, суммарное содержание которых в отожженных образцах несмотря на статистическое строение исследуемого сополиэфира достигает $40 \pm 5\%$. Одна из двух кристаллических модификаций, как оказалось, характерна для полимера с наименьшей молекулярной массой. По мере увеличения длины макромолекул ее содержание в системе убывает, тогда как содержание второй модификации увеличивается. Уточнены параметры элементарных ячеек двух кристаллических модификаций на образцах с наименьшей и наибольшей молекулярными массами, обогащенных соответственно первой или второй кристаллической фазой. Показано, что процесс микрофазового расслоения в системе при продолжительном отжиге выше точки стеклования носит необратимый характер.

ВВЕДЕНИЕ

Детальному исследованию структуры и температурного поведения одного из представителей класса термотропных жидкокристаллических сополиэфиров, состоящего из 90 мол. % фенилгидрохинонтерефталата и 10% *n*-гидроксибензоата (СПЭФ) посвящена работа [1]. Этот сополимер, как оказалось, обладает рядом специфических особенностей структурного и фазового поведения, отличающих его от других подобных объектов. Обладая статистическим строением, как и другие сополиэфиры, СПЭФ построен из мономерных звеньев равной длины, что существенно увеличивает его способность к формированию упорядоченных структур как кристаллических, так и мезоморфных. В отсутствие третьего компонента – *n*-гидроксибензойной кислоты (ГБК), содержание которой сравнительно невелико (10 мол. %), СПЭФ представлял бы собой типичный чередующийся сополимер. Однако введение даже столь малых добавок третьего компонента резко изменяет фазовый состав и температурное поведение материала.

В работе [2] показано, что в отличие от чередующегося полимера, для СПЭФ при охлаждении нематической ЖК-фазы обнаружены два фазовых перехода, один из которых весьма своеобразен и является превращением типа нема-

тик I–нематик II. Насколько нам известно, это первое упоминание в литературе о возможности подобной структурной перестройки. Другой не менее интересный мезоморфный переход типа нематик–псевдогексагональная мезофаза (в отличие от первого высокотемпературного) происходит при существенно меньших температурах вблизи области стеклования полимера. Цилиндрическая симметрия макромолекулы СПЭФ, необходимая для формирования псевдогексагональной упаковки, также связывается в работе [2] с введением в сополимер 10 мол. % ГБК. С этим же обстоятельством, по мнению авторов указанной работы, обусловлено микрорасслоение системы при кристаллизации на две равновесные кристаллические модификации, существующие в определенном температурном интервале. Обе кристаллические фазы, как установлено, принадлежат к моноклинной сингонии, причем параметры элементарных ячеек очень близки, почти неразличимы. Между тем эти параметры существенно отличаются от аналогичных величин для чередующегося сополимера. Да и тип решетки в последнем случае принципиально другой – ромбический, что опять-таки указывает на существенное влияние третьего компонента на структуру сополимера.

Разумеется, было бы чрезвычайно интересно проследить влияние варьирования содержания

ГБК на фазовое поведение системы. Однако синтез сополимеров такого ряда пока не является практически доступным и, по-видимому, станет лишь делом будущего. Тем не менее специфика структуры и фазовых переходов такого полимера, как СПЭФ, представляет несомненный интерес для исследования. В работе [1] нами детально проанализирована цепь фазовых превращений сополимера в температурном диапазоне 20 - 400°C. Установлено, что исходное свежесформованное волокно характеризуется монофазным строением и обладает мезоморфной структурой типа ЖК-смектика, находящегося при температурах ниже 180°C (температура стеклования T_g) в стеклообразном состоянии. С учетом данных работы [2] можно уточнить, что в пределах смектического слоя достаточно высоко развита двумерная гексагональная упаковка центров цепей, что позволяет отнести такую мезофазу к структурам типа смектика B.

Как и в работе [2], нами обнаружено микроФазное расслоение при нагревании системы выше T_c . Правда, ромбический тип упаковки для обеих кристаллических модификаций, с нашей точки зрения, больше соответствует экспериментальным результатам, нежели моноклинный.

Кроме того, мы зафиксировали фазовый переход типа ЖК-смектик-ЖК-нематик, отвечающий низкотемпературному переходу, зарегистрированному в работе [2] при охлаждении сополимера. Была доказана обратимость этого превращения и выявлены необходимые признаки, позволяющие отнести его к фазовым переходам первого рода [3]. Однако никаких изменений структуры при высокотемпературном монотропном превращении типа ЖК-нематик I-ЖК-нематик II, обнаруженном в работе [2], нам наблюдать не удалось. Вместе с тем нами высказано предположение о том, что высокотемпературные формы кристаллических модификаций сополимера СПЭФ (вблизи точек плавления) уже нельзя считать истинно кристаллическими. Уровень конформационной дефектности макромолекул становится столь высок, что, согласно определению Вундерлиха [4], эти фазы скорее следует отнести к кондис-кристаллическим, т.е. мезоморфным.

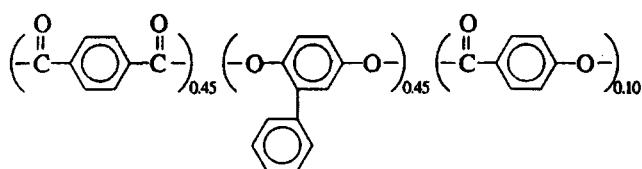
Перечисленные факты свидетельствуют о некоторой противоречивости трактовок температурного поведения СПЭФ, связанной прежде всего с недостатком экспериментальной информации для всесторонних количественных оценок. Именно поэтому работа в данном направлении нами была продолжена. Настоящая публикация является ее следствием и имеет целью проследить влияние молекулярной массы и сложной термообработки на структуру волокон 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

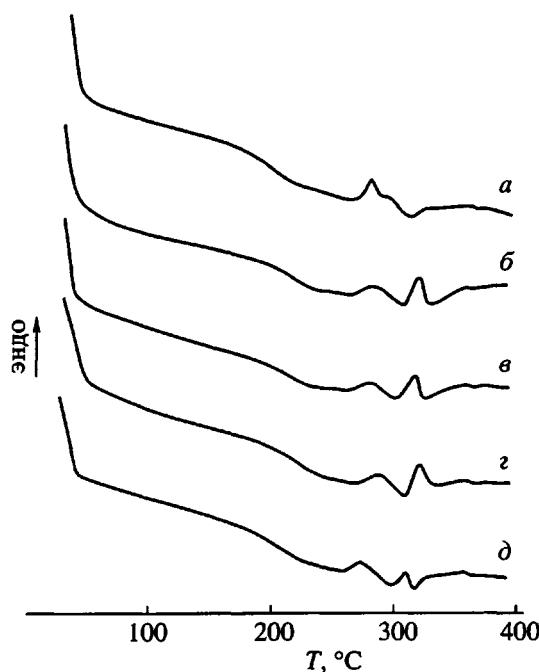


Рис. 1. ДСК-термограммы, полученные при нагревании свежесформованных волокон СПЭФ с различными молекулярными массами, соответствующими значениям удельной вязкости $\eta = 2.7$ (а); 3.4 (б); 4.4 (в); 4.7 (г) и 6.4 (д). Скорость нагревания 20 град/мин.

сцинтиляционного счетчика и использованием медного излучения. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах на отражение и на просвет соответственно. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первый рентгеновский пучок монохроматизировался кристаллом графита. Кроме того, использовали импульсный дескриминатор, чувствительный к $CuK\alpha$ -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 вращающийся

Таблица 1. Температуры переходов (°C), наблюдавшихся при нагревании свежесформованных волокон СПЭФ, характеризующихся различными величинами удельной вязкости

η	T_c	ΔT	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2
	стеклование	плавление			криSTALLизация		
2.7	170	130 - 210	260	307	—	275	—
3.4	185	140 - 240	268	306	328	281	319
4.4	185	150 - 230	268	303	326	279	318
4.7	189	150 - 230	273	308	334	286	320
6.4	179	130 - 220	260	300	320	272	309

анод. Первичный пучок диаметром 0.5 мм монохроматизировали двумя кристаллами графита. Регистрацию осуществляли посредством двумерного 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°C.

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

ДСК-измерения

ДСК термограммы, полученные со скоростью нагревания 20 град/мин для свежесформованных волокон СПЭФ с различными значениями удельной вязкости η (или молекулярной массы), представлены на рис. 1. Соответствующие количественные характеристики приведены в табл. 1. Для всех кривых характерно ступенчатое изменение теплоемкости, отвечающее области стеклования [1] и охватывающее температурный интервал 130 - 240°C. Широкий эндомаксимум $T_{эндо}^1$ в области 180 - 270°C, согласно работе [1], соответствует трансформации исходной структуры волокна ("замороженной" смектической ЖК-мезофазы) в нематическое ЖК-состояние. Экзотермический процесс $T_{экзо}^1 \sim 270 - 290$ °C, положение которого строго определить не удается из-за перекрывания с предшествующим ему эндоэффектом, в зависимости от величины η характеризует-

ся теплотой перехода от 0.63 до 1.14 кДж/моль и согласно данным работы [1] соответствует формированию кристаллических фаз сополимера. Значения энталпии экзоэффекта следуют также считать условно определенными вследствие той же причины – перекрытия двух тепловых эффектов в единой области температур.

Следующий эндоэффект $T_{\text{эндо}}^1 \sim 300 - 310^\circ\text{C}$ (табл. 1), согласно данным работы [1], отвечает плавлению одной из сформировавшихся к этому моменту кристаллических фаз, а именно Cr.2. Для СПЭФ с различными значениями η теплота перехода варьируется от 0.57 до 1.14 кДж/моль. За исключением образца с $\eta \sim 2.7$ все другие волокна СПЭФ характеризуются еще одним тепловым экзо- и одним эндоэффектами, отвечающими рекристаллизации и плавлению другой кристаллической модификации Cr.1 [1] и локализованными при больших температурах $T_{\text{экзо}}^2$ и $T_{\text{эндо}}^2$ (табл. 1). При дальнейшем нагревании никаких существенных термических событий не зафиксировано.

При охлаждении со скоростью 20 град/мин образцов, предварительно нагретых до 380°C , для волокон СПЭФ различной молекулярной массы всегда наблюдаются два экзоэффекта (рис. 2), один из которых (более слабый) локализован при относительно высоких температурах, а второй (более ярко выраженный) – при относительно низких (табл. 2). Величины энталпии обоих переходов также представлены в табл. 2. Аналогичные экзомаксимумы, обладающие близкими термодинамическими характеристиками, обнаружены при охлаждении образцов СПЭФ (молекулярная масса которых, к сожалению, не оценивалась даже косвенно) в работе [2].

Возвращаясь к анализу ДСК-кривых, полученных при нагревании волокон СПЭФ, следует отметить слабое влияние скорости нагревания на характер термограмм. Варьирование этого параметра в интервале от 10 до 40 град/мин практически не сказывается на положении максимумов и лишь незначительно влияет на величину энталпии переходов, как это показано на примере СПЭФ с $\eta = 4.4$ на рис. 3. При наиболее низких скоростях нагревания (2 и 5 град/мин) наблюдается хорошо известный эффект рекристаллизации, протекающий в области температур более 300°C , положение эндомаксимумов несколько смещается в высокотемпературную сторону, приводя в предельном случае к термограмме образца, характерной для подвергнутого многоступенчатому длительному отжигу [1] волокна СПЭФ (рис. 3).

Термограммы ДСК для отожженных по той же схеме волокон СПЭФ различной молекулярной массы, полученные со скоростью нагревания 20 град/мин, приведены на рис. 4. Можно видеть,

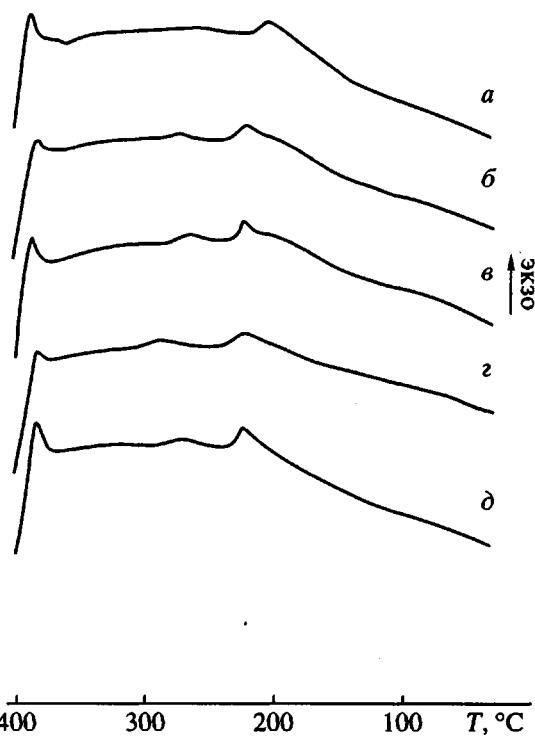


Рис. 2. ДСК-термограммы, полученные при охлаждении свежесформованных волокон СПЭФ с различными молекулярными массами, соответствующими значениям удельной вязкости $\eta = 2.7$ (a); 3.4 (b); 4.4 (c); 4.7 (z) и 6.4 (d). Скорость нагревания 20 град/мин.

что по сравнению со свежесформованными волокнами СПЭФ, характер ДСК-кривых существенно упрощается. Высокотемпературные максимумы заметно смещаются в область $320 - 340^\circ\text{C}$ и, по-видимому, из-за относительно высокой скорости нагревания (см. для сравнения рис. 3ж) оказываются не полностью разрешенными. Соответствующие термодинамические характеристики приведены в табл. 3. Анализ данных позволяет констатировать, что температура стеклования полимера в результате отжига несколько снизи-

Таблица 2. Температура и теплота переходов, наблюдаемых при охлаждении свежесформованных волокон СПЭФ, характеризующихся различными величинами удельной вязкости

η	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{kДж/моль}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{kДж/моль}$
	второй экзоэффект		первый экзоэффект	
2.7	205	0.75	255	0.12
3.4	224	1.14	277	0.33
4.4	226	0.60	269	0.48
4.7	225	1.32	288	0.30
6.4	225	1.14	271	0.57

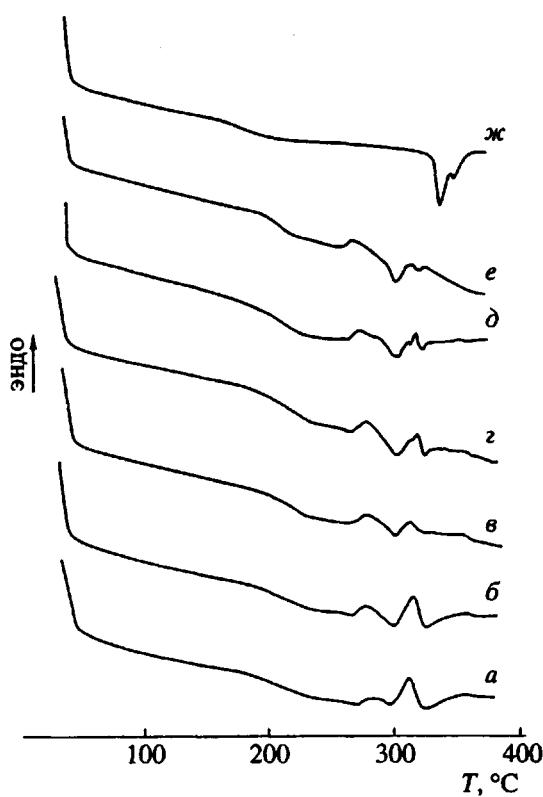


Рис. 3. ДСК-термограммы, полученные при нагревании свежесформованных волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$) со скоростью 40 (а); 30 (б); 20 (в); 10 (г); 5 (д) и 2 град/мин (е), а также отожженного по многоступенчатой схеме образца со скоростью 2 град/мин (ж).

лась, а соответствующая температурная область менее ярко выражена на термограммах рис. 4. Это, впрочем, представляется естественным для кристаллического полимера, когда степень кристалличности достигает достаточно высоких значений.

Кроме того, следует обратить внимание, что для сополимера с наименьшей молекулярной массой ($\eta \sim 2.7$) температура плавления наибольшая

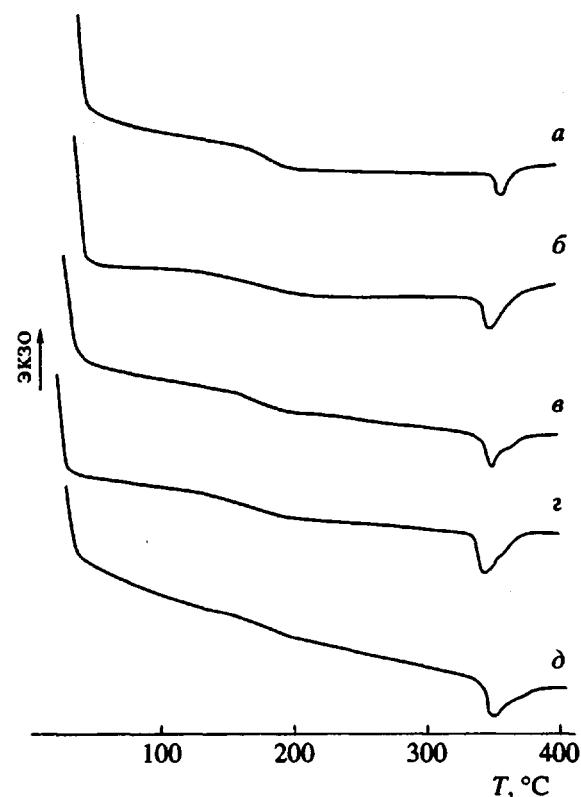


Рис. 4. ДСК-термограммы, полученные при нагревании отожженных волокон СПЭФ с различными молекулярными массами, соответствующими значениям удельной вязкости $\eta = 2.7$ (а); 3.4 (б); 4.4 (в); 4.7 (г) и 6.4 (д). Скорость нагревания 20 град/мин.

(354 °C), а профиль эндомаксимума близок к монопику. Для остальных образцов соответствующая точка на ~10 °C ниже и сам эндомаксимум обладает дублетным характером, свидетельствуя о плавлении двух, а не одной, как в первом случае, кристаллических фаз. Таким образом, можно предположить, что в отличие от большинства сополимеров с различными значениями удельной вязкости, для которых наблюдается ярко выраженное двуступенчатое плавление, СПЭФ с наименьшей молекулярной массой является исключением.

Интерпретация ДСК-данных для образцов СПЭФ различной молекулярной массы как свежесформованных, так и отожженных, проведена методом РСА в широком интервале температур. С целью упрощения ситуации основное внимание в дальнейшем будет сосредоточено на образцах с наименьшим ($\eta = 2.7$) и наибольшим ($\eta = 6.4$) значениями вязкости, как на предельно "контрастных" случаях. Для сополимеров с промежуточными величинами молекулярной массы экспериментальные данные будут привлекаться по мере необходимости, дабы не нарушать полноты картины.

Таблица 3. Термодинамические характеристики для отожженных волокон СПЭФ, характеризующихся различными величинами удельной вязкости

η	$T_c, ^\circ\text{C}$	ΔC_p , кДж/моль град	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{эндо}}$, кДж/моль
2.7	173	0.06	354	0.81
3.4	179	0.05	345	2.04
4.4	174	0.06	346	2.34
4.7	169	0.05	343	2.58
6.4	170	0.06	346	2.54

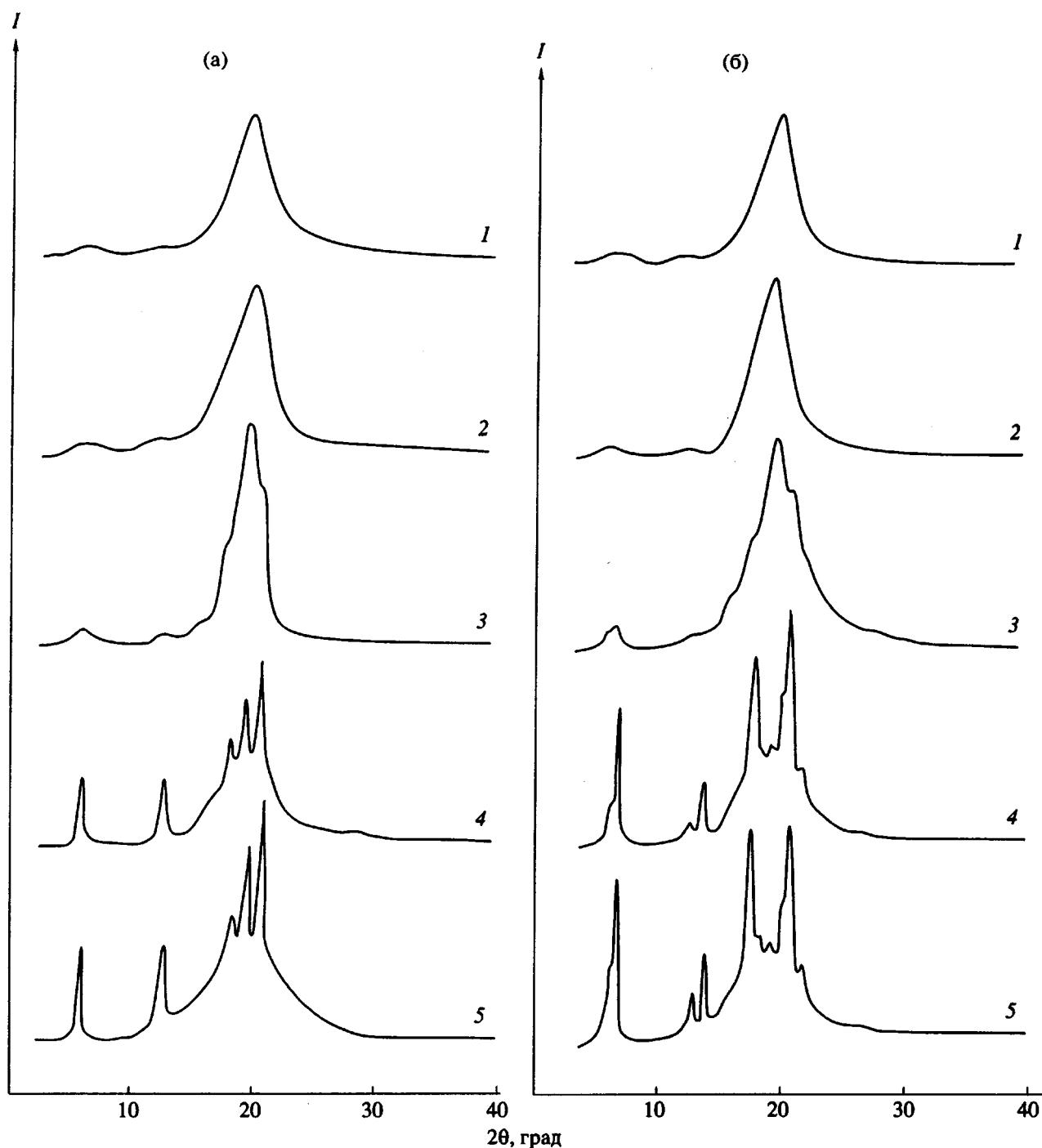


Рис. 5. Экваториальные дифрактограммы, полученные при нагревании в диапазоне температур 20 - 270°C, свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей (б) молекулярной массой. $T = 20$ (1), 150 (2), 200 (3), 250 (4) и 270°C (5).

Температурный рентгеноструктурный анализ

Влияние молекулярной массы СПЭФ на его структуру и изменение фазового состава. Экваториальные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей ($\eta = 2.7$) и наибольшей ($\eta = 6.4$) величиной молекулярной массы, полученные при нагревании образцов в интервале

20 - 270°C, представлены на рис. 5. Наличие интенсивного аморфного гало и двух слабых диффузных рефлексов в малоугловой области характерно для рентгенограмм исходных волокон, что находится в соответствии с данными работы [1] для СПЭФ с $\eta = 4.4$. Качественно ситуация не меняется до 180°C, т.е. до температуры стеклования

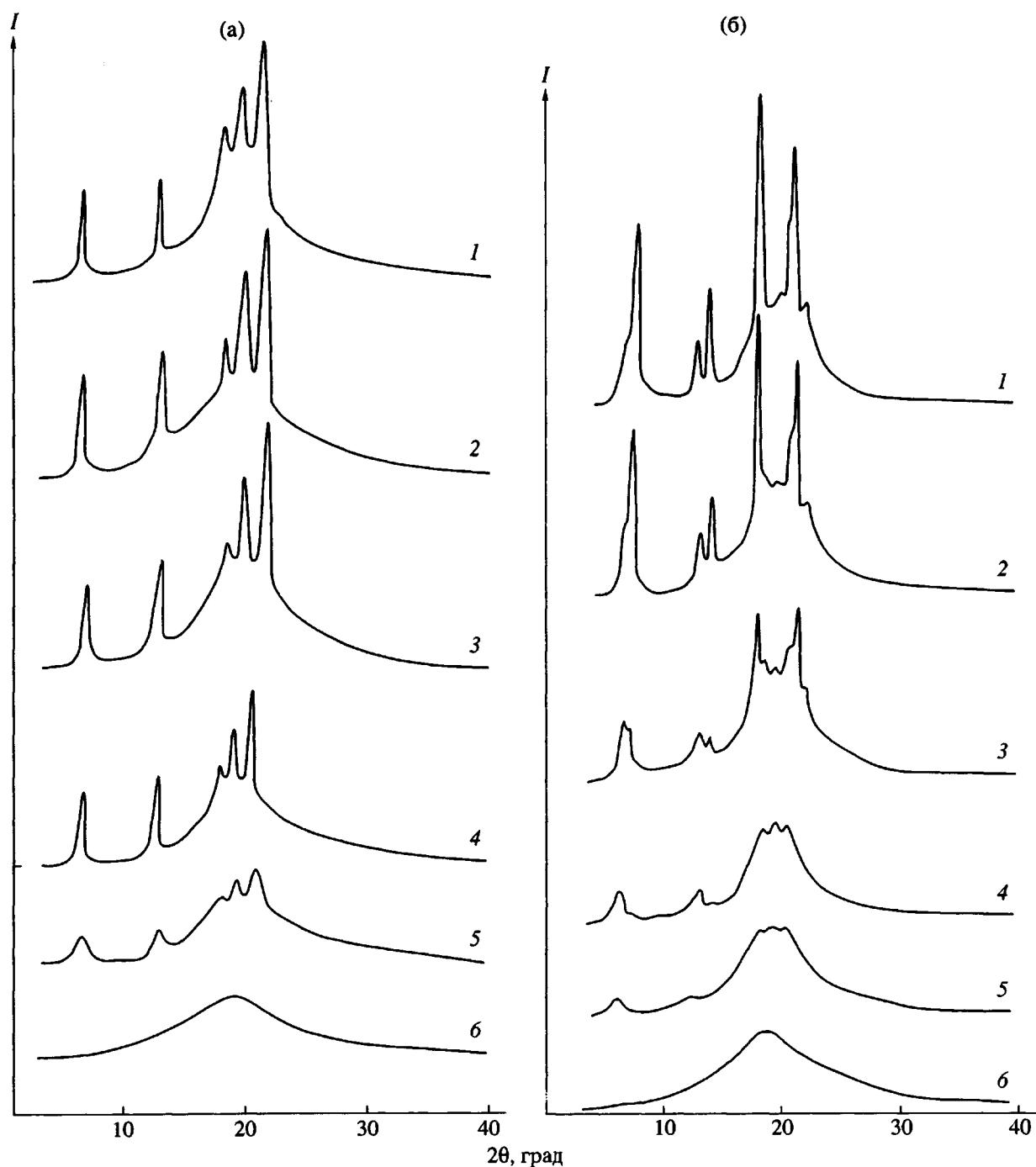


Рис. 6. Экваториальные дифрактограммы, полученные при нагревании в интервале 270 - 330°C, свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей (б) молекулярной массой. а - $T = 280$ (1), 290 (2), 300 (3), 305 (4), 310 (5) и 320°C (6); б - $T = 285$ (1), 295 (2), 300 (3), 305 (4), 315 (5) и 325°C (6).

сополимера, начиная с которой заметно развитие системы брэгговских рефлексов, свидетельствующих о начале кристаллизации полимерного материала [1].

Существенным отличием СПЭФ с наименьшей молекулярной массой является возникновение набора кристаллических рефлексов, отвеча-

ющего лишь одной из двух модификаций, обнаруженных для СПЭФ с $\eta = 4.4$, а именно для кристаллической структуры Cr.1 [1]. Напротив, для образца с $\eta = 6.4$ возникающие в процессе кристаллизации рефлексы легко подразделяются на две подгруппы, отвечающие как первой Cr.1, так и второй Cr.2 кристаллическим модификациям, подробно охарактеризованным для СПЭФ

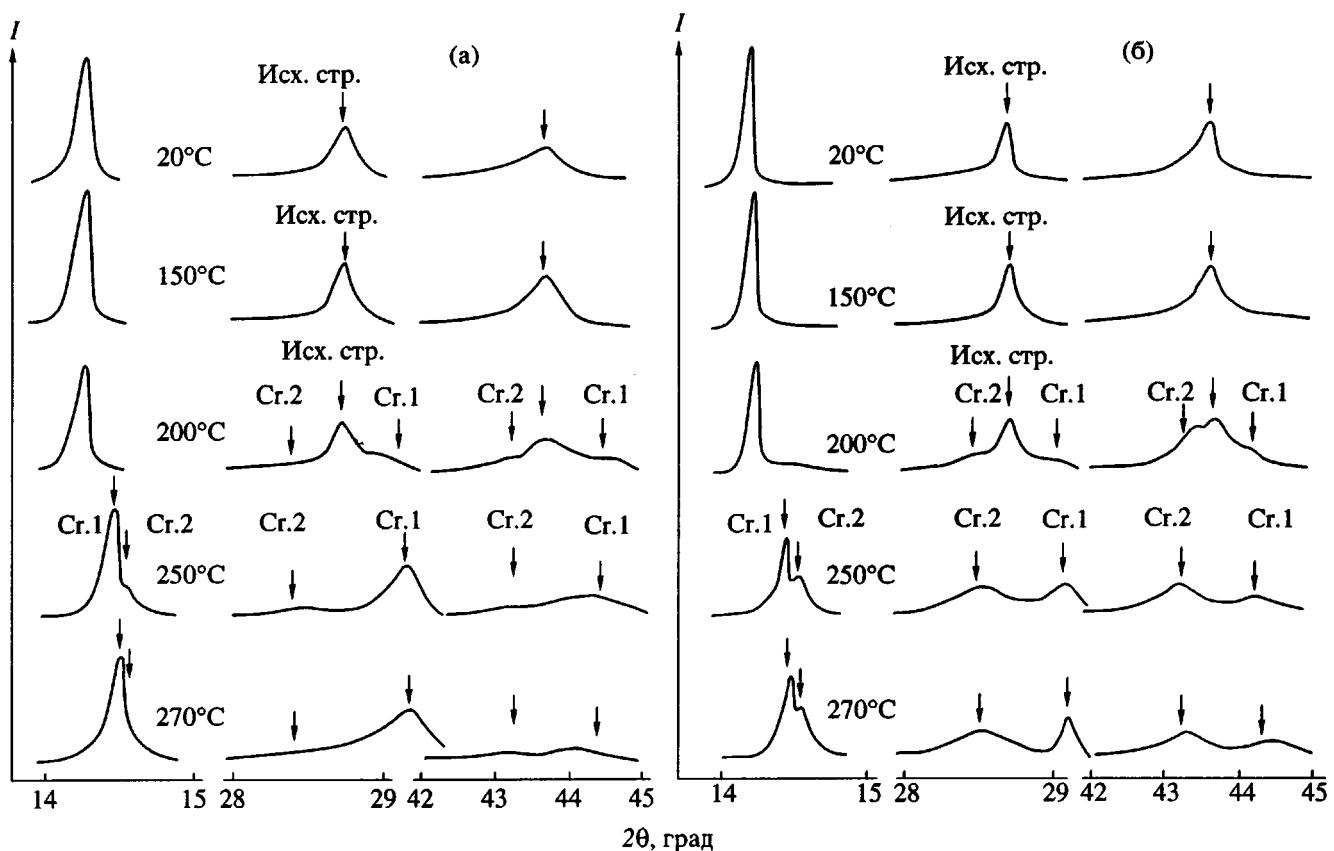


Рис. 7. Меридиональные дифрактограммы, полученные при нагревании в диапазоне 20 - 270°C, свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей молекулярной массой (б).

с $\eta = 4.4$ в работе [1]. Для волокон СПЭФ с другими значениями удельной вязкости $\eta = 3.4$ и 4.7 наблюдается аналогичная ситуация. Таким образом, лишь образец с наименьшей молекулярной массой ($\eta = 2.7$) является исключением, при кристаллизации которого преимущественно развивается лишь одна из двух возможных упорядоченных структур.

При дальнейшем повышении температуры (рис. 6) процесс кристаллизации достигает апогея, а затем, начиная с 300°C , становится заметной тенденция кристаллической фазы Cr.2 к плавлению (в случае сополимера с $\eta = 6.4$). Другая кристаллическая модификация еще стабильна при данной температуре и плавится лишь при 320°C для образцов с наименьшей и наибольшей молекулярными массами.

Как и в случае СПЭФ с $\eta = 4.4$ [1], для оценки степени кристалличности волокон использовали порошковую рентгенограмму, полученную на предельно измельченных изотропизованных образцах СПЭФ. Оказалось, что валовое содержание кристаллической фазы для волокон СПЭФ с $\eta = 6.4$ равно 40%. Долевое соотношение модификаций Cr.1 и Cr.2 составляет 1 : 3. Аналогичная процедура для СПЭФ с $\eta = 2.7$ показала

45%-ное содержание кристаллической фазы в образце, причем образец явно обогащен кристаллической модификацией Cr.1. Напомним, что для сополимера СПЭФ с промежуточным значением молекулярной массы ($\eta = 4$) получены следующие величины: 15 и 20% для Cr.1 и Cr.2 соответственно [1].

Таким образом, наибольшая степень кристалличности обнаружена для волокон СПЭФ с наименьшим значением молекулярной массы. При этом прослеживается следующая тенденция. Чем выше молекулярная масса сополимера, тем меньше содержание Cr.1 и тем больше содержание Cr.2 в кристаллической фазе СПЭФ.

Температурную эволюцию дифракционной картины на меридиане рентгенограммы волокон СПЭФ различной молекулярной массы иллюстрируют рис. 7 и 8. Как и в случае сополимера с $\eta = 4.4$ [1], на четных слоевых линиях свежесформованного образца наблюдаются три мощных брэгговских рефлекса, отвечающих $P2_1$ конформации макромолекул. При нагревании до температуры стеклования меридиональные рефлексы исходной структуры начинают плавиться и исчезают к 250°C . Взамен на второй, четвертой и шестой слоевых линиях наблюдаются дублетные

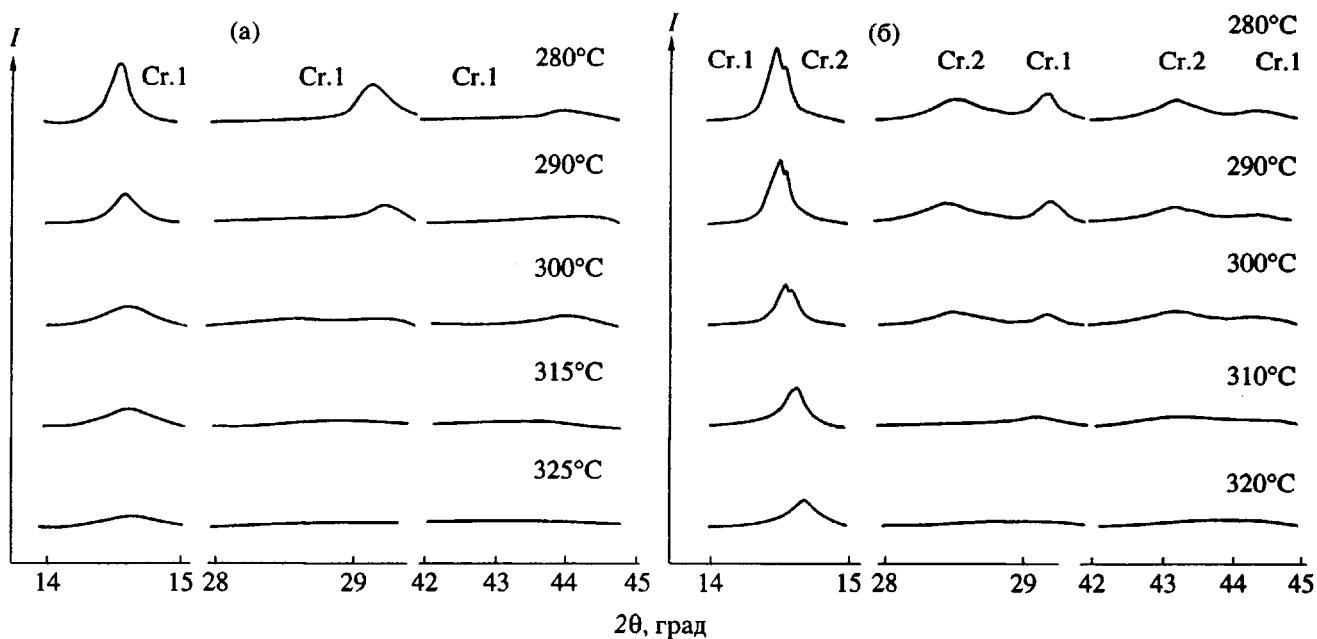


Рис. 8. Меридиональные дифрактограммы, полученные при нагревании в диапазоне температур 280 - 330°C, свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей (б) молекулярной массой.

рефлексы, отвечающие несколько измененным конформациям цепей в кристаллических модификациях Cr.1 и Cr.2 [1]. Плавление кристаллических модификаций происходит при нагревании выше 300°C, причем диффузный характер меридиональных рефлексов становится очевидным задолго (20 - 30°C) до истинных температур плавления соответствующих кристаллических фаз. Это означает стремительное накопление конформационных дефектов в системе при приближении к области плавления. Аналогично высказанному ранее предположению [1] подобные структуры уже нельзя считать истинно кристаллическими, и, согласно определению Вундерлиха [4], следует отнести к кондис-кристаллам или мезоморфным состояниям.

Интересно отметить, что в отличие от экваториальной картины рассеяния, меридиональная дифрактограмма содержит рефлексы двух кристаллических фаз как в случае СПЭФ с наибольшей, так и в случае СПЭФ с наименьшей молекулярной массой. Соотношение интенсивностей меридиональных рефлексов Cr.1 и Cr.2 для образца с $\eta = 2.7$ свидетельствует об относительно небольшом содержании кристаллической модификации Cr.2 в материале. Соответствующая оценка показала, что эта величина не превышает 5%. Таким образом, можно заключить, что при изменении удельной вязкости СПЭФ от 2.7 до 4.4 и затем до 6.4, содержание фазы Cr.1 уменьшается от 40 до 15 и 12% соответственно, тогда как содержание фазы Cr.2, наоборот, увеличивается от 5 до 28%.

Влияние термообработки волокон СПЭФ на его структуру и изменение фазового состава. На рис. 9 и 10 представлены экваториальные и меридиональные дифрактограммы волокон СПЭФ различной молекулярной массы, отожженных по многоступенчатой схеме, описанной ранее [1]. Рентгенограммы отожженных волокон существенно отличаются от рентгеновских картин рассеяния на свежесформованных образцах СПЭФ (рис. 11), что связано главным образом с наличием хорошо развитой системы брэгговских рефлексов, свидетельствующих о кристаллизации сополимера при отжиге. Две кристаллические модификации Cr.1 и Cr.2 являются равновесными фазами и однажды возникнув при отжиге, сохраняются сколь угодно долго и при низких температурах. Отожженный образец СПЭФ с наименьшей молекулярной массой, как и ранее, является исключением. В отличие от других даны сополимер кристаллизуется преимущественно с образованием Cr.1 кристаллической модификации.

Оценки валовой кристалличности отожженных волокон СПЭФ и долевого соотношения двух модификаций находятся в соответствии с данными, приведенными выше, причем отношение содержания Cr.1 и Cr.2 варьируется для образцов с $\eta = 2.7$ и 6.4 от 40 : 5 до 12 : 38 соответственно. Различие между двумя крайними ситуациями особенно очевидно при сравнении данных посредством суперпозиции соответствующих участков рентгенограмм для сополимеров с минимальной и

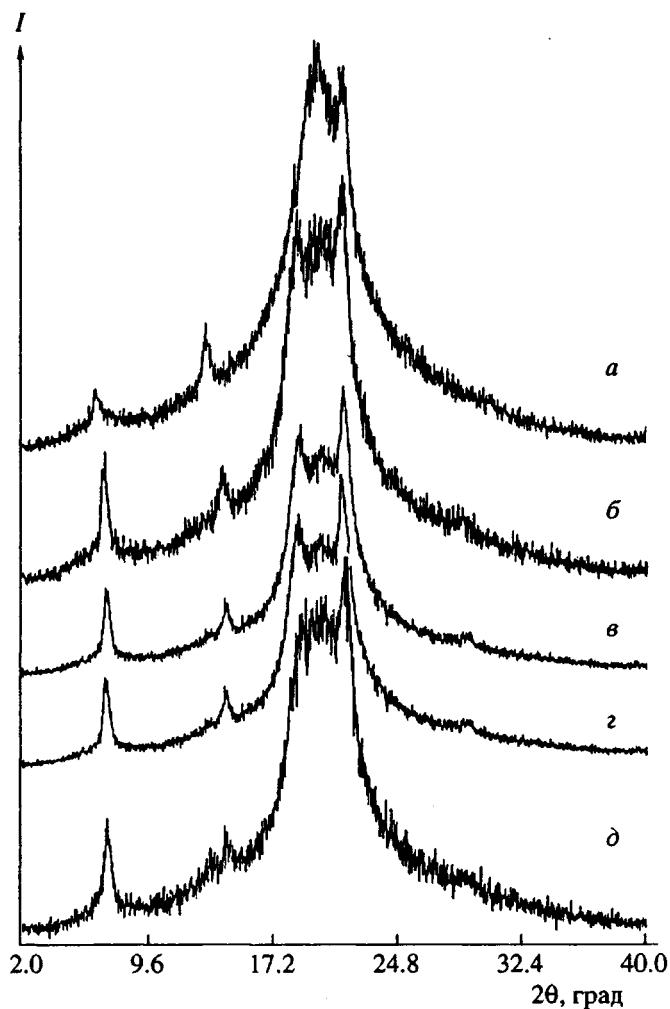


Рис. 9. Экваториальные дифрактограммы, полученные при комнатной температуре, отожженных волокон СПЭФ с различными значениями молекулярной массы, соответствующими значениям удельной вязкости $\eta = 2.7$ (а); 3.4 (б); 4.4 (в); 4.7 (г) и 6.4 (д).

максимальной величиной молекулярной массы (рис. 12).

Интересно проследить изменения дифракционной картины при нагревании отожженного образца (рис. 13 и 14) аналогично тому, как это было сделано ранее для свежесформованных волокон СПЭФ (рис. 5 - 8). Очевидно, что исходная структура в обоих случаях принципиально разная. Процесс стеклования сопровождается существенным уменьшением интенсивности аморфного гало на экваторе и значительным увеличением его полуширины. Эффект обратим и наблюдается для СПЭФ различной ММ (рис. 15). Согласно результатам работы [1], это означает трансформацию смектической ЖК-фазы, существующей с кристаллами Ст.1 и Ст.2 в исходном отожженном образце, в не-

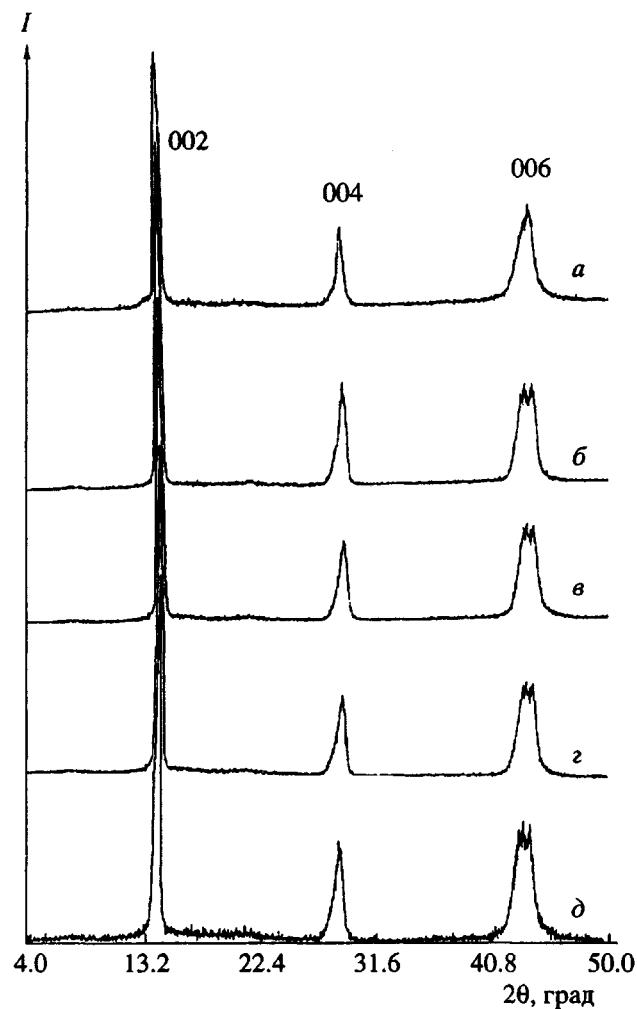


Рис. 10. Меридиональные дифрактограммы, полученные при комнатной температуре, отожженных волокон СПЭФ с различными значениями молекулярной массы, соответствующими значениям удельной вязкости $\eta = 2.7$ (а); 3.4 (б); 4.4 (в); 4.7 (г) и 6.4 (д).

матическую ЖК-фазу при температурах, превышающих 250°C.

При дальнейшем нагревании отожженных волокон СПЭФ ситуация развивается аналогично тому, как это наблюдалось для свежесформованных образцов. Разница заключается лишь в существенно более высоких значениях точек плавления (340°C и выше) кристаллических модификаций отожженных образцов. Это означает, что длительный отжиг по многоступенчатой схеме приводит к формированию более равновесных (с большими, как это следует из анализа полуширин брэгговских максимумов, размерами кристаллитов и меньших содержанием нарушений второго рода) кристаллических структур, нежели это происходит при относительно "беглом" нагревании свежесформованных волокон. Именно

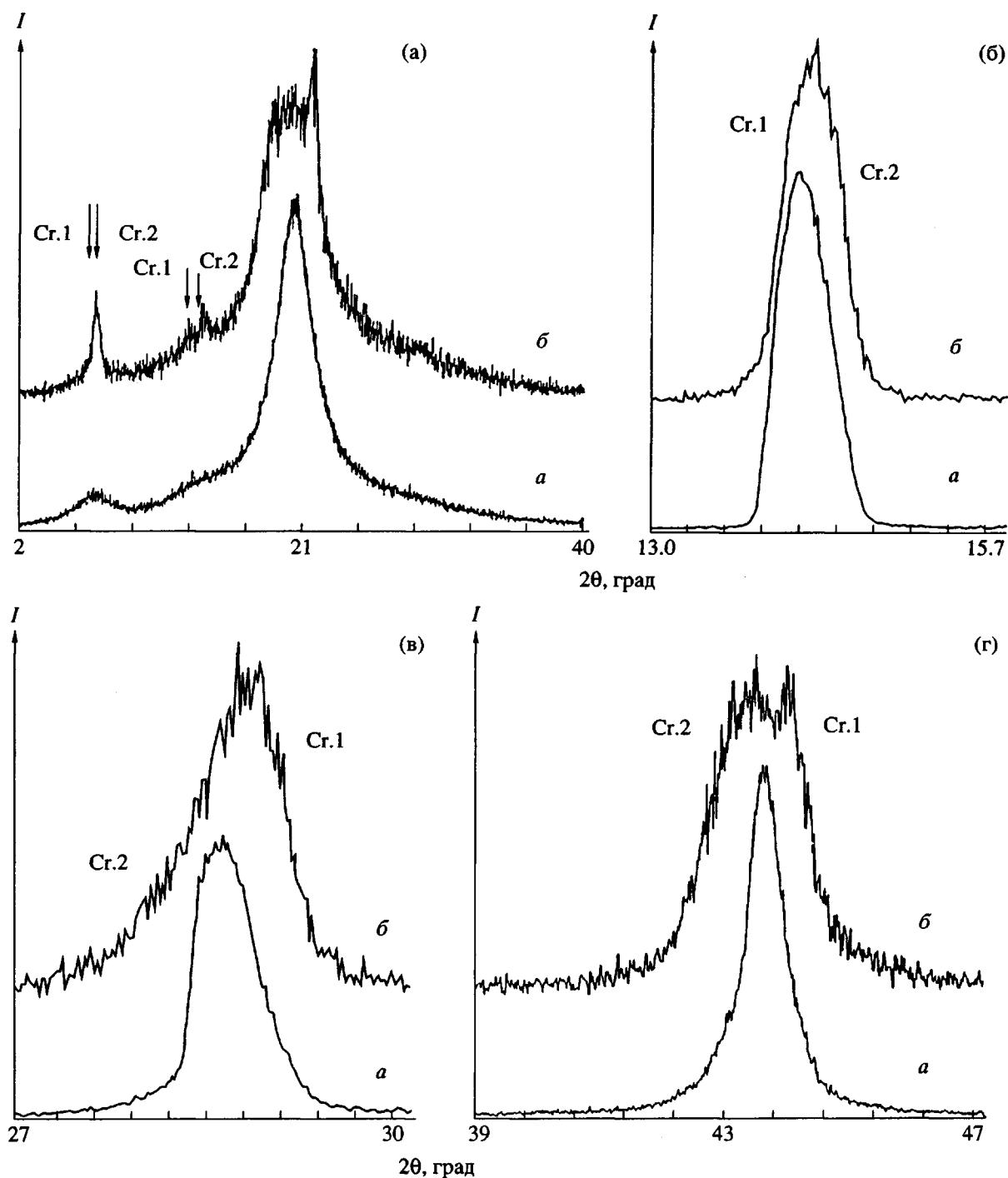


Рис. 11. Суперпозиция участков экваториальных (а) и меридиональных (б - г) дифрактограмм, полученных при комнатной температуре, для свежесформованного (а) и отожженного (б) волокна СПЭФ с относительной вязкостью $\eta = 4.4$. Индексы рефлексов 002 (б), 004 (в) и 006 (г).

поэтому происходит смещение в высокотемпературную область положений эндомаксимумов на ДСК-термограммах отожженных образцов (рис. 3 и 4). Никаких других структурных превращений, отвечающих высокотемпературному экзоэффекту на ДСК кривых охлаждения, выявить не удалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученных экспериментальных результатов попытаемся проанализировать температурные зависимости интенсивности меридиональных рефлексов (рис. 16) и периода идентичности вдоль оси макромолекулы, определенного

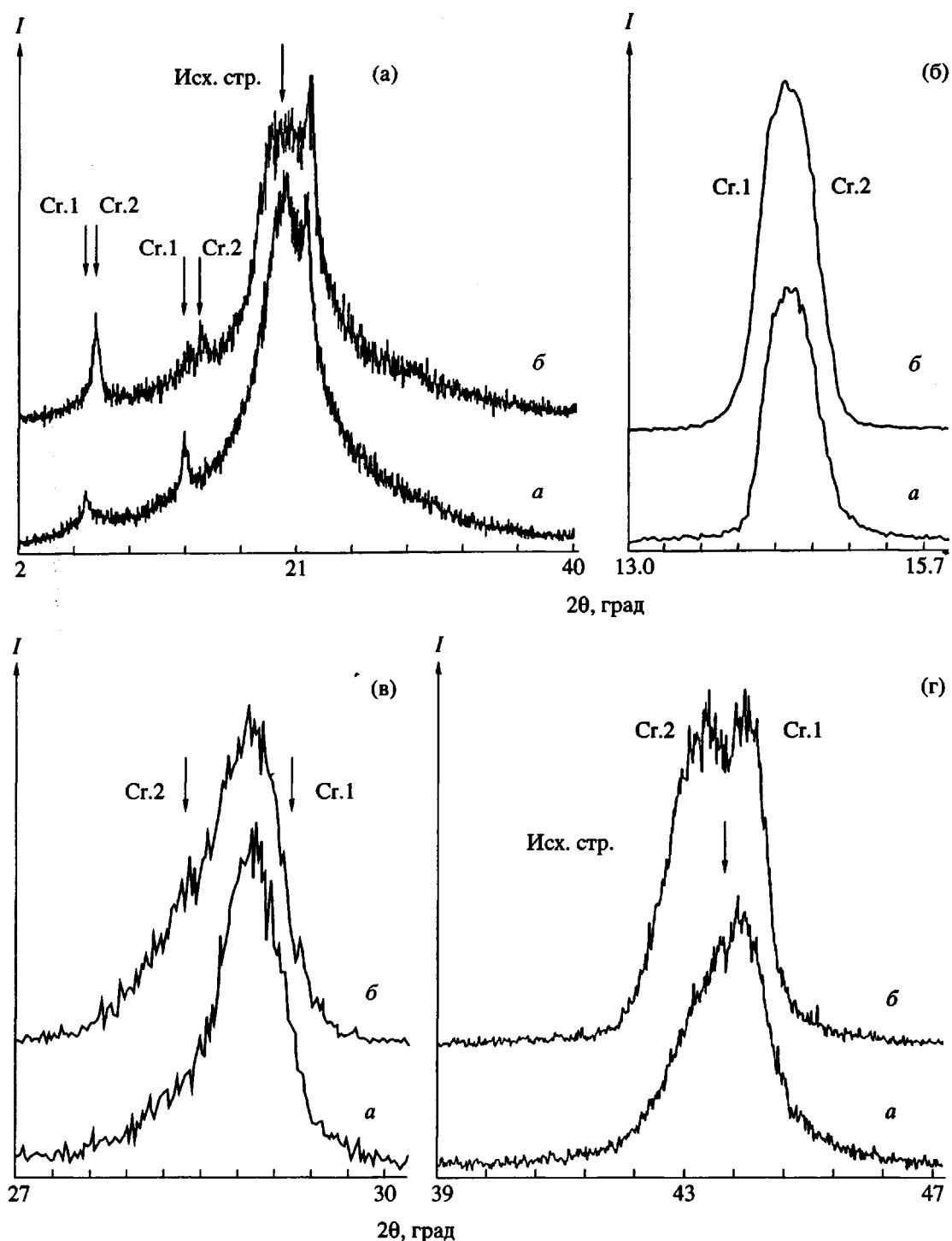


Рис. 12. Суперпозиция участков экваториальных (а) и меридиональных (б - г) дифрактограмм, полученных при комнатной температуре для отожженных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей (б) молекулярной массой. Индексы рефлексов 002 (б), 004 (в) и 006 (г).

по угловым положениям слоевых линий на рентгенограммах (рис. 17). Из рисунков видно, что, впервые существенные структурные изменения действительно становятся заметными при 180°C. Эта точка является серединой интервала перегиба на ДСК-термограммах (рис. 1). Именно она,

согласно данным работ [1 - 3], принимается за стеклование СПЭФ.

Отметим, что формирование кристаллических структур становится заметным существенно позже 180°C, а именно при 220°C в случае СПЭФ с $\eta = 2.7$ и 240°C для СПЭФ с другими значениями

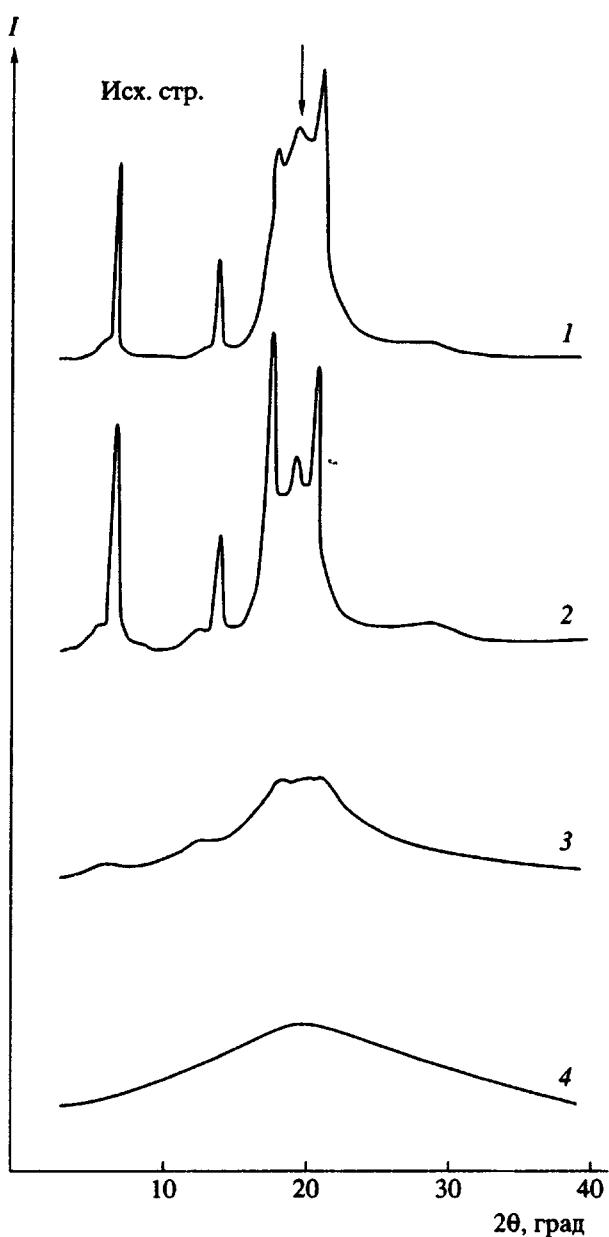


Рис. 13. Эволюция экваториальной картины рассеяния при нагревании отожженных волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$). $T = 20$ (1), 250 (2), 350 (3) и 360°C (4).

молекулярной массы (рис. 16 и 17). Рефлексы, отвечающие исходной структуре СПЭФ, исчезают окончательно к $\sim 250^\circ\text{C}$ (рис. 7). Начиная именно с этой температуры, процесс кристаллизации сополимера протекает наиболее интенсивно.

Суммируя имеющиеся сведения, можно высказать предположение о том, что при 180°C размеживание локальной подвижности наиболее громоздких фенилгидрохиноновых групп [6] приводит к потере слоевой упорядоченности, характерной для исходной смектической ЖК-структур. В этот момент происходят конформацион-

ные изменения в макромолекулах СПЭФ. Не столь значительные, чтобы радикально изменить первоначальную конформацию, но экспериментально надежно регистрируемые (рис. 17) и проявляющиеся лишь в некотором отклонении конформации цепи от идеальной планарной $P2_1$. Потеряв "регулярный строй" смектических слоев, цепи претерпевают продольную усадку. Структура становится жидкокристаллической нематической, причем все 100% сополимерного материала участвуют в превращении. При более высоких температурах ($240 - 250^\circ\text{C}$) наблюдается нарастание интенсивности кооперативных движений сегментов цепей и, как следствие, формирование равновесных кристаллических структур Сг.1 и Сг.2. Интенсивность соответствующих меридиональных рефлексов является параметром, примерно пропорциональным содержанию той или иной фазы в системе. На рис. 16 легко определить температуры, при которых исчезает исходная структура и формируются новые упорядоченные фазы.

С этой позиции становится понятной природа низкотемпературного экзомаксимума на кривых охлаждения СПЭФ (рис. 2). Данный переход связан с частичной кристаллизацией сополимера, в результате которой степень кристалличности не достигает даже 10%. Параллельно происходит быстрое формирование и фиксация смектических слоев, построенных из мономерных групп фенилгидрохинона. Это хорошо иллюстрирует рис. 15, из которого следует, что равновесная кристаллическая структура отожженных волокон СПЭФ в циклах нагревание–охлаждение остается неизменной, тогда как радикальное изменение аморфного гало на экваторе и воспроизведение при охлаждении рефлексов исходной структуры на меридиане (рис. 18) свидетельствуют об обратимом фазовом превращении ЖК-смектик–ЖК-нематик. В данном случае релаксационный переход, процесс стеклования, совпадает с фазовым переходом первого рода типа жидккий кристалл I–жидкий кристалл II. Относительно малые величины энталпии и энтропии перехода (табл. 2 и 3) типичны для подобных фазовых превращений.

В соответствии с данными работы [7] равновесное сосуществование двух кристаллических фаз отражает факт микрофазового расслоения в системе при нагревании свежесформованных волокон СПЭФ выше 250°C . В работе [7] предложено объяснение этого явления, согласно которому кристаллическая модификация Сг.1 состоит преимущественно из чередующегося сополимера, состоящего из терефталевого и фенилгидрохиннового мономерных звеньев. Кристаллическая модификация Сг.2 является фазой, обогащенной мономерными фрагментами *n*-оксибензойной

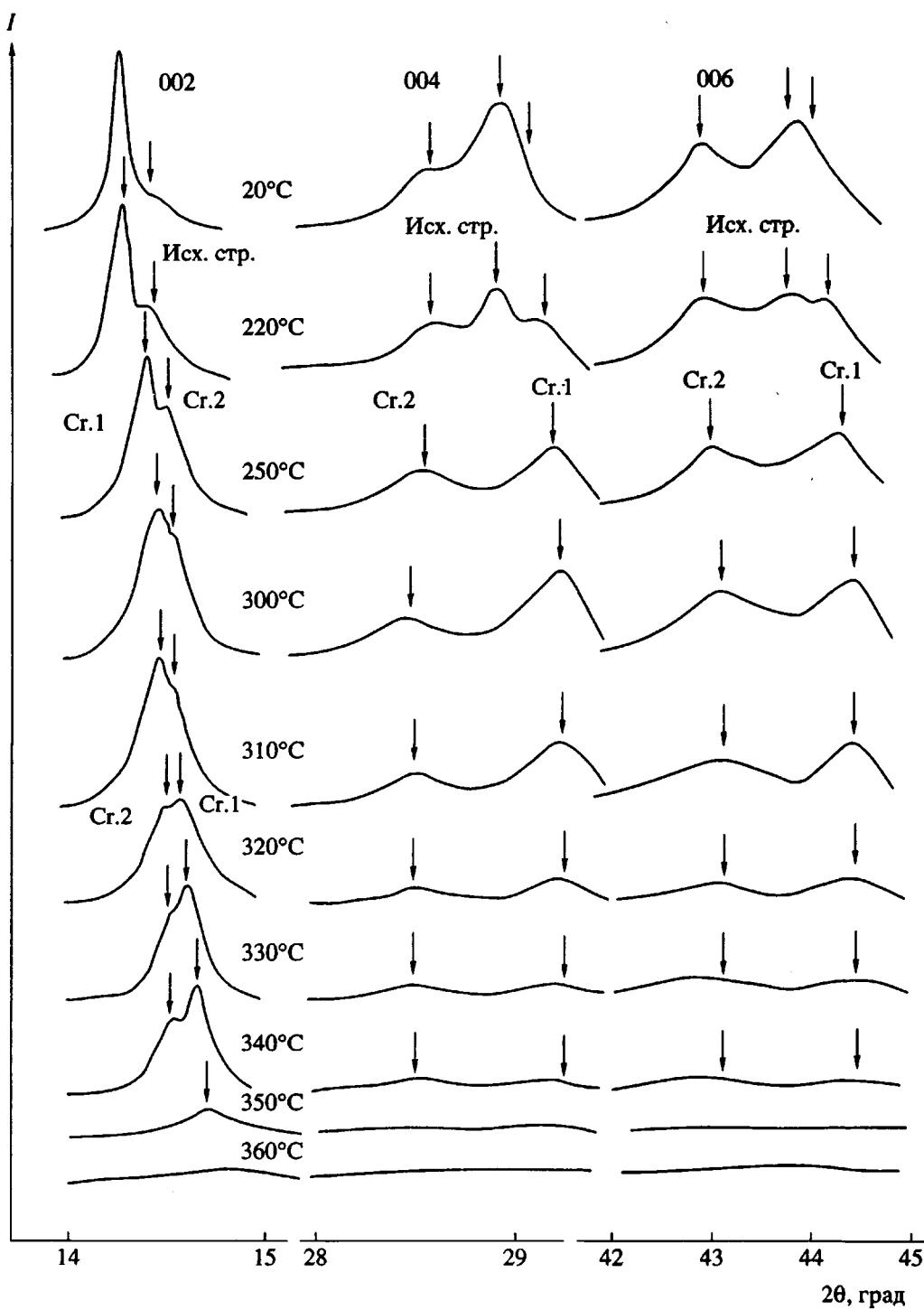


Рис. 14. Эволюция меридиональной картины рассеяния при нагревании отожженных волокон СПЭФ ($\eta = 4.4$).

кислоты. Решетки обеих кристаллических фаз отнесены к ромбической сингонии, но с несколько различающимися параметрами элементарной ячейки [1].

Наличие двух образцов СПЭФ, один из которых содержит преимущественно Cr.1 модификацию, а другой, напротив, обогащен Cr.2 фазой,

позволяет уточнить параметры элементарных ячеек каждой из двух кристаллических фаз. Принимая во внимание, что структура свежесформованного волокна, согласно данным работы [2] псевдогексагональная, можно идентифицировать эту фазу как ЖК-смектик *B* с параметрами ячейки $a = b = 13.20 \text{ \AA}$ и $c = 12.54 \text{ \AA}$.

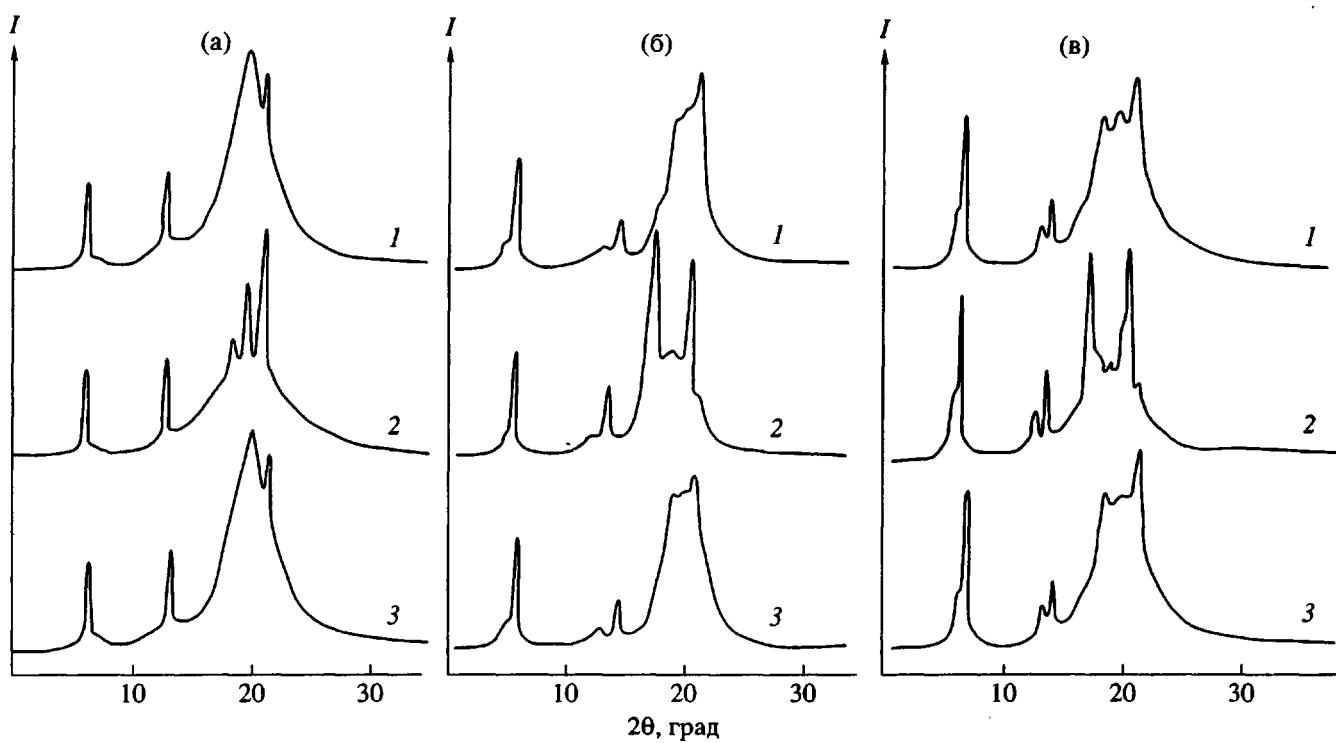


Рис. 15. Обратимое изменение экваториальных дифрактограмм в циклах нагревание–охлаждение от 25 (1) до 270°C (2) и обратно (3) отожженных волокон СПЭФ молекулярной массы 2.7 (а); 4.4 (б); 6.4 (в).

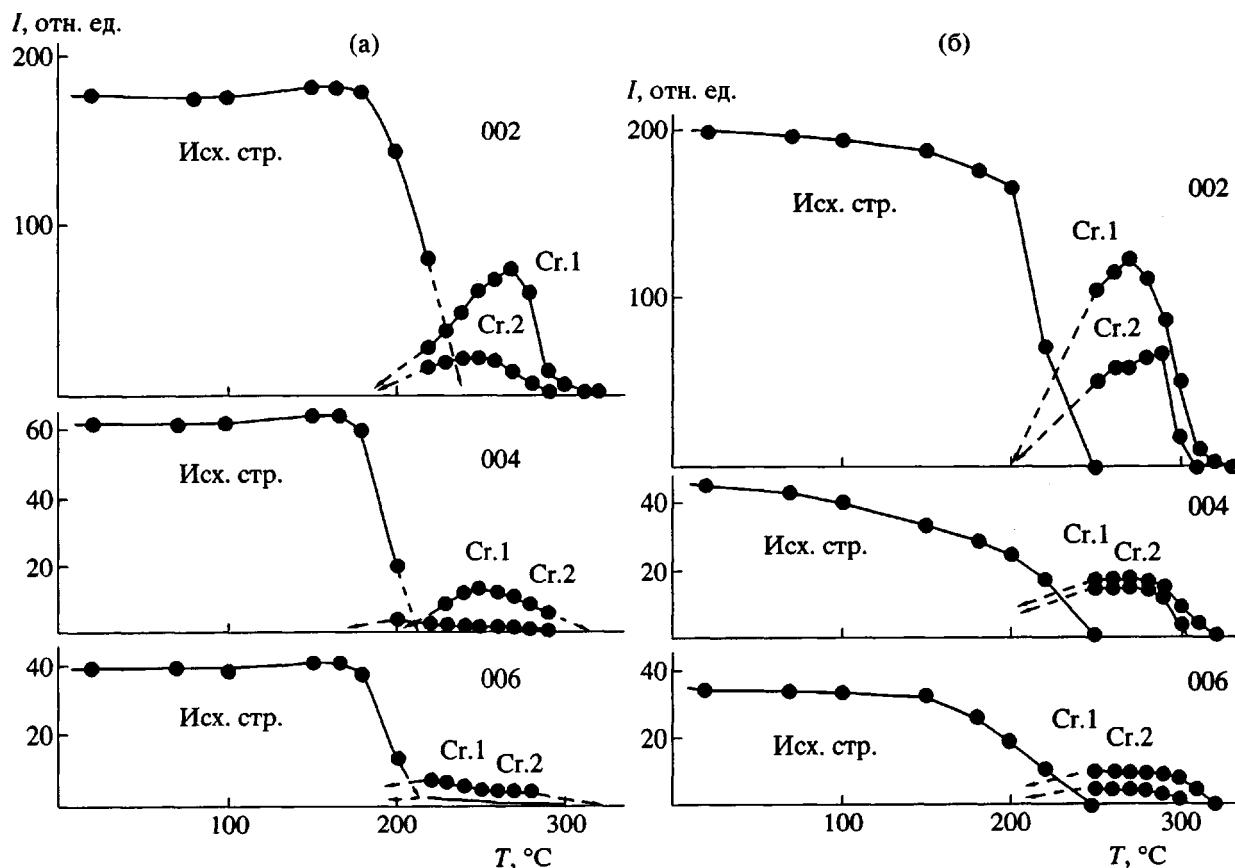


Рис. 16. Температурные зависимости интенсивности меридиональных максимумов для свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей молекулярной массой (б).

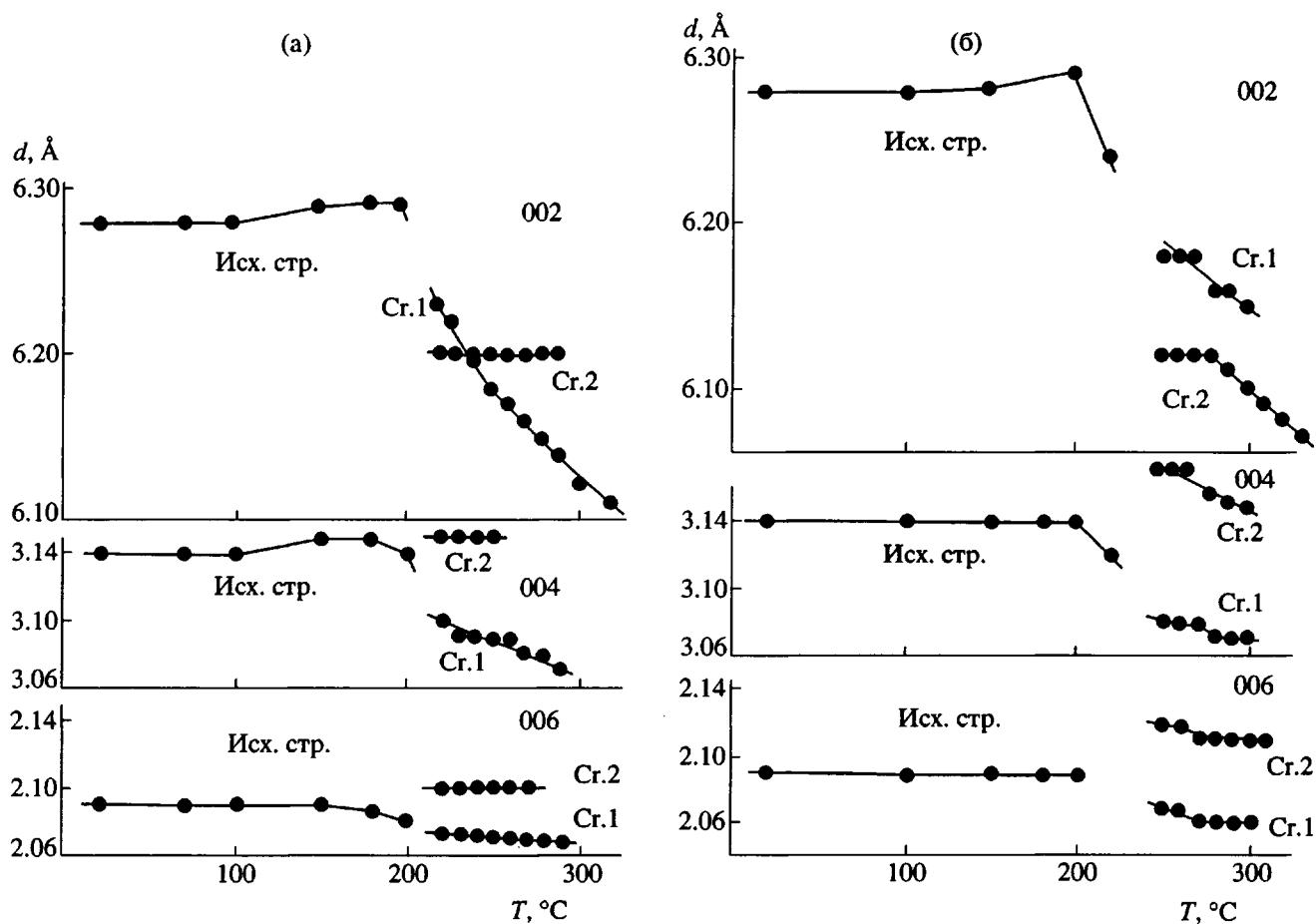


Рис. 17. Температурные зависимости меридиональной периодичности для свежесформованных волокон СПЭФ с наименьшей (а) и наибольшей молекулярной массой (б).

Рентгенограмма отожженного волокна СПЭФ с наименьшей молекулярной массой ($\eta = 2.7$) содержит пять брэгговских рефлексов на экваторе, три – на меридиане и восемь – в квадрантах. Таким образом, набор из 16 дифракционных максимумов использовался для идентификации кристаллической решетки Cr.1. Рефлексы наибольшей интенсивности локализованы на экваторе и меридиане, квадрантные максимумы – относительно слабые. Расчетные кристаллографические данные для Cr.1, характеризующие структуру сополимера при 270°C, следующие: $a = 13.65 \text{ \AA}$; $b = 10.72 \text{ \AA}$; $c = 12.40 \text{ \AA}$ и $V = 1814 \text{ \AA}^3$. Ромбическая элементарная ячейка содержит четыре цепи.

Рентгенограмма отожженного волокна СПЭФ с наибольшей молекулярной массой ($\eta = 6.4$) содержит пять брэгговских рефлексов на экваторе, три – на меридиане и одиннадцать – в квадрантах. Следовательно, 20 дифракционных максимумов было использовано для расчета кристаллографических данных Cr.2 модификации. Как и в предыдущем случае, наиболее интенсивные рефлексы локализованы на экваторе

и меридиане рентгенограммы. Установлено, что решетка также относится к ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки и ее объем при 270°C составляют: $a = 13.14 \text{ \AA}$; $b = 9.91 \text{ \AA}$; $c = 12.50 \text{ \AA}$ и $V = 1628 \text{ \AA}^3$. Четыре макромолекулы сополимера приходятся на одну элементарную ячейку.

Таким образом, остается неясной лишь природа высокотемпературного экзоэффекта, наблюдавшегося на ДСК-термограммах СПЭФ (рис. 3) при охлаждении из нематического ЖК-состояния. Никаких признаков изменения структуры сополимера в этой температурной области не обнаружено. В работе [2] сделан вывод о том, что если какие-либо структурные перестройки и имеют место в области 300°C, то искать их нужно на нанометрическом уровне. Тем не менее рентгеноструктурный анализ в данном случае оказался бессильным. Остается лишь согласиться с мнением авторов работы [2], относящих, как уже упоминалось в самом начале нашей статьи, данный монотропный переход к превращению типа ЖК-нематик I–ЖК-нематик II. Что это означает, по-прежнему неясно. Все возможные

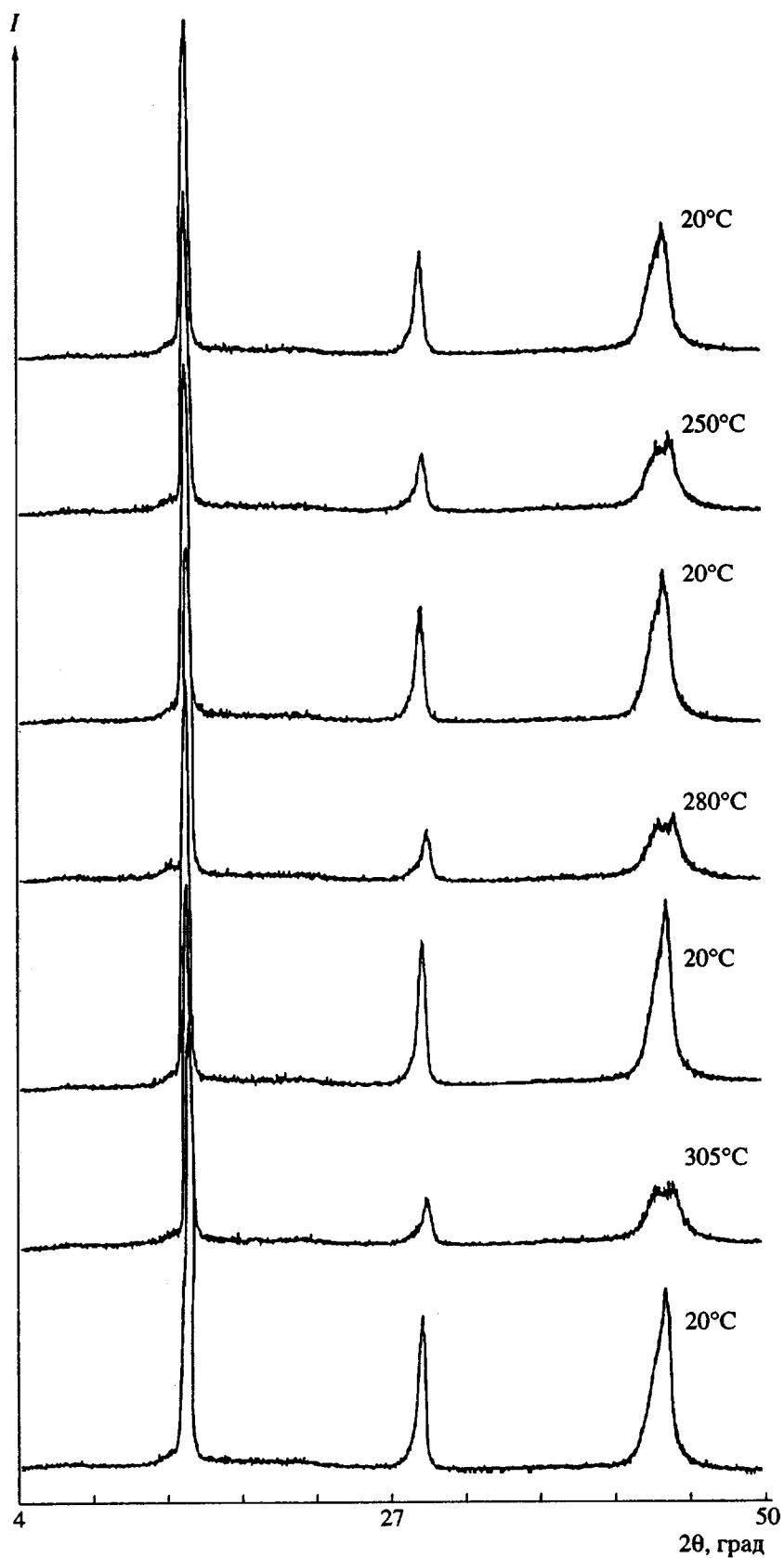


Рис. 18. Обратимое изменение меридиональных дифрактограмм отожженных волокон СПЭФ в циклах нагревание—охлаждение от 20°C до температур, превышающих 240°C .

предположения по этому поводу, не будучи подтверждеными сколь-нибудь экспериментально, носят лишь характер спекулятивных домыслов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате детального рентгеновского анализа структуры и фазового состава свежесформованных волокон СПЭФ различной молекулярной массы установлена следующая зависимость. Чем выше удельная вязкость (молекулярная масса) сополимера, тем ниже содержание в отожженных образцах кристаллической фазы Сг.1 и тем выше содержание кристаллической фазы Сг.2. В частности, для СПЭФ с $\eta = 2.7$ доля Сг.1 составляет 40%, тогда как концентрация Сг.2 не превышает 5%. Сополимер с промежуточным значением $\eta = 4.4$ содержит 15 и 20% обеих кристаллических модификаций соответственно. Наконец, СПЭФ с наибольшей молекулярной массой ($\eta = 6.4$) имеет долевое соотношение кристаллических фазовых компонентов 12 и 38%. Причина закономерной взаимосвязи между молекулярной массой сополиэфира и содержанием кристаллических фаз в материале остается невыясненной. Валовая степень кристалличности для всех исследуемых сополимеров составляет $40 \pm 5\%$, что является удивительно высоким значением для сополимера статистического строения.

Длительный многоступенчатый отжиг приводит к развитию кристаллических структур Сг.1 и Сг.2, относительно бездефектных. Размеры кристаллитов достигают значений, типичных для большинства частично кристаллических сополимеров порядка 200 Å в продольном и поперечном направлениях. Между тем "дальнодействие" дальнего позиционного порядка для исходной структуры свежесформованных волокон СПЭФ простирается в направлении осей макромолекул на 1000 Å и выше (слоевая периодичность), а в поперечном не превышает 50 - 60 Å, что эквивалентно наличию лишь ближнего порядка в упаковке цепей в пределах смектического слоя.

Относительно большие размеры кристаллитов и относительно высокий уровень их совер-

шенства являются следствием термообработки волокон СПЭФ при оптимальных температурах. Именно с этим обстоятельством связано смещение пиков плавления кристаллических модификаций сополимера на $\sim 40^\circ\text{C}$ в высокотемпературную область, отмечаемое на ДСК-кривых отожженных образцов.

Таким образом, можно утверждать, что структура и природа фазовых и релаксационных переходов термотропного полностью ароматического ЖК-сополиэфира СПЭФ установлена. Исключением является экзособытие на ДСК термограмме охлаждения в области 300°C . Стругую идентификацию этого монотропного перехода используемым в данной работе комплексом экспериментальных методов осуществить не удалось.

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. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 11. С. 1817.
2. Johnson R.L., Cheng S.Z.D. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 94.
3. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. (в печати).
4. Wunderlich B., Müller M., Grebowich J., Bauer H. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 87. P. 1.
5. Antipov T.M., Stamm M., Abetz V., Fischer E.W. // Submitted to Makromol. Chem. 1994.
6. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
7. Antipov T.M., Stamm M., Abetz V., Fischer E.W. // Submitted to Acta Polymerica. 1994.

The Effect of Molecular Mass and Annealing on Structure of Thermotropic Ternary Liquid-Crystalline Copolyester

E. M. Antipov*, M. Stamm**, F. 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 – The effect of molecular mass and thermal treatment on structure and phase composition of liquid-crystalline ternary rigid-chain copolyester was studied in a wide temperature range by means of temperature X-ray analysis and differential scanning calorimetry (DSC). A correlation between copolymer molecular mass and fractional content of two crystalline phases, the total content of which in the annealed samples was as high as $40 \pm 5\%$ despite a random structure of the copolyester studied, was established. One of the two crystalline modifications was found to be characteristic of the polymer samples with minimal molecular mass. As the length of macromolecules increases, fractional content of this component decreases, whereas the content of the second modification in the system increases. More precise estimates on the parameters of the unit cells of two crystalline modifications for the samples with minimal and maximal molecular masses, which were enriched with first or second crystalline phase, respectively, were found. On long annealing at temperatures above the glass transition point, the phase microseparation showed irreversible character.