

УДК 541.64.536.7

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СОПОЛИЭФИРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 1997 г. Х. М. Абдуллаев, Ш. Т. Туйчиев, Д. С. Шерматов

Таджикский государственный университет
734025 Душанбе, ул. Рудаки, 17

Поступила в редакцию 12.07.95 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Рентгенографическим методом изучены фазовые переходы в сополиэфирах полиэтилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой разной удельной вязкости и различным соотношением гибкого и мезогенного фрагментов. На рентгенограмме сополиэфира с наименьшей удельной вязкостью обнаружено дугообразное сгущение интенсивности на фоне аморфного рассеяния, имеющего вид дебаевского кольца. С повышением температуры текстура исчезает, а при 250°C спонтанно возникает вновь, причем ось "новой" текстуры ориентирована под углом ~30° относительно исходной. Определены области существования двухфазной (локальные кристаллиты в нематической матрице) и гомогенной (нематической) структур расплавов сополиэфиров, а также влияние фазового состояния расплава на механические свойства экструдатов сополиэфиров.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] показано, что сополимерам этилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой (ОБК) при содержании ОБК более 60% присуща композиционная неоднородность, обусловленная наличием в расплавах сополиэфира твердой кристаллической фазы, формируемой блоками ОБК. Кристаллическая фаза вносит специфические особенности в режим течения расплава, в частности усиливается вязкопластическое поведение, резко возрастает энергия активации течения, часто появляется зависимость вязкости от времени и т.д. [5–8]. Однако до сих пор остается неясной эволюция гетерофазной структуры в процессе плавления и ее влияние на механические свойства изделий. В связи с этим изучение фазового состояния расплава и поведение изотропной, ЖК- и кристаллической фаз в зависимости от температуры представляет несомненный интерес.

В настоящей работе проведено температурное исследование структуры сополиэфиров с удельной вязкостью $\eta_{ud} = 0.3$ (образец I), 0.67 (образец II) и 0.72 (образец III), содержащих в основной цепи жесткие мезогенные группы оксибензойной кислоты, разделенные гибкими ПЭТФ-развязками. Соотношение ОБК : ПЭТФ = 70 : 30, 65 : 35 и 60 : 40 для образцов I–III соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополиэфиров описан в работах [9, 10]. Температура начала плавления образцов I–III, определенная поляризационно-оптическим способом, составляет 208, 230 и 211°C. При этих темпе-

ратурах сополиэфиры переходят в ЖК-состояние. Полное плавление кристаллитов образцов I–III, определенное по исчезновению кристаллического рефлекса на большеугловых дифрактограммах, происходит при 235, 265, 240°C. Температура изотропизации всех образцов превышает 400°C.

Нагревание образцов проводили в специальной термоячейке с бериллиевыми окошками, помещенной в рабочих узлах аппаратов УРС-55а и ДРОН-2 ($CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Фоторентгенограммы и дифрактограммы снимали при строго фиксированных температурах ($\pm 0.5^\circ C$) на таблетках толщиной 1 мм, полученных путем холодного прессования порошка (давление ~ 10 МПа). Кривые рассеяния рентгеновских лучей снимали в интервале углов $2\theta = 3^\circ$ – 30° с шагом сканирования 1° . Из полученных кривых вычитали фоновое рассеяние с учетом поглощения в образце.

Экструдаты для механических испытаний образцов I–III получены из двухфазных расплавов при 218, 240 и 221°C, а из гомогенных ЖК-расплавов – при 245, 270 и 250°C соответственно. Эти температуры на $\sim 10^\circ C$ превышают температуры изотропизации. Разрывную прочность определяли при комнатной температуре на вискозиметре растяжения с постоянной скоростью при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе приготовления таблетки методом холодного прессования порошков сополиэфиров происходит формирование хорошо развитой тек-

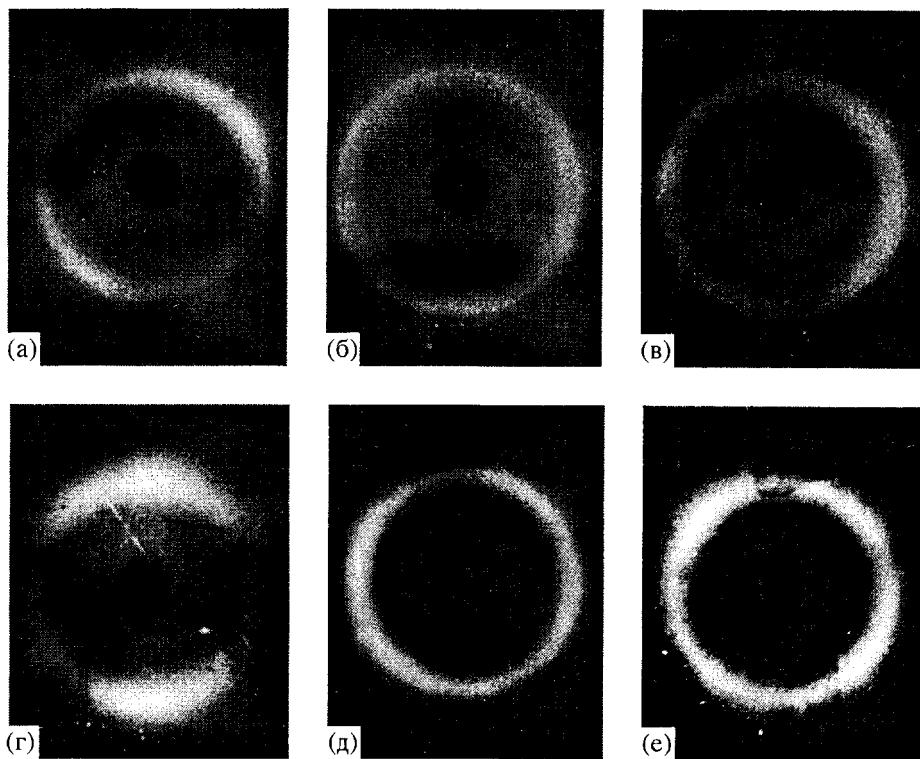


Рис. 1. Фоторентгенограммы образцов I (а–г) и II (д, е) при 25 (а, д), 210 (б), 230 (в) и 250°C (г, е).

стуры. При этом, несмотря на идентичность условий прессования во всех случаях, возникновение текстуры при комнатной температуре было обнаружено только для сополиэфира I (рис. 1а), тогда как для образцов II и III текстура не проявлялась (рис. 1д, образец II). Предполагалось, что при нагревании материала выше точки плавления эффект текстурирования будет исчезать, или, иными словами, влияние предыстории приготовления образца на формирование его структуры при повышенных температурах будет нивелироваться. Как видно из рис. 1б и 1в, для образца I так и происходит. С повышением температуры до 230°C интенсивность рефлексов возрастает и рентгенограммы сополиэфира трансформируются в дебавеские кольца с равномерным распределением интенсивности.

Однако, как это ни парадоксально, выдержка образца I при 250°C дает неожиданный эффект, связанный с возникновением новой текстуры, ось которой ориентирована под углом ~30° по отношению к исходной (рис. 1г). Этот эффект устойчиво воспроизводится при многократных повторах, в которых каждый раз использовали свежие навески образца I. Более того, сополиэфиры готовили двумя способами: в первом случае после выдержки при 250°C образец закаливали в холодной воде и получали рентгенограмму при комнатной температуре, а во втором – рентгенограмму снимали непосредственно при 250°C. В обоих слу-

чаях наблюдается появление новой текстуры. Физические причины подобного явления остаются в данный момент невыясненными, поскольку никаким внешним воздействиям за исключением силы тяжести образец в процессе эксперимента не подвергали. По-видимому, возникновение новой текстуры связано с температурной эволюцией структуры самого материала, хотя пока и непонятно, каким образом.

Рентгенограммы исходных образцов II и III идентичны (рис. 1д), и с повышением температуры в них происходят однотипные изменения. Увеличение температуры вплоть до плавления и перехода в ЖК-состояние вызывает слабое размытие рефлекса и некоторый рост его интенсивности (рис. 1а).

Картины рассеяния объектов исследования, приведенные на рис. 2, представляют собой суммацию дифракционных кривых, отвечающих рассеянию на кристаллической и некристаллической фазах полимера. Известно, что строгого подхода для разложения суммарной кривой не существует. Поэтому в настоящей работе применяли приближенную процедуру, которую при всех температурах проделывали одинаковым образом. Разложение производили с учетом симметричности аморфного гало. Из дифрактограмм сополиэфира ПЭТФ с *n*-оксибензойной кислотой видно, что рассеяние от аморфной фазы сосредо-

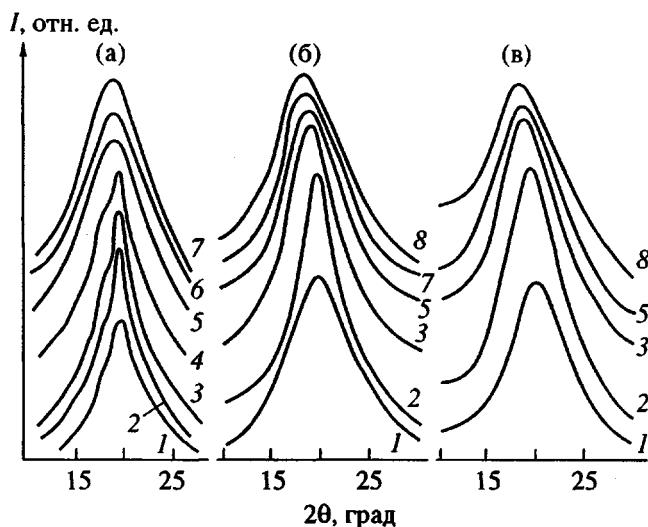


Рис. 2. Дифрактограммы образцов I–III при 25 (1), 150 (2), 200 (3), 220 (4), 230 (5), 240 (6), 250 (7) и 270°C (8).

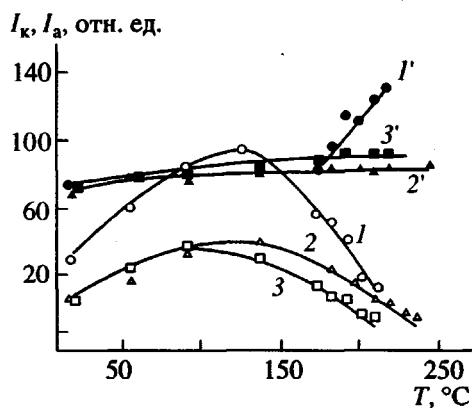


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности в максимуме кристаллических (1–3) и "аморфных" (1'–3') рефлексов для образцов I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3').

точено в левом крыле рефлекса. Считая в первом приближении форму аморфного гало гауссовой, восстанавливали его профиль из условий симметричности. Затем на половине высоты рефлекса определяли радиальную полуширину. Угловое положение нормали, проведенной к этой линии, соответствует максимуму положения аморфного гало. Форма профиля рефлекса аморфного гало вплоть до $T_{\text{пп}}$ низкоплавких кристаллитов слабо зависит от температуры, а ее действие существенным образом сказывается на высоте пика над рефлексом. Каждый раз, вычитая из дифрактограммы нагретого до определенной температуры образца дифрактограмму исходного СПЭ, находили величины интенсивности аморфного и кристаллического рефлексов. Как оказалось, измеряемые рентгеновские характеристики, а именно,

угловое положение $2\theta_{\text{max}}$ и интенсивность I_{max} , достаточно хорошо описывают тенденцию температурных изменений картины рассеяния, отвечающую за эволюцию фазового состава системы при нагревании.

Максимумы аморфного гало и основного кристаллического рефлекса на кривых рассеяния всех образцов локализованы практически при одном и том же угле $2\theta = 20^\circ$. Угловые положения обоих максимумов не зависят от состава сополиэфира и величины удельной вязкости. Наличие двух типов рассеяния на большеугловой рентгенограмме свидетельствует о гетерофазности структуры сополиэфиров в исходном состоянии.

Диффузный широугловой максимум на большеугловой рентгенограмме исследуемых полимеров указывает на жидкостную упорядоченность в упаковке мезогенов [11]. Средние значения межцепочных расстояний в замороженной нематической фазе и кристаллических участках для исходных сополиэфиров составляют $\sim 4.4 \text{ \AA}$. С повышением температуры до 180–190°C интенсивность в максимуме аморфного (скорее жидкокристаллического) гало I_a всех образцов слабо, но линейно возрастает. При более высоких температурах (200–250°C) I_a образцов II и III практически неизменна, а для образца I интенсивность существенно возрастает (рис. 3). Последнее, по всей видимости, обусловлено появлением текстурированного рассеяния.

Изменение интенсивности кристаллических рефлексов I_k от температуры носит экстремальный характер (рис. 3, кривые 1–3). Нагревание до 120 (образец III) и 140–150°C (образцы I и II) сопровождается развитием кристаллизационных процессов, приводящих к росту I_k . Дальнейшее повышение температуры до $T_{\text{пп}}$ вызывает существенное падение I_k . Согласно поляризационно-оптическим исследованиям, начало плавления кристаллитов образцов I и III соответствует температурам 208 и 211°C, а образца II – 230°C. Несмотря на это, как видно из рис. 4а, линейный рост размеров кристаллитов продолжается до 230°C для образцов I и III и до 260°C для образца II. Выше этих температур следы кристаллических образований на большеугловых рентгенограммах сополиэфиров исчезают.

Можно представить себе эволюцию структуры ЖК-расплава следующим образом. При охлаждении расплава после синтеза формируется два типа кристаллитов: одни обогащены ПЭТФ (низкоплавкие), другие – ОБК (высокоплавкие). Доля кристаллической фазы, по-видимому, не превышает 20–30%, а остальная масса охлажденного материала представляет собой замороженную застеклованную ЖК-фазу. При этом следует отметить, что для данного класса полимеров имеют место две температуры стеклования: при

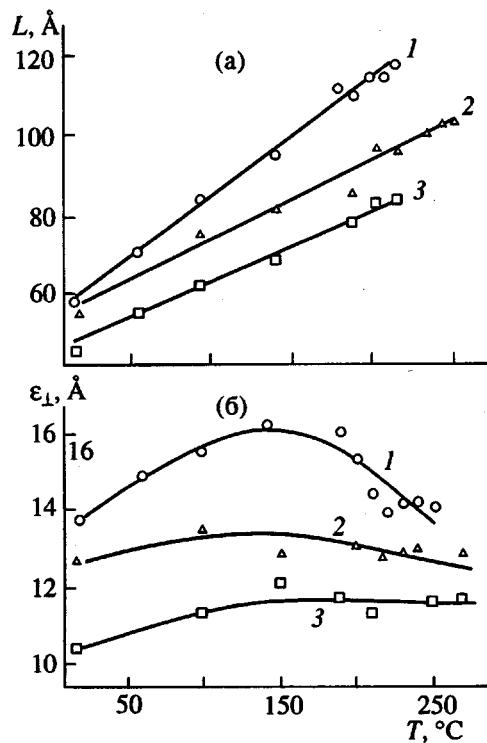


Рис. 4. Температурная зависимость размеров кристаллитов (а) и корреляционного порядка (б) образцов I (1), II (2) и III (3).

~80 и 190°C [3, 12–14]. Не исключено, что верхняя точка стеклования соответствует размораживанию (расстекловыванию) ЖК-матрицы и близка к температуре размягчения образца. Определяемые поляризационно-оптическим методом точки плавления связаны с плавлением лишь одной из кристаллических модификаций, обогащенной ПЭТФ. При этом расплав приобретает подвижность, хотя в нем и сохраняются редкие высокоплавкие кристаллиты, формируемые блоками ОБК.

Таким образом, выше первой $T_{\text{пл}}$ сополиэфиры I и III в интервале 210–235°C и образец II при 230–265°C являются двухфазными. Выше указанных температур, т.е. при $T > 235^\circ\text{C}$ в расплавах образцов I и III и при $T > 265^\circ\text{C}$ в расплаве образца II образуется однородная нематическая ЖК-структура.

Известно, что из полуширины дифракционного максимума ΔS в предположении лоренцевой формы профиля можно оценить значения корреляционных длин ϵ_1 [15]. Как видно из полученных значений ϵ_1 (рис. 4б), эта величина варьируется в пределах 11–17 Å, что с учетом среднего межцепочечного расстояния (4.4 Å) соответствует области корреляции размером 2–4 цепи. Полученные значения ϵ_1 характерны для нематических мезофаз. Оптические исследования расплавов сополиэфиров в скрещенных поляризаторах также обнаружи-

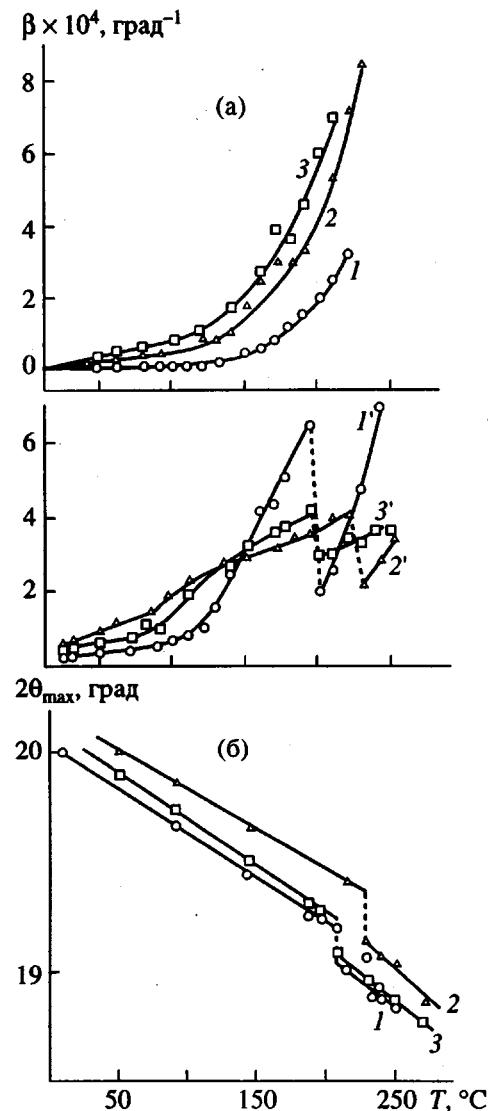


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов термического расширения кристаллических (1–3) и "аморфных" (1'–3') участков сополиэфиров (а) и углового положения "аморфного" гало (б) образцов I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3').

вают характерные для нематических мезофаз нитевидные текстуры.

Как видно из рис. 4б, температурные зависимости ϵ_1 имеют такой же экстремальный характер как и зависимости I_a-T , причем они наиболее четко проявляются для образца I. Сравнение численных значений ϵ_1 образцов показывает, что имеются определенные различия в значениях корреляционного порядка в зависимости от величины удельной вязкости и соотношения компонентов сополиэфиров. При близком соотношении компонентов возрастание $\eta_{\text{уд}}$ вызывает уменьшение корреляционного порядка на 1.5–2 Å (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4б). В то же время при близкой $\eta_{\text{уд}}$ сополиэфиром образцу с большой

Значения разрывной прочности экструдатов, полученных из двухфазного (σ_1) и гомогенного ЖК-расплавов (σ_2) сополиэфиров I–III

Образец	σ_1 , МПа	σ_2 , МПа
I	350	1380
II	470	1030
III	510	750

долей мезогенного фрагмента (II) соответствует большее значение ε_1 , чем образцу с меньшей долей ОБК (III).

Повышение температуры приводит к неидентичным изменениям в структуре "аморфных" и кристаллических участков сополиэфиров и зависит от соотношения компонентов и величины удельной вязкости. В пределах стеклообразного состояния коэффициент теплового расширения

$$\beta = \frac{\theta_0 - \theta_1}{\theta} \frac{1}{T}$$
 (где θ_0 и θ – угловые положения максимумов рефлексов исходного и нагретого до температуры T образца) кристаллических участков всех трех сополиэфиров слабо возрастает с температурой (рис. 5а). При более высоких температурах вплоть до плавления темп роста кристаллических участков образцов II и III существенно выше, чем образца I. Например, в состоянии предплавления низкоплавких кристаллитов образца I (208°C) их β ниже, чем в случае образцов II и III, в 2.2 и 2.8 раза соответственно. Это означает, что высокоплавкая кристаллическая структура сополиэфира с большей удельной вязкостью (независимо от соотношения гибкого и мезогенного фрагментов) обладает большей устойчивостью к термическому расширению. Однако, несмотря на существенное различие β образцов I и III их температуры начала текучести и плавления высокоплавкой структуры практически одинаковы (208, 211 и 235, 240°C).

Из рис. 5 видно, что температурный ход кристаллических участков сополиэфиров идентичен для образцов II и III и отличается от образца I. В стеклообразном состоянии для всех образцов наблюдается слабое изменение функции $\beta(T)$. С дальнейшим ростом T до температуры плавления β образца I резко увеличивается, тогда как для образцов II и III наблюдается лишь его относительно слабый рост. Переход через первую T_{pl} (для низкоплавких кристаллитов) сопровождается скачкообразным изменением β "аморфных" участков. Этот скачок характерен и для температурной зависимости положения "аморфного" гало (рис. 5б). Можно полагать, что скачок зависимости $\beta-T$ обусловлен структурным переходом, связанным с превращением твердого сополиэфира в

точке плавления в двухфазный (ЖК и высокоплавкие кристаллиты) расплав.

Как видно из рис. 5а, в двухфазной и гомогенной (ЖК) областях β образца I с температурой резко возрастает, а для образцов II и III наблюдается относительно слабое увеличение зависимости $\beta-T$. Переход расплава из двухфазной в гомогенную область на характер кривых $2\theta-T$ и $\beta-T$ не влияет.

Выше отмечено, что фазовое состояние расплава существенно влияет на режим его течения и на механические свойства получаемых из расплава экструдатов. В таблице приведены значения разрывной прочности экструдатов, из двухфазного (σ_1) и гомогенного ЖК-расплавов (σ_2) сополиэфиров I–III. Как видно, образцы, полученные из однородного ЖК-расплава, обладают значительно более высокими значениями прочности, чем образцы из двухфазного расплава. Это означает, что наличие кристаллической фазы в ЖК-расплаве ухудшает механические свойства получаемых экструдатов.

Авторы признательны Е.М. Антипову (ИНХС РАН, Москва) за обсуждение работы и сделанные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muramatsu H., Krigbaum W.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 803.
2. Cuculo J.A., Chen G.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 179.
3. Jackson W.I., Kunfuss H.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2043.
4. Benson R.S., Lewis D.N. // Polym. Commun. 1987. V. 28. № 10. P. 289.
5. Куличихин В.Г. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 331.
6. Куличихин В.Г., Полушкин Е.Ю., Парсамян И.Л., Литвинов И.А., Хохлов П.И., Раскина А.Б., Волохина А.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
7. Васильева О.В., Акулин Ю.И., Хохлов П.И., Забутина М.П., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1461.
8. Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Парсамян И.Л., Липатов Ю.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 51.
9. Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Э.У., Ашурев Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
10. Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Уринов Э.У., Ашурев Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
11. de Vries A. // Pranama Suppl. 1975. № 1. P. 93.
12. Blizzard K.G., Baird D.G. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.
13. Sugigama H., Lewis D.N., White J.L., Fellers J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2329.
14. Viney C., Windle A.H. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. № 9. P. 2661.
15. Ocko B.M., Kortan A.R., Birgeneau R.J., Goodby J.W. // J. Phys. 1984. V. 45. № 1. P. 113.

Phase Transformations in Copolymers Based on Poly(ethylene terephthalate) and Hydroxybenzoic Acid

Kh. M. Abdullaev, Sh. T. Tuichiev, and D. S. Shermatov

Tadzhik State University, pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734016 Tadzhikistan

Abstract—Phase transformations in copolymers between poly(ethylene terephthalate) and *para*-hydroxybenzoic acid, having various characteristic viscosities and different ratios of the flexible and mesogenic fragments, were studied by method of X-ray diffraction. The X-ray diffraction pattern of a copolymer with minimum viscosity exhibits an arc-like feature with increased scattering intensity against the amorphous scattering background having the shape of the Debye ring. As the temperature increases, the texture first vanishes and then spontaneously appears again at 250°C, with the “new” texture axis making an angle of about 30° with respect to the initial direction. The domains of existence of a two-phase structure (local crystallites in a nematic matrix) and homogeneous (nematic) structures in the copolyester melt were determined. The effect of the phase state of melt on the mechanical properties of extruded copolymers was studied.