

УДК 541.64:536.7:539.199

## ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА МАРКИ ULTRAX<sup>1</sup>

© 1997 г. Е. М. Антипов\*, И. А. Волегова\*\*, Ю. К. Годовский\*\*,  
С. Е. Кудрявцева\*, Д. О. Жуков\*

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

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 15.04.97 г.

Принята в печать 01.07.97 г.

Методами РСА, ДСК и механической спектроскопии исследованы фазовые и релаксационные переходы в термотропных ЖК-сополиэфирах промышленных марок Ultrax 4002 и Ultrax 4003, различающихся соотношением компонентов, входящих в состав макромолекул. Несмотря на, казалось бы, незначительную разницу состава исследуемых сополимеров, обнаружены существенные различия в температурном поведении и структуре обеих систем. В частности, установлено, что предельно достижимые величины степени кристалличности при отжиге свежесформованных волокон различаются более, чем вдвое. Разной оказалась и кристаллическая структура обоих материалов, а также способность этих систем к кристаллизации. Вместе с тем установлено, что температура стеклования двух сополиэфиров марки Ultrax, определяемая размораживанием подвижности их наиболее жесткой структурной единицы, не зависит от состава и равна ~125°C. Отожженные сополиэфиры являются принципиально двухфазными системами, в которых кристаллическая фаза существует с ЖК-кристаллической, обладающей необычной структурой. Последняя характеризуется апериодическим расположением смектических слоев в пространстве. При нагревании материала наблюдается переход кристаллической фазы сополиэфиров в псевдогексагональную мезофазу.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к термотропным ЖК-сополиэфиром, интенсивно прогрессирующий в последнее десятилетие, связан с уникальными физико-химическими свойствами этих полимеров. Не случайно их зачастую называют полимерными материалами XXI столетия. Действительно, высокие механические характеристики в сочетании с повышенной термостойкостью, низкой горючностью, стабильностью в вакууме и агрессивных средах, стойкость к видимому и УФ-свету и особенно низкими вязкостями анизотропных расплавов делают их весьма перспективными [1] для переработки в изделия, в частности для производства высокопрочных высокомодульных волокон.

Академический интерес к подобным системам, представляющим собой как правило статистические сополимеры, определяется их способностью кристаллизоваться при любой комбинации со-

става входящих в макромолекулу компонентов [2]. Две различные точки зрения на формирование кристаллической фазы в сополиэфирах нашли свое отражение в построении модели апериодических слоев Windle [3] и паракристаллической модели Blackwell [4]. Несмотря на оживленную дискуссию, обе научные школы не пришли к единому мнению по данной проблеме.

Поскольку любой полимер, способный кристаллизоваться, является в действительности частично кристаллическим, а для статистического сополиэфира величина степени кристалличности редко превышает 30%, совершенно очевидно, что подобная система должна быть по крайней мере двухфазной. В этом случае возникает вопрос, какова структура некристаллической фазы. Оказалось, что ее строение не менее интересно, чем кристаллической [5].

Учитывая способность термотропных ЖК-сополиэфиров существовать в виде мезоморфных структур, естественно ожидать, что в таких жесткоцепных системах наиболее вероятно возникновение нематических ЖК-состояний. И это действительно так. Между тем для некоторых из них

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-00066G), Немецкого научного общества (DFG) и фонда INTAS (грант 94-4469).

недавно обнаружены также смектические мезофазы как с типичной слоевой периодичностью, характерной для смектиков вообще [5, 6], так и с необычной апериодической структурой [7, 8]. Возникновение смектических ЖК-состояний в отсутствие ярко выраженного мезогена в основной или боковой цепях [9] является уже само по себе интересным наблюдением. Регистрация же апериодических некристаллических структур, ранее для полимеров не известных, стабильных в широком температурном интервале и существующих даже выше температуры плавления кристаллической фазы [10], ставит изучение подобных материалов в разряд наиболее интересных в научном плане.

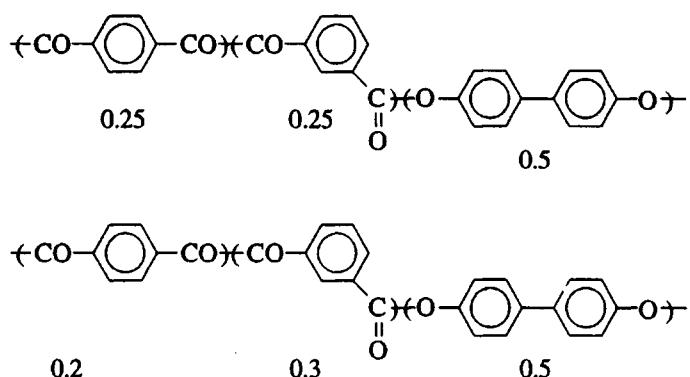
В связи со сказанным выше представляет интерес выяснить, являются ли описанные явления универсальными для всего класса термотропных ЖК-сополиэфиров. Поскольку, как установлено, возникновение периодических или апериодических мезофаз определяется главным образом геометрическими факторами, а именно, наличием

равно- или соответственно разнодлинных мономерных звеньев в цепи сополимера, цель настоящей работы – сравнительный анализ структуры, а также характера фазовых и релаксационных переходов еще одного семейства аналогичных систем, обладающих иным химическим строением, чем исследованные ранее [5–9]. Это полностью ароматические сополиэфиры марки Ultrax, производимые в промышленном масштабе фирмой BASF (Германия).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и образцы*

В настоящей работе исследовали трехкомпонентные сополиэфиры (СПЭФ) Ultrax 4002 (СПЭФ-1) и Ultrax 4003 (СПЭФ-2), при синтезе которых использовали терефталевую, изофталевую кислоты и *n,n*-диоксибифенол. Согласно данным ИК-спектроскопии<sup>2</sup>, СПЭФ имеют следующее химическое строение:



(Здесь и далее по статье цифры под звеньями обозначают мольную долю этих звеньев.)

Образцы получали в виде ориентированных волокон, формование которых проводили при 350°C на реоскопе фирмы "Брабендер". Диаметр моноволокна 1–10 мкм. Изучали как свежесформованные, так и отожженные образцы. Отжиг проводили в следующем режиме: 10.5 ч – при 192°C, 8 ч – при 212°C и 8 ч – при 235°C. Температуру отжига выбирали на основании данных ДСК в области тех или иных термодинамических событий. Образцы для РСА представляли собой плотные наборы параллельно сложенных моноволокон (~500 штук). В процессе съемки при варьировании температуры концы образцов были зафиксированы (изометрические условия). Для ДСК-измерений использовали навески 10–20 мг, помещенные в стандартные кюветы, а для механических испытаний – моноволокна. С целью

предотвращения влияния предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

### *Рентгеноструктурный анализ*

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометрах "Siemens D500T" и ДРОН-3.0 с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика и использованием Си-излучения. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах на отражение и на просвет соответственно. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первичный рентгеновский пучок монохроматизировали посредством отражения от монокристалла. Кроме того, использовали импульсный дискриминатор,

<sup>2</sup>Авторы выражают благодарность В.Г. Куличину за предоставленные данные по составу исследуемых сополиэфиров.

чувствительный к  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучению ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Специальная термокамера позволяла поддерживать температуру с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  в интервале  $20\text{--}300^\circ\text{C}$ , в котором проводили рентгеновские измерения. Фоторентгенограммы получали на установке ИРИС-3.0 в режиме на просвет (фильтрованное медное излучение, плоская кассета) с временем экспозиции 4 ч.

#### *DSC и динамическая механическая релаксация*

DSC-данные получали 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. Все эксперименты проводили на волокнах СПЭФ, поддерживаемых в свободном состоянии.

Для измерения температурных зависимостей вязкоупругих характеристик СПЭФ, динамического модуля Юнга  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ , исследовали низкочастотные акустические свойства волокон с помощью одного из вариантов резонансного метода при продольных колебаниях вертикально подвешенного моноволокна [11]. Испытания в режиме динамического нагружения также осуществляли на динамическом механическом спектрометре "Rheometrics" при частоте 1, 10, 100 Гц, температуре 20, 100, 150°C, в области линейной вязкоупругости и разной нагрузке (соответствующей разным степеням растяжения).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Анализ данных динамической механической релаксации и DSC*

Рассмотрение экспериментальных результатов целесообразно начать с данных, полученных методом динамической механической релаксации (ДМР). Как установлено ранее [11], динамические механические свойства термотропных ЖК-полимеров стабилизируются после прогревания до температуры высокотемпературного максимума на  $\tan \delta$  и медленного охлаждения вновь до комнатной температуры. Поэтому ниже рассматриваются температурные зависимости  $E'$  и  $\tan \delta$  для волокон СПЭФ, предварительно прогретых до  $150^\circ\text{C}$  и охлажденных со скоростью 5 град/мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $E'$  и  $\tan \delta$  для свежесформованных и отожженных волокон СПЭФ-1 и свежесформованных волокон СПЭФ-2. Значительных различий динамического механического поведения волокон СПЭФ-2 до и после отжига не наблюдали, поэтому температурные зависимости  $E'$  и  $\tan \delta$  для

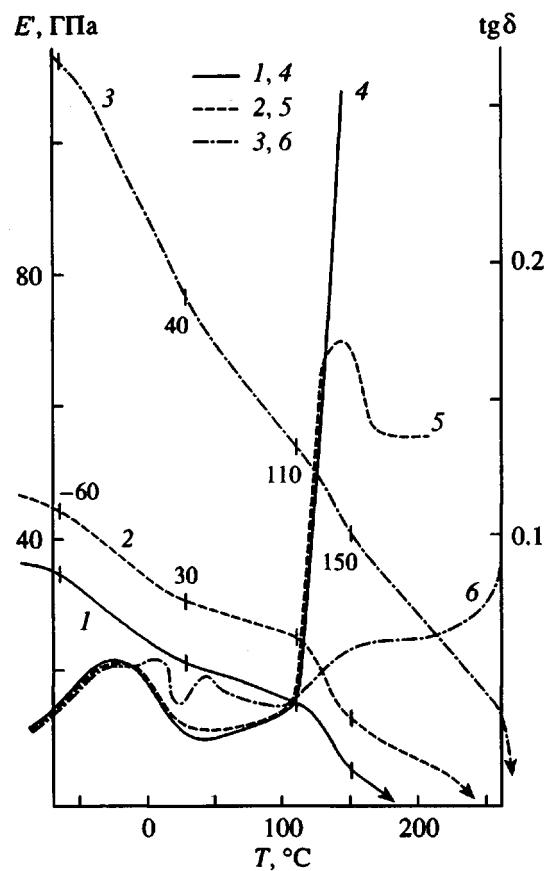
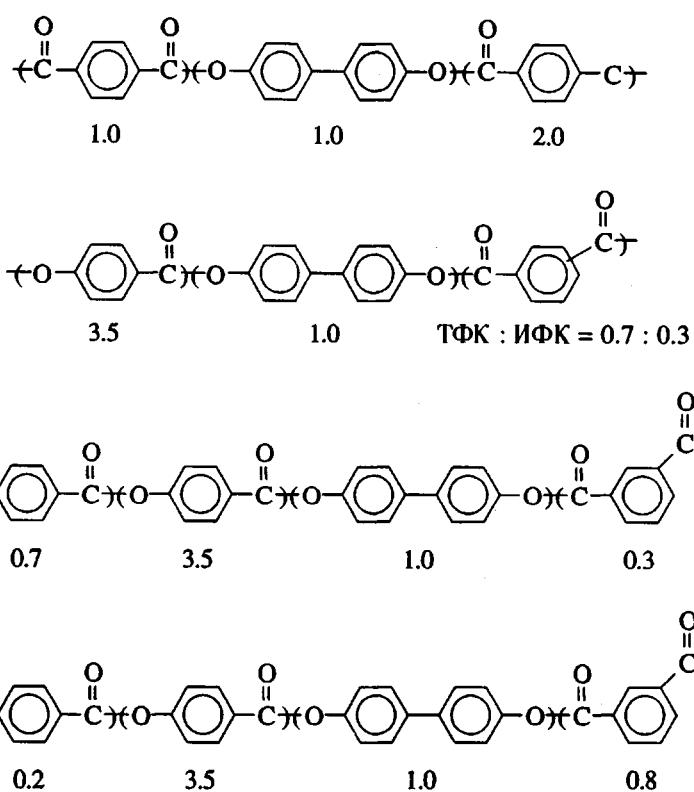


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля Юнга  $E'$  (1–3) и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  (4–6) свежесформованного (1, 4) и отожженного (2, 5) волокна СПЭФ-1 и свежесформованного (3, 6) волокна СПЭФ-2.

отожженных волокон СПЭФ-2 на рис. 1 не приведены. Как видно, независимо от состава сополиэфира и термической предыстории волокон наблюдаются два релаксационных перехода в интервалах  $-60 \dots +30^\circ\text{C}$  и  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ . Здесь наблюдается падение  $E'$  и максимумы на температурной зависимости  $\tan \delta$ . Следует отметить, что интенсивность высокотемпературного перехода для СПЭФ-1 после отжига снижается (рис. 1, кривые 4, 5), но тем не менее остается значительно выше, чем для СПЭФ-2 (рис. 1, кривая 6).

Используемый в настоящей работе резонансный метод ДМР не позволяет оценить энергию активации релаксационных переходов. В работе [12] исследовали ряд термотропных ЖК-полимеров, близких по химическому строению СПЭФ-1 и СПЭФ-2 (на основе терефталевой, изофталевой и гидроксибензойной кислот и *n,n*-диоксибифенола с различным соотношением компонентов).



Методами ДМР и диэлектрической релаксации изучены два их основных релаксационных перехода. Низкотемпературный переход с бимодальным профилем и малой энергией активации (60 кДж/моль) в области  $-60 \dots +80^\circ\text{C}$  связывают

с локальной подвижностью ароматического кольца и групп COO дикарбоновых и гидроксикарбоновой кислот, высокотемпературный переход с более высокой энергией активации (600 кДж/моль) в области  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  – с процессом стеклования.

Эти результаты соответствуют предложенному ранее [11] механизму молекулярной подвижности жесткоцепных ЖК-полиэфиров в твердом состоянии (ниже  $T_{\text{пп}}$ ), согласно которому при повышении температуры происходит последовательное размораживание локальных подвижностей структурных единиц, входящих в состав ЖК-полиэфира. Размораживание наиболее жесткой структурной единицы полиэфира определяет его температурный интервал стеклования.

В случае сополиэфиров марки Ultrax в интервале  $-60 \dots +30^\circ\text{C}$  происходит размораживание подвижности фрагментов терефталевой и изофталевой кислот. Последними размораживаются фрагменты *n,n*-диоксибифенола в интервале  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ , и этот переход является стеклованием.

Сделанное заключение подтверждается данными ДСК. На рис. 2 представлены ДСК-термограммы нагревания и охлаждения свежесформованных и отожженных волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2. На всех кривых в области  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости. Следует отметить, что, если температурный интервал

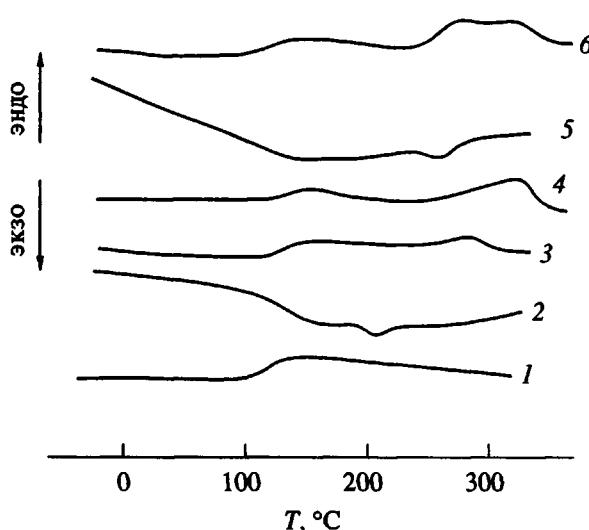


Рис. 2. ДСК-термограммы нагревания свежесформованных (1, 4) и отожженных (3, 6) волокон СПЭФ-1 (1, 3) и СПЭФ-2 (4, 6), а также ДСК-термограммы охлаждения волокон СПЭФ-1 (2) и СПЭФ-2 (5). Скорость нагревания и охлаждения 40 град/мин.

**Таблица 1.** Характеристики температурных переходов и степень кристалличности свежесформованных и отожженных волокон СПЭФ

ЖК-полиэфир	Термическая предыстория	$\Delta C_p$ , Дж/г К	$Q_{пл}$ , Дж/г	$T_t$ , °C	$T_c$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$\chi$ , %
СПЭФ-1	Свежесформованный	0.16	0	180	125	—	<5
	Отожженный	0.11	3.6	240	125	280	16
СПЭФ-2	Свежесформованный	0.06	10.5	270	125	320	21
	Отожженный	0.08	6.6	270	125	320	43

перехода остается без изменений, то величины скачка теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  для СПЭФ сильно зависят от состава и термической предыстории (табл. 1).

Величина  $\Delta C_p$  для свежесформованных волокон СПЭФ-1 значительно превышает  $\Delta C_p$  для СПЭФ-2 (табл. 1); интенсивность высокотемпературного перехода на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  для свежесформованных волокон СПЭФ-1 (рис. 1, кривая 4) также значительно выше, чем для СПЭФ-2 (рис. 1, кривая 6). Такое различие поведения при стекловании свежесформованных волокон исследованных СПЭФ объясняется разной степенью кристалличности. Как следует из табл. 1, для свежесформованного волокна СПЭФ-1 теплота плавления  $Q_{пл}$  практически равна нулю, в то время как для СПЭФ-2  $Q_{пл} = 10.5$  кДж/кг. Казалось бы, изменение соотношения терефталевой и изофталевой кислот незначительно, но оно очень сильно повышает способность СПЭФ к кристаллизации по сравнению со СПЭФ-1. Забегая вперед, следует отметить, что сделанные заключения хорошо соответствуют оценкам степени кристалличности  $\chi$ , по данным РСА (табл. 1).

По этой же причине температура текучести  $T_t$  свежесформованного волокна СПЭФ-1, определенная методом ДМР (180°C) лишь ненамного превышает температуру верхней границы интервала стеклования сополимера (температура стеклования  $T_c$  определялась как середина этого интервала), в то время как  $T_t$  свежесформованного волокна СПЭФ-2 достигает 270°C (табл. 1) и, по-видимому, определяется температурой начала плавления кристаллической фазы сополимера.

Другая ситуация наблюдается для отожженных волокон СПЭФ. Термограмма ЖК таких волокон для СПЭФ-1 (рис. 1, кривая 3) свидетельствует о том, что постепенное повышение температуры выше верхней границы стеклования с длительным отжигом на каждой стадии позволяет сформировать в волокне СПЭФ-1 кристаллы с  $T_{пл} = 280$ °C и  $Q_{пл} = 3.6$  кДж/кг, при этом  $\Delta C_p$  несколько снижается (табл. 1). На это же обстоятельство указывает снижение интенсивности вы-

сокотемпературного перехода на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  для отожженных волокон СПЭФ-1 по сравнению со свежесформованными (рис. 1, кривые 4, 5). Из-за более высокой степени кристалличности  $T_t$  отожженного волокна СПЭФ-1 повышается до 240°C.

Отжиг волокон СПЭФ-2 лишь сдвигает начало плавления кристаллитов в сторону более высоких температур (рис. 2, кривая б),  $T_{пл}$  и  $Q_{пл}$  при этом изменяются незначительно (табл. 1). Возможно, по этой причине  $T_t$  отожженного волокна СПЭФ-2 остается практически без изменений (табл. 1).

Таким образом, соотношение содержания терефталевой и изофталевой кислот влияет лишь на  $T_{пл}$  и степень кристалличности исследованных СПЭФ, а температурные интервалы их двух релаксационных переходов остаются без изменений и определяются химическим строением сополиэфира, точнее наличием того или иного фрагмента в его макромолекулах.

В дополнение к методам ДМР и ДСК моноволокна СПЭФ-1 и СПЭФ-2 испытывали на динамическом анализаторе "Rheometrics", варьируя нагрузку (предварительное натяжение), температуру и частоту воздействия, причем измерения осуществляли, увеличивая (нагружение) и уменьшая (разгружение) нагрузку на одном и том же образце. Замеры в каждой точке проводили в течение 15 мин, что соответствовало времени, необходимому для стабилизации значений динамического модуля.

На рис. 3 приведены результаты испытаний СПЭФ-1 и СПЭФ-2 в режиме динамического нагружения при комнатной температуре и частоте 10 Гц, хотя следует отметить, что характер полученных зависимостей аналогичен и при других условиях проведения эксперимента. Полученные данные качественно типичны для большинства ЖК-полимеров [13–15]. Количественные различия проявляются в более высоких (в ~3 раза)

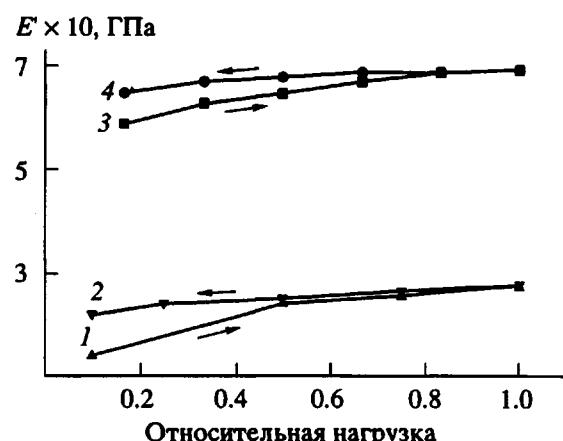


Рис. 3. Зависимость действительной части динамического модуля упругости свежесформованных моноволокон СПЭФ-1 (1, 2) и СПЭФ-2 (3, 4) от приложенной нагрузки: 1, 3 – нагружение, 2, 4 – разгрузка.

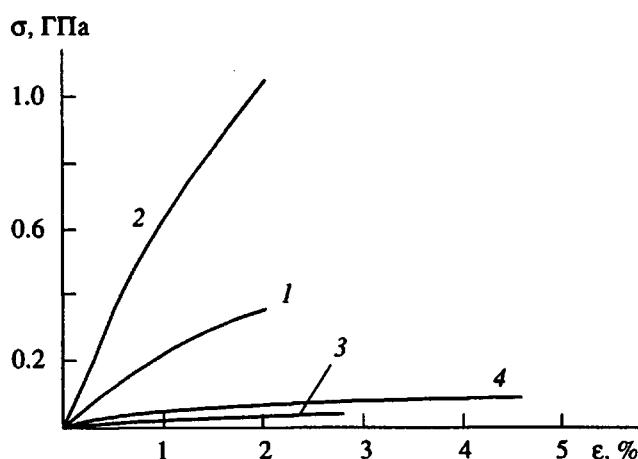


Рис. 4. Кривые растяжения свежесформованных СПЭФ-1 (1, 3) и СПЭФ-2 (2, 4) при комнатной температуре (1, 3) и при 150°C (2, 4).

значениях динамического модуля упругости в случае СПЭФ-2 по сравнению с аналогичными данными для СПЭФ-1, что можно связать с разным уровнем кристалличности в этих системах.

Как можно видеть из рис. 3, зависимости модуля  $E$  от приложенной нагрузки возрастают и для СПЭФ-1 и для СПЭФ-2, причем при разгрузении в обоих случаях значения модуля оказываются более высокими, чем при нагружении. Такой характер кривых может служить косвенным указанием на способность двух исследуемых сополимеров к самоармированию при нагружении [13–15]. Растяжение приводит к доориентации макромолекул вдоль оси волокна, а при последующем снятии нагрузки усовершенствованная структура ча-

стично сохраняется. Важно отметить, что все последующие циклы нагружение–разгружение дают зависимости, совпадающие с кривой разгружения в первом цикле.

Если при динамическом нагружении наблюдается увеличение жесткости СПЭФ, то при статическом нагружении самоармирование этих полимеров отнюдь не очевидно. Так, при комнатной и повышенных до 150°C температурах кривые растяжения для обоих сополиэфиров (рис. 4) имеют типичную форму плавных выпуклых кривых, что указывает на уменьшение модуля упругости в процессе статического нагружения. Отметим, что для некоторых ЖК-полимеров характерны не выпуклые, а вогнутые кривые растяжения и соответственно рост модуля при растяжении [13]. Основное различие между СПЭФ-1 и СПЭФ-2, как и в случае динамического нагружения, заключается в более высоком значении модуля (при комнатной температуре) для второго сополиэфира (60 ГПа) по сравнению с первым (20 ГПа).

Менее однозначным в этом смысле является следующее наблюдение: как оказалось, для СПЭФ-2 характерна существенно более высокая деформируемость при повышенных температурах. Если при комнатной температуре удлинение при разрыве обоих сополиэфиров примерно одинаково (2%), то при 150°C эта характеристика составляет 2.8% для СПЭФ-1 и 5% для СПЭФ-2. Прочность при комнатной температуре равна 350 МПа для СПЭФ-1 и 1 ГПа для СПЭФ-2.

Более высокие значения модуля  $E$  как при динамическом, так и при статическом нагружении могут свидетельствовать о повышенной кристалличности материала в волокнах СПЭФ-2 по сравнению со СПЭФ-1. Это предположение хорошо коррелирует с заключениями, сделанными на основе данных РСА, ДМР и ДСК.

#### Структура и фазовый состав свежесформованного и отожженного волокон СПЭФ

Анализ рентгенограмм свежесформованных волокон СПЭФ (рис. 5а, 5б) свидетельствует о высокой степени ориентации обоих сополиэфиров. Из сравнения картин рассеяния также следует, что в отличие от СПЭФ-1 (рис. 5а), структура СПЭФ-2 уже в исходном состоянии частично кристаллическая. На это обстоятельство указывает наличие относительно хорошо разрешаемых брэгговских рефлексов не только на экваторе и меридиане, но и на первой слоевой линии в квадрантах рентгенограммы (рис. 5б).

Отжиг ведет к развитию кристалличности в обеих системах (рис. 5в, 5г), причем анализ рентгенограмм указывает на существенные различия

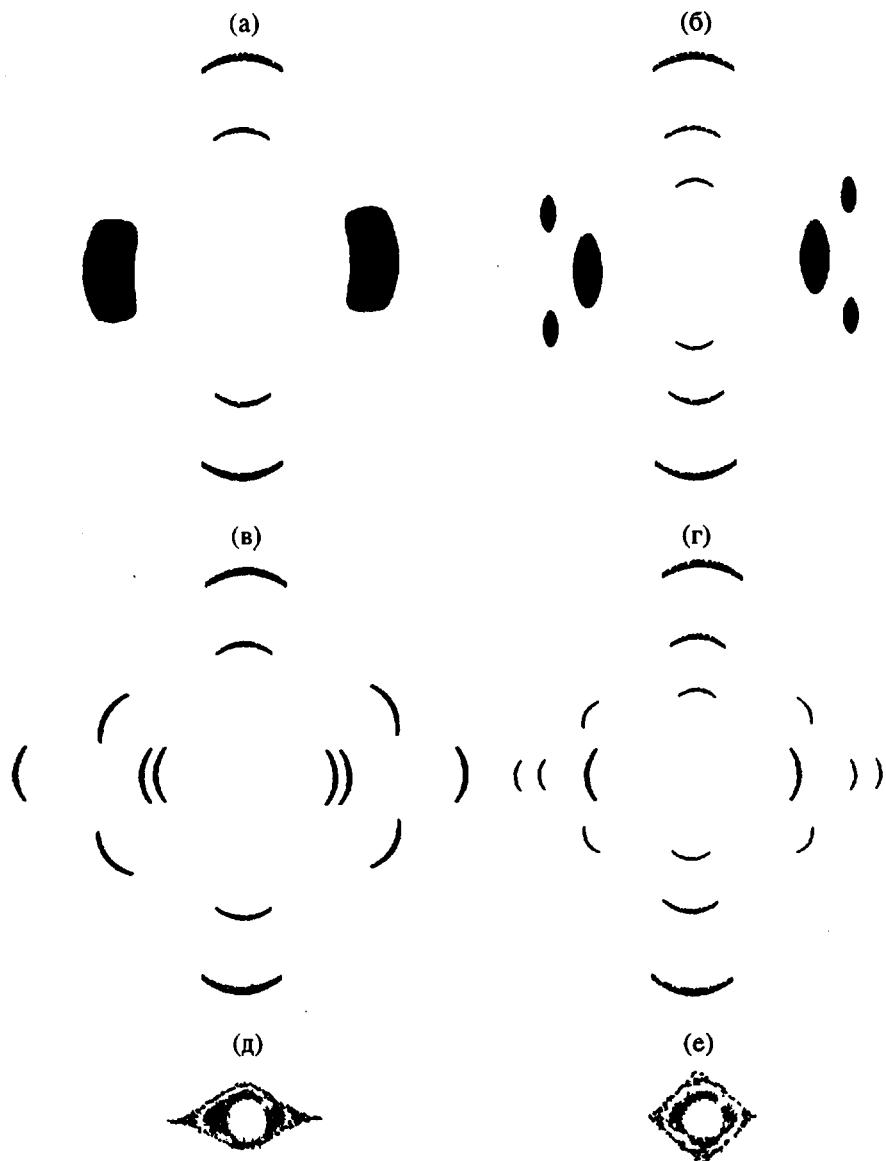


Рис. 5. Рентгенограммы свежесформованных (а, б, д) и отожженных (в, г, е) волокон СПЭФ-1 (а, в, д, е), СПЭФ-2 (б, г) в больших (а-г) и малых (д, е) углах дифракции, полученные при комнатной температуре. Ось волокна вертикальна.

картин рассеяния, возможно, связанные с разными типами кристаллической упаковки отожженных сополиэфиров. В частности, основной рефлекс на экваторе в случае СПЭФ-1 носит явно дублетный характер, тогда как для СПЭФ-2 это совсем не очевидно. На фоторентгенограмме отожженного СПЭФ-1 не удается также визуально зафиксировать меридиональный рефлекс на второй слоевой линии, а на меридиане СПЭФ-2 этот максимум легко наблюдается. Приходится удивляться столь заметной разнице в структуре казалось бы очень близких по химическому строению материалов.

Малоугловые рентгенограммы свежесформованных (рис. 5д) и отожженных (рис. 5е) волокон исследуемых образцов оказались типичными для сополиэфиров данного класса [6–8]. Поскольку для обоих исследуемых сополиэфиров картины малоуглового рассеяния качественно одинаковы, на рис. 5 представлены рентгенограммы лишь одного из них. Согласно ранее проведенному анализу [16], диффузное рассеяние, наблюдаемое как на экваторе, так и на меридиане, отвечает наличию микропустот в волокнах сополиэфиров. Различие в характере картин на рис. 5д и 5е заключается лишь в том, что в случае свежесформованного образца микропустоты имеют резко анизотропную форму (длинная ось микропоры ориентирована

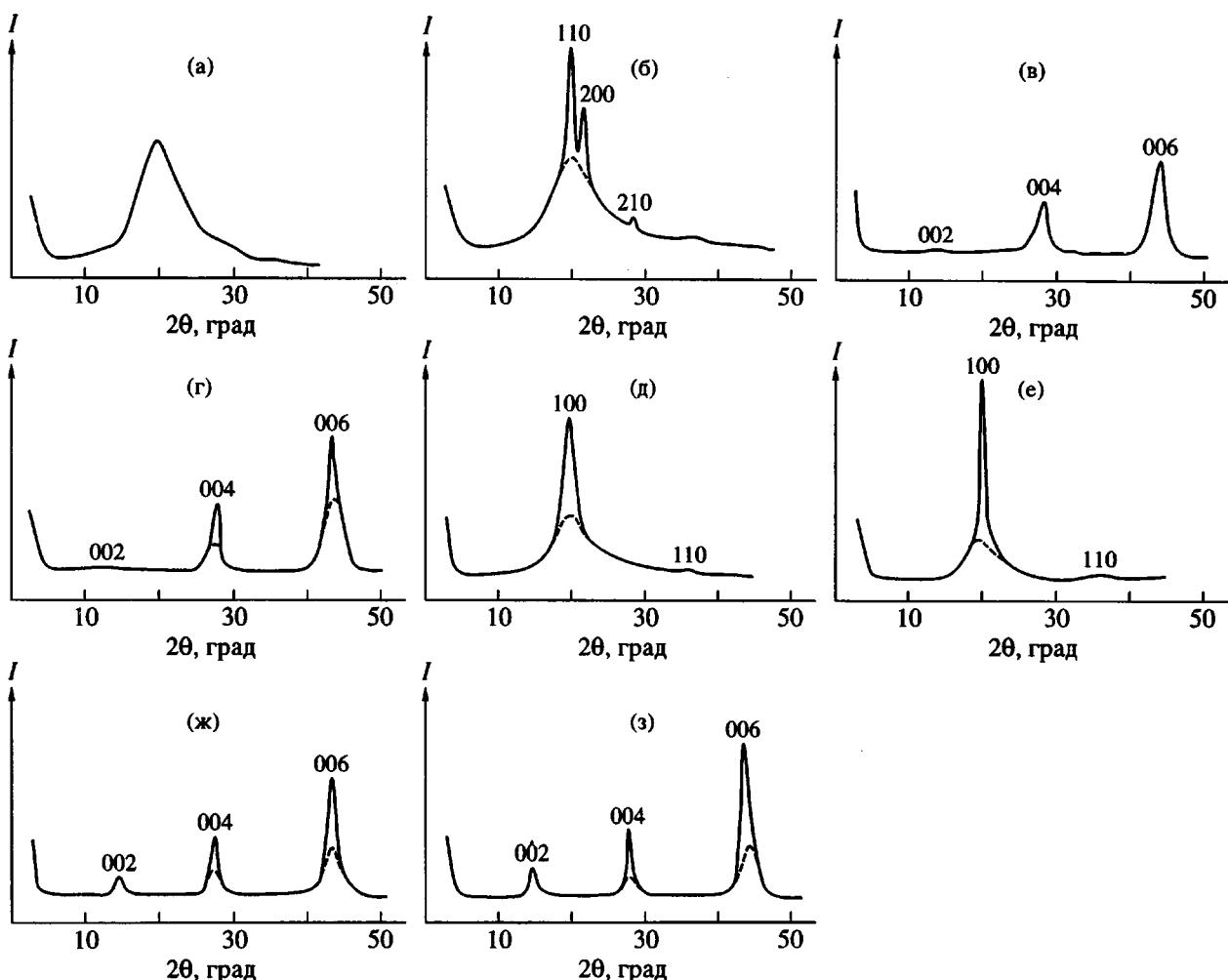


Рис. 6. Экваториальные (а, б, д, е) и меридиональные (в, г, ж, з) дифрактограммы свежесформованного (а, в, д, ж) и отожженного при 235°C (б, г, е, з) волокна СПЭФ-1 (а–г) и СПЭФ-2 (д–з).

вдоль оси волокна), а в случае отожженного материала крестообразная малоугловая картина указывает на то, что микропустоты имеют вид параллелепипеда.

Более детальный анализ рентгеновских данных в больших углах дифракции проведен по экваториальным и меридиональным дифрактограммам образцов СПЭФ-1 и СПЭФ-2, представленным на рис. 6.

На экваторе дифракционной картины (рис. 6а) свежесформованного волокна СПЭФ-1 проявляется максимум диффузного характера ( $2\theta \sim 19.86^\circ$ ), профиль которого напоминает аналогичную кри-  
ву для сополиэфира марки Vectra, описанного нами ранее [7]. На меридиане (рис. 6в) на двух слоевых линиях (четвертый и шестой) наблюдаются брэгговские максимумы, которые, как оказалось, не являются строго порядками отражения друг другу с угловыми положениями  $2\theta \sim 28.27^\circ$  и

$43.76^\circ$  (межплоскостные расстояния 3.15 и 2.07 Å соответственно). Это так называемые апериодические рефлексы, идентификация которых с рентгенографических позиций привела к созданию двух типов принципиально различающихся моделей для кристаллической фазы сополиэфира, упоминавшихся выше [3, 4].

Однако в данном случае, учитывая диффузный профиль рефлексов на экваторе и в квадрантах, о наличии кристаллической фазы в свежесформованном волокне СПЭФ-1 говорить не приходится. Система однофазна или, в крайнем случае, содержит небольшую долю кристаллитов малых размеров, не превышающих 70–80 Å ( $\chi < 5\%$ , что находится на грани чувствительности метода).

Детальный анализ подобной структуры на примере других сополиэфиров данного класса [7, 8] показал, что мы имеем дело с новым типом ЖК-состояния полимеров – так называемым

Таблица 2. Основные кристаллографические параметры для отожженных волокон исследуемых сополиэфиров

Сополиэфир	Индекс Миллера	$2\theta$ , град	$d$ , Å	$\Delta$ , град	$L$ , Å	
Экватор						
СПЭФ-1	110	19.81	4.48	0.6	140	
	200	21.25	4.18	0.7	132	
	211/210	28.02	3.18	—	—	
	Диффузный рефлекс	20.0	4.43	6	—	
Меридиан						
СПЭФ-2	004	004	3.14	1.2	—	
	006	006	2.08	1.5	—	
	Экватор					
	100	20.12	4.41	0.6	140	
СПЭФ-2	110	35.6	2.52	—	—	
	Диффузный рефлекс	20.42	4.35	3	—	
	Меридиан					
	002	14.83	5.97	1.0	—	
СПЭФ-2	004	28.04	3.18	1.3	—	
	006	43.29	2.09	1.5	—	

апериодическим ЖК-смектиком [5, 9]. Как и ранее, в данном случае можно заключить, что свежесформованное волокно СПЭФ-1 обладает практически однофазной структурой, относящейся к полимерным мезофазам именно этого типа.

При отжиге, выше температуры стеклования, как уже отмечалось, наблюдается кристаллизация СПЭФ-1 (рис. бб, бг). Система, в которой кристаллическая и ЖК-фазы сосуществуют, становится двухфазной. Максимальную степень кристалличности 16% удается достичь путем многоступенчатого отжига (см. экспериментальную часть). Методика определения этой величины для ориентированного образца описана в работе [16].

Становится понятным, что именно различиями в структуре, т.е. отсутствием кристаллической фазы в свежесформованных волокнах СПЭФ-1 и ее наличием (до 16%) в отожженном материале, объясняется столь существенная разница в интенсивности высокотемпературных максимумов на кривых зависимостей тангенса механических потерь (рис. 1) данного сополиэфира.

Анализ угловых положений и величин интенсивности всей совокупности брэгговских рефлексов, зафиксированных на рентгенограмме отожженного СПЭФ-1 позволил отнести его кристаллическую решетку к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 8.38$ ;  $b = 5.28$  и  $c = 12.52$  Å. Основные кристаллографические величины приведены в табл. 2, в которой приняты следующие обозначения:  $2\theta$  и  $d$  – угловое положение и межплоскостное расстояние рефлекса;  $\Delta$  и  $L$  – полуширина и размер кристаллита в данном кристаллографическом направлении.

Для СПЭФ-2 ситуация резко отличается от описанной для СПЭФ-1. Как уже отмечалось, даже исходное свежесформованное волокно (рис. бд, бж) содержит значительную долю кристаллической фазы. Соответствующая оценка дала величину 21%. После отжига (рис. бз) это значение увеличивается вдвое – 43%. Наличие значительной доли кристаллической фазы в волокнах СПЭФ-2 объясняет существенное уменьшение интенсивности высокотемпературного максимума на зависимости тангенса угла механических потерь (рис. 1) по сравнению с аналогичной кривой для СПЭФ-1. Однако остается неясной

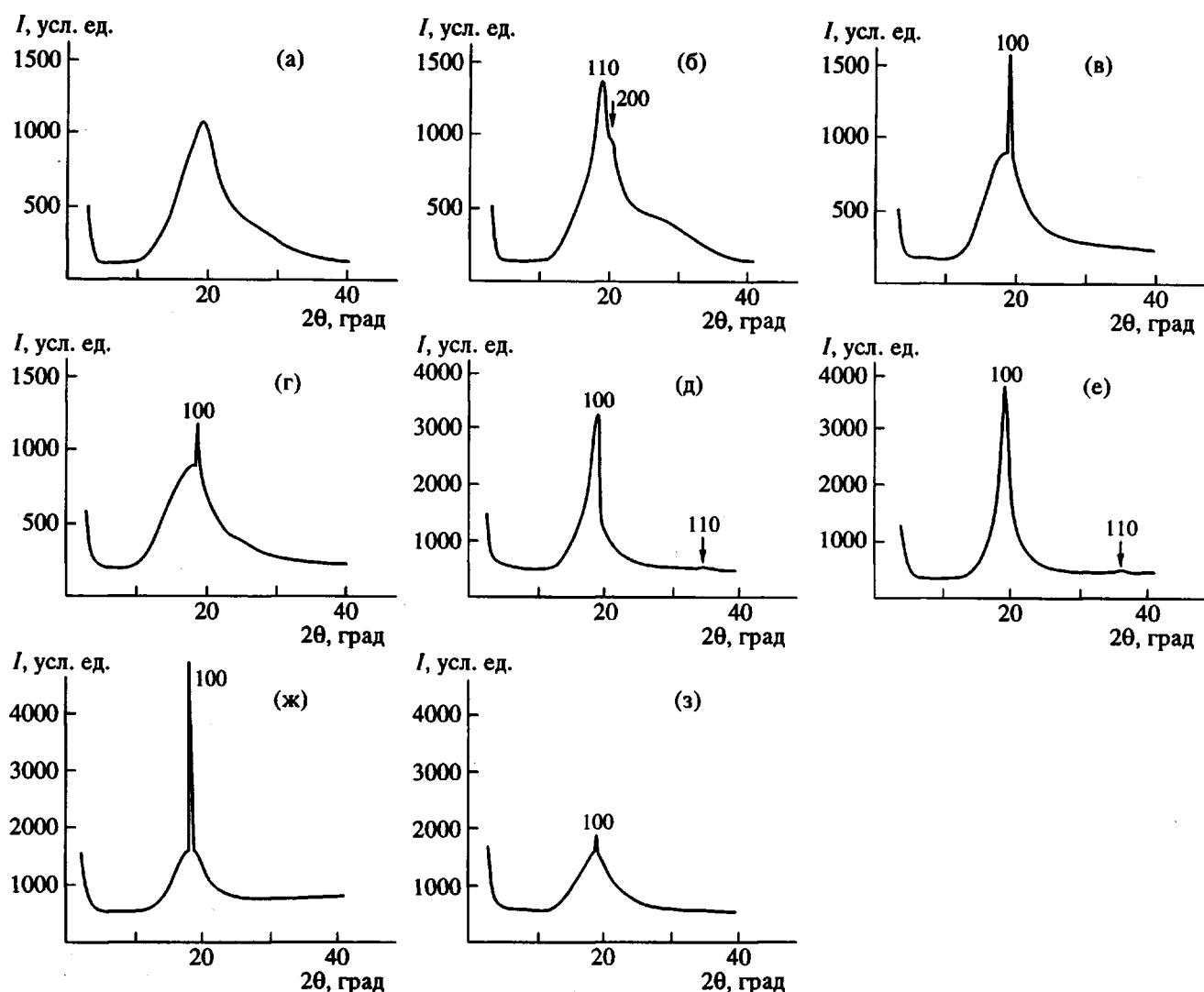


Рис. 7. Эволюция экваториальной картины рассеяния свежесформованного волокна СПЭФ-1 (а-г) и СПЭФ-2 (д-е) при ступенчатом нагревании образца в процессе рентгеновской съемки до 98 (а, д), 143 (б, е), 245 (в, ж) и 295°C (г, з). Время выдержки при каждой температуре 1.5 ч.

причина отсутствия различий в интенсивностях подобных максимумов для исходного и отожженного волокон СПЭФ-2.

Но, пожалуй, самым существенным отличием структуры СПЭФ-2 является иной тип кристаллической упаковки. На экваторе рентгенограмм (рис. бд, бе) наблюдается один сильный ( $2\theta \sim 20.12^\circ$ ) и один очень слабый ( $2\theta \sim 35.6^\circ$ ) рефлексы, отвечающие рассеянию от кристаллической фазы материала. Как оказалось, соотношение межплоскостных расстояний рефлексов равно 1.75. Это

значение весьма близко к величине  $\sqrt{3}$ , что характерно для гексагонального типа кристаллической упаковки.

Анализ совокупности рентгенографических данных, основные из которых приведены в табл. 2, позволил определить параметры гексагональной

решетки отожженного волокна СПЭФ-2:  $a = 5.10$ ,  $c = 12.05 \text{ \AA}$ . Таким образом, структура второго сополиэфира двухфазна как в исходном свежесформованном, так и в отожженном образцах. Разница состоит лишь в существенно большей доле кристаллического материала в последнем случае (более 40%) – величина, редко достигаемая для термопрочных ЖК-сополиэфиров. Структура некристаллической фазы СПЭФ-2, как и в случае СПЭФ-1, относится к апериодическим ЖК-смектикам.

В заключение данного раздела можно констатировать, что несмотря на небольшое различие в химическом строении СПЭФ-1 и СПЭФ-2, структура обеих систем, а именно их способность к кристаллизации и тип кристаллической упаковки, оказываются существенно разными.

*Рентгеноструктурный анализ волокон СПЭФ при повышенных температурах*

Интересно сопоставить температурное поведение волокон исследуемых сополиэфиров с точки зрения рентгеноструктурного анализа с данными ДСК и механических испытаний, описанными выше. На рис. 7 показана эволюция экваториальных дифрактограмм свежесформованных волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2 соответственно, при ступенчатом нагревании образцов в процессе рентгеновской съемки.

До начала температурного интервала стеклования ( $100^{\circ}\text{C}$ ) профиль дифракционной кривой СПЭФ-1 (рис. 7а) мало чем отличается от дифрактограммы материала при комнатной температуре (рис. 6а). При этом интенсивность основного максимума несколько возрастает (рис. 8а) и продолжает расти (но уже более резко) во всем интервале стеклования и выше, вплоть до  $180^{\circ}\text{C}$ . Рост интенсивности на начальном участке кривой на рис. 8а имеет практически обратимый характер и описан нами ранее для других сополиэфиров данного класса [7, 8]. Эффект связан с обратимым изменением разности электронной плотности в межцепных областях и остовах макромолекул при нагревании (охлаждении) полимерного материала, причем наибольшая интенсивность процесса наблюдается именно в температурном интервале стеклования сополиэфира, когда происходит размораживание ротационной подвижности наиболее жесткой структурной единицы макромолекулы СПЭФ.

К концу температурного интервала стеклования начинается кристаллизация сополиэфира, о чем свидетельствует развитие на рентгенограмме помимо основного рефлекса ромбической фазы (110) другого брэгговского максимума (200), который на рис. 7б показан стрелкой. Этот процесс носит необратимый характер. Иными словами, при охлаждении до комнатной температуры кристаллические рефлексы ромбической фазы сохраняются на дифрактограмме, которая становится очень похожей на картину рассеяния отожженного СПЭФ-1 (рис. 6е).

Выше  $180^{\circ}\text{C}$  ситуация еще раз меняется (рис. 7в). Едва начавший развиваться рефлекс (200) исчезает, тогда как основной кристаллический максимум не только сохраняется, но и становится еще более хорошо выраженным на фоне диффузного гало. Его полуширина заметно уменьшается до величины  $\sim 0.4^{\circ}$ , что отвечает поперечному размеру кристаллитов  $\sim 225 \text{ \AA}$ . Заметим, что для отожженного образца эти значения при комнатной температуре составляют  $0.6^{\circ}$  и  $140 \text{ \AA}$  соответственно (табл. 2), а для только начавшей формироваться в области  $130\text{--}180^{\circ}\text{C}$  ромбической формы

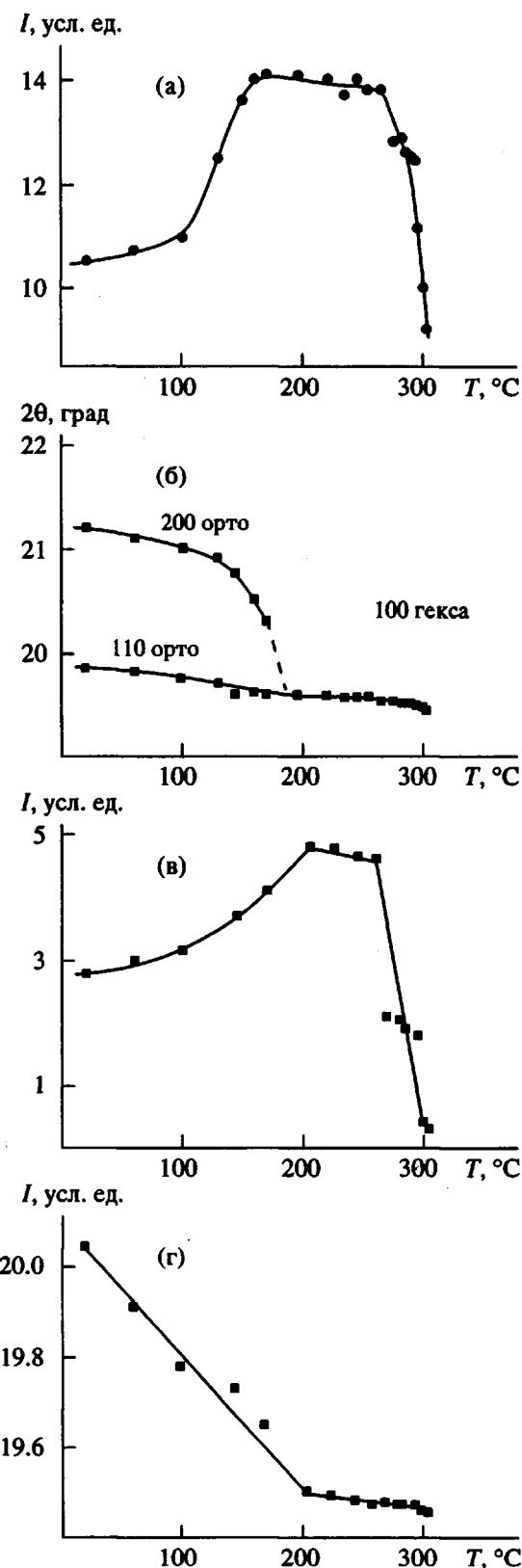


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивности  $I$  (а, в) и углового положения  $2\theta$  (б, г) основных экваториальных рефлексов свежесформованного волокна СПЭФ-1 (а, б) и СПЭФ-2 (в, г) при ступенчатом нагревании.

эти величины составляют вообще  $0.8^\circ$  и  $110 \text{ \AA}$  соответственно.

На температурной зависимости углового положения  $2\theta$  (рис. 8б) можно видеть "сближение" двух основных рефлексов ромбической фазы (110) и (200) при нагревании образца, предварительно отожженного до максимальной температуры  $180^\circ\text{C}$ , и их полное слияние в новый рефлекс (100), по-видимому, гексагональной модификации. Таким образом, при нагревании первого сополиэфира наблюдается полиморфный переход ромбической кристаллической фазы полимера в новую модификацию, наиболее вероятно, гексагонального типа. Наличие лишь одного рефлекса на экваторе рентгенограммы не позволяет строго идентифицировать высокотемпературную форму структуры СПЭФ-1.

Отсутствие на экваторе рентгенограмм высокотемпературной фазы СПЭФ-1 других рефлексов при наличии основного, характеризующегося высокой интенсивностью и малой полушириной, свидетельствует о быстром спадании интенсивности с увеличением дифракционного угла  $2\theta$ . Подобная закономерность есть, как правило, результат дефектности системы, связанный с наличием несогласованных продольных смещений цепей относительно друг друга и возникновением конформационного беспорядка в макромолекулах. Такая структура уже не может быть отнесена к истинно кристаллической и напоминает скорее мезоморфное состояние типа конформационно-разупорядоченного кристалла или, согласно современной терминологии, колончатой мезофазы.

Плавление псевдогексагональной модификации (рис. 7г и 8а), завершается к  $300^\circ\text{C}$ . Выше  $300^\circ\text{C}$  система вновь становится однофазной и обладает структурой типичного ЖК-нematicika.

Если охлаждение полимера до комнатной температуры провести не доходя до  $300^\circ\text{C}$ , то рентгенограмма полимера будет выглядеть, как показано на рис. 6б. Мы проводили охлаждение образца после нагревания до  $295^\circ\text{C}$ , т.е. почти до точки плавления, и до  $235^\circ\text{C}$ , т.е. в области уверенного существования псевдогексагональной модификации. Качественно результат был одинаков: при охлаждении системы наблюдали переход мезофазы в ромбическую кристаллическую структуру, что указывает на обратимый характер обнаруженного перехода. В количественном отношении различие заключалось в разном уровне кристалличности материала: 10% в первом случае и 16% – во втором.

Как и следовало ожидать, температурная эволюция структуры другого сополиэфиров СПЭФ-2 отличается от СПЭФ-1. Анализ экваториальных дифрактограмм свежесформованных волокон

СПЭФ-2 при нагревании (рис. 7д–7з) свидетельствует о том, что при нагревании вплоть до  $200^\circ\text{C}$  (см. также рис. 8в, 8г) исходная, гексагональная, кристаллическая решетка полимера сохраняется. Как и в случае СПЭФ-1, начинает значительно возрастать интенсивность основного кристаллического рефлекса на экваторе (рис. 8в), что сначала связано с расстекловыванием СПЭФ-2, а затем выше  $T_c$  – с ростом степени кристалличности системы. При этом угловое положение максимума до  $200^\circ\text{C}$  монотонно уменьшается (рис. 8г), а полуширина рефлекса снижается от  $0.8^\circ$  до  $0.6^\circ$ , что соответствует некоторому увеличению поперечных размеров кристаллитов от  $110$  до  $140 \text{ \AA}$ .

Выше  $200^\circ\text{C}$  ситуация качественно меняется (рис. 7ж). На экваторе рентгенограммы исчезает слабый, но до этого момента надежно регистрируемый рефлекс гексагональной фазы (110) (рис. 7д, 7е). Полуширина основного максимума (100) уменьшается вдвое, что соответствует увеличению размеров кристаллов до  $240 \text{ \AA}$ . Заметим, что при охлаждении системы от данной области температур до комнатной полуширина максимума опять возрастает с  $0.3$  до  $0.6^\circ\text{C}$  (табл. 2). Иными словами, мы имеем дело с эффектом обратимого изменения поперечных размеров кристаллитов. Этот эффект, описанный нами ранее [17, 18], характерен как раз для мезоморфных полимеров, обладающих структурой мезофазы колончатого типа.

Совокупность приведенных обстоятельств позволяет заключить, что в области  $200^\circ\text{C}$  для СПЭФ-2, как и для СПЭФ-1, наблюдается полиморфный переход типа кристалл–мезофаза, однако в отличие от последнего (в случае СПЭФ-2) гексагональная (а не ромбическая) кристаллическая модификация трансформируется в псевдогексагональную мезофазу. При охлаждении до комнатной температуры исходная структура восстанавливается, что свидетельствует об обратимом характере наблюданного перехода. Если процесс нагревания СПЭФ-2 не прерывается охлаждением (рис. 7з), то в области  $300$ – $320^\circ\text{C}$  происходит плавление псевдогексагональной мезофазы сополиэфира и система переходит в однофазное ЖК-состояние нематического типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ структуры, температурного поведения, механических свойств и фазового состава двух представителей класса термотропных ЖК-сополиэфиров марки Ultrax позволил идентифицировать структуру всех фазовых компонент этих сложных систем и разобраться в природе фазовых и релаксационных превращений в материале при нагревании и охлаждении волокон исследуемых полимеров.

Как удалось установить, казалось бы незначительная разница в химическом строении сополиэфиров СПЭФ-1 и СПЭФ-2, заключающегося в увеличении доли изофталевой кислоты в макромолекуле всего на 5%, приводит к принципиальным различиям поведения сопоставляемых материалов. Если структура свежесформованных волокон СПЭФ-1 однофазна и не является кристаллической, то в случае СПЭФ-2 наблюдается значительное содержание кристаллической фазовой компоненты уже в исходной материале. Если структура кристаллов в отожженном СПЭФ-1 относится к ромбической сингонии, то в случае СПЭФ-2 формируется гексагональная решетка. Наконец, существенно разными оказались величины максимально достижимых степеней кристалличности обоих материалов, различающиеся более, чем вдвое.

В поведении исследуемых сополиэфиров наблюдаются и общие закономерности, позволяющие отнести данные объекты к классу уже изученных статистических сополиэфирах, таких как Vectra и ряд других. В частности, некристаллическая фазовая компонента в СПЭФ-1 и СПЭФ-2 обладает структурой, относящейся к так называемым апериодическим ЖК-смектикам – новому типу мезоморфных состояний в полимерах. При нагревании обоих сополиэфиров происходит фазовое превращение кристаллической модификации в псевдагексагональную мезофазу – мезоморфное состояние, характерное как правило для гибкоцепных элементоорганических полимеров. Однако для класса термотропных ЖК-полиэфиров это состояние оказалось скорее типичным, нежели уникальным. Остается, правда, открытым вопрос о том, какого рода наблюдаемый фазовый переход. Отсутствие теплового эффекта в момент превращения, излом, а не скачкообразное изменение на температурных зависимостях межплоскостных расстояний (угловых положений рефлексов) в сочетании с обратимым характером процесса позволяет предположить, что данное полиморфное превращение следует отнести к фазовым переходам второго, а не первого рода. Насколько однозначно данное заключение, покажет сравнение температурного поведения сополиэфиров марки Ultrax с другими полимерами подобного типа.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю признательность профессору E. Fischer и доктору M. Stamm за возможность проведения значительной части рентгеноструктурных измерений в Институте полимерных исследований общества Макса Планка (г. Майнц, Германия) и за полезные замечания при обсуждении полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brostow W., Hess M., Lopez B.L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2262.
2. Lu X., Windle A.H. // Polymer. 1995. V. 36. № 3. P. 451.
3. Windle A.H., Viney C., Golombok R., Donald A.M., Mitchell G.R. // Faraday Disc., Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 55.
4. Gutierrez G.A., Chivers R.A., Blackwell F., Stamatoff J.B., Yoon H. // Polymer. 1983. V. 24. P. 937.
5. Antipov E.M., Artamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // Liquid-Crystalline Polymer Systems / Ed. by Isayev A.I., Kyu T., Cheng S.Z.D. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1996. P. 259.
6. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
7. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
8. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 833.
9. Antipov E.M., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // J. Macromol. Sci., Phys. 1996. V. 35. № 3/4. P. 591.
10. Hanna S., Romo-Urbe A., Windle A.H. // Nature. 1993. V. 366. P. 546.
11. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
12. Naoki S., Akira N. // J. Tosoh. Res. 1992. V. 36. № 1. P. 87.
13. Кудрявцева С.Е., Коврига В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 628.
14. Кудрявцева С.Е., Самардуков Е.В., Коврига В.В. // Механика композит. материалов. 1995. Т. 31. № 1. С. 10.
15. Кудрявцева С.Е. // Механика композит. материалов. 1996. Т. 32. № 1. С. 98.
16. Antipov E.M., Stamm M., Fischer E.W. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 328.
17. Antipov E.M., Kulichikhin V.G., Platé N.A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
18. Антипов Е.М., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 811.

## Phase and Relaxation Transitions of Thermotropic Liquid-Crystalline Copolyester Ultrax

**E. M. Antipov\*, I. A. Volegova\*\*, Yu. K. Godovskii\*\*, S. E. Kudryavtseva\*,  
and D. O. Zhukov\***

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

*\*\* State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—Phase and relaxation transitions in the commercial thermotropic LC copolymers (trade marks Ultrax 4002 and Ultrax 4003) with different ratios between the components in macromolecules were studied by the methods of X-ray analysis, differential scanning calorimetry, and mechanical relaxation spectroscopy. Even though the two copolymers studied have only a slight difference in composition, their structures and the temperature dependences of their properties appear to be quite different. In particular, the of freshly formed fibers samples show a two-fold difference in the maximum degree of crystallinity upon annealing. The two materials are characterized by quite different crystal structures and abilities to crystallization. It was found that the glass transition temperature of two Ultrax copolymers, as determined by activation of the mobility of the most rigid structural units, is independent of the composition and is equal to ~125°C. The annealed copolymers are two-phase systems, in which the crystalline phase coexists with an LC phase having an unusual structure. The latter phase is characterized by aperiodic spatial arrangement of smectic layers. On heating, the crystalline phase of copolyester exhibits transition to a pseudohexagonal mesophase.