

УДК 541.64:536.7:539.199

ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА МАРКИ VECTRA¹

© 1995 г. Е. М. Антипов*, С. Д. Артамонова*, И. А. Волегова**, Ю. К. Годовский**

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

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 23.05.94 г.

Методами РСА, ДСК и динамической механической релаксации исследованы фазовые и релаксационные переходы термотропного ЖК-сополиэфира промышленной марки Vectra A900. Сополимер, содержащий 73 мол. % 4-гидроксибензойной кислоты и 27 мол. % 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты, изучали в виде высокоориентированных волокон, как свежесформованных, так и отожженных в течение длительного времени при повышенных температурах. Структура сополиэфира двухфазна при любых температурах вплоть до точки перехода в нематическое ЖК-состояние (315°C). Одной из фазовых компонент является кристаллическая. Ее низкотемпературная форма относится к ромбической сингонии, а высокотемпературная модификация характеризуется гексагональной упаковкой. Степень кристалличности сополимера в зависимости от термической предыстории варьируется от 5 - 10% для закаленного образца до 25 - 30% для отожженного волокна. Остальная часть материала находится в смектическом ЖК-состоянии, структура которого необычна и характеризуется аperiодическим расположением смектических слоев в пространстве. Обнаружено, что нагревание сополимера выше T_c сопровождается обратимым полиморфным переходом ромбической кристаллической фазы в гексагональную, а затем плавлением последней в смектической ЖК-фаз с образованием однофазного нематического ЖК-состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к термотропным полностью ароматическим ЖК-полиэфирам связан прежде всего с промышленной перспективностью этих полимеров. Их способность существовать в виде анизотропных расплавов в сочетании с высокими литьевыми и экструзионными свойствами приводит к удивительной легкости переработки материала в изделия. Академический интерес к этим системам определяется возможностью проследить влияние жесткости цепи и нарушение регулярности ее строения на развитие макромолекуларной упорядоченности в полимерах вообще.

Одним из наиболее хорошо изученных сополимеров этого класса, к тому же относительно в большом объеме выпускаемым промышленностью, является сополиэфир (СПЭФ) промышленной марки Vectra A900, макромолекулы которого содержат мономерные звенья 4-гидроксибензойной кислоты и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Текстурренгенограмма волокон СПЭФ характеризуется наличием узких аperiодических рефлексов на меридиане, указывающих на принципиально статистическое строение цепей сополи-

мера [1, 2]. Несмотря на это обстоятельство, СПЭФ, как оказалось, способен кристаллизоваться. Две принципиально различные модели, описывающие кристаллизацию подобных систем (модель паракристаллической решетки Блэквелла [3] и модель непериодических слоев Виндла [4]), были предложены сравнительно недавно и оживленно дискутируются.

Изучению структуры СПЭФ посвящено большое количество работ. В частности, установлено, что данному сополимеру присущ полиморфизм, т.е. возможность существования в зависимости от термической предыстории в различных кристаллических формах – ромбической и гексагональной [5]. В работе [6] показано, что кристаллиты сополимера далеки от совершенства, в результате чего энталпия и энтропия плавления в 10 - 20 раз меньше ожидаемых для идеального кристалла величин, а изменение объема в момент перехода мало. Тем не менее, по оценкам авторов [6], степень кристалличности СПЭФ может достигать весьма высокого для сополимера статистического строения значения – 60%.

Морфология СПЭФ также хорошо изучена. Установлено, что типичный размер кристаллитов составляет 200 Å в поперечнике и 400 - 800 Å в продольном направлении [7]. В результате отжига продольная величина кристаллитов может

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08161).

достигать 1500 Å и выше [8]. В этой же работе [8] для отожженного волокна СПЭФ впервые для подобных систем наблюдали рефлекс в малых углах рентгеновского рассеяния, наличие которого указывает на принципиально двухфазную структуру сополимера, фазовые элементы которой расположены в пространстве периодически.

При изучении высокотемпературной рекристаллизации СПЭФ и реологических свойств сополимера в ЖК-состоянии установлено, что оптимальным интервалом для отжига сополиэфира является область 280 - 290°C [9]. Было также показано, что механические характеристики СПЭФ существенно зависят от температуры отжига и длительности термообработки. Более того, рентгеновским методом непосредственно в процессе проведения реологического эксперимента обнаружен эффект структурирования СПЭФ в нематической ЖК-фазе при воздействии сдвиговых полей [10]. Три релаксационных перехода, один из которых при 120°C отнесен к стеклованию СПЭФ, а два других низкотемпературных – к размораживанию локальной подвижности фениленовых и наftenевых мономерных звеньев, обнаружены в работах [11, 12].

Несмотря на то, что за последнее десятилетие в литературе опубликовано значительное количество работ, посвященных структуре, морфологии, фазовым и релаксационным переходам, а также особенностям реологического и физико-механического поведения СПЭФ, можно определенно утверждать, что ситуация еще весьма далека от полного понимания. Анализ литературных данных свидетельствует о наличии значительных противоречий в точках зрения авторов как в вопросах строгой идентификации фазовых и релаксационных переходов, так и в трактовке температурной эволюции структуры сополимера при нагревании и охлаждении.

Отсутствие единства мнений, на наш взгляд, связано прежде всего с общей методической неоднозначностью, типичной для большинства перечисленных выше публикаций. Как правило, структуру, морфологию и другие характеристики СПЭФ изучали не в процессе нагревания, а при комнатной температуре после тех или иных термообработок. При этом предполагалось, что сополимер после его охлаждения до комнатной температуры сохраняет структуру, которую он имел при повышенных температурах. Однако при подобной процедуре возможно протекание таких процессов, как полиморфные превращения и (или) просто перераспределение фазовых компонент в материале. Кроме того, уровень дефектности тех или иных фаз при повышенной температуре может оказаться принципиально иным, и то фазовое состояние, которое при 20°C можно было идентифицировать как обычный трехмер-

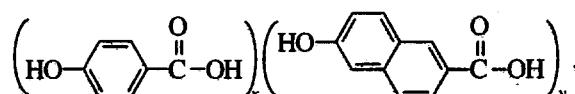
ный кристалл, вблизи точки плавления будет обладать лишь двумерным порядком, характерным для мезоморфного состояния.

Цель настоящей работы – попытка проанализировать эволюцию структуры СПЭФ методами ДСК, динамических механических испытаний и рентгеноструктурного анализа непосредственно в процессе нагревания сополимера в широком температурном интервале. Аналогичный подход был нами недавно применен для расшифровки структуры менее известного трехкомпонентного ЖК-сополиэфира [13 - 15], синтезированного из терефталевой, *n*-гидроксибензойной кислоты и фенилгидрохинона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и образцы

Волокна СПЭФ получены формованием промышленного материала Vectra A900 (Hoechst-Celanese Corp.) в нематическом ЖК-состоянии. Согласно полученным характеристикам, сополиэфир обладал статистическим строением и содержал 73 мол. % 4-гидроксибензойной кислоты (ГБК) и 27 мол. % 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (ГНК)



Температура плавления кристаллической фазы исходного материала, согласно данным ДСК, составляет 290°C, при более высоких температурах сополимер находится в нематическом ЖК-состоянии. Температура изотропизации (просветления) лежит в области активной деструкции СПЭФ ($T > 400^\circ\text{C}$). Образцы исследовали в виде ориентированных волокон. Диаметр моноволокна составлял ~10 мкм. Исследовали как свежесформованные, так и длительно отожженные (8 - 10 ч) при 280°C волокна. Образцы для РСА представляли собой плотно набранные параллельно сложенные моноволокна (около 300 штук). Температурные съемки проводили в изометрических условиях (положения концов образца фиксировали). Для ДСК измерений использовали навески 10 - 20 мг, помещенные в стандартные кюветы.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские измерения провели на дифрактометрах "Siemens D 500T" и ДРОН-3.0 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,

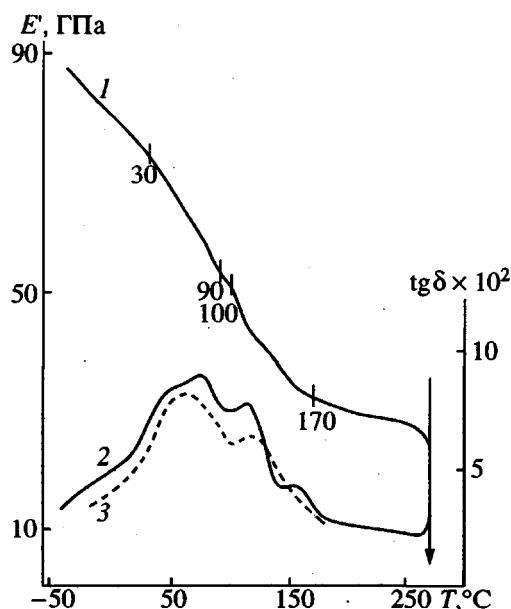


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля Юнга E' (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (2, 3) свежесформованного волокна СПЭФ. Кривая 3 взята из работы [17].

причем первичный рентгеновский пучок монохроматизировали кристаллом графита либо изогнутым кристаллом кварца. Кроме того, использовали импульсный дескриминатор, чувствительный к $\text{Cu}K\alpha$ излучению ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Фоторентгенограммы в больших 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 двумерного позиционно чувствительного координатного детектора. Рентгенограммы волокон получали в режиме на просвет, причем образец находился под вакуумом в специальной камере. В типичном случае время экспозиции не превышало 10 ч. Измерения проводили при комнатной температуре.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК-данные получали на калориметре DSC-7 (Perkin-Elmer) в интервале $-50 \dots +380^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания или охлаждения от 10 до 40 град/мин. Все эксперименты проводили на волокнах СПЭФ, поддерживаемых в свободном состоянии (неизометрические условия).

Динамическая механическая релаксация (ДМР)

Для измерения температурных зависимостей вязкоупругих динамических характеристик СПЭФ (динамического модуля Юнга E' и тангенса

угла механических потерь $\text{tg}\delta$) в данной работе исследовали НЧ-акустические свойства волокон одним из вариантов резонансного метода, использующего продольные колебания вертикально подвешенного волокна. Подробное описание этого метода и его достоинств, формулы расчета E' и $\text{tg}\delta$ с использованием значений резонансной частоты приведены в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамические механические испытания и дифференциальная сканирующая калориметрия

Рассмотрение экспериментальных результатов целесообразно начать с данных, полученных методом ДМР. Как установлено ранее [16], динамические механические свойства термопрочных ЖК-полиэфиров стабилизируются после прогревания до температуры высокотемпературного максимума на $\text{tg}\delta$ и медленного охлаждения вновь до комнатной температуры. Поэтому ниже рассматриваются температурные зависимости E' и $\text{tg}\delta$ для волокон СПЭФ, предварительно прогретых до 200°C и охлажденных со скоростью 5 град/мин.

Анализ температурных зависимостей E' и $\text{tg}\delta$ свежесформованного волокна СПЭФ (рис. 1, кривые 1 и 2) показывает, что в твердом состоянии СПЭФ характеризуется наличием релаксационного перехода, локализованного в широком интервале от 30 до 170°C . В этом интервале наблюдается существенное немонотонное падение E' . Ему соответствует широкий максимум со сложным профилем на температурной зависимости $\text{tg}\delta$. При 270°C СПЭФ начинает течь, что сопровождается резким падением E' и возрастанием $\text{tg}\delta$.

В работе [17] методами ДМР и динамической релаксации установили, что основной релаксационный переход СПЭФ имеет бимодальный характер (рис. 1, кривая 3), который, согласно работе [16], может быть связан с размораживанием локальной подвижности его двух структурных единиц – фрагментов ГБК и ГНК. Подвижность фрагментов этих ароматических гидроксикислот различается незначительно: в интервале $30 \dots 90^\circ\text{C}$ происходит размораживание подвижности фрагментов ГБК, затем в интервале $100 \dots 170^\circ\text{C}$ – фрагментов ГНК.

Это предположение подтверждается данными ЯМР. Согласно работам [11, 18], при -60°C все ароматические кольца в макромолекулах СПЭФ неподвижны; при 100°C ароматические кольца ГБК ротационно подвижны, а ароматические кольца ГНК неподвижны; выше 150°C все ароматические кольца СПЭФ ротационно свободны.

Кроме того, в работе [16] обращается внимание на двустадийность процесса размораживания

подвижности каждой структурной единицы термопроточных ЖК-полиэфиров. Хотя физическая природа двустадийности размораживания подвижности структурных единиц термопроточных ЖК-полиэфиров пока неясна, снижение E' СПЭФ в каждом из указанных интервалов температур происходит в две стадии: в первом интервале – от 30 до 60°C и от 70 до 90°C, во втором – от 100 до 120°C и от 130 до 170°C (рис. 1, кривая 1). Им соответствуют четыре максимума на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ (рис. 1, кривая 2). К сожалению, используемый в данной работе резонансный метод ДМР не позволяет оценить энергию активации релаксационных переходов. Однако значения энергии активации для процессов размораживания подвижностей обеих структурных единиц СПЭФ получены в работе [17]. Малая энергия активации первого перехода (92 кДж/моль) позволяет связать его с локальной подвижностью в макромолекулах СПЭФ, более высокая энергия активации второго перехода (644 кДж/моль) – с процессом стеклования. Этот вывод соответствует предложенному в работе [16] механизму молекулярной подвижности термопроточных ЖК-полиэфиров, согласно которому размораживание наиболее жестких структурных единиц является стеклованием полимера.

В таком случае на ДСК-термограммах нагревания СПЭФ от 100 до 170°C должно регистрироваться скачкообразное изменение теплоемкости. Как установлено ранее [13], анализ процесса стеклования термопроточных ЖК-полиэфиров на ДСК-термограммах затруднен. Как и при изучении их динамических механических свойств, для получения воспроизводимых в области стеклования ДСК-термограмм необходимо предварительное прогревание образца до верхней границы интервала стеклования. На рис. 2 (кривая 1) представлена ДСК-термограмма нагревания свежесформованного волокна СПЭФ после предварительного прогревания до 200°C и охлаждения со скоростью 10 град/мин. На ней наблюдается изменение теплоемкости в температурном интервале, который совпадает с температурной областью релаксационного перехода, обнаруженного для СПЭФ методом ДМР (30 - 170°C).

По-видимому, размораживание подвижности фрагментов ГБК, содержание которых в макромолекулах СПЭФ значительно превосходит содержание фрагментов ГНК, вносит вклад в изменение теплоемкости СПЭФ при нагревании наравне с процессом стеклования. В результате этого размораживание локальной подвижности и следующее сразу за ним стеклование СПЭФ фиксируется методом ДСК как единый процесс, проходящий в широком температурном интервале. Значение скачка удельной теплоемкости, равное 0.23 Дж/(г К), соответствует значениям ΔC_p при стекловании пластиков, но несколько ниже зна-

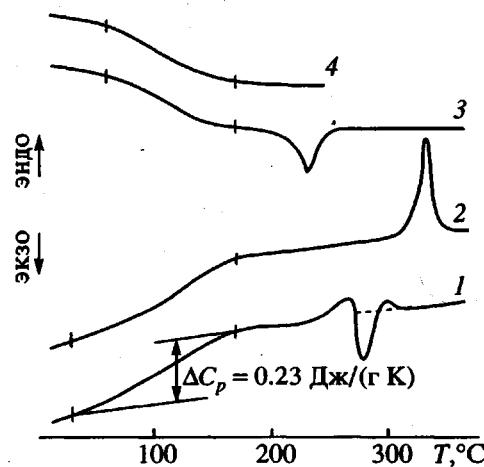


Рис. 2. ДСК-термограммы нагревания свежесформованного (1) и отожженного (2) волокна СПЭФ, а также ДСК-термограммы охлаждения волокон СПЭФ от 350°С (3) и от 250°С (4). Скорость нагревания и охлаждения 40 град/мин.

чений ΔC_p , наблюдавшихся при стекловании каучуков. Температура, отвечающая середине этого интервала, равна 100°C и, как правило, идентифицируется как T_c СПЭФ [19, 20]. Однако значение T_c СПЭФ, полученное методом ЯМР [12] и равное 120°C, подтверждает тот факт, что стеклование СПЭФ происходит все-таки в температурном интервале 100 - 170°C.

СПЭФ плавится при 250 - 270°C, о чем свидетельствуют наличие в указанной области температур эндотермического эффекта на ДСК-термограмме свежесформованного волокна СПЭФ (рис. 2, кривая 1), а также значение температуры течения этого волокна, полученное методом ДМР и равное 270°C. На начавшийся процесс плавления накладывается процесс рекристаллизации, в результате которого происходит формирование более совершенных кристаллитов, чем кристаллиты, образовавшиеся при формировании волокон. Поэтому на ДСК-термограмме свежесформованного волокна СПЭФ в области 250 - 300°C наблюдаются последовательно эндо-, экзо- и вновь экзотермический эффекты. Отжиг в течение нескольких часов при температуре максимума экзотермического эффекта (275°C) приводит к формированию в нем кристаллитов с более высокими температурой и теплотой плавления (рис. 2, кривая 2). По этой причине температура текучести отожженного волокна СПЭФ, полученная методом ДМР, равна 320°C, что значительно превышает температуру текучести свежесформованного волокна (270°C). Других существенных различий в характере температурных зависимостей динамического модуля E' и $\text{tg}\delta$ исходного и отожженного волокон СПЭФ не наблюдается, т.е. повышение степени кристалличности

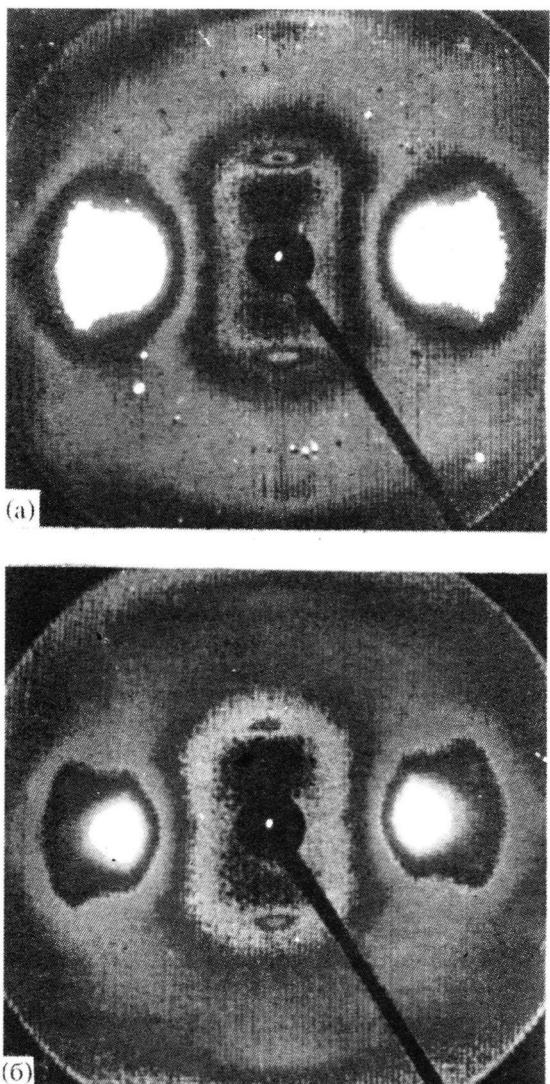


Рис. 3. Текстуррентгенограммы свежесформованного (а) и отожженного (б) волокна СПЭФ, полученные при комнатной температуре.

при отжиге не влияет на температурные интервалы релаксационных переходов СПЭФ.

Завершая обсуждение данных ДМР и ДСК, целесообразно рассмотреть ДСК-термограммы охлаждения СПЭФ. На рис. 2 (кривая 3) представлена ДСК-термограмма охлаждения волокон СПЭФ обоих типов из нематического расплава (от 350°C) при понижении температуры со скоростью 40 град/мин. Как видно, имеет место экзотермический эффект при 230°C и стеклование в области 170 - 60°C. При охлаждении от температуры, лежащей заведомо ниже области плавления кристаллической фазы в волокнах СПЭФ обоих типов (от 250°C), на ДСК-термограмме проявляется только стеклование в интервале 170 - 60°C (рис. 2, кривая 4). Сравнение кривых 3

и 4 на рис. 2 показывает, что появление экзотермического эффекта на ДСК-термограмме при охлаждении СПЭФ от 350°C является результатом кристаллизации СПЭФ из нематического ЖК-состояния.

Полученные методами ДМР и ДСК данные о релаксационных и фазовых переходах СПЭФ использовали при изучении его структуры методом температурного рентгеновского анализа.

Структура и фазовый состав свежесформованного и отожженного волокон СПЭФ

На рис. 3 приведены текстуррентгенограммы свежесформованного (а) и отожженного (б) волокна СПЭФ. Соответствующие экваториальные и меридиональные дифрактограммы для обоих случаев показаны на рис. 4.

Фоторентгенограмма свежесформованного волокна СПЭФ (рис. 3а) свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул сополимера. На экваторе рентгеновской картины наблюдается мощный максимум диффузного характера, вблизи которого, но уже на первой слоевой линии, заметны еще два сгущения интенсивности, указывающих на наличие элементов трехмерного порядка в системе. На меридиане на второй и четвертой слоевых линиях присутствуют четко выраженные рефлексы. Максимумы более высокого порядка, не попадающие в отражающее положение, при подобной съемке зарегистрировать не удается.

Отжиг образцов приводит к развитию на фоторентгенограмме системы брэгговских рефлексов (рис. 3б). Так, помимо основного рефлекса на экваторе становится заметным по крайней мере еще один максимум в больших углах дифракции. Примерно в той же угловой области на первой слоевой линии проявляются рефлексы, образующие четырехточечную картину относительно центра рентгенограммы. Все это указывает на развитие кристалличности при отжиге сополиэфирного волокна.

Более детальный анализ с использованием дифрактометрических кривых, полученных сканированием вдоль экваториального и меридионального направлений (рис. 4), свидетельствует о существенных различиях структуры свежесформованного и отожженного волокна СПЭФ. Согласно данным работы [5], макромолекулы исходного волокна, полученного быстрым охлаждением из нематического ЖК-состояния, не успевают принять регулярную конформацию. Ароматические плоскости структурных единиц сополимера занимают случайные положения при закалке, в результате чего проекция цепи на кристаллографическую плоскость 001 близка к цилиндрической. Как следствие, конформация макромолекул СПЭФ

характеризуется тройной симметрией, а структура в базисной плоскости близка к двумерной гексагональной. В сочетании с конформационным беспорядком, фиксируемым быстрым охлаждением, в целом структуру можно охарактеризовать как кондис-криSTALLическую [21]. При отжиге сopolимера макромолекулы принимают более равновесную конформацию, характеризующуюся уже не тройной, а двойной симметрией, в результате чего в системе формируется ромбическая структура [5].

В нашем случае анализ экваториальных дифрактограмм свежесформованного (рис. 4а) и отожженного (рис. 4б) волокон СПЭФ позволяет легко обнаружить рефлексы (110), (200) и (210) ромбической модификации на рентгенограммах обоих образцов. "Крылья" распределенной по азимуту интенсивности околоэкваториальных рефлексов (211), расположенных на первой слоевой линии, также регистрируются на экваторе рентгенограммы, в результате чего в области $2\theta = 26^\circ - 29^\circ$ происходит наложение двух рефлексов (211) и (210). Таким образом, наши данные существенно отличаются от результатов работы [5].

Принципиально иной является и оценка фазового состава СПЭФ до и после отжига. Согласно данным работ [5, 6], свежесформованное волокно обладает однофазной структурой, близкой к псевдогексагональной. Частично кристаллическим, т.е. двухфазным, сополимер становится лишь в результате отжига при повышенных температурах.

С нашей точки зрения, свежесформованное волокно также двухфазно. Первым свидетельством в пользу подобного заключения является явно бимодальный профиль меридионального рефлекса, расположенного на четвертой слоевой линии (рис. 4в). Тщательный анализ позволяет зафиксировать асимметрию профиля линии и для двух других рефлексов на меридиане, расположенных соответственно на второй и шестой слоевых линиях. Искажение профилей всех трех меридиональных рефлексов связано с наличием в системе помимо основной еще одной фазовой компоненты. Аналогичная ситуация в более выраженным виде наблюдается и для отожженного образца (рис. 4г).

"Крылья" основного рефлекса на экваториальной дифракционной кривой свежесформованного волокна СПЭФ также явно асимметричны (рис. 4а). В области дифракционных углов $27^\circ - 28^\circ$ особенно легко заметить присутствие дополнительного максимума. Весь профиль рефлекса имеет "аномальный" характер, указывающий на суперпозицию кривых рассеяния от различных фазовых компонент. Возможный способ разделения дифракционных картин показан на рис. 4 штриховыми линиями. Следует также обратить внимание на относительно малую интенсивность

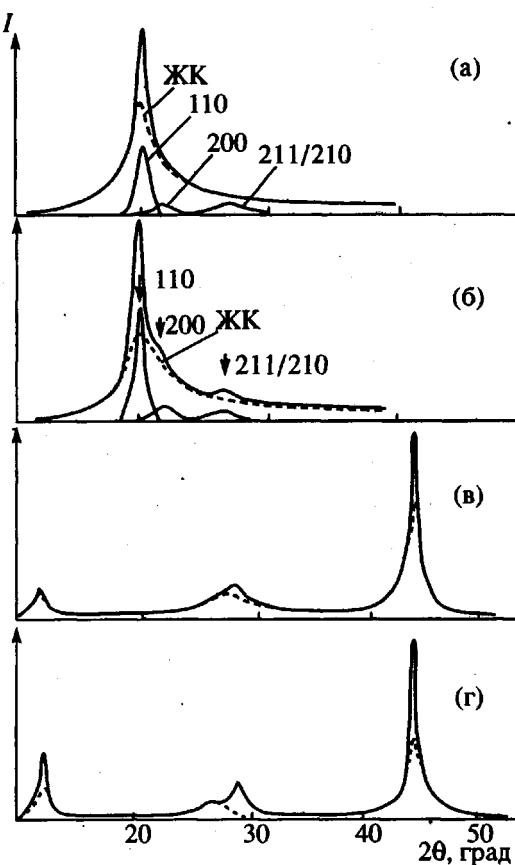


Рис. 4. Экваториальные (а, б) и меридиональные (в, г) дифрактограммы свежесформованного (а, в) и отожженного (б, г) волокна СПЭФ, полученные при комнатной температуре.

второго и третьего рефлексов ромбической фазы, тогда как первый рефлекс (110), напротив, является довольно интенсивным.

Столь быстрое спадание интенсивности с ростом дифракционного угла указывает на повышенную дефектность кристаллической фазы. Кроме того, эта фаза является мелкокристаллитной. Полуширина основного рефлекса довольно велика ($\sim 0.8^\circ - 1.0^\circ$), что соответствует поперечному размеру кристаллитов $\sim 80 - 100 \text{ \AA}$. На меридиане рентгенограммы этой структуре соответствуют брэгговские рефлексы, локализованные также на второй, четвертой и шестой слоевых линиях, но при несколько иных угловых положениях по сравнению с меридиональными максимумами смектической фазы. Возможный способ разделения рефлексов на меридиане, отвечающих различным фазовым компонентам, показан на рис. 4. Продольные размеры кристаллитов, так же как и поперечные, не превышают 100 \AA .

Таким образом, на наш взгляд, основная часть материала в свежесформованном волокне СПЭФ вносит вклад в экваториальное рассеяние в виде

аморфного гало сложного профиля. Количественные оценки показывают, что доля этой фазы в системе составляет 90 - 95%. Апериодические рефлексы на меридиане, выделенные штриховыми линиями на рис. 4в, также соответствуют рассеянию на этой фазовой составляющей.

В работах [13, 14] подобная фаза для трехкомпонентного сополиэфира, макромолекулы которого состоят из равнодлинных структурных единиц и, как следствие, дают периодические меридиональные максимумы на второй, четвертой и шестой слоевых линиях рентгенограммы, была нами идентифицирована как смектическая ЖК-фаза. Длина структурных единиц (фрагментов ГБК и ГНК) сополиэфира Vectra существенно различается. В результате этого обстоятельства, а также статистического распределения фрагментов ГБК и ГНК по цепи [1, 2] на меридиане рентгенограммы возникают апериодические рефлексы. Руководствуясь соображениями, аналогичными приведенным в работах [13, 14], в данном случае можно сделать вывод о том, что основная доля свежесформованного волокна обладает апериодической слоевой структурой типа ЖК-смектика. Характерной особенностью такой структуры является наличие апериодических слоев, которым соответствуют апериодические рефлексы на меридиане рентгенограммы. В пределах каждого слоя реализуется лишь ближний порядок (типа жидкостного) упаковки центров макромолекул, не простирающийся далее 25 - 30 Å [22], на что указывает диффузный профиль аморфного гало на экваторе рентгенограммы. Вдоль оси волокна размер областей когерентности существенно выше (≤ 100 Å). Это свидетельствует о наличии дальнего порядка в расположении апериодических смектических слоев.

Таким образом, структура свежесформованного волокна СПЭФ принципиально двухфазна. Доля кристаллической компоненты невелика и не превышает 5 - 10%, а кристаллиты относительно небольших размеров и дефектны. Отжиг приводит к "заличиванию" дефектов, а также к возрастанию продольных размеров кристаллитов до 150 - 200 Å (поперечные размеры практически не меняются). В процессе отжига также происходит перераспределение долевого соотношения фазовых компонент. Соответствующая оценка показывает, что степень кристалличности отожженного материала достигает 25% и выше. Структура кристаллической фазы по-прежнему ромбическая.

Температурная эволюция структуры СПЭФ

Интересно сравнить приведенные выше данные анализа структуры свежесформованного и отожженного волокон СПЭФ при комнатной температуре с результатами рентгеновского исследования структуры свежесформованного во-

локна СПЭФ при нагревании. На рис. 5 показаны экваториальные дифрактограммы свежесформованного волокна СПЭФ при различных температурах, полученные при нагревании сополимера. Температурные зависимости интенсивности и углового положения основного максимума представлены на рис. 6. Следует сразу оговориться, что последние две зависимости не являются строгими. Ввиду того, что положения рефлексов двух фазовых компонент близки, операция разделения кривой рассеяния на две составляющие представляется затруднительной из-за высокой погрешности подобной процедуры. Поэтому данные рис. 6 следует использовать лишь для качественного сравнения с результатами ДСК и ДМР.

Характерной особенностью является монотонный рост интенсивности основного рефлекса на экваторе рентгенограммы при нагревании до 200°C уже практически от комнатной температуры (рис. 6а). При этом профиль дифракционной кривой принципиально не меняется (рис. 5, дифрактограммы а - г), что по-прежнему указывает на существование двух фазовых компонент в системе – кристаллической ромбической и смектической ЖК-фазы. Систематическое смещение углового положения основного рефлекса (рис. 6б) в сторону меньших углов (больших межплоскостных расстояний) соответствует обычному термическому расширению вещества при нагревании.

Возрастание интенсивности основного экваториального максимума может быть следствием увеличения величины разности электронной плотности между рассеивающими элементами, в данном случае между самой макромолекулой и межмолекулярными областями, и (или) увеличения степени кристалличности системы. Соответствующие оценки показали, что доля кристаллической фазы в диапазоне 20 - 200°C практически не меняется и составляет 5 - 10%. Это означает, что такая интегральная характеристика, как площадь основного рефлекса остается приблизительно постоянной: рост интенсивности компенсируется уменьшением полуширины профиля линии. Поскольку, согласно данным ДМР, область размеживания локальной подвижности фрагментов ГБК и ГНК в СПЭФ начинается практически при комнатной температуре и простирается вплоть до 170°C, можно ожидать существенного уменьшения плотности межмолекулярных областей, тогда как плотность самой макромолекулы почти не меняется. Это приводит к увеличению разности электронной плотности между рассеивающими элементами при нагревании, следствием чего является рост интенсивности рефлекса. Если это так, то эффект изменения интенсивности должен иметь обратимый характер. Экспериментальная проверка подтвердила обратимость эффекта.

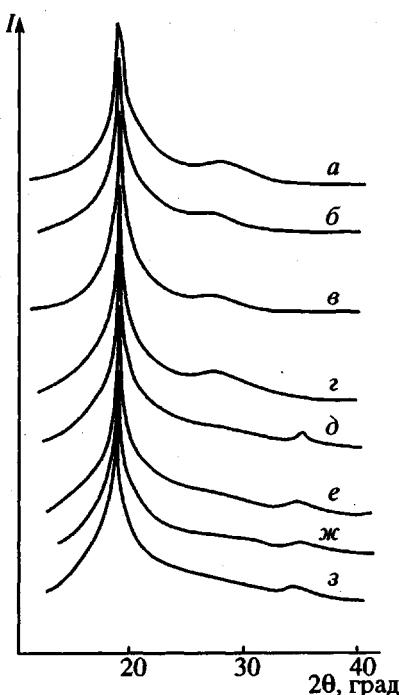


Рис. 5. Экваториальные дифрактограммы свежесформованного волокна СПЭФ, полученные при 40 (а), 100 (б), 150 (в), 180 (г), 200 (д), 240 (е), 260 (ж) и 280°C (з).

Начиная с 200°C (верхней границы стеклования СПЭФ) характер температурных зависимостей рентгеновских параметров существенно меняется (рис. 6). При этом изменяется и профиль дифракционной кривой на рентгенограмме (рис. 5, дифрактограммы *д* - *з*). Рефлексы ромбической фазы исчезают, а вместо них на экваториальной дифрактограмме помимо основного кристаллического рефлекса появляется "новый" максимум в больших углах дифракции. Проверка соотношения межплоскостных расстояний, например при 200°C, показала, что величины межплоскостных расстояний основного рефлекса и "нового" максимума равны 4.58 и 2.64 Å соответственно. Отношение этих значений равняется $\sqrt{3}$, что указывает на гексагональную упаковку центров цепей в базисной плоскости.

Соотношение рефлексов (100) и (110) гексагональной решетки $d_{100}/d_{110} = \sqrt{3}$ сохраняется вплоть до точки перехода СПЭФ (315 - 320°C) в нематическое ЖК-состояние (рис. 2, кривая *I*). Следовательно, вопреки выводам других работ [3 - 5], ромбическая структура СПЭФ не формируется при отжиге вблизи точки плавления кристаллической фазы полимера. Равновесной высокотемпературной фазой является гексагональная модификация. И лишь при охлаждении СПЭФ в результате полиморфного перехода типа кристалл 1-кристалл 2 формируется ромбическая структура.

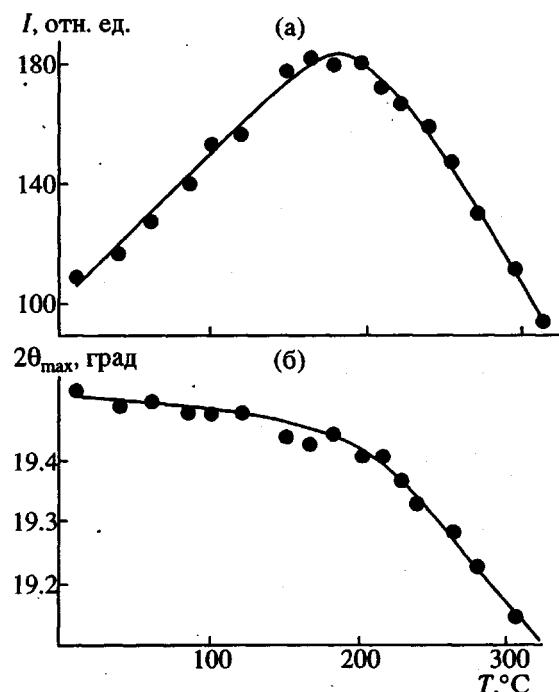


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности *I* (а) и углового положения 2θ (б) основного максимума на экваторе рентгенограммы свежесформованного волокна СПЭФ.

Природа данного структурного превращения на первый взгляд не вполне понятна. Действительно, на ДСК термограммах нагревания и охлаждения в области 200°C отсутствуют соответственно эндо- и экзотермический эффекты, наличие которых было бы необходимым условием для идентификации процесса как фазового перехода первого рода. Совпадение объемов элементарной ячейки для ромбической и гексагональной фаз, установленное в работе [6], указывает также на отсутствие скачкообразного изменения плотности в момент перехода. Монотонный характер температурной зависимости углового положения (межплоскостного расстояния) основного экваториального максимума, полученной в нашем случае (рис. 6б), подтверждает последнее заключение.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: переход кристалл 1-кристалл 2 не является обычным фазовым превращением первого рода. Этот процесс совпадает с процессом последовательного размораживания ротационной подвижности ароматических колец ГБК и ГНК в области 30 - 170°C и, более того, является его следствием. Именно с наличием высокочастотных ротационных колебаний сегментов макромолекул обычно связывают переход в гексагональную решетку, характерную для плотнейшей упаковки тел, обладающих цилиндрической симметрией [23, 24].

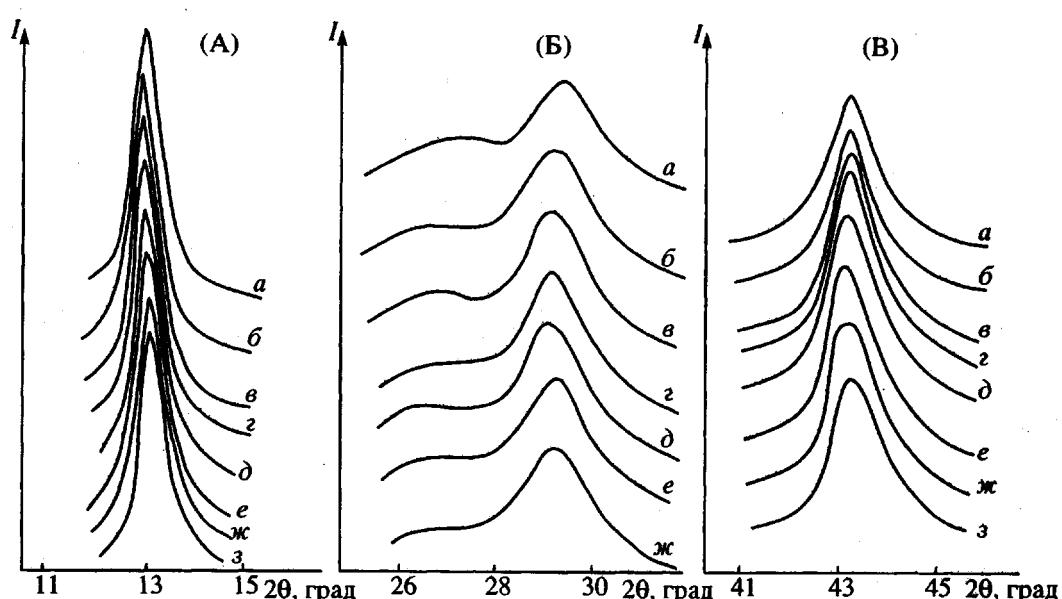


Рис. 7. Фрагменты меридиональных дифрактограмм для второй (А), четвертой (Б) и шестой (В) слоевых линий свежесформованного волокна СПЭФ, полученные при 40 (а), 100 (б), 150 (в), 180 (г), 200 (д), 240 (е), 260 (ж) и 280°C (з).

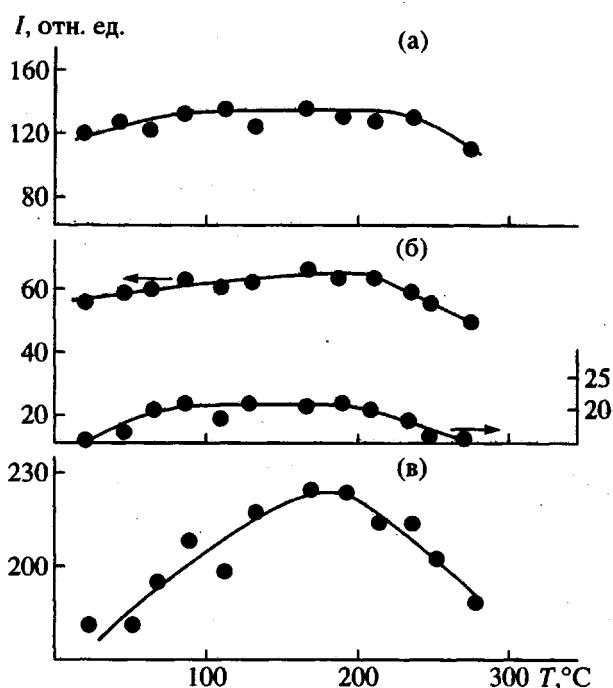


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивности I меридиональных рефлексов, расположенных на второй (а), четвертой (б) и шестой (в) слоевых линиях.

В случае полимеров подобный переход, как правило, сопровождается возникновением мезофазы [21], характеризующейся двумерной гексагональной упаковкой центров цепей при отсутствии дальнего позиционного порядка (конформационный беспорядок) вдоль осей макромолекул,

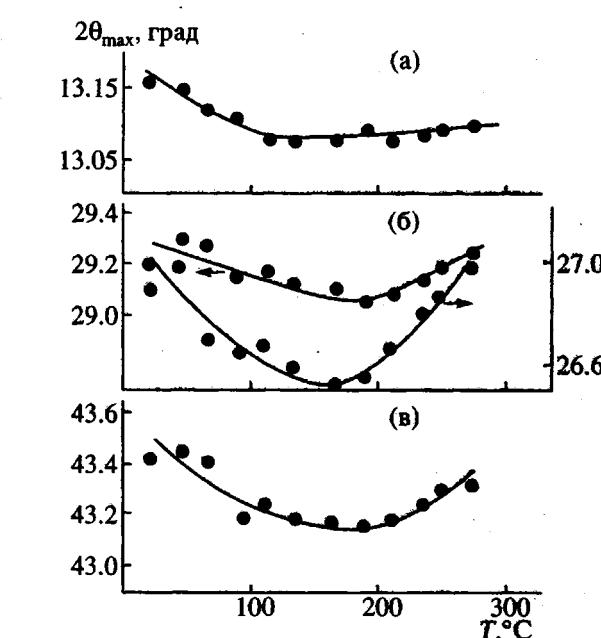


Рис. 9. Температурные зависимости углового положения 2θ меридиональных рефлексов, расположенных на второй (а), четвертой (б) и шестой (в) слоевых линиях.

на что указывает диффузный характер меридионального рассеяния. В нашем же случае наличие апериодических рефлексов на меридиане рентгенограммы, соответствующих рассеянию на гексагональной фазе, свидетельствует, как уже отмечалось, об апериодической слоевой структуре.

Это указывает на существование дальнего порядка вдоль направления оси цепей в псевдокристаллической фазе [2]. Фрагменты цепей, заключенные между апериодически расположенными слоями, по-видимому, способны участвовать в ротационных движениях относительно собственной оси, что приводит к гексагональной структуре внутри слоя. Согласно данным работы [6], апериодические рефлексы сохраняются даже в нематической ЖК-фазе сополиэфира. Таким образом, гексагональную структуру СПЭФ скорее следует идентифицировать как мезоморфное состояние, а не истинно кристаллическое.

Меридиональная картина рассеяния менее чувствительна к нагреванию образца (рис. 7). В диапазоне 20 - 300°C (волокно СПЭФ имеет двухфазную природу) каждый из рефлексов на второй, четвертой и шестой слоевых линиях имеет бимодальный характер. Строго разделить эти максимумы на составляющие не удается, однако начиная с 220°C, и на меридиане наблюдается перераспределение интенсивности, проявляющееся в изменении асимметрии профиля линий и указывающее на долевое перераспределение фазовых компонент в системе. Доля цепей с конформацией, отвечающей кристаллическому состоянию СПЭФ, увеличивается, тогда как доля макромолекул, более конформационно разупорядоченных и находящихся в смектической мезоморфной фазе, уменьшается. Приближенная оценка дает соотношение фазовых компонент для отожженного образца 30 : 70, что, с учетом погрешности 20%, хорошо соответствует величинам, полученным из анализа экваториальных данных.

Температурные зависимости интенсивности (рис. 8) и углового положения рефлексов (рис. 9) на меридиане, как и в предыдущем случае (рис. 6), носят лишь условный характер, поскольку строгое разделение рефлексов на составляющие не проводилось. Тем не менее в основных температурных интервалах, отвечающих началу стеклования СПЭФ (~100°C) и переходу ромбического кристалла в гексагональный (~200°C), наблюдаются изменения углов наклона термических зависимостей рентгеновских параметров. Это соответствует переходам, зафиксированным на кривых ДСК и ДМР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная выше трансформация структуры СПЭФ не вызывает удивления и становится понятной, если принять во внимание тот факт, что полимер на 73% состоит из мономерных звеньев ГБК. Известно, что для гомополимера ГБК обнаружены две основные кристаллические модификации [25 - 27]. Низкотемпературная модификация идентифицирована как ромбическая [26, 27]. Если предположить, что и в случае СПЭФ мы на-

блюдаем кристаллизацию фракции сополиэфира, обогащенной ГБК-компонентом, то аналогия напрашивается сама собой.

Разумеется, в случае СПЭФ кристаллизующиеся фрагменты цепей не являются "чистой" ГБК, как это имело бы место для блок-сополимера или гомополимера. Апериодический характер рефлексов, наблюдаемый при любых температурах (рис. 7), однозначно указывает на статистическое строение обогащенной ГБК-компонентом фракции [1, 2]. О том же свидетельствуют большие значения полуширины рефлексов ромбической фазы по сравнению с аналогичными величинами для гомополимера и существенно более сильное спадание интенсивности брэгговских рефлексов с ростом дифракционного угла в случае СПЭФ [25 - 27]. Все эти факторы указывают на меньший размер кристаллитов и повышенную дефектность кристаллической фазы по сравнению с гомополимером, что естественно для сополимера статистического строения.

Таким образом, при нагревании свежесформованных волокон СПЭФ от комнатной температуры до 200°C небольшая доля относительно мелких ромбических кристаллов, сформированных при закалке сополимера, перманентно (по мере размораживания подвижности структурных единиц СПЭФ) трансформируется в домены с гексагональной структурой. Начиная с 220°C, происходит их плавление и рекристаллизация с образованием более совершенных доменов с гексагональной структурой, причем наиболее интенсивно этот процесс протекает при 280°C. Доля гексагональной фазы при достаточно длительном отжиге возрастает до 25 - 30%. Нагревание выше 320°C приводит к ее плавлению. По-видимому, домены гексагональной фазы играют роль физических узлов, препятствующих текучести материала при повышенных температурах. При их плавлении происходит образование однофазной нематической ЖК-структуры СПЭФ. Если отожженный СПЭФ, не переводя его в расплав, охладить до комнатной температуры, гексагональная упаковка трансформируется в ромбическую модификацию, доля которой будет соответствовать степени кристалличности сополиэфира, отожженного при повышенных температурах.

Структура СПЭФ при любой температуре вплоть до точки перехода в нематическое ЖК-состояние всегда двухфазна. Вместе с кристаллической фазовой компонентой ромбического или гексагонального типа существует смектическая ЖК-составляющая, содержание которой в зависимости от термической истории образца варьируется от 70 до 90%. Наличие апериодических рефлексов на меридиане рентгенограммы, отвечающих слоевой структуре, и диффузного гало на экваторе, указывающего на отсутствие дальнего порядка внутри слоя, позволило идентифицировать

подобную мезофазу как апериодический сметик *A*, аналогичный модели непериодических слоев, предложенной Виндлом [4] для кристаллов статистических сополиэфиров. Насколько нам известно, подобный тип ЖК-структурь ранее в научной литературе описан не был. Не исключено, что впервые обнаруженный для сополимера типа Vectra апериодический сметик окажется неотъемлемой фазовой составляющей и других термотропных ЖК-сополиэфиров статистического строения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность проф. Дж. Блэквеллу за предоставленные для исследования образцы волокон Vectra, проф. Э. Фишеру и докт. М. Штамму за возможность проведения части рентгеноструктурных измерений в Институте полимерных исследований общества Макса Планка (г. Майнц, ФРГ) а также И.В. Самусенко за большую помощь в подготовке статьи к печати и Н.А. Платэ за полезную дискуссию о полученных результатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blackwell J., Biswas A., Bonart R.C. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 2126.
2. Mitchell G.R., Windle A.H. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. P. 230.
3. Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3146, 3152, 3158.
4. Hanna S., Windle A. // Polymer. 1988. V. 29. P. 207.
5. Kaito A., Kyotani M., Nakayama K. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1035.
6. Butzbach G.D., Wendorff J.H., Zimmermann H.J. // Polymer. 1986. V. 27. № 9. P. 1337.
7. Spontak R.J., Windle A.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 1. P. 61.
8. Hanna S., Lemmon T.J., Spontak R.J., Windle A.H. // Polymer. 1992. V. 33. № 1. P. 3.
9. Lin Y.G., Winter H.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2877.
10. Nicholson T.M., Mackley M.R., Windle A.H. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 434.
11. Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
12. Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5191.
13. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
14. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 11. С. 1817.
15. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 60.
16. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
17. Naoki S., Akira N. // J. Tosoh. Res. 1992. V. 36. № 1. P. 87.
18. Fufe C.A., Fahie B.J., Lyerla J.R., Economy J., Niesner N., Muchlebach A., Facey G.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1623.
19. Yonetake K., Sagiya T., Koyama K., Masuko T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 1009.
20. Cao M.Y., Wunderlich B.J. // Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 521.
21. Wunderlich B., Moller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
22. Kuzmin N.N., Matukhina E.V., Makarova N.N., Polycarov B.V., Antipov E.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 155.
23. Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Plate' N.A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
24. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
25. Blackwell J., Lieser G., Gutierrez G.A. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 1418.
26. Lieser G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1611.
27. Hanna S., Windle A.H. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 236.

Phase and Relaxation Transitions in a Thermotropic Liquid-Crystalline Vectra Copolyester

E. M. Antipov*, S. D. Artamonova*, I. A. Volegova**, and Yu. K. Godovsky**

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

** Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Phase and relaxation transitions in the commercial thermotropic LC copolyester Vectra A900 were studied by means of X-ray scattering, DSC, and mechanical relaxation. The copolymer, which contains 73 mol % of 4-hydroxybenzoic acid and 27 mol % of 6-hydroxy-2-naphthoic acid, was examined as a highly oriented fiber, either freshly spun or subjected to prolonged annealing at elevated temperatures. It was found that the structure of copolyester was biphasic at any temperature up to the temperature of transition to nematic LC state (315°C). One of the phase components was a crystalline phase. Its low-temperature form is an orthorhombic system, whereas the high-temperature modification shows hexagonal packing. Depending on the thermal history of the sample, the degree of crystallinity of the copolymer varies from 5 - 10% for a quenched sample to 25 - 30% for an annealed sample. The rest of the material is in the smectic LC state, whose structure is peculiar and characterized by aperiodic arrangement of smectic layers in space. Heating of the copolymer above T_g is accompanied by reversible polymorphic transition of orthorhombic crystalline phase to hexagonal phase and subsequent melting of the latter and of the smectic LC phase, with formation of a single-phase nematic LC state.