

УДК 541.64.539.2

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ТВЕРДОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОПОЛИЭФИРЕ VECTRA¹

© 1998 г. В. П. Шантарович, В. В. Густов, Э. Ф. Олейник,
И. Б. Кевдина, О. Б. Саламатина, З. К. Азаматова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 04.02.98 г.
Принята в печать 02.06.98 г.

Методом измерения времени жизни позитронов произведена оценка количества и размера элементов свободного объема в жидкокристаллическом сополиэфире Vectra. Показано, что отжиг при 275°C приводит к уменьшению количества этих объемов ~30%. Одноосное сжатие до $\epsilon \approx 40\%$ ведет к весьма существенному (до 60%) увеличению количества элементов свободного объема. С использованием программы CONTIN получена картина трансформации распределения элементов свободного объема по количеству и размерам в результате сжатия. Методами РТЛ и ДСК обнаружены структурные особенности образцов, различающихся условиями приготовления и обработки. Результаты ДСК и РТЛ обнаруживают соответствие между характером кривых и дефектностью образцов, определенной позитронным методом: ЖК-полимер Vectra, подобно стеклообразным полимерам, запасает энергию при деформации, и носителями энергии являются, как показывают позитронные измерения, дефекты, имеющие размеры порядка нескольких ангстрем.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время метод измерения времени жизни позитронов широко используется для изучения элементов свободного объема (ЭСО) в полимерных системах [1–5]. Позитроны (e^+) и позитроний ($e^+e^- = Ps$) стремятся локализоваться в областях пониженной плотности, незанятых ЭСО [5], ибо позитроний, обладая собственным электроном, при взаимодействии с окружающими молекулами испытывает отталкивательное обменное взаимодействие, а позитрон – отталкивательное кулоновское взаимодействие от остовов атомов.

Принципиальное значение для метода имеет связь аннигиляционных характеристик с количеством и эффективным размером ЭСО [2]. Такая связь основана на знании кинетики захвата позитронов в дефекты, а также на определении характеристик аннигиляционного излучения, извлекаемых при обработке спектров с помощью специ-

альных математических программ PATFIT [6] и CONTIN [7]. Первая из них описывает временное распределение аннигиляционного излучения в виде суммы отдельных экспонент (со скоростями распада $\lambda_i = 1/\tau_i$ и интенсивностями I_i), а вторая – в виде непрерывного распределения времен жизни позитронов, которое восстанавливается путем обратного преобразования Лапласа с учетом разрешающей способности измерительной установки.

В настоящей работе оба типа обработки применены для анализа аннигиляционных спектров ЖК-сополиэфира Vectra A950 и Vectra C ("Hoechst-Celanese") в твердом состоянии. Одновременно были проведены РТЛ и ДСК-измерения образцов, позволяющие исследовать структурные переходы в полимерах [8, 9]. Интенсивность термoluminesценции увеличивается при температурах размораживания движения различных фрагментов макромолекул. Кроме того, как показано ранее [10], механизм высовечивания и характер кривых весьма сильно зависят от микродефектности

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32762 и 95-03-08325).

образцов. Таким образом, качественно правильность оценки количества ЭСО может быть проверена с помощью РТЛ-измерений. ДСК-измерения, кроме стандартного определения температур релаксационных и фазовых переходов, позволяют получить данные о сохранении энергии твердым полимерным образцом при его деформировании.

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Кинетику захвата позитронов и позитрония в ЭСО полимерной структуры рассматривали в ряде ранних исследований [2–4]. Полученные результаты сводились к тому, что для трехкомпонентного разложения временного распределения аннигиляции скорости захвата позитронов v_+ и позитрония v_{ps} в дефектах (ЭСО) могут быть связаны с концентрациями этих микрообъемов (N_+ и N_{ps}) и характеристиками временного распределения аннигиляционного излучения (времена жизни τ_i и интенсивности компонент I_i , $i = 3$) соотношениями

$$v_+ = 4\pi D_+ R_+ N_+ = (\lambda_f - \lambda_2) I_2 / \Gamma \quad (1)$$

$$v_{ps} = 4\pi D_{ps} R_{ps} N_{ps} = 4(\lambda_f - \lambda_3) I_3 / 3\Gamma, \quad (2)$$

где $\Gamma = I_1 - I_3/3$; $\lambda_i = 1/\tau_i$; $\lambda_f = (\Gamma\lambda' + I_2\lambda_2 + I_3\lambda_3)/(\Gamma + I_2 + I_3)$ и представляет собой скорость свободной аннигиляции (нелокализованного позитрона) в полимере, а $\lambda' = \tau_1 + [\tau_1 - \tau_3/(8\tau_3 + 1)]I_3/3\Gamma$ и времена жизни τ выражены в наносекундах. Коэффициент диффузии позитрона D_+ в полимерных структурах оценивали ранее. Например, для ПЭ он составляет $0.1 \text{ см}^2/\text{с}$ [5]. Для D_{ps} в ряде сшитых резин установлено значение $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а наши последние оценки [11] для единственного исследованного с этой точки зрения стеклообразного полимера – полифениленоксида дают 0.5×10^{-4} – $1.5 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. В результате в наших последующих вычислениях для стеклообразного полимера Vectra при комнатной температуре принято $D_{ps} = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Связь времени жизни позитрония с радиусом поры R для не слишком больших времен ($< 10 \text{ нс}$) может быть выражена известным соотношением [12]

$$\begin{aligned} \lambda_3 &= \tau_3^{-1} = \\ &= 2(\text{нс})^{-1} \{ 1 - [R/R_0] + 0.159[\sin(2\pi R/R_0)] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $R = R_0 - \delta R$; $\delta R = 0.166 \text{ нм}$ и является эффективной толщиной слоя у поверхности поры (определенную в калибровочных экспериментах), на котором происходит аннигиляция позитрония. Формулы (1) и (2) выражают связь интенсивностей компонент спектра и других его характеристик с количеством ощущаемых позитронами и позитронием дефектов при трехкомпонентном описании временного распределения, реализуемом с помощью PATFIT. Реальная картина, однако, может быть сложнее (например, может иметь место неэкспоненциальный характер распределения). Поэтому такой подход является лишь одним из полезных приближений. Более строгим оказывается описание распределения $Y(t)$ как непрерывного спектра скоростей аннигиляции позитронов (CONTIN)

$$Y(t) = \varphi^*(t)[N(t) \int \alpha(\lambda) \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda + B], \quad (4)$$

которое задается плотностью вероятности $\alpha(\lambda)$ аннигиляции со скоростью λ , а переход к непрерывному распределению дефектов по размерам $f(R)$ осуществляется по формуле

$$f(R) = \alpha(\lambda) d\lambda / dR, \quad (5)$$

где λ определяется выражением (3). B – фон случайных совпадений. Нетрудно видеть, что при непрерывном описании спектра $\alpha(\lambda)$ фактически играет роль интенсивностей I_i , фигурирующих в дискретном представлении. Звездочка означает конволюцию приборной функции $\varphi(t)$ и бесконечного числа отрицательных экспонент.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения временных распределений аннигиляционного излучения позитронов выполняли при комнатной температуре с помощью аннигиляционного спектрометра фирмы "Ortec" (США) с разрешающей способностью (ширина кривой мгновенных совпадений на полувысоте) 230 пс при ширине одного канала анализатора 50 пс. Использовали радиоактивный источник позитронов $^{22}\text{NaCl}$ на никелевой фольге. Вклад от аннигиляции в источнике, как и разрешающая способность

Таблица 1. Корреляция аннигиляционных характеристик и температуры стеклования ряда полимеров и ЖК-сополиэфира ("исходный" Vectra)

Вещество	τ_1 , нс	I_1 , %	τ_2 , нс	I_2 , %	τ_3 , нс	I_3 , %	T_c , К
	I компонента		II компонента		III компонента		
ПЭ	0.170 ± 0.001	30.8 ± 2.0	0.44 ± 0.02	36.0 ± 2.0	2.47 ± 0.02	33.2 ± 0.2	~ 200
ПС	0.230 ± 0.010	41.4 ± 2.0	0.54 ± 0.02	26.0 ± 2.0	2.13 ± 0.02	32.6 ± 0.2	~ 373
ПММА	0.230 ± 0.005	44.4 ± 1.1	0.47 фикси- рованный	32.4 ± 1.3	1.98 ± 0.01	23.2 ± 0.2	~ 390
ПК	0.190 ± 0.010	25.6 ± 2.0	0.41 ± 0.02	50.0 ± 2.0	2.03 ± 0.02	24.4 ± 0.2	~ 418
ПСФ	0.230 ± 0.010	32.9 ± 2.0	0.43 ± 0.02	50.0 ± 2.0	2.04 ± 0.02	17.1 ± 0.2	~ 463
"Исходный" Vectra A950	0.255 ± 0.003	55.3 ± 1.6	0.43 фикси- рованный	36.3 ± 1.5	1.38 ± 0.02	8.4 ± 0.2	~ 403
ПФО	0.250 ± 0.010	30.1 ± 2.0	0.41 ± 0.02	62.0 ± 2.0	3.26 ± 0.02	7.9 ± 0.2	~ 475

Примечание. ПСФ – полисульфон, ПФО – полифениленоксид.

прибора $\phi(t)$, учитывали в программе обработки распределений аннигиляции PATFIT и CONTIN. Суммарная статистика в каждом спектре составляла $(1-1.5) \times 10^6$ совпадений, что обеспечивало достоверность описания по PATFIT, а при обработке по CONTIN достигала 1.5×10^7 совпадений.

РГЛ-измерения проводили на термolumинографе ТЛГ-68 со скоростью повышения температуры образцов 10 град/мин. Образцы предварительно облучали γ -источником ^{60}Co до дозы 10 кГр. Температурный диапазон измерений 80–375 К.

ДСК-измерения выполняли на дифференциальном микрокалориметре DSC-910 ("Du Pont") при нагревании со скоростью 20 град/мин.

Исследовали ЖК-сополиэфиры промышленной марки Vectra A950 и Vectra C (Hoechst-Celanese), являющиеся статистическими сополимерами 4-параметридоксибензойной и 6-гидрокси-2-нафтойной кислот при соотношении компонентов 0.73 : 0.27. Хотя оба полимера имели одинаковый состав, они несколько различались по температуре плавления. Исходные листьевые образцы были предоставлены фирмой-изготовителем в виде массивных пластин ($d = 5$ мм) и тонких пленок ($d = 45$, 65 и 250 мкм). В позитронных экспериментах при работе с тонкими пленками для обеспечения полного поглощения позитронов использовали стопки из нескольких слоев.

Исходные образцы (пластины) имеют по толщине неоднородную структуру. Для них характерна морфология "shell-core". Поверхностный слой – микроскопически бесструктурное образование и, по-видимому, по строению адекватно представлено исходными пленочными образцами. На поверхности пластин можно наблюдать "разводы", связанные, вероятно, с ориентацией образца во время литья под давлением.

Для внутренних слоев пластин на микроскопическом уровне характерна волокнистая морфология, которая, возможно, становится более ярко выраженной в процессе раздира образца, при механическом отделении верхнего слоя от массы пластины.

Для исходных образцов по литературным данным [13, 14] характерна низкая степень кристалличности (5–10%), которая растет до 25–30% при высокотемпературном (275° , 11 ч на воздухе) отжиге. Остальная масса полимера не имеет трехмерной решетки и представляет собой фазу, замороженную ниже T_c в стекло из макромолекул со смектическим ЖК-упорядочением с апериодической слоевой упаковкой [13].

Исследованные в данной работе образцы можно разделить на три группы (табл. 1–3). К первой (табл. 1) относится набор стеклообразных образцов, исследованных для сравнения с аннигиляционными характеристиками Vectra A950. Во вторую (табл. 2) входят образцы Vectra различной толщины, поскольку ожидалось, что свойства

Таблица 2. Результаты трехкомпонентного разложения временных распределений аннигиляционного излучения по PATFIT в образцах Vectra и оценки количества (N_{Ps}) и эффективных размеров (R_{Ps}) ЭСО по этим данным

Образец	Позитронные характеристики				
	τ_1 , нс I_1 , %	τ_2 , нс I_2 , %	τ_3 , нс I_3 , %	$N_{Ps} \times 10^{19}$ см $^{-3}$	R_{Ps} , Å
“Исходный”, Vectra A950, 2 мм	0.255 ± 0.010	0.425 фиксированный	1.38 ± 0.01	1.70	2.2
	55.3 ± 1.6	36.3 ± 2.0	8.4 ± 0.2		
Vectra C, 45 мкм	0.288 ± 0.003	0.425 фиксированный	1.41 ± 0.04	0.56	2.3
	69.60 ± 1.80	26.86 ± 1.50	3.54 ± 0.02		
Vectra A950, 60 мкм	0.260 ± 0.038	0.425 фиксированный	1.37 ± 0.01	2.0	2.2
	54.41 ± 1.51	35.10 ± 1.70	9.49 ± 0.22		
Vectra A950, 250 мкм	0.262 ± 0.004	0.425 фиксированный	1.35 ± 0.02	1.67	2.1
	56.53 ± 1.64	35.34 ± 1.84	8.13 ± 0.22		

Таблица 3. Влияние отжига и деформации “исходного” образца Vectra на характеристики аннигиляционного спектра и ЭСО

Образец	Аннигиляционные характеристики				
	τ_1 , нс I_1 , %	τ_2 , нс I_2 , %	τ_3 , нс I_3 , %	$N_{Ps} \times 10^{19}$, см $^{-3}$	R_{Ps} , Å
“Исходный”, Vectra A950, 2 мм	0.255 ± 0.01	0.425 фиксированный	1.38 ± 0.01	1.70	2.2
	55.3 ± 1.6	36.3 ± 2.0	8.4 ± 0.2		
Деформация исходного образца (40%)	0.262 ± 0.002	0.425 фиксированный	1.36 ± 0.02	2.30	2.2
	52.8 ± 1.8	36.3 ± 2.0	10.8 ± 0.3		
Отжиг исходного образца (275°C, 11 ч)	0.267 ± 0.004	0.425 фиксированный	1.39 ± 0.02	1.20	2.2
	58.52 ± 1.74	34.96 ± 1.92	6.52 ± 0.21		
Деформация отожженного образца ($\varepsilon = 40\%$)	0.265 ± 0.004	0.425 фиксированный	1.39 ± 0.15	2.00	2.2
	55.38 ± 1.56	34.94 ± 1.74	9.68 ± 0.21		

приповерхностного слоя и массы образца могут различаться, и этот вклад проявится с уменьшением толщины. При этом были выбраны образец толщиной 2 мм, вырезанный из пластины Vectra A950 (“исходный”), а также пленки Vectra A950: (250 мкм), Vectra A (60 мкм) и Vectra C (45 мкм). В третью группу (табл. 3) входят (наряду с исходным) образцы, подвергшиеся обработке трех типов: отжигу “исходного” образца при 275°C в теч-

ение 11 ч, деформации отожженного образца одноосным сжатием до $\varepsilon = 40\%$, такой же деформации “исходного” образца.

Таблицы 1–3 содержат данные обработки аннигиляционных спектров по программе PATFIT, а также результаты некоторых оценок, выполненных с использованием этих данных. Следует заметить, что для образцов Vectra при обработке по PATFIT имела место сильная корреляция между

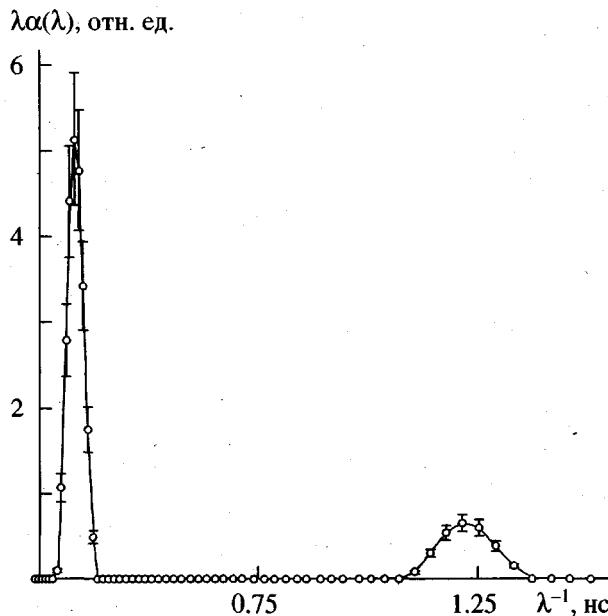


Рис. 1. Плотность вероятности аннигиляции позитронов с данным временем жизни τ или скоростью $\lambda = 1/\tau$: $\lambda\alpha(\lambda)$ для исходного образца Vectra A950.

параметрами I_1 , τ_1 и I_2 , τ_2 . Поэтому в окончательном варианте обработки приходилось фиксировать значения τ_2 , найденные в предварительном анализе со свободными параметрами. Некоторые результаты обработки по CONTIN показаны на рис. 1, 2. Кривые РГЛ приведены на рис. 3, 4 и кривые ДСК – на рис. 5–7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опубликовано немало результатов исследований ЖК-соединений методом аннигиляции позитронов [15–19]. Общее заключение состоит в том, что в спектрах времени жизни позитронов в этих веществах присутствует долгоживущая компонента, связанная с аннигиляцией атомов ортопозитрония в ЭСО с размером порядка нескольких ангстрем. Анализ этих данных приводит к выводу, что с повышением температуры образа (уменьшением порядка), при переходе от трехмерного кристалла к смектической, нематической, холестерической и изотропной фазам время жизни позитрония τ_3 (а иногда и интенсивность долгоживущей компоненты I_3) возрастает, причем скачкообразно в точках фазового перехода. Например, в холестерил бензоате [17] τ_3 увеличивается с 1.3 нс до 3.1 нс. Можно заключить, что для одного и того же соединения размеры ЭСО, в которых аннигилирует позитроний, оказываются

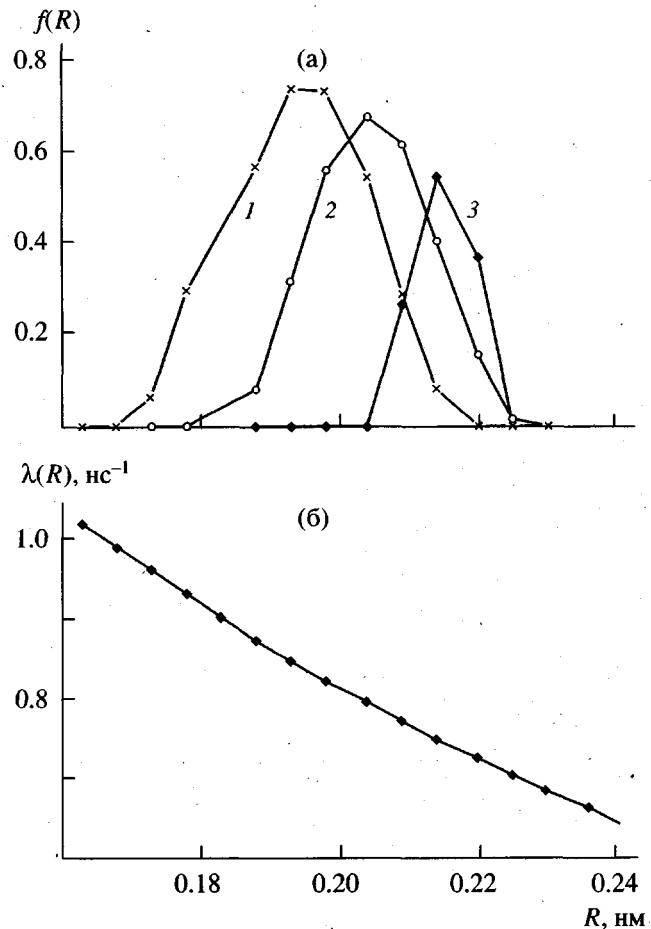


Рис. 2. Плотность вероятности аннигиляции позитрония в элементах свободного объема радиуса R для деформированного (1), исходного (2) и тонкого (Vectra C) (3) образцов Vectra (а), а также зависимость скорости аннигиляции позитрония от радиуса дефекта, вычисленной по формуле (3) (б).

больше в нематической, т.е. более высокотемпературной фазе, чем в смектической. Это связано не столько с температурой, сколько с происходящими при разогреве структурными изменениями: а именно с появлением более крупных ЭСО. При этом различия в индивидуальных характеристиках материалов преобладают. Так, оказывается, что время жизни позитрония в нематической структуре *n*-азоксианизола (1.0 ± 0.1) нс короче, чем в смектической структуре холестерил стеарата (2.4 ± 0.1) нс или холестерил миристата (2.9 ± 0.1) нс. Это же обстоятельство имеет место для полимерных жидкких кристаллов. Например, в поликарилате, имеющем, согласно работе [18], нематическую структуру в температурном интервале 21–80°C, время жизни позитрония короче (1.8 – 2.4 нс),

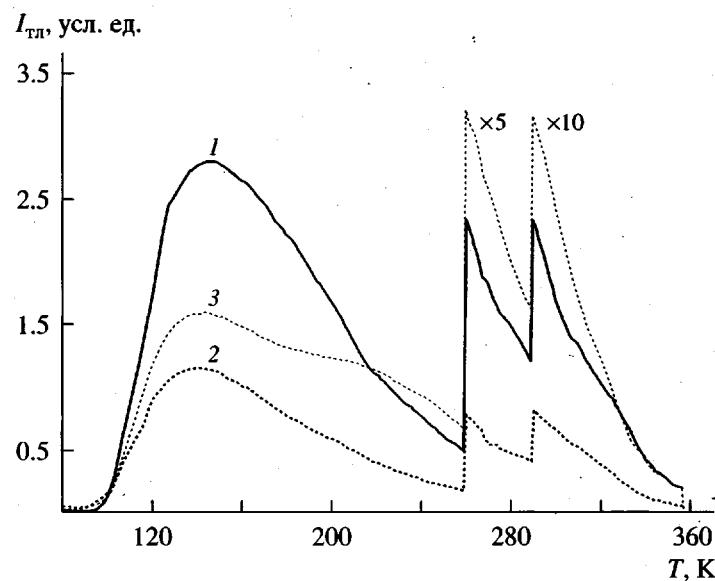


Рис. 3. Зависимость интенсивности термolumинесценции I_{TL} от температуры T для исследованных позитронным методом образцов ЖК-сополиэфира Vectra A950 (1), Vectra A (2) и Vectra C (3). Толщина пленки 250 (1), 60 (2) и 45 мкм (3).

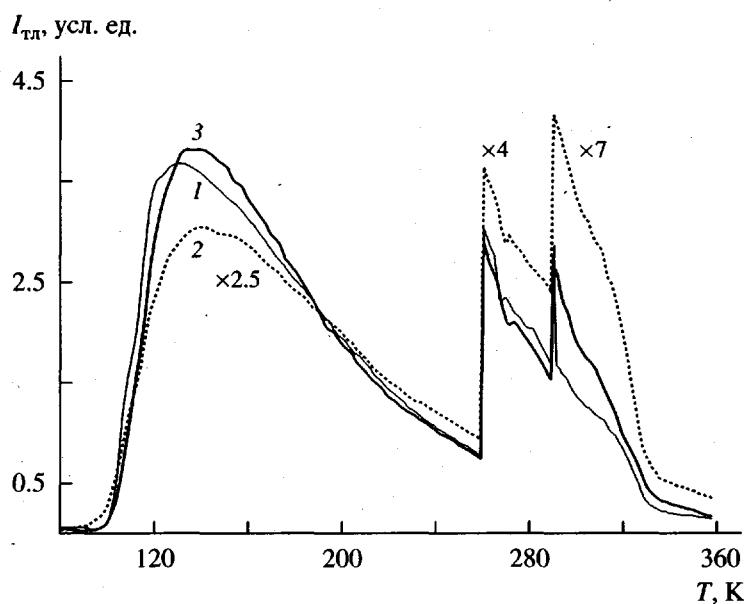


Рис. 4. Зависимость интенсивности термolumинесценции I_{TL} от температуры T образцов ЖК-сополиэфира Vectra: 1 – “исходный” литой образец Vectra A950, 2 – “исходный” отожженный в течение 11 ч при 275°C образец, 3 – деформированный образец ($\varepsilon \approx 40\%$).

чем в смектической структуре поли-*n*-метилстирила (2.45–2.6 нс), существующей в интервале 107–125°C.

Наряду с влиянием индивидуальных свойств ЖК-веществ определенную роль здесь может играть различие температур, ибо, как видно, в пределах одной фазы с ростом температуры времена

жизни позитрония (размеры ЭСО) весьма существенно увеличиваются.

По опубликованным данным можно также заключить, что изменения интенсивности долгоживущей позитрониевой компоненты I_3 (связанной с количеством ЭСО) весьма существенны при переходе из изотропного жидкого в ЖК-состояние

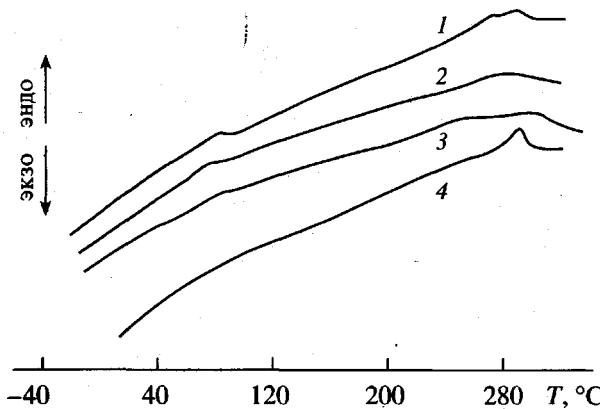


Рис. 5. Кривые ДСК для тонких пленок Vectra C. $\delta = 250$ (1), 60 (2) и 40 мкм (3); 4 – второе прогревание для образцов 1–3 после их охлаждения в калориметре от 310°C со скоростью 50 град/мин. Масса образцов при ДСК-измерениях 7.95 (1, 2) и 7.8 мг (3).

(например, для смектического поли-*n*-метилстиrola с 25 до 20%), в то время как переход смектик–трехмерный кристалл проявляется значительно слабее, а переход нематик–стеклообразный полимер при 21°C для соединения поли[ω -(4'-цианофенилокси-1-бензоил-4-окси)гексил акрилат] по I_3 не проявляется вообще, хотя определенные вы-

воды можно сделать по изменению температурных коэффициентов. Поэтому для ЖК-веществ целесообразно делать выводы о структуре ЭСО лишь на основании аннигиляционных данных при изменении состояния одного и того же образца или образцов близкого химического состава.

Также были сопоставлены аннигиляционные характеристики сополиэфиров Vectra с изученными нами ПЭ и стеклообразными полимерами ПС, ПММА, ПК, ПСФ и ПФО (табл. 1). Как видно, имеется некоторая зависимость между I_3 и удаленностью температуры измерения от температуры стеклования: интенсивность долгоживущей компоненты аннигиляционного спектра меняется от 33% для ПС ($T_c \approx 373$ K) до 8% для ПФО ($T_c = 475$ K). ЖК – сополиэфир Vectra A950 ($I_3 = 8.4 \pm 0.2\%$) явно лежит в нижней части таблицы, что соответствует его сравнительно высокой температуре стеклования ($T_c \approx 403$ K [13, 14]). Сравнивая ЖК-сополиэфир Vectra A950 и наиболее близкий к нему по аннигиляционным характеристикам ПФО, можно заключить, что Vectra A950 является одним из наиболее плотно упакованных полимеров. В самом деле, для полимера Vectra характерны наиболее короткие значения t_3 , т.е. наименьшие по размеру микрообъемы. По сравнению с ПК, ПС и ПФО образец Vectra A950

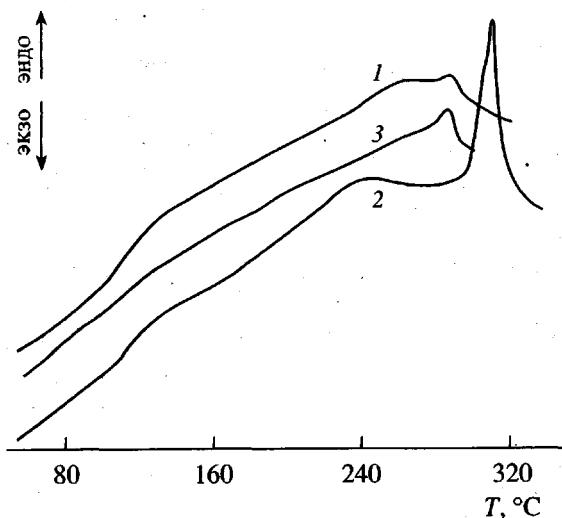


Рис. 6. Кривые ДСК для “толстых” образцов Vectra (образцы-цилиндры с диаметром $d = 2$ мм и высотой $h = 3$ мм, механически выточенные из исходных пластин): 1 – первое прогревание исходного образца, масса 14.75 мг; 2 – первое прогревание для образца, подвергнутого перед измерением отжигу при $T = 275^\circ\text{C}$ в течение 11 ч, масса образца 14.75 мг; 3 – второе сканирование образца 2 после его охлаждения от 320°C со скоростью 50 град/мин.

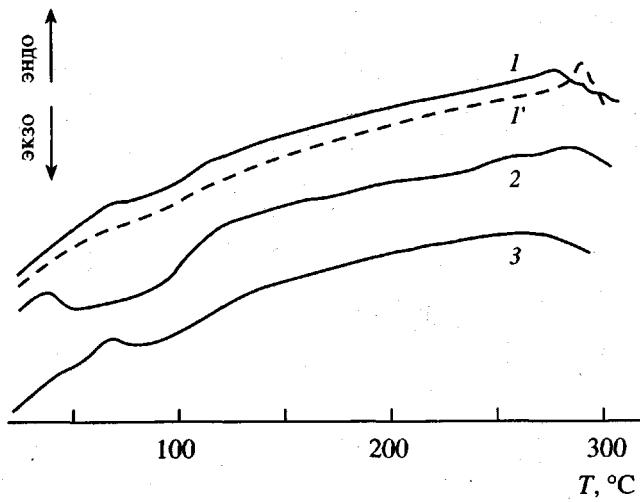


Рис. 7. Кривые ДСК для недеформированного (1) и деформированного (2) “толстых” образцов Vectra (образцы-столбики с $d = 2$, $h = 3$ мм; масса 13 мг. Условия деформации: $T_{\text{деф}} = 25^\circ\text{C}$, одноосное сжатие, $\varepsilon_{\text{ост}} = 59.3\%$). 1' – второе прогревание недеформированного образца (после охлаждения образца 1 от 300°C со скоростью 50 град/мин); 3 – деформированный образец после его релаксации в свободном состоянии при 25°C в течение 1000 ч. $\varepsilon_{\text{ост}} = 19.5\%$.

имеет значительно менее интенсивную компоненту I_2 , связанную с аннигиляцией позитронов, не образовавших позитроний и захваченных в ЭСО полимерной структуры. Таким образом, этих дефектов в ЖК-сополиэфире также оказывается меньше, чем в ПК, ПС и ПФО. Соответственно компонента I_1 , связанная с аннигиляцией e^+ в бездефектных с точки зрения позитронов областях структуры в полимере Vectra оказывается максимальной ($I_1 = 55.3 \pm 1.6\%$).

Аннигиляционные характеристики различных образцов Vectra приведены в табл. 2. Как видно, они не слишком отличаются друг от друга, за исключением тонкого (несколько десятков микрон) образца Vectra C, который имеет минимальное $I_3 = 3.5\%$ и, следовательно, минимальную дефектность (общее количество ЭСО). Поскольку вклад от аннигиляции на поверхности образца возрастает с уменьшением его толщины, структура приповерхностного слоя, по-видимому, отличается от структуры на глубине. Оценки N_{Ps} по формуле (2) дают $1.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для "исходного" образца Vectra A950 и $0.56 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для образца Vectra C. Точность оценки составляет $\sim 6\%$ от приводимой величины во всех случаях.

Аналогичный вывод следует из анализа кривых высыпчивания РТЛ (рис. 3): данные для образца Vectra C весьма отличаются от всех остальных. Кривая высыпчивания имеет явно выраженный максимум (накладывающийся на низкотемпературный максимум) в области 220–240 К, который может быть объяснен существованием приповерхностных слоев со структурой, отличной от структуры на глубине. При этом образец Vectra C представляет собой гетерогенную систему, в которой области пониженной и повышенной дефектности разделены, и размораживание подвижности носителей зарядов происходит в различных температурных интервалах [10]: менее дефектные материалы являются наиболее жесткими, и подвижность в них размораживается при более высокой температуре, что и сказывается на кривой высыпчения. Примечательно также, что интенсивность низкотемпературного максимума образца Vectra C ниже, чем в исходном образце. Это может быть связано с меньшей концентрацией стабилизированных при низкой температуре носителей заряда в менее дефектном образце. Во всех случаях низкотемпературный максимум связан, вероятно, с размораживанием мелкомасштабной подвижности в смектическом ЖК-состоянии. Небольшие отклонения от экспоненциального спада высыпчивания в областях 265–275 и 300–315 К для всех образцов, кроме отожженного (рис. 3 и 4), связаны, по-видимому [20], с возмож-

ностью протекания эндотермических процессов при нагревании, что находит подтверждение на ряде кривых ДСК (рис. 5 и 7).

Из табл. 2, 3 видно, что полученные методом PATFIT значения времен жизни позитрония τ_3 (эффективные размеры ЭСО) для всех образцов Vectra и для всех видов обработок практически не отличаются (около 1.4 нс). По формуле (3) это соответствует размеру $\sim 2.2 \text{ \AA}$.

На рис. 1 показано полученное обработкой по программе CONTIN распределение плотности вероятности $\lambda\alpha(\lambda)$ аннигиляции с данной скоростью $\lambda = 1/t$ для "исходного" образца Vectra A950. Значения τ_1 и τ_2 в этом представлении не разрешаются, сливаются в один левый пик. Значению τ_3 (табл. 2) фактически соответствует положение правого пика. Программа CONTIN позволяет получить на основании формулы (5) и знаний $\alpha(\lambda)$ распределение микрообъемов по размерам $f(R)$, что и выполнено для "исходного" и деформированного образцов Vectra C (рис. 2а). Показаны только правые (рис. 1), интересующие нас позитрониевые пики. На рис. 2б изображен ход зависимости (3), использованной для перехода от времен жизни τ (рис. 1) к радиусам R ЭСО. Правый пик (рис. 2а) относится к образцу Vectra C, центральный – к "исходному", а левый – к деформированному. Для образца Vectra C распределение по R находится в пределах от 0.2 до 0.22 нм. Приведенная выше оценка количества дефектов $0.56 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ относится в данном случае к площади пика. Центральный пик (в соответствии с данными I_3 по PATFIT (табл. 3)) более интенсивен, а положение центра выявляет небольшое уменьшение эффективных размеров ЭСО с 0.21 до 0.19 нм.

Данные PATFIT и CONTIN показывают, что отжиг исходного образца приводит к уменьшению (в ~ 1.4 раза) количества ощущаемых атомами позитрония элементов свободного объема (до $N_{Ps} = 1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

В отожженном образце на кривой высыпчивания РТЛ (рис. 4, кривая 2) как и в образце Vectra C, также обнаруживается дополнительный, но значительно менее интенсивный максимум ("плечо") в области 220–240 К. Его появление можно связать с повышением содержания кристаллической фазы при отжиге от 5–10 до 25–30% и вкладом отвечающего ей максимума свечения в суммарную кривую высыпчивания. Росту степени кристалличности для отожженного образца соответствуют данные о снижении количества дефектов N_{Ps} , характерных для разупорядоченных областей стекла (табл. 3).

Деформация (одноосное сжатие) как исходного, так и отожженного образцов приводит, напротив, к увеличению количества ЭСО, в то время как по CONTIN размер их несколько уменьшается (левый пик на рис. 2а). Распределение заключено в пределах 0.17–0.21 нм. Расчет по формуле (2) для "исходного" деформированного образца дает $N_{Ps} = 2.3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в то время как для отожженного образца увеличение достигает 60%: $N_{Ps} = 2.0 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Сравнивая в данном случае результаты применения PATFIT и CONTIN, отметим, что оценки изменений интенсивностей позитрониевых компонент (табл. 3, рис. 2) фактически идентичны. Однако уменьшение R_{Ps} в деформированном сжатием образце по сравнению с исходным по PATFIT (табл. 3) в отличие от CONTIN (рис. 2) практически не проявляется. Это обстоятельство мы связываем с особенностью метода PATFIT, состоящей в дискретности описания, и возможными неточностями при задании приборной функции разрешения.

Кроме того, следует отметить, что в области малых времен программа PATFIT позволяет различить в аннигиляционных спектрах две компоненты. Вторая компонента I_2, τ_2 свидетельствует о том, что в исследованных образцах имеется еще некоторое количество более мелких дефектов с радиусом на ~30–50% меньше, чем R_{Ps} , которые не могут локализовать атомы позитрония, но захватывают позитроны. Их количество на три порядка меньше; расчет по формуле (1) для всех образцов дает $\sim 0.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это примерно вдвое меньше, чем в ПФО (табл. 1). Таким образом, обе программы дают взаимно дополняющую информацию об элементах свободного объема в полимерных системах.

На рис. 5 приведены кривые ДСК для пленок. Видно, что толщина пленок не влияет на температурное поведение таких образцов. Характерно, что переход в области T_c практически не виден для пленок. При 285°C наблюдается небольшой пик плавления, который становится более резким при втором прогревании ($Q_{пл} = 1 \text{ Дж/г}$). Эти результаты свидетельствуют о низкой степени кристалличности тонких образцов. На рис. 6 приведены кривые ДСК для вырезанного механически из массивной пластины "исходного" образца. В данном случае эндотермический переход в области 90–130°C проявляется вполне отчетливо. Эта область температур соответствует T_c Vectra A950, наблюдавшейся в работе [13] для волокон Vectra. Отжиг "исходного" полимера (пластина, 275°C, 11 ч) приводит к существенному росту пика плавления ($Q_{пл} = 6.5 \text{ Дж/г}$), что указывает на

повышение степени кристалличности. Температура плавления при этом возрастает до $T_{пл} = 310^\circ\text{C}$. Тем не менее в образце после отжига сохраняется значительная доля стеклообразной фазы с мезоморфным упорядочением макромолекул в ней (ЖК-стекло).

Наконец, кривые ДСК деформированных образцов (рис. 7) имеют явно выраженные так называемые экзотермические аномалии теплоемкости, типичные для деформированных стеклообразных полимеров [21, 22]. Эти аномалии свидетельствуют о том, что образец Vectra A950 запасает при деформации энергию таким же образом, как все стеклообразные полимеры [23], т.е. демонстрирует при деформации характерные черты поведения стекол. Запасенная при деформации энергия релаксирует во времени при $T_{деф}$ и площадь "экзо-аномалии" уменьшается (рис. 7, кривые 2, 3). В то же время положение и величина пика плавления не меняется при деформации, что, по-видимому, указывает на незначительное или полное отсутствие изменений кристаллитов в деформационном процессе.

В заключение заметим, что данное исследование является одним из первых по использованию позитронного метода для изучения одноосного сжатия полимерных материалов. Мы намеренно не касались здесь работ по одноосному растяжению полимеров, где уже имеется некоторый задел [24–26] и выявлены свои закономерности. Полученные результаты позволяют надеяться, что использование метода аннигиляции позитронов комплексе с традиционными методиками, такими как РТЛ, ДСК и другие, даст более полное представление о трансформациях свободного объема в процессах пластической деформации полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения времени жизни позитронов при обработке данных с использованием двух программ PATFIT и CONTIN произведена оценка количества и эффективных размеров элементарных свободных объемов в образцах ЖК-сополиэфира Vectra A950 и Vectra C при комнатной температуре. Концентрации ЭСО для разных образцов меняются в пределах $(1–2) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, причем приповерхностный слой образцов оказывается более плотным. Так как все исходные образцы имеют низкие степени кристалличности, наблюдаемое поведение характерно, по-видимому, для ЖК-фазы полимера, замороженной в стеклообразное состояние.

2. Отжиг толстых образцов на воздухе (275°C в течение 11 ч) приводит к заметному возрастанию степени кристалличности и уменьшению количества незанятых объемов на ~30%.

3. По данным PATFIT одноосное нагружение до $\epsilon = 40\%$ дает весьма существенное увеличение (40–60%) количества ЭСО, причем для отожженного образца эффект сжатия сильнее, чем для исходного. Кристаллиты, вероятно, не затрагиваются деформацией.

4. Использование программы CONTIN позволило получить трансформацию распределения свободных объемов по размерам под воздействием сжатия: небольшое смещение на доли ангстрем при заметном (в соответствии с PATFIT) увеличении интенсивности.

5. Данные РТЛ-измерений обнаруживают соответствие между характером температурных зависимостей высвечивания и дефектностью образцов, определенных позитронным методом.

6. Полимер Vectra A950 запасает энергию при деформации, и характер этого явления качественно похож на сохранение энергии при деформации стеклообразных полимеров. Как показывает позитронный метод, носителями энергии являются дефекты с размерами порядка нескольких ангстрем.

Авторы выражают благодарность фирме "Hoechst-Celanese" и особенно Др. М. Jaffe ("Research Division Hoechst-Celanese" Corp., Summit, N.Y., USA) за любезное предоставление образцов для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waran K.W., Cheng K.L., Jean Y.C. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2465.
2. Goldanskii A.V., Onischuk V.A., Shantarovich V.P. // Phys. Status Solidi A. 1982. V. 102. P. 559.
3. Deng Q., Jean Y.C. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 30.
4. Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б., Азаматова З.К., Хотимский В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 445.
5. Brandt W., Maurino M. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 24. P. 72.
6. Kirkegaard P., Pedersen N.J., Eldrup M. PATFIT-88. A Data Processing System For Positron Annihilation Spec-
- tra on Mainframe and Personal Computers. Risoe National Laboratory, DK-4000, Roskilde, Denmark. 1989.
7. Gregory R.B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
8. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991.
9. Godovskii Yu.K. Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
10. Густов В.В., Куценко М.А., Онищук В.А., Рамнер С.Б., Шантарович В.П. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 1149.
11. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Азаматова З.К., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 1024.
12. Eldrup M., Lightbody, Sherwood J.N. // Chem: Phys. 1981. V. 63. № 1. P. 51.
13. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
14. Древаль В.Е., Лущайкин Г.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.
15. Goworek T. // Positron Annihilation / Ed. by Dorikens-Vanpraet L. Singapore: World Scientific, 1988. P. 137.
16. Jain P.C. // Positron Annihilation / Ed. by Jain P.C. Singapore: World Scientific, 1985. P. 692.
17. Jain P.C. // Positron Annihilation / Ed. by Jain P.C. Singapore: World Scientific, 1985. С. 153.
18. Sadamoto R., Uedono A., Kawano T., Tanigawa S., Kosaka Y., Uryu T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 9. P. 1659.
19. Cole G.D., Walker W.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 5. P. 1692.
20. Шведчиков А.П., Полякова А.В., Густов В.В., Гольданский В.И. А.с. 798572 СССР. 1978.
21. Rudnev S., Salamatina O., Nasarenko S., Oleinik E. // Makromol. Chem. C. 1986. B. 4. S. 225.
22. Hassan O.A., Boyce M.C., Li H.S., Berko S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 185.
23. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
24. Алексанян Г.Г., Берлин А.А., Гольданский А.В., Гринева Н.С., Онищук В.А., Шантарович В.П., Сафонов Г.П. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 9. С. 1225.

25. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2437.
26. Аскадский А.А., Тишин С.А., Цаповецкий М.И., Казанцева В.В., Коврига О.В., Тишин С.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 62.

Examination of Free-Volume Elements in Solid Liquid-Crystalline Vectra Copolyether

**V. P. Shantarovich, V. V. Gustov, E. F. Oleinik, I. B. Kevdina,
O. B. Salamatina, and Z. K. Azamatova**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia*

Abstract—The content and size of free-volume elements in liquid-crystalline copolymer Vectra were studied by the method of positron annihilation lifetime (PAL) spectroscopy. Annealing at 275°C was shown to decrease the number of free volume elements by ~30%. Uniaxial compression to $\epsilon = 40\%$ leads to a marked increase (up to 60%) in the number of free-volume elements. The pattern of compression-induced changes in the number and size distributions of free-volume elements was characterized using the CONTIN computer program. Methods of thermostimulated luminescence (TSL) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study specific structural features of the samples differing by the conditions of preparation and treatment. The TSL and DSC data show a correlation between the profiles of the corresponding curves and the defectness of samples as characterized by PAL spectroscopy: similarly to glassy polymers, Vectra LC polymer stores energy during deformation. As evidenced by the PAL measurements, the defects with dimensions of about a few angstroms serve as energy carriers.