

УДК 541.64.536.7.547.587

## ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА НА ОСНОВЕ *n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА<sup>1</sup>

© 1996 г. Е. М. Антипов\*, А. Н. Задорин\*, И. А. Волегова\*\*, Ю. К. Годовский\*\*

\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева 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 11.04.95 г.

Методами РСА, ДСК и динамической механической релаксации исследованы фазовые и релаксационные переходы термотропного ЖК-сополиэфира на основе *n*-гидроксибензойной кислоты и этилентерефталата. Сополимеры с соотношением компонентов 80 : 20, 60 : 40 и 50 : 50 моль. % изучали как в изотропном состоянии, так и в виде высокоориентированных волокон, свежесформованных или отожженных в течение нескольких часов при повышенных температурах. Установлено, что температура стеклования сополиэфиров, определяемая размораживанием подвижности их наиболее жесткой структурной единицы, не зависит от состава и равна ~70°C. Сополиэфир является принципиально двухфазной системой вплоть до точки перехода вязкотекущее ЖК-состояние. Одна из фазовых компонент – кристаллическая, имеющая ромбическую сингонию ниже температуры стеклования, и гексагональную упаковку при более высоких температурах. Отжиг при оптимальных температурах приводит к максимальному развитию кристалличности в системе, которая достигает 15%. Остальная часть материала находится в смектическом ЖК-состоянии, с аperiодическим расположением смектических слоев в пространстве.

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня класс термотропных полностью ароматических ЖК-полиэфиров насчитывает несколько десятков относительно хорошо изученных сополимеров. Интерес к этим полимерам не случаен и определяется главным образом легкостью их переработки в изделия и уникальными физико-механическими характеристиками.

Хронологически первый представитель класса термотропных ЖК-сополиэфиров – сополимер ПЭТФ и *n*-гидроксибензойной кислоты (ГБК) – был синтезирован двадцать лет назад [1], в течение которых его структура и фазовый состав практически непрерывно изучались. Тем не менее, единой точки зрения по данному вопросу до сих пор не выработано [2, 3]. В частности, Вини и Виндл [4] сообщили о наблюдении в этом полимере фазового перехода смектик–нематик, тогда как другие исследователи [5, 6] обнаруживают в нем лишь нематическое ЖК-состояние. Совсем недавно смектическую мезофазу наблюдали еще для одного сополиэфира (марки Vectra).

В наших работах по исследованию структуры и температурного поведения полностью ароматического трехкомпонентного ЖК-сополиэфира на

основе 45 мол. % терефталевой кислоты, 45 мол. % фенилгидрохинона и 10 мол. % ГБК [8–10], а также сополиэфира марки Vectra [11, 12] было установлено частично кристаллическое строение обоих сополимеров, причем некристаллическая фазовая компонента была идентифицирована как жидкокристаллическая смектическая. Правда, если для первого сополимера это был классический ЖК-смектик с периодическим расположением смектических слоев в пространстве, то во втором случае структура оказалась аperiодической как для сополиэфира Vectra в работе [7]. Представляется целесообразным разобраться, является ли столь необычное строение материала уникальным или, напротив, универсальным для термотропных ЖК-сополиэфиров. Это – первая задача данного исследования.

Спорным является также вопрос о стекловании ЖК-сополиэфира ПЭТФ–ГБК. Использование при синтезе ПЭТФ может приводить к образованию ЖК-макромолекул, обогащенных этим компонентом, доля которых, например, для сополимера состава 40 : 60, согласно работе [13], достигает 25%. С точки зрения одних авторов [3, 14–18] это может приводить к микрофазному расслоению и, как следствие, к возникновению двух температур стеклования [14, 18]. Другие исследователи обнаруживают в указанном сополиэфире лишь одну температуру стеклования [19]. Можно

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08161), а также фонда INTAS (грант 94-4469).

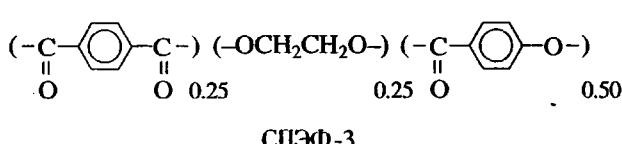
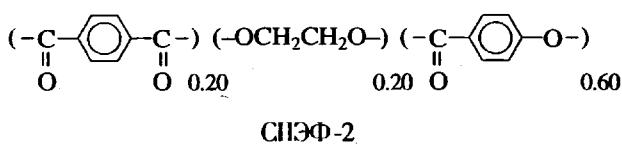
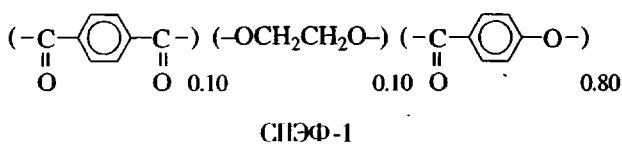
полагать, что использование образцов сополиэфира ПЭТФ-ГБК, полученных с разным соотношением исходных компонентов, позволит разобраться в природе его релаксационных процессов. В сочетании с анализом фазового состава и идентификацией структуры каждой из фазовых компонент это является второй самостоятельной задачей исследования данного сополимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и образцы*

В настоящей работе исследовали три сополиэфира ПЭТФ-ГБК: СПЭФ-1, СПЭФ-2 и СПЭФ-3, в которых содержание ГБК составляет 80, 60 и 50 мол. %, соответственно, СПЭФ-1 представляет собой промышленный материал RODRUN фирмы "Unitika LTD" (Япония), используется в виде гранул или волокон, сформованных из нематического расплава. СПЭФ-2 синтезирован в лаборатории Стрельца (НИИХимволокно, Санкт-Петербург), он используется также в виде гранул или волокна. СПЭФ-3 синтезирован в лаборатории Васнева (ИНЭОС РАН) и использован в виде порошка, полученного осаждением полимера из раствора после синтеза.

Химическое строение объектов исследования следующее:



Образцы исследовали как в изотропном состоянии, так и в виде ориентированных волокон. Диаметр моноволокна составлял 1–10 мкм. Изучали как свежесформованные, так и отожженные при разных температурах волокна. Длительность отжига, проводимого в вакууме, во всех случаях составляла 4 ч. Температуру отжига выбирали на основании данных ДСК в области тех или иных термодинамических событий. Образцы для РСА представляли собой плотные наборы параллельно сложенных моноволокон (около 500 штук). В процессе измерений при варьируемой температуре концы образцов были зафиксированы (изометрические условия). Для ДСК-измерений ис-

пользовали навески 10–20 мг, помещенные в стандартные кюветы, а для динамических механических испытаний – моноволокна. С целью предотвращения влияния предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

### *Рентгеноструктурный анализ*

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре "Rigaku" мощностью 12 кВт с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика и использованием фильтрованного медного излучения. Кроме того, использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучению ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режиме на просвет с использованием щелевой коллимации при съемке. Фоторентгенограммы волокон получали на установке ИРИС-3.0 (фильтрованное медное излучение, плоская кассета) с временем экспозиции 4 ч.

### *Дифференциальная сканирующая калориметрия*

ДСК-данные получены на калориметре DSC-7 "Perkin-Elmer" в температурном интервале  $-50 \dots +380^\circ\text{C}$  со скоростью нагревания и охлаждения от 10 до 40 град/мин. Измерения, проведенные на изотропных и на ориентированных образцах, оказались практически идентичными.

### *Динамическая механическая релаксация (ДМР)*

Для измерения температурных зависимостей вязкоупругих характеристик СПЭФ, динамического модуля Юнга  $E$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ , исследовали НЧ-акустические свойства волокон одним из вариантов резонансного метода, использующего продольные колебания вертикально подвешенного волокна [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Динамические механические испытания и ДСК*

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы первого и второго нагрева, а также термограммы охлаждения исследованных СПЭФ. Из-за отсутствия образцов в виде гранул ДСК-термограмму первого нагрева для СПЭФ-3 не измеряли. Для всех образцов в области температур 40–100°C наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости. Как правило процесс стеклования СПЭФ проявляется двухступенчато, поэтому температура стеклования ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) определяется как середина всего интервала. Величины скачка теплоемкости при стекловании ( $\Delta C_p$ ) для всех СПЭФ-1 и СПЭФ-2 в зависимости от термической предыстории образца приведены в таблице. Для исходных гранул или волокон СПЭФ  $\Delta C_p = 0.11$  (СПЭФ-1) и

0.16 кДж/кг град (СПЭФ-2); для образцов после охлаждения из нематического расплава со скоростью 40 град/мин  $\Delta C_p = 0.11$  (СПЭФ-1), 0.16 (СПЭФ-2) и 0.164 кДж/кг град (СПЭФ-3);  $Q_{пл} = 3.1$  (СПЭФ-1), 1.6 (СПЭФ-2) и 1.1 кДж/кг (СПЭФ-3).

Выше интервала стеклования на ДСК-термограммах первого нагрева СПЭФ-1 (рис. 1, кривая 1, область температур  $\sim 170$ – $260^\circ\text{C}$ ) и СПЭФ-2 (рис. 1, кривая 4, область температур  $\sim 130$ – $240^\circ\text{C}$ ) имеет место слабовыраженный эндотермический эффект (2–3 кДж/кг). Точное определение теплоты этого эффекта затруднено из-за наложения на него экзотермического эффекта при  $\sim 290^\circ\text{C}$  для СПЭФ-1 и при  $\sim 250^\circ\text{C}$  для СПЭФ-2. Теплота экзотермического и следующего за ним при  $\sim 300^\circ\text{C}$  для СПЭФ-1 и  $\sim 270^\circ\text{C}$  для СПЭФ-2 эндотермического эффектов еще меньше, чем теплота первого эндотермического эффекта.

При охлаждении СПЭФ из расплавленного состояния на ДСК-термограммах (рис. 1, кривые 2, 5, 7) наблюдается бимодальный экзотермический эффект. Его теплота уменьшается с понижением содержания ГБК в СПЭФ, а температурный интервал смещается в сторону более низких температур.

На ДСК-термограммах второго нагрева (рис. 1, кривые 3, 6, 8) выше интервала стеклования наблюдается только эндотермический эффект, что позволяет достаточно точно определить его теплоту  $Q_{пл}$ . Значения  $Q_{пл}$  для всех СПЭФ представлены в таблице.

В работе [14] широкое предпоследнее эндотермического эффекта в области 160–190°C на ДСК-термограммах нагрева СПЭФ-2 рассматривается как скачкообразное изменение теплоемкости вследствие еще одного стеклования. Однако изменение эндотермического эффекта в результате длительного отжига образца при 150 до 250°C показывает, что этот эффект связан с плавлением мелких и дефектных кристаллитов СПЭФ-2.

На рис. 2 представлены типичные ДСК-термограммы нагрева гранул СПЭФ-1 и СПЭФ-2, полученные после их отжига в течение 4 ч при разных температурах  $T_{отж}$ . Зависимости температур  $T_{пл1}$  и  $T_{пл2}$ , найденных из таких термограмм, от  $T_{отж}$  приведены на рис. 3. Из рис. 2 и 3 следует, что при отжиге СПЭФ происходит рекристаллизация расплавленных мелких и дефектных кристаллитов с образованием более крупных и совершенных. В результате этого значения  $T_{пл1}$  с увеличением  $T_{отж}$  возрастают, стремясь к значениям  $T_{пл2}$ .

Зависимость  $\Delta C_p$  и  $Q_{пл}$  от  $T_{отж}$  для СПЭФ-1 и СПЭФ-2 (таблица) свидетельствует, что отжиг приводит не только к рекристаллизации, но и к возрастанию степени кристалличности СПЭФ.  $\Delta C_p$  снижается, а  $Q_{пл}$  возрастает с увеличением  $T_{отж}$  до оптимального значения, которое для СПЭФ-1 равно 230–250°C, а для СПЭФ-2 – 170–190°C. Пре-

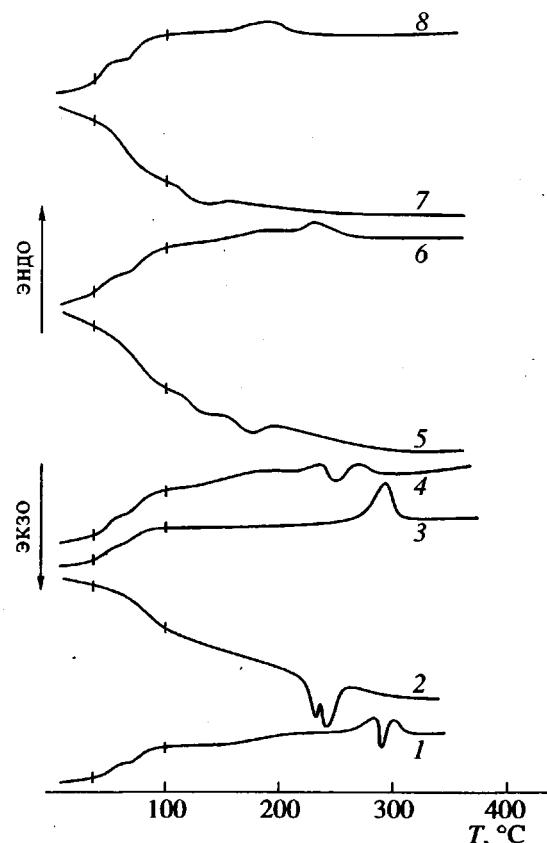


Рис. 1. ДСК-термограммы первого (1, 4) и второго нагрева (3, 6, 8) для СПЭФ-1 (1, 3), СПЭФ-2 (4, 6) и СПЭФ-3 (8) и ДСК-термограммы охлаждения для СПЭФ-1 (2), СПЭФ-2 (5) и СПЭФ-3 (7).

вышение оптимального значения  $T_{отж}$  вызывает снижение  $T_{пл}$  (рис. 3) и  $Q_{пл}$  и возрастание  $\Delta C_p$ . Такое поведение СПЭФ при отжиге типично для частично кристаллических полимеров.

Характеристики релаксационного и фазового переходов СПЭФ в зависимости от термической предыстории

Полиэфир	$T_{отж}$ , °C	$\Delta C_p$ , кДж/кг град	$Q_{пл}$ , кДж/кг
СПЭФ-1	150	–	–
	170	0.09	6.2
	190	0.09	6.3
	210	0.07	8.7
	230	0.07	9.1
	250	0.08	7.5
СПЭФ-2	150	0.16	2.0
	170	1.13	5.5
	190	0.12	6.0
	210	0.14	5.0
	230	0.15	4.4
	250	0.15	3.3

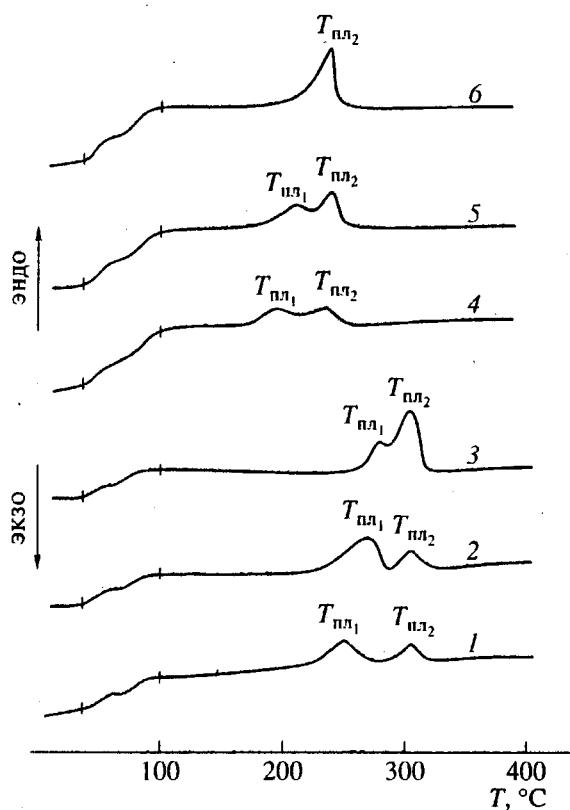


Рис. 2. ДСК-термограммы нагрева СПЭФ-1 (1–3) и СПЭФ-2 (4–6) после отжига в течение 4 ч при 190 (1, 6), 210 (2), 230 (3), 150 (4) и 170°C (5).

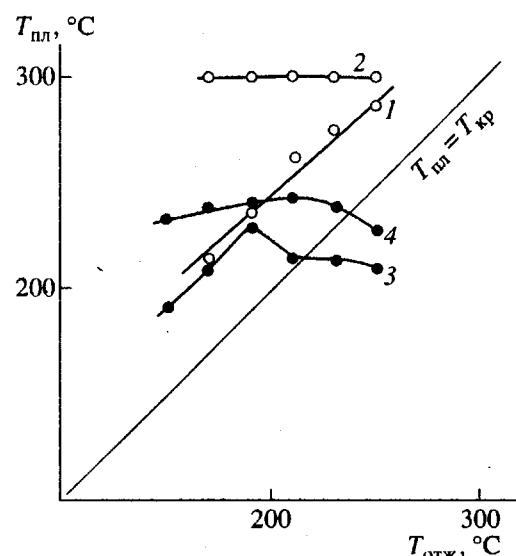


Рис. 3. Зависимости  $T_{пл1}$  (1, 3) и  $T_{пл2}$  (2, 4) от  $T_{отж}$  для СПЭФ-1 (1, 2) и СПЭФ-2 (3, 4).

На основании данных ДСК можно сделать вывод, что при формировании гранул или волокна СПЭФ из расплавленного состояния, когда полимер быстро охлаждается до комнатной температуры, создаются наименее благоприятные усло-

вия для его кристаллизации. В результате этого степень кристалличности исходных образцов СПЭФ в виде гранул или волокна незначительна (наибольшие значения  $\Delta C_p$ ). Мелкие и дефектные кристаллиты начинают плавиться уже при  $\sim 170^{\circ}\text{C}$  для СПЭФ-1 и при  $\sim 130^{\circ}\text{C}$  для СПЭФ-2. На процесс плавления накладываются процессы рекристаллизации и докристаллизации, которые особенно заметно проявляются на ДСК-термограммах первого нагрева СПЭФ-1 при  $290^{\circ}\text{C}$ , а для СПЭФ-2 – при  $240^{\circ}\text{C}$ . С учетом этих процессов плавление кристаллической фазы в исходных гранулах или волокнах заканчивается в СПЭФ-1 к  $310^{\circ}\text{C}$ , а в СПЭФ-2 к  $290^{\circ}\text{C}$ .

При охлаждении СПЭФ из расплавленного состояния со скоростью 40 град/мин условия кристаллизации улучшаются лишь незначительно. Действительно, значения  $\Delta C_p$  в данном случае и в случае исходных гранул близки (таблица).

Характер изменений бимодального экзотермического эффекта на ДСК-термограммах охлаждения при вариации от состава СПЭФ показывает, что с уменьшением содержания ГБК не только снижается общая степень кристалличности, но и увеличивается доля мелких и дефектных кристаллитов, нижняя температурная граница образования которых простирается вплоть до начала застекловывания СПЭФ.

Лишь длительный отжиг СПЭФ при температурах выше интервала стеклования со ступенчатым подъемом  $T_{отж}$  до оптимального значения позволяет в 2–3 раза увеличить  $Q_{пл}$  СПЭФ и значительно сузить интервал плавления.

Следует отметить, что интервал стеклования СПЭФ не зависит ни от их состава, ни от степени кристалличности. Если  $\Delta C_p$  при отжиге снижается, то интервал стеклования остается без изменения.

Данные ДСК хорошо согласуются с результатами динамических механических испытаний СПЭФ. На рис. 4 представлены температурные зависимости  $E$  и  $\text{tg}\delta$  для волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2. Как видно, независимо от состава сополиэфира имеется два релаксационных перехода в температурных интервалах  $-60 \dots -20^{\circ}\text{C}$  и  $30 \dots 100^{\circ}\text{C}$ .

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с предложенным нами ранее [20] механизмом молекулярной подвижности жесткоцепных ЖК-полиэфиров в твердом состоянии (ниже  $T_{пл}$ ), согласно которому при повышении температуры происходит последовательное размораживание локальных подвижностей структурных единиц, входящих в состав ЖК-полиэфира. Размораживание наиболее жесткой структурной единицы полизифира определяет его температурный интервал стеклования.

Поскольку в настоящей работе нижний предел температур, при которых проводились измерения динамических механических свойств СПЭФ, составляет  $-100^{\circ}\text{C}$ , переход, связанный с подвижностью групп этиленгликоля и лежащий согласно данным [21] в области  $-120^{\circ}\text{C}$ , не наблюдается.

Переход в области  $-60 \dots +20^{\circ}\text{C}$ , согласно работе [20], связан с размораживанием локальной подвижности структурной единицы, являющейся остатком терефталевой кислоты. Наиболее жесткой структурной единицей полиэфира, является остаток ГБК. Размораживание подвижности этого остатка происходит в области  $30\text{--}100^{\circ}\text{C}$  и определяет температурный интервал стеклования СПЭФ.

Размораживание подвижности остатка ГБК, как и других структурных единиц ЖК-полиэфиров, происходит в две стадии: в интервалах  $30\text{--}60^{\circ}\text{C}$  и  $70\text{--}100^{\circ}\text{C}$ . Согласно данным ЯМР [22], при расстекловывании некристаллической части материала СПЭФ обнаруживается свободная ротационная подвижность ароматического кольца остатка ГБК, вокруг оси макромолекулы СПЭФ, а также изменение валентного угла в карбоксильной группе этой структурной единицы. В кристаллической части материала СПЭФ при этом проявляется лишь несколько ограниченная ротационная подвижность ароматического кольца остатка ГБК ( $25^{\circ}\text{--}50^{\circ}$ ). По-видимому, два указанных выше вида подвижности являются причиной двухступенчатого процесса стеклования СПЭФ.

Состав СПЭФ влияет лишь на  $T_{\text{пл}}$  и степень кристалличности. С увеличением содержания ГБК область плавления СПЭФ сдвигается в сторону более высоких температур, поэтому температура течения  $T_{\text{тек}}$  волокна СПЭФ-1, установленная при динамических механических испытаниях, значительно превышает  $T_{\text{тек}}$  волокна СПЭФ-2 (рис. 4).

Предложенная трактовка наблюдаемых для СПЭФ переходов подтверждается и дополняется рентгеновским анализом.

#### *Структура и фазовый состав свежесформованных и отожженных волокон СПЭФ при комнатной температуре*

Результаты РСА, полученные для образцов СПЭФ-1 и СПЭФ-2, качественно одинаковы. Имеются лишь количественные различия в степени кристалличности и температуре плавления. Поэтому для краткости в этом разделе приводятся лишь данные для образца промежуточного состава СПЭФ-2.

Текстуррентгенограммы свежесформованных (рис. 5а) и отожженных (в статье не приведены) волокон СПЭФ-2 свидетельствуют о высокой степени ориентации макромолекул сополимера.

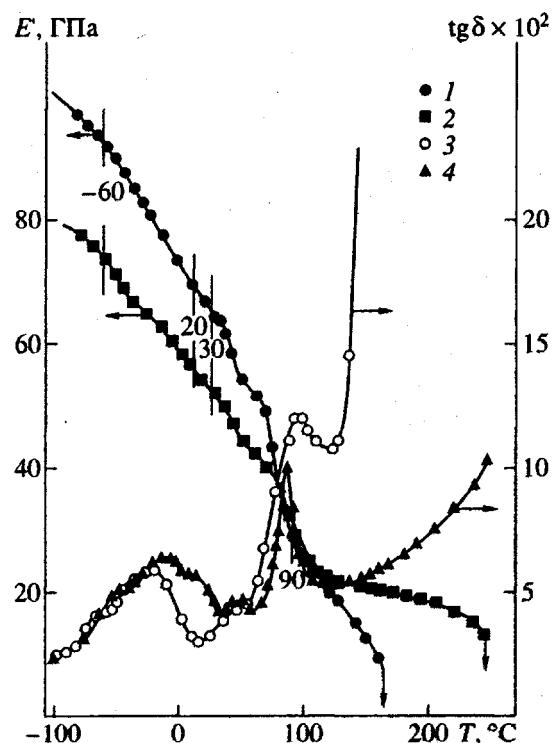


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля  $E$  (1, 2) и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (3, 4) для СПЭФ-1 (1, 3) и СПЭФ-2 (2, 4).

Детальный анализ картины рассеяния проведен для двух основных направлений — экваториального (рис. 6) и меридионального (рис. 7).

Экваториальная кривая свежесформованного волокна СПЭФ-2 (рис. 6а) имеет максимум с диффузным асимметричным профилем, локализованный в интервале дифракционных углов  $2\theta \approx 10^{\circ}\text{--}35^{\circ}$ . На меридиане рентгенограмм (рис. 7а) на второй, четвертой и шестой слоевых линиях присутствуют рефлексы слабой, средней и сильной интенсивности, не являющиеся разными порядками отражения. Иными словами — это апериодические максимумы с угловыми положениями  $2\theta \approx 14.8^{\circ}, 27.8^{\circ}$  и  $43.6^{\circ}$  соответственно.

Идентификация фазового состава свежесформованного волокна СПЭФ-2 на основе приведенных данных представляется довольно трудной задачей. Действительно, наличие аморфного гало на экваторе указывает на существование лишь ближнего порядка в плоскости, перпендикулярной оси цепей. Однако полностью исключить существование кристаллических областей в подобной системе нельзя. Аналогичный случай рассмотрен нами на примере сополиэфира марки Vectra [10], когда из-за низкой степени кристалличности (менее 5%), относительно небольших размеров кристаллических образований ( $\sim 70\text{--}80 \text{ \AA}$ ) и их по-

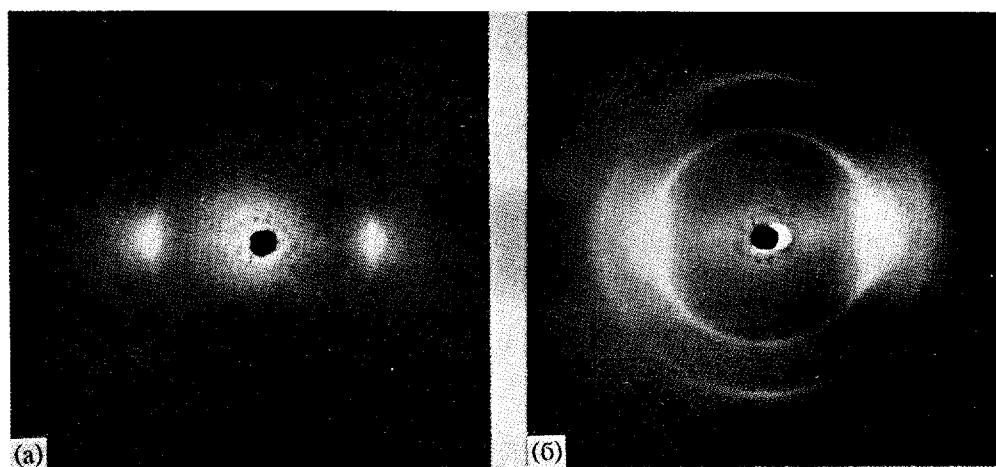


Рис. 5. Текстуррентгенограммы свежесформованного волокна СПЭФ-2 до (а) и после (б) нагрева выше точки плавления кристаллической фазы.

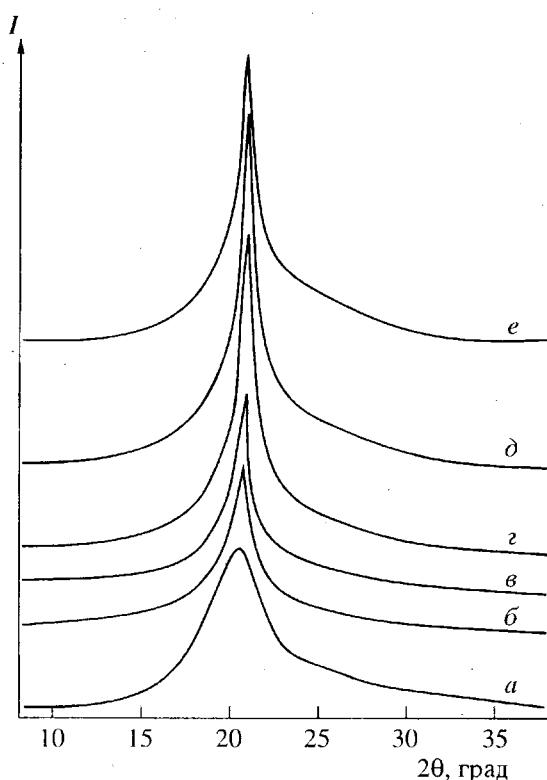


Рис. 6. Экваториальные дифрактограммы, полученные при комнатной температуре, на свежесформованных (а) и отожженных при 100 (б), 160 (в), 200 (г), 220 (д), 240°C (е) волокнах СПЭФ-2.

высшей дефектности, брэгговские рефлексы зарегистрировать не удавалось.

Между тем наличие относительно "нормальных" рефлексов на меридиане однозначно указывает на существование апериодической слоевой структуры (плоскость слоя перпендикулярна

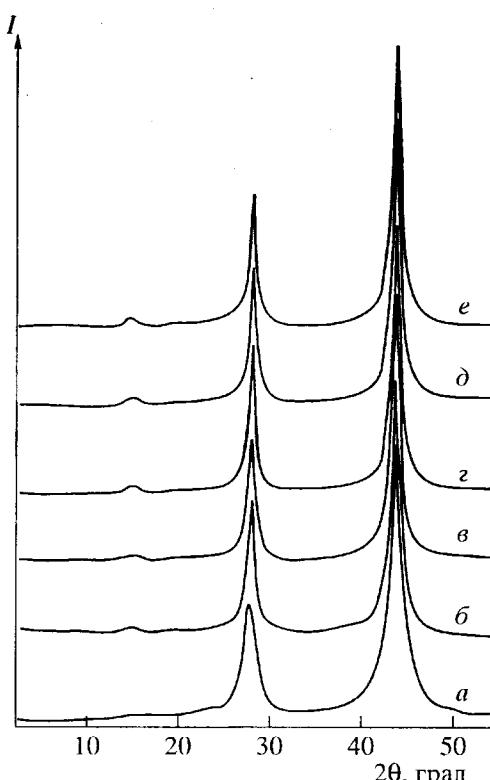


Рис. 7. Меридиональные дифрактограммы, полученные при комнатной температуре, на свежесформованных (а) и отожженных при 100 (б), 160 (в), 200 (г), 220 (д), 240°C (е) волокнах СПЭФ-2.

осиам цепей). Подобный элемент порядка, согласно работе [23], может отражать наличие в системе кристаллитов с апериодическими слоями или ЖК-структуры типа апериодического смектика, описанного в работах [7, 11, 12]. Возможно и существование обеих фазовых компонент, что должно означать двухфазность материала.

Попытаемся разобраться в этом вопросе. Отжиг ведет к развитию мощного единичного рефлекса, отчетливо выраженного на фоне аморфного гало на экваторе рентгенограммы (рис. 6б, 6е), а также к совершенствованию меридиональных максимумов (рис. 7б, 7е). Кроме того, анализ фоторентгенограмм (в статье не приведены) отожженных волокон СПЭФ-2 свидетельствует о появлении квадрантных рефлексов по крайней мере на первой слоевой линии. Таким образом, развитие элементов кристалличности в исследуемой системе при отжиге представляется очевидным.

По методике, описанной в работе [11], установлено, что брэгговские рефлексы кристаллической фазы соответствуют ромбической сингонии. Принимая во внимание тот факт, что ромбическая модификация является низкотемпературной кристаллической формой гомополимера ГБК [24], а также то обстоятельство, что макромолекулы СПЭФ-2 содержат 60% фрагментов ГБК, можно утверждать, что кристаллическая фаза СПЭФ-2 обогащена фрагментами ГБК.

Как и всякий частично кристаллический полимер, СПЭФ-2 помимо кристаллической фазы должен содержать по меньшей мере еще одну фазовую составляющую. Действительно, оценки показали, что максимальная степень кристалличности образца СПЭФ-2, отожженного при оптимальной температуре ( $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$ ), не превышает 12% (для СПЭФ-1, отожженного при  $230\text{--}250^{\circ}\text{C}$ , максимальная степень кристалличности составляет 15%). Относительно невысокие степени кристалличности материала представляются вполне естественными, если учесть, что речь в нашем случае идет о кристаллизации статистического сополимера. Невозможность выделить рассеяние от кристаллической фазы на рентгенограмме свежесформованных (неотожженных) волокон СПЭФ связана с низким уровнем кристалличности в таком образце, не превышающим 1–3%.

Таким образом, содержание некристаллической фазы в зависимости от термической предыстории колеблется в диапазоне 85–97%, что составляет основную часть материала СПЭФ. Структура данной фазовой компоненты характеризуется апериодической слоевой упаковкой с дальним порядком в направлении оси цепей, тогда как в пределах слоя наблюдается лишь ближний порядок, типичный для полимерных ЖК-составленных или расплавов. Модель подобной структуры показана на рис. 8 в сравнении со схематическим изображением кристалла с непериодическими слоями согласно модели Виндла [23].

#### Температурная эволюция структуры СПЭФ

Экваториальные и меридиональные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ-2,

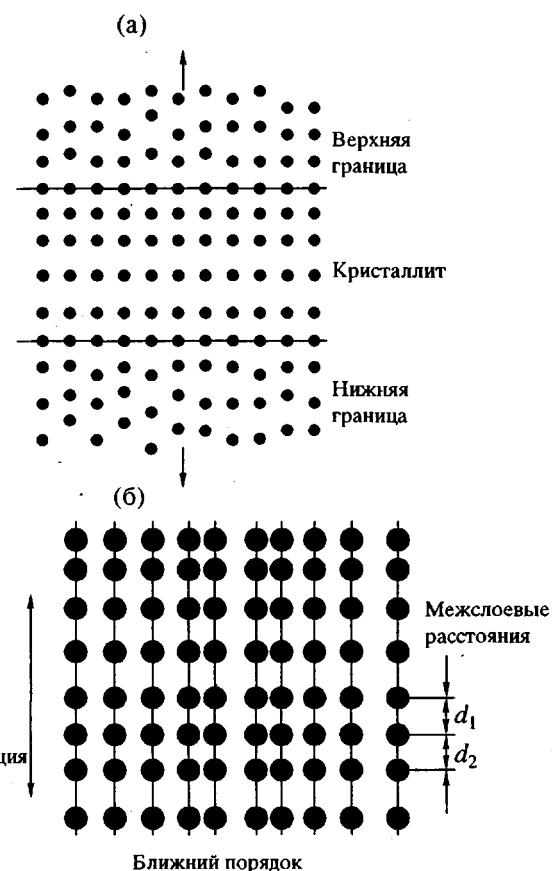


Рис. 8. Схематическая модель кристалла с непериодическими слоями [22] (а) и модель апериодического смектика (б), предлагаемая в данной работе для описания структуры некристаллической фазы СПЭФ.

полученные при повышенных температурах, приведены на рис. 9 и 10 соответственно.

При нагревании свежесформованных волокон СПЭФ-2 выше температуры стеклования как на экваторе, так и на меридиане наблюдается совершенствование кристаллических рефлексов. Процесс наиболее интенсивен в интервале  $130\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Важно отметить, что при этих температурах на экваторе рентгенограммы помимо основного рефлекса становится заметным еще один максимум очень слабой интенсивности. Угловые положения  $2\theta$  двух брэгговских рефлексов, например, при  $190^{\circ}\text{C}$  составляют  $19.66^{\circ}$  и  $34.5^{\circ}$ , что соответствует межплоскостным расстояниям  $4.51$  и  $2.6 \text{ \AA}$ . Их отношение равно  $\sqrt{3}$ , что позволяет идентифицировать двумерную решетку в базисной плоскости (плоскость, перпендикулярная оси цепи) как гексагональную и присвоить двум наблюдавшимся рефлексам индексы Миллера (100) и (110) соответственно. Это подтверждается данными работы [24], в которой обнаружено, что высокотемпературной кристаллической формой гомо-

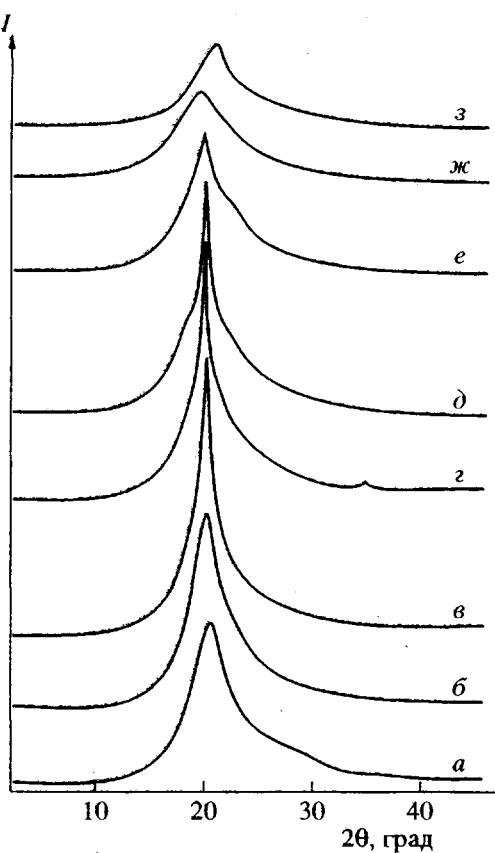


Рис. 9. Экваториальные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ-2, полученные при 20 (а), 70 (б), 130 (в), 190 (г), 210 (д), 250 (е), 300 (ж) и 20°C (з) в процессе нагревания и последующей закалки при 20°C.

полимера ГБК является гексагональная модификация.

Как указано ранее, процесс стеклования СПЭФ связан с размораживанием подвижности фрагментов ГБК. Согласно данным ЯМР [22], одной из компонент этой подвижности является вращательное движение ароматических колец ГБК вокруг оси макромолекул. Хотя это вращение в кристаллической фазе СПЭФ несколько ограничено [22], тем не менее его появление в области 40–100°C приводит к трансформации ромбической структуры кристаллической фазы СПЭФ, обогащенной фрагментами ГБК, в гексагональную.

При полиморфном превращении, казалось бы, должно наблюдаться скачкообразное изменение межплоскостных расстояний. Однако на температурных зависимостях межплоскостных расстояний, рассчитанных по положениям экваториальных и меридиональных максимумов (рис. 11б и 12б соответственно), в области 40–100°C подобных изменений выявить не удается. Возможно, это связано с тем обстоятельством, что данное

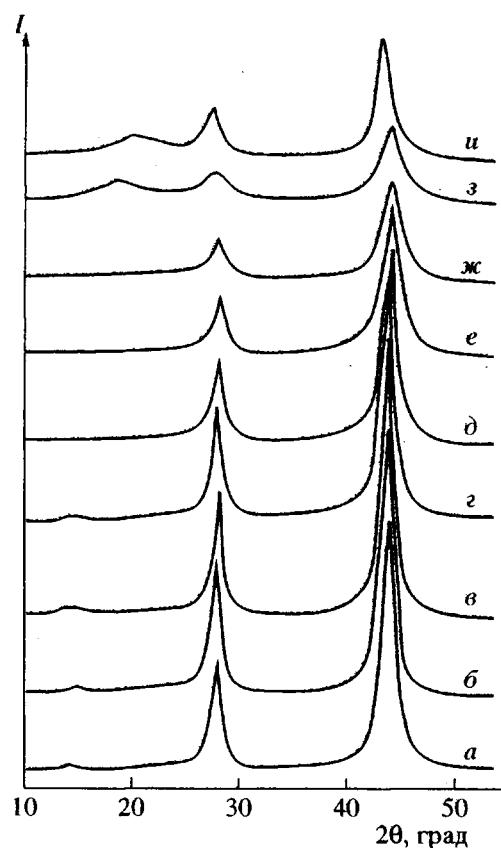


Рис. 10. Меридиональные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ-2, полученные при 20 (а), 130 (б), 180 (в), 200 (г), 220 (д), 240 (е), 270 (ж), 395 (з) и 20°C (и) в процессе нагревания и последующей закалки при 20°C в процессе нагревания и последующей закалки.

фазовое превращение нельзя строго отнести к переходам первого рода. Вместе с тем не исключено, что кристаллографические изменения дефектных структур в момент перехода настолько незначительны, что их не удается зафиксировать экспериментально.

При нагревании свежесформованных волокон СПЭФ-2 до 190°C после трансформации кристаллической фазы из ромбической в гексагональную структуру, происходит совершенствование этой структуры. Если поперечный размер кристаллитов при 70°C не превышает 80 Å, то при 190°C он достигает 150 Å. Возрастает (до 12–15%) и степень кристалличности. Однако резкое спадание интенсивности рефлексов (100 — сильный, 110 — очень слабый) указывает на высокую дефектность двумерной гексагональной структуры. Рефлекса (100), соответствующего отражению второго порядка, вообще не удается обнаружить.

Сравнительное рассмотрение рис. 1, 11 и 12 позволяет установить наличие корреляции между данными ДСК и результатами рентгеновских измерений. ДСК-термограмма первого нагрева

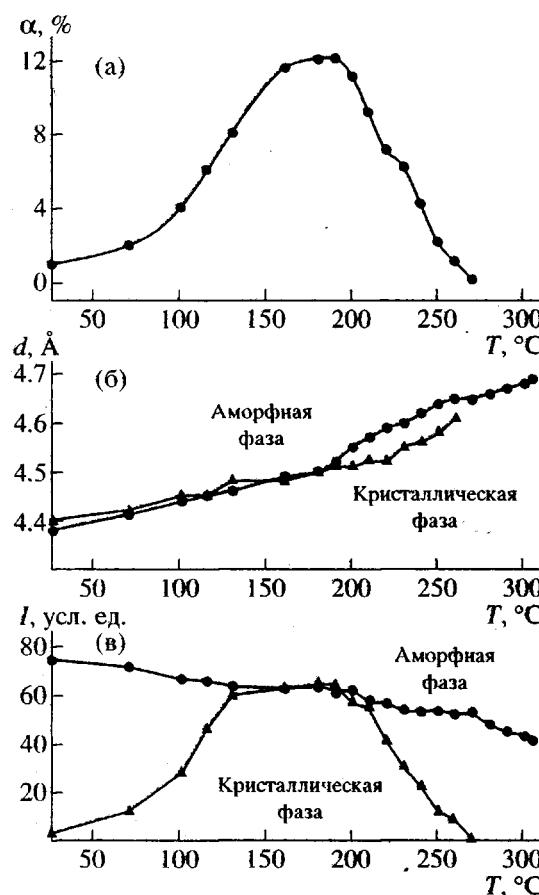


Рис. 11. Температурные зависимости степени кристалличности  $\alpha$  (а), межплоскостных расстояний  $d$  (б) и интенсивностей основных рефлексов  $I$  (в) на экваторе рентгенограммы волокон СПЭФ-2.

СПЭФ-2 в широком интервале температур 130–290 °C отражает одновременное протекание процессов плавления, рекристаллизации и докристаллизации высокотемпературной (гексагональной) кристаллической фазы. Выше 290 °C кристаллическая фаза материала плавится окончательно и система переходит в расплавленное состояние.

Система становится однофазной, однако наличие сильного двулучепреломления указывает на ЖК-природу подобного расплава. Макромолекулы при этом еще сохраняют свою макроориентацию. Экваториальное рассеяние (рис. 9) при этом становится полностью диффузным (типичное аморфное гало), на меридиане также наблюдается значительное снижение интенсивности рефлексов и уширение линий (рис. 10). Кроме того, если при 100–240 °C меридиональный рефлекс 006 (бимодальный) благодаря наличию двух фазовых компонент в системе имел полуширину ~1.5°, то при 270 °C после того, как этот рефлекс стал унимодальным (после плавления кристалли-

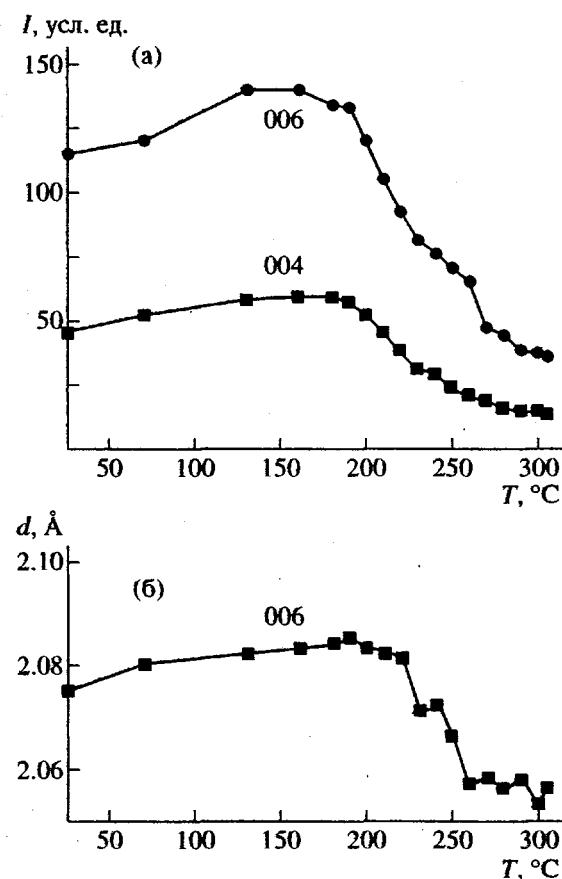


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности основных рефлексов  $I$  (а) и межплоскостного расстояния  $d$  (б), рассчитанного по положению максимума 006 на меридиане рентгенограммы волокон СПЭФ.

ческой фазы осталась лишь одна фазовая составляющая), его полуширина увеличилась до 3°, что отвечает продольному размеру областей когерентного рассеяния порядка 30 Å, близкому к таковому для аморфных жидкостей.

Потеря ориентационного порядка становится заметной, начиная с 290 °C и выше. На это обстоятельство указывает возникновение аморфного гало при  $2\theta = 20^\circ$  на меридиане рентгенограммы (рис. 10). При быстром охлаждении образца от 305 °C до комнатной температуры признаки изотропной структуры сохраняются (рис. 5б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры СПЭФ методами РСА, ДСК и ДМР показало, что данный сополимер относится к частично кристаллическим принципиально двухфазным системам. Одна из двух фазовых составляющих (кристаллическая) может быть описана либо в рамках модели кристалла с апериодическими слоями Виндла [23], либо с

помощью модели паракристалла Блэквэлла [25]. Другая фазовая компонента (апериодический ЖК-смектик) впервые обнаружена для сополиэфира марки Vectra [7, 11, 12]. Она является, по-видимому, новым типом ЖК-состояний и может по праву считаться типичной некристаллической структурой для всего класса жесткоцепных полностью ароматических сополиэфиров.

Существование апериодического ЖК-смектика возможно не только в застеклованном полиэфире, но и при более высоких температурах. Правда после расстекловывания сополимера, которое представляет собой размораживание подвижности наиболее жестких фрагментов макромолекул (в данном случае фрагментов ГБК), начинается трансформация апериодического смектика в менее упорядоченную форму ЖК-состояния. Этот процесс протекает перманентно в широком интервале температур вплоть до точки плавления кристаллической фазы и даже выше. Как и в случае сополиэфира Vectra [7], элементы смектической ЖК-структуры наблюдаются для СПЭФ и в вязкотекучем состоянии, которое вследствие этого обстоятельства нельзя строго отнести к нематическому.

Исследование образцов СПЭФ разного состава, в которых определяющую роль играют фрагменты ГБК, показало принципиальное сходство их структуры и температурного поведения. В области стеклования СПЭФ (40–100°C) при нагревании наблюдается полиморфное превращение кристаллической фазы из низкотемпературной формы (ромбическая решетка) в высокотемпературную (гексагональная решетка), как для гомополимера ГБК [24]. Такое же фазовое превращение наблюдалось нами и для другого сополиэфира марки Vectra [11], в составе макромолекул которого фрагменты ГБК составляют 73 мол. %.

Таким образом, материал свежесформованных волокон СПЭФ при комнатной температуре представляет собой апериодический ЖК-смектик с относительно небольшой долей мелких ромбических кристаллов, сформированных при закалке сополимера. По мере расстекловывания СПЭФ кристаллическая фаза трансформируется в домены с гексагональной структурой. Затем протекает процесс рекристаллизации, достигающий при некоторой оптимальной температуре наибольшей интенсивности. Доля кристаллической фазы при достаточно длительном отжиге может быть порядка 12–15%. Дальнейшее нагревание приводит к ее плавлению. Если же отожженный СПЭФ, не плавя, охладить до комнатной температуры, гексагональная упаковка трансформируется опять в ромбическую модификацию (переход обратим). Выше точки плавления кристаллической фазы система становится, по-видимому, однофазной. Наличие сильного двулучепрелом-

ления указывает на ЖК-структуру материала, которую тем не менее нельзя строго идентифицировать как нематическую. Дальнейшее нагревание способствует макроразориентации цепей, сопровождающейся самопроизвольным течением под действием собственного веса.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают истинную признательность профессору Э. Фишеру и доктору М. Штамму за возможность проведения части рентгеноструктурных измерений в Институте полимерных исследований общества Макса Планка (г. Майнц, Германия), а также И.В. Самусенко за техническую помощь при подготовке статьи к печати.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W.J., Jr., Kuhfuss H.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 2043.
2. Sun T., Porter R.S. // Polym. Commun. 1990. V. 31. P. 70.
3. Sun T., Lon Y.G., Winter H.H., Porter R.S. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1257.
4. Viney C., Windle A.H. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 2661.
5. Krigbaum W.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 883.
6. Lenz R.W., Feichtinger K.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V. 20. P. 114.
7. Hanna S., Romo-Uribe A., Windle A.H. // Nature. 1993. V. 366. P. 546.
8. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
9. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 11. С. 1817.
10. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 60.
11. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
12. Platé N.A., Antipov E.M. // Makromol Chem., Macromol Symp. 1995. V. 98. P. 341.
13. Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 116.
14. Menczel J., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 1433.
15. Gedde U.W., Buerger D., Boyd R.H. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 988.
16. Lin Y.G., Winter H.H., Lieser G. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. P. 519.
17. Huang K., Lin Y.G., Winter H.H. // Polymer. 1992. V. 33. P. 4533.
18. Hedmark P.G., Werner P.E., Westdahl M., Gedde U.W. // Polymer. 1989. V. 30. P. 2068.
19. Jung S.H., Kim S.C. // Polym. J. 1988. V. 20. № 1. P. 73.

20. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
21. Farrow G., Mc. Intosh I., Ward I. // Makromol. Chem. 1960. B. 38. S. 147.
22. Amudson K.R., Reimer J.A., Denn M.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 163.
23. Hanna S., Windle A. // Polymer. 1988. V. 29. P. 207.
24. Lieser G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1611.
25. Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3146, 3152, 3158.

## Phase and Relaxation Transitions in Thermotropic Liquid-Crystalline Copolyesters Based on *p*-Hydroxybenzoic Acid and Ethylene Terephthalate

E. M. Antipov\*, A. N. Zadorin\*, I. A. Volegova\*\*, and Yu. K. Godovskii\*\*

\* 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 thermotropic LC copolymers based on *n*-hydroxybenzoic acid and ethylene terephthalate were studied by means of X-ray analysis, differential scanning calorimetry, and dynamic mechanical relaxation. Copolymers with the ratio between components of 80 : 20, 60 : 40, and 50 : 50 mol % were examined both in isotropic state and as highly oriented fibers. In the latter case, the samples were tested immediately after spinning and annealing of the as-spun fibers for several hours at elevated temperatures. Glass transition temperature of copolymers, which is controlled by the mobility of most rigid structural units, was found to be independent of the composition and was equal to ~70°C. At temperatures below the temperature of transition to viscous LC state, the above copolyester was characterized by a well-pronounced two-phase structure. One of the phase components was provided by crystalline phase. At temperatures below the glass transition temperature, this phase showed an orthorhombic crystalline structure, whereas at higher temperatures, it assumed hexagonal packing. As a result of annealing at optimal temperatures, the attainment of maximal crystallinity was observed, and the degree of crystallinity was estimated to be as high as 15%. The second phase was found to exist in the LC smectic state with an aperiodic arrangement of smectic layers.