

УДК 541.64:536.7:539.199

ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ТЕРМОТРОПНОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОПОЛИЭФИРЕ  
НА ОСНОВЕ НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ,  
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ И ХЛОРГИДРОХИНОНА<sup>1</sup>

© 1999 г. Е. М. Антипов\*, А. А. Левченко\*, И. А. Волегова\*\*,  
Х. М. Абдуллаев\*, М. Stamm\*\*\*, Н. А. Платэ\*

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

\*\*\*Max Planck-Institut für Polymerforschung Ackermannweg 10,  
Postfach 3148, D-55128 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 26.05.98 г.  
Принята в печать 27.07.98 г.

Методами РСА, ДСК и механической спектроскопии исследованы фазовые и релаксационные переходы в ориентированных волокнах термотропного ЖК-сополиэфира статистического строения. Полимерные цепи содержат три мономерные компоненты, являющиеся производными 2,6-нафталиндикарбоновой, терефталевой кислот и диацетоксихлоргидрохинона. Обнаружено, что введение боковой группы (атома хлора) в макромолекулу, приводящее к равновероятному присоединению при синтезе по типу “голова–голова” или “голова–хвост”, влечет за собой фазовое расслоение в системе при кристаллизации предварительно аморфизованного материала выше температуры стеклования (116°C). При этом формируются две независимые кристаллические фазы, одна из которых обладает ромбической упаковкой, а другая гексагональной. Обе фазы равновесно существуют до их температур плавления (300 и 320°C). После плавления происходит изотропизация полимера, сопровождающаяся переходом в состояние нематического ЖК-расплава. В процессе нагревания волокон сополиэфира при 250°C обнаружен обратимый фазовый переход второго рода, в результате которого две кристаллические структуры трансформируются в две псевдогексагональные мезофазы. Такое поведение, как оказалось, типично и для других представителей класса термотропных ЖК-сополиэфиров.

## ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения волокон из термотропных ЖК-сополиэфиров в расплаве, а не в растворе определяет повышенный интерес к таким материалам [1]. Это обусловлено тем, что по механическим характеристикам они аналогичны волокнам ароматических сополиамидов типа Kevlar, получившим широкое практическое использование.

Наиболее известным сополиэфиром, выпускаемым в настоящее время в промышленных масштабах, является ЖК-сополимер Vectra A900 (“Hoechst”, A.G., Германия). Макромолекулы этого полимера построены из случайной последовательности остатков гидроксиафтоиной и гидроксибензойной кислот в соотношении один к трем. Волокна этого сополиэфира обладают очень высокими механическими характеристиками [2], однако относительно высокая дороговизна мономерной базы (прежде всего, гидроксиафтоиной кислоты) резко снижает перспективы использования подобного материала на практике.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного общества (код проекта 96-03-00066G), а также фонда INTAS (грант 94-4449).

Сравнительно недавно [3] в печати появились сообщения о том, что 2,6-ацетоксинафтойная кислота может быть заменена более дешевым мономером – 2,6-нафталиндикарбоновой кислотой. На основе этой идеи А.В. Волохина (НПО "Химволокно", Мытищи) впервые синтезировала трехкомпонентный сополиэфир (**СПЭФ**), используя для его синтеза 2,6-нафталиндикарбоновую (15 мол. %), терефталевую (35 мол. %) кислоты и диацетоксихлоргидрохинон (50 мол. %). Механические свойства волокон СПЭФ, как оказалось, аналогично соответствующим характеристикам волокон Kevlar, тогда как стоимость мономерной базы почти вдвое ниже, чем для Vectra A900 [4]. И хотя для волокон Kevlar мономерная база по стоимости примерно такая же, как у СПЭФ, существенным преимуществом последнего является возможность его переработки через расплав, а не через раствор.

Поскольку впервые синтезированный СПЭФ выглядит весьма перспективно для практического применения, представляется важным и интересным изучить его структуру, фазовый состав и температурное поведение, которые (в добавление к химическому строению, разумеется) в конечном счете определяют эксплуатационные свойства изделий. Исследование именно этих факторов и является главной целью настоящей работы.

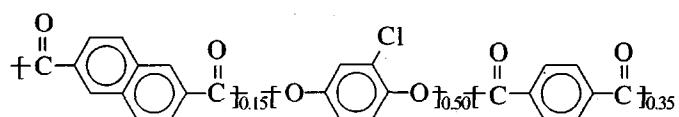
Вторая задача, связанная уже не с практической, а с академической стороной дела, – изучение фазового расслоения в системе, обнаруженного при отжиге свежесформованного волокна СПЭФ выше температуры стеклования. Уже сама способность термотропных ЖК-сополиэфиров крис-

таллизоваться практически во всем диапазоне возможных составов, несмотря на принципиальную нерегулярность строения их макромолекул, вызывает удивление. Более того, как оказывается, они способны не только кристаллизоваться, но и формировать при этом две независимо существующие кристаллические фазы, т.е. демонстрируют столь "тонкий" термодинамический эффект, как фазовое расслоение. Такое свойство присуще далеко не всем сополиэфирам. Из пяти семейств этого класса, изученных нами в последние годы, лишь в еще одном случае (кроме СПЭФ) наблюдали аналогичное поведение – для трехкомпонентного сополиэфира, один из мономерных фрагментов которого содержал массивный боковой заместитель – фенильную группу [5–7]. Разобраться в причине подобного поведения, а точнее убедиться в том, что наличие боковых групп в цепи сополиэфира есть основной фактор, определяющий формирования в системе двух независимых кристаллических структур при кристаллизации, является одной из задач настоящего исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и образцы*

В настоящей работе исследовали трехкомпонентный ароматический сополиэфир (**СПЭФ**), при синтезе которого использовали 2,6-нафталиндикарбоновую, терефталевую кислоты и диацетоксихлоргидрохинон. Согласно условиям проведения реакции поликонденсации в расплаве [4], синтезированный СПЭФ представляет собой статистический сополимер следующего химического строения:



Образцы получали в виде ориентированных волокон, формование которых проводили при 320°C на реоскопе фирмы "Brabender" (диаметр моноволокна 5 мкм). Изучали как свежесформованные, так и отожженные волокна. Отжиг проводили при 260°C в течение 7 суток. Температуру отжига выбирали на основании данных ДСК, динамической механической релаксации и РСА. Образцы для РСА представляли собой плотные наборы параллельно сложенных волокон (до 500 штук). В процессе съемки при варьировании температуры концы образцов зафиксировали (т.е. съемку проводили в изометрических услови-

ях). Для ДСК-измерений использовали нарезанные волокна (навески 10–20 мг), помещенные в стандартные кюветы, а для динамических механических испытаний – моноволокна. С целью предотвращения влияния предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

### *Рентгеноструктурный анализ*

Рентгеноструктурные измерения проводили на дифрактометре "Siemens D 500T" с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -из-

лучение. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах "на отражение" и "на просвет" соответственно. Применили щелевую коллимацию съемки, причем первичный пучок монохроматизировали посредством отражения от графитового монокристалла. Кроме того, использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к  $\text{Cu}K\alpha$ -излучению ( $\lambda = 0.154$  нм). Специальная термокамера позволяла поддерживать температуру с точностью до 1 К в интервале 20–330°C, в котором проводили измерения. Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции получали при комнатной температуре на 18 кВт-генераторе с вращающимся анодом фирмы "Rigaku" (Япония), оборудованном оптической скамьей длиной 3 м с переменной геометрией. Съемку проводили в режиме "на просвет", используя медное излучение (диаметр первичного пучка 0.5 мм, время экспозиции 10 ч). В качестве регистрирующей системы использовали двумерный позиционно-чувствительный детектор фирмы "Siemens" (Германия).

#### TGA, ДСК и динамическая механическая релаксация

TGA- и DSC-данные получали на универсальной станции "Mettler TA 4000" (Швейцария) со скоростью нагревания и охлаждения от 10 до 40 К/мин. Все эксперименты проводили на волокнах СПЭФ, поддерживаемых в свободном состоянии.

Для измерения температурных зависимостей вязкоупругих характеристик СПЭФ (динамического модуля упругости  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  в интервале температур  $-100\ldots+280^\circ\text{C}$ ) исследовали низкочастотные акустические свойства волокон с помощью одного из вариантов резонансного метода при продольных колебаниях вертикально подвешенного моноволокна [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Анализ данных TGA, динамической механической релаксации и ДСК

Прежде, чем приступить к анализу результатов температурных измерений, полезно упомянуть, что согласно данным TGA (рис. 1), процессы термодеструкции СПЭФ начинают заметно проявляться не ранее 400°C. Это позволяет уверенно проводить относительно долговременные эксперименты с образцом до 330°C.

На рис. 2 представлены температурные зависимости  $E'$  и  $\tan \delta$  при первом и повторном нагреваниях свежесформованного волокна СПЭФ. Как можно

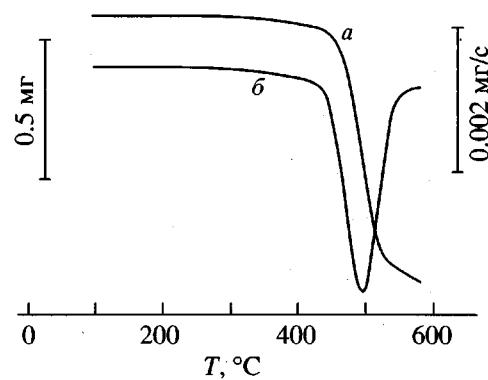


Рис. 1. Данные температурного гравитометрического анализа, полученные при нагревании волокон СПЭФ со скоростью 10 К/мин: а – температурная зависимость потери массы образца; б – производная от первой кривой.

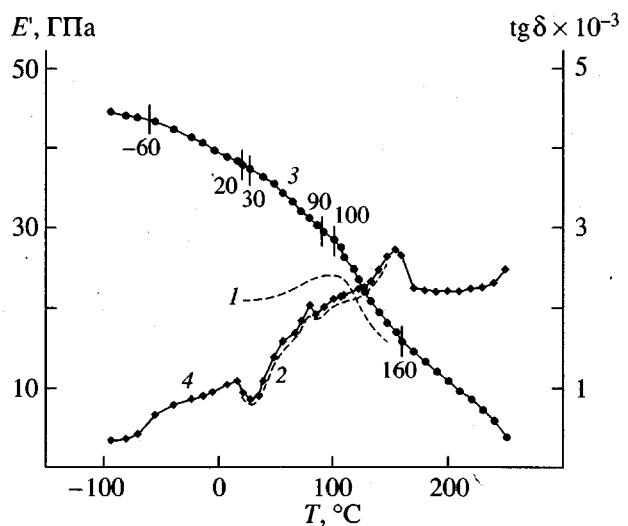


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля  $E'$  (1, 3) и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  (2, 4) волокна СПЭФ при первом (1, 2) и повторном нагревании (3, 4).

видеть, значение  $E'$  волокна СПЭФ при первом нагревании вместо того, чтобы снижаться с повышением температуры, может оставаться без изменений или даже возрастать (рис. 2, кривая 1). После охлаждения вновь до комнатной температуры волокно СПЭФ характеризуется более высоким значением  $E'$ , зависящим от того, до какой температуры сополиэфир нагревали и с какой скоростью после этого охлаждали.

Как было установлено ранее [8], динамические механические свойства волокон термотропных ЖК-сополиэфиров стабилизируются после нагревания образца от комнатной температуры до температуры высокотемпературного максимума

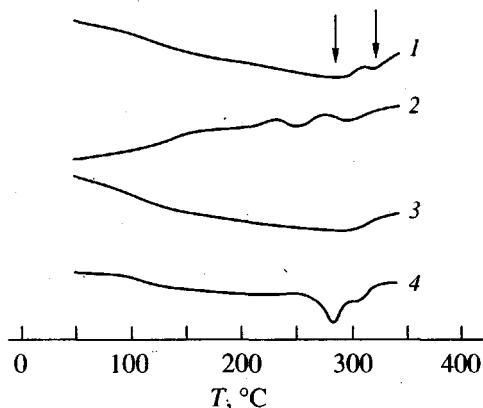


Рис. 3. ДСК-термограммы первого нагревания (1, 4), охлаждения (2) и повторного нагревания (3) свежесформованного (1–3) и отожженного волокна СПЭФ (4).

(на зависимости  $\text{tg } \delta$ ) и медленного охлаждения со скоростью 5 К/мин. Температурная зависимость  $E'$  предварительно прогретого в таких условиях волокна СПЭФ (рис. 2, кривая 3) практически не изменяется при последующих многократных нагреваниях и охлаждениях.

Анализ температурных зависимостей  $E'$  и  $\text{tg } \delta$  предварительно прогретого волокна СПЭФ (рис. 2, кривые 3 и 4) показывает, что в твердом состоянии исследуемый сополиэфир характеризуется наличием трех релаксационных переходов, локализованных в температурных интервалах  $-60\ldots+20^\circ\text{C}$ ,  $30\ldots90^\circ\text{C}$  и  $100\ldots160^\circ\text{C}$ . В этих интервалах наблюдается падение  $E'$ , которому соответствуют максимумы на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$ . При  $280^\circ\text{C}$  образец начинает “течь”, что сопровождается резким падением  $E'$  и возрастанием  $\text{tg } \delta$ .

Согласно механизму, предложенному ранее [8] для термотропных ЖК-сополиэфиров, изменение молекулярной подвижности СПЭФ в твердом состоянии при нагревании от низких температур представляет собой процесс последовательного размораживания локальной подвижности структурных единиц, входящих в его состав – фрагментов мономерных звеньев. В интервале  $-60\ldots+20^\circ\text{C}$  происходит размораживание подвижности фрагментов терефталевой кислоты [8]. Данные о температурных интервалах размораживания подвижности двух других структурных единиц (фрагментов 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и хлоргидрохинона) в работе [8] отсутствуют. Однако учитывая приведенные в работе [8] сведения о подвижности фрагментов ароматически дикарбоновых кислот, которые становятся подвижными в области более низких температур, чем фрагменты бифенолов, можно предположить, что в интервале  $30\ldots90^\circ\text{C}$  раз-

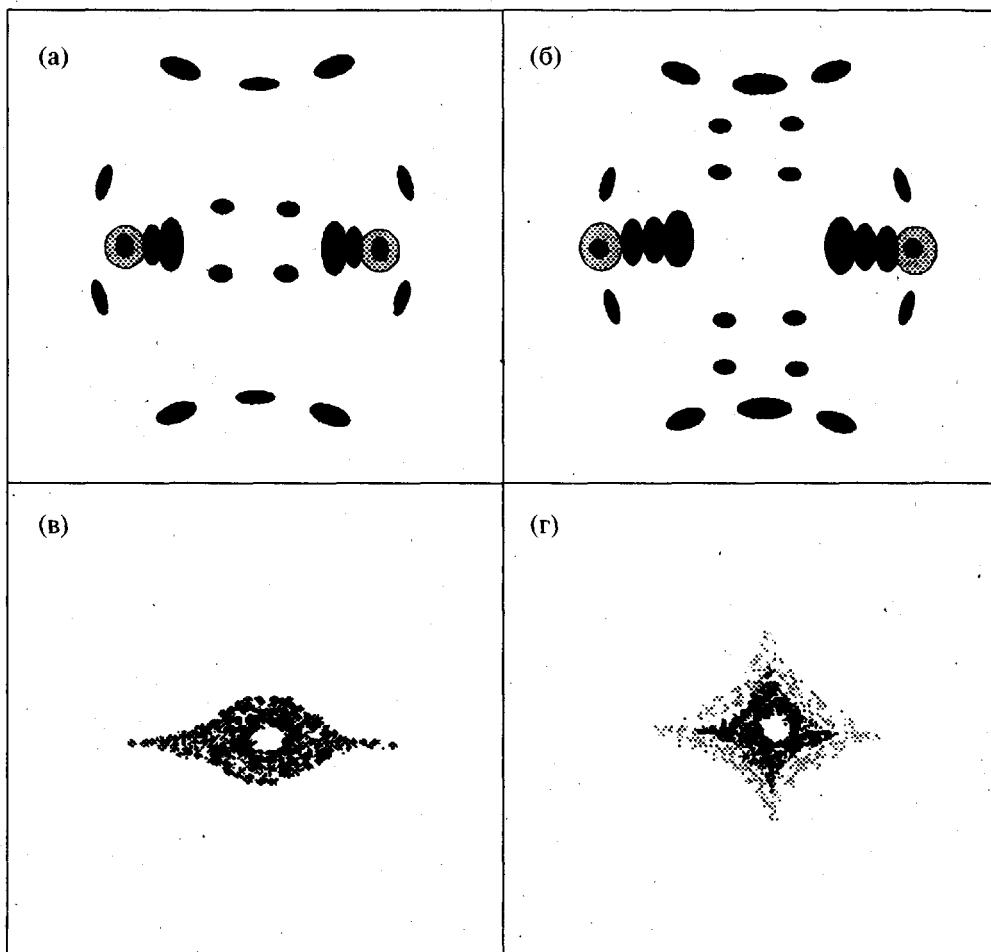
мораживаются фрагменты 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты, а в области  $100\ldots160^\circ\text{C}$  – фрагменты хлоргидрохинона. Последний переход определяет температурный интервал стеклования СПЭФ.

Сделанный вывод подтверждается данными ДСК. На рис. 3 представлены ДСК-термограммы свежесформованных волокон СПЭФ при первом нагревании, охлаждении и повторном нагревании (кривые 1, 2, 3 соответственно), а также для отожженного образца (кривая 4). Во всех случаях можно наблюдать характерное для стеклования ступенчатое изменение теплоемкости в температурном интервале  $100\ldots135^\circ\text{C}$  с точкой перегиба, локализованной при  $116^\circ\text{C}$ , которую можно принять за температуру стеклования СПЭФ.

Кроме того, при первом нагревании свежесформованного волокна на ДСК-кривой наблюдаются два эндотермических эффекта в температурных интервалах  $265\ldots305$  и  $310\ldots325^\circ\text{C}$ . Их наличие свидетельствует о том, что свежесформованное волокно СПЭФ содержит некоторую долю кристаллической фазы или даже каких-то двух упорядоченных фазовых компонент. Суммарная теплота эндотермических максимумов невелика ( $4 \text{ Дж/г}$ ), что скорее всего указывает на их малое содержание в образце.

При охлаждении образца от  $350^\circ\text{C}$  на кривой ДСК можно наблюдать два слабых, но отчетливо выраженных экзомаксимума, локализованных при  $285$  и  $240^\circ\text{C}$ . Наличие этих максимумов свидетельствует об обратном характере переходов, а смещение в область низких температур при охлаждении образца указывает на гистерезис термоэффектов, типичный для фазовых переходов в частично кристаллических полимерах. Существенно более низкие значения теплот переходов могут быть связаны с незавершенностью процесса формирования упорядоченных фаз в материале при относительно быстром охлаждении. Более того, при повторном нагревании оба пика не разделяются на ДСК-кривой, сливаюсь в единый широкий максимум при  $260\ldots330^\circ\text{C}$ . Продолжительный отжиг волокон СПЭФ при  $260^\circ\text{C}$  (т.е. предположительно перед самым началом плавления сополиэфира) приводит к некоторому увеличению энталпии перехода (до  $5 \text{ Дж/г}$ ), что естественно при отжиге, и к разделению эндомаксимумов на два пика, локализованных при  $285$  и  $308^\circ\text{C}$  (рис. 3, кривая 4). Процесс стеклования и в этом случае хорошо проявляется на ДСК-кривой, а температура стеклования остается равной  $116^\circ\text{C}$ .

Таким образом, из анализа приведенных данных следует, что при нагревании (охлаждении) волокон СПЭФ наблюдается ряд релаксационных и фазовых переходов. Релаксационные переходы



**Рис. 4.** Текстуррентгенограммы в больших (а, б) и малых (в, г) углах дифракции, полученные при комнатной температуре для свежесформованных (а, в) и отожженных волокон СПЭФ (б, г). Ось волокна вертикальна.

связаны с последовательным размораживанием тех или иных структурных единиц, входящих в состав макромолекулы СПЭФ. Этот процесс завершается стеклованием полимера. Выше температурного интервала стеклования наблюдаются фазовые превращения в материале, идентификация которых проведена методом РСА в широком диапазоне температур 20–330°C.

#### *Структура и фазовый состав свежесформованного и отожженного волокна СПЭФ*

Анализ рентгенограмм свежесформованных волокон СПЭФ (рис. 4а и 4в) свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул со-полиэфира. Наличие на экваторе, меридиане и в квадрантах рентгенограммы в больших углах дифракции (рис. 4а) ряда брэгговских рефлексов

свидетельствует о достаточно развитой кристалличности уже в исходном неотожженном материале.

Отжиг, как и следовало ожидать, приводит к дальнейшему развитию кристалличности в системе. Об этом свидетельствует появление дополнительных рефлексов на первых четырех слоевых линиях (рис. 4б). При наклоне образца по отношению к первичному пучку на соответствующий угол можно вывести в отражающее положение еще ряд рефлексов, расположенных на пятой и шестой слоевых линиях (текстуррентгенограммы “с наклоном” в данной статье не приведены), некоторые из которых будут видны ниже на меридиональных дифрактограммах.

Малоугловые рентгенограммы свежесформованных (рис. 4в) и отожженных (рис. 4г) волокон СПЭФ оказались типичными для ориентированных ЖК-сополиэфиров [9, 10]. Согласно ранее проведенному анализу [5], диффузное рассеяние,

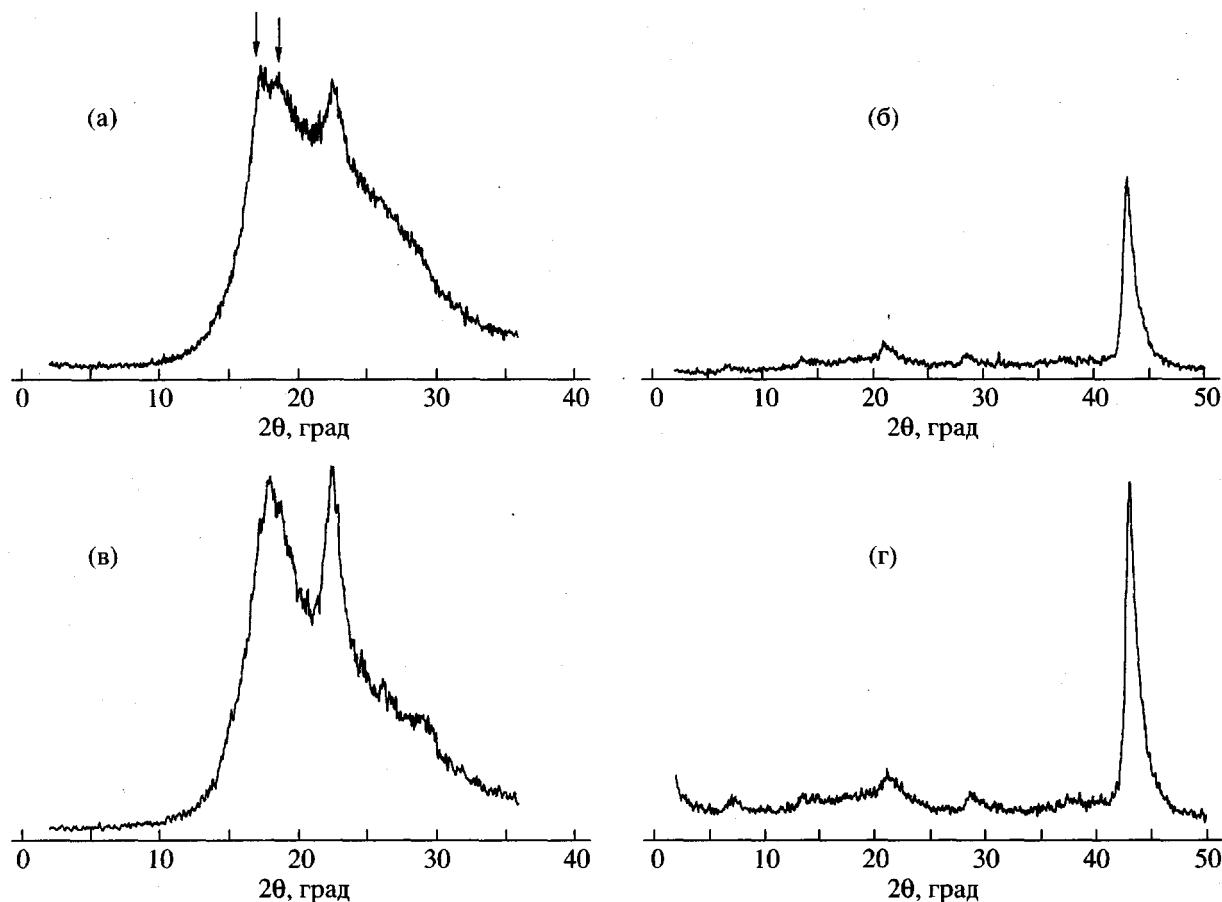


Рис. 5. Экваториальные (а, в) и меридиональные дифрактограммы (б, г) свежесформованных (а, б) и отожженных волокон СПЭФ (в, г), полученные при комнатной температуре.

наблюдаемое как на экваторе, так и на меридиане рентгенограмм, связано с наличием микропустот в волокнах сополиэфиров. Различие в характере картин на рис. 4в и 4г заключается лишь в том, что в случае свежесформованного волокна микропустоты имеют резко анизотропную форму (длинная ось микропоры ориентирована вдоль волокна), а в случае отожженных образцов – вид параллелепипеда.

Более детальный анализ рентгеновских данных в больших углах дифракции проведен по экваториальным и меридиональным дифрактограммам образцов СПЭФ, представленным на рис. 5.

На экваторе дифракционной картины свежесформованного образца СПЭФ (рис. 5а) проявляется широкий максимум диффузного характера с асимметричным профилем и угловым положением около  $2\theta = 20^\circ$ , на фоне которого наблюдается пара брэгговских рефлексов при  $17.66$  и  $18.71^\circ$ , а также рефлекс при  $22.69^\circ$ . Дублетный характер

первой пары рефлексов особенно хорошо виден при медленной записи дифрактограммы со скоростью  $1/8$  град/мин (верхний фрагмент, приведенный на рис. 8). Кроме основных рефлексов брэгговские максимумы слабой интенсивности можно также увидеть на экваториальной дифрактограмме в угловых областях  $26\text{--}27^\circ$ ,  $28\text{--}29^\circ$  и далее.

На меридиане (рис. 5б) наблюдается ряд рефлексов, локализованных на слоевых линиях, начиная с первой и заканчивая шестой. Наибольшей интенсивностью обладает пик (006) при  $43.516^\circ$ . Соответствующая оценка показала, что меридиональные максимумы не являются строго кратными отражениями друг друга. Это так называемые апериодические рефлексы, соответствующие статистическому строению сополиэфира. Их идентификация привела к созданию двух типов принципиально различающихся моделей для кристаллической фазы Vectra A900 [2], – модели непериодических слоев Виндла и паракристаллической модели Блэквэлла.

Сравнение меридиональных дифрактограмм с текстуррентгенограммами в больших углах дифракции (рис. 4) показало, что рефлексы на первой, второй, четвертой и пятой слоевых линиях являются околомеридиональными, тогда как на третьей и шестой слоевых линиях они действительно локализованы на меридиане с угловыми положениями  $21.33^\circ$  и  $43.516^\circ$  соответственно (меридиональный характер рефлексов (003) и (006) был доказан при съемке текстуррентгенограммы с наклоном образца к первичному пучку).

Существование брэгговских рефлексов и диффузного рассеяния на рентгенограмме свежесформованных волокон СПЭФ позволяет сделать однозначное заключение о, как минимум, двухфазной структуре материала. Используя методику, развитую ранее для таких сополиэфиров, как Vectra [9, 10], Xydar [11], Ultrax [12] и некоторых других [5–7], картину рассеяния на рентгенограмме волокон СПЭФ можно разложить на две компоненты, отвечающие дифракции рентгеновских лучей на кристаллической и некристаллической фазовых составляющих. Что касается последней, то, как и ранее [9–12], принимая во внимание, что рассеянию на некристаллической фазе соответствует гало диффузного характера на экваторе и часть апериодических максимумов на меридиане рентгенограммы, можно заключить, что данная структура относится к так называемым апериодическим ЖК-смектикам.

Идентификация кристаллической фазы СПЭФ проведена по рентгенограммам отожженных волокон (рис. 4 и 5), поскольку, как уже отмечалось, отжиг ведет к развитию кристалличности в системе. Действительно, оценка соотношения между интегральными интенсивностями диффузного гало и рефлексов ( $h\bar{h}0$ ) на экваторе рентгенограммы показала, что для свежесформованного волокна эта величина не превышает 11%, а для отожженного – достигает 23% (методика оценки степени кристалличности для ориентированных образцов сополиэфиров описана в работе [5]). Отжиг приводит также к увеличению в ~1.5 раза поперечных размеров кристаллитов, достигающих 10–12 нм. Об этом свидетельствует уменьшение на 50% полуширины кристаллических рефлексов на экваторе рентгенограммы отожженного образца по сравнению со свежесформованным (рис. 5).

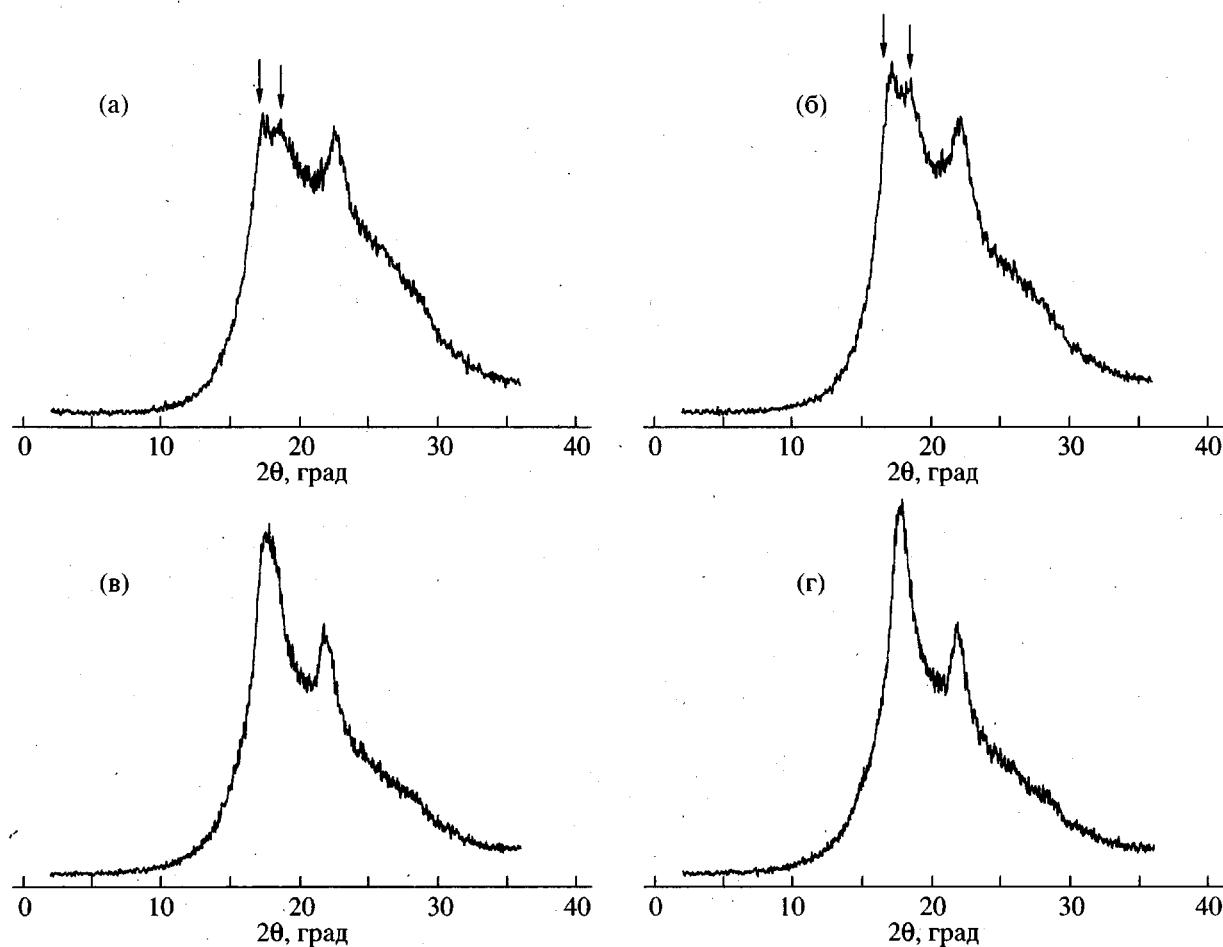
Гораздо более существенным обстоятельством, на наш взгляд, связанным с идентификацией кристаллической структуры СПЭФ, является следующее. Как будет показано ниже, при проведении циклов нагревание–охлаждение температурные зависимости интенсивности и углового положения рефлексов по своему характеру принципи-

ально различаются для экваториальных рефлексов в области  $15–20^\circ$  и в области  $21–23^\circ$ . Это может означать, что они принадлежат к разным кристаллографическим решеткам. Наличие двух эндомаксимумов на ДСК-кривой нагревания и двух экзомаксимумов на ДСК-кривой охлаждения (рис. 3) также указывает на существование двух упорядоченных фаз в полимере. Наконец, как оказалось, кристаллическую структуру СПЭФ удается строго идентифицировать лишь в том случае, если рефлексы на рентгенограмме будут разбиты на две независимые группы.

Аналогичная ситуация наблюдалась нами ранее лишь для одного сополиэфира, макромолекулы которого содержали (как и СПЭФ) три мономерных компонента; в одном из них имелась массивная боковая группа – фенильное кольцо [5–7]. По-видимому, ситуация в данном случае очень близка к ранее описанной. Фазовый распад при кристаллизации СПЭФ на две кристаллические решетки, как и тогда, связан с наличием бокового заместителя в макромолекуле сополиэфира, т.е. с возможностью равновероятного присоединения при синтезе мономерных звеньев по типу “голова–голова” и “голова–хвост”. Как следствие, в материале происходит фазовое расслоение с формированием двух независимо существующих кристаллических фаз, каждая из которых построена из фрагментов цепей, обогащенных тем или иным конфигурационным изомером.

Анализ угловых положений и величин интенсивности всей совокупности брэгговских рефлексов, зафиксированных на рентгенограмме отожженных волокон СПЭФ, показал, что наилучшее совпадение между расчетными и экспериментальными данными может быть достигнуто, если их разбить на две независимые группы, состоящие из 9 и 7 максимумов. При этом одна кристаллическая модификация должна быть отнесена к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.947$ ;  $b = 0.591$ ;  $c = 1.253$  нм; а другая – к гексагональной с параметрами  $a = 0.452$ ;  $c = 1.243$  нм.

Данная ситуация напоминает картину, зарегистрированную ранее для сополиэфиров марки Ultrax [12], когда относительно небольшое (менее 5%) изменение в химическом составе сополимера привело к смене типа кристаллической решетки с ромбической на гексагональную. В случае СПЭФ, по-видимому, разделение упорядоченной части системы на две фазы (ромбическую и гексагональную) связано не с изменением химического состава, а с относительно небольшим изменением строения при образовании двух разных конфигурационных изомеров в процессе синтеза.



**Рис. 6.** Экваториальные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ, полученные при различных температурах в процессе нагревания образца до 64 (а), 130 (б), 226 (в) и 260°C (г).

#### *Рентгеноструктурный анализ волокон СПЭФ при повышенных температурах*

Интересно сопоставить температурное поведение волокон СПЭФ с точки зрения рентгеноструктурного анализа с данными методов ДСК и динамической механической релаксации, описанными выше. На рис. 6 выборочно показаны экваториальные дифрактограммы свежесформованных волокон СПЭФ в наиболее характерных температурных интервалах. На рис. 7 приведены соответствующие температурные зависимости интенсивности и углового положения основных экваториальных рефлексов.

До начала температурного интервала стеклования ( $100^{\circ}\text{C}$ ) профиль дифракционной кривой (рис. 6а) мало чем отличается от дифрактограммы исходного материала. Интенсивности и угловые положения основных рефлексов остаются примерно одинаковыми (рис. 7а и 7б). В интервале стеклования ( $100\text{--}130^{\circ}\text{C}$ ) интенсивность начинает расти (рис. 7а), тогда как профиль дифрак-

ционной кривой качественно сохраняется (рис. 6б). При дальнейшем нагревании (рис. 6в) начинают проявляться различия, связанные с принадлежностью рефлексов к рассеянию на разных кристаллических решетках. Рефлексы ромбической кристаллической фазы, увеличиваясь по интенсивности (рис. 7а), сближаются и при  $250^{\circ}\text{C}$  сливаются в единый максимум (рис. 7б), после чего его интенсивность перестает изменяться вплоть до  $280^{\circ}\text{C}$  (начала интервала плавления, когда, как отмечалось выше, образец начинает “течь”). В то же время основной рефлекс гексагональной фазы почти не меняет интенсивность до  $300^{\circ}\text{C}$ , а его угловое положение монотонно уменьшается, отражая обычный процесс термического расширения вещества при нагревании. Экваториальная картина рассеяния выше  $250^{\circ}\text{C}$  (вплоть до начала плавления сополиэфира) содержит по одному основному максимуму (слабые рефлексы при более высоких углах дифракции исчезают) на каждую из двух упорядоченных фаз (рис. 6г).

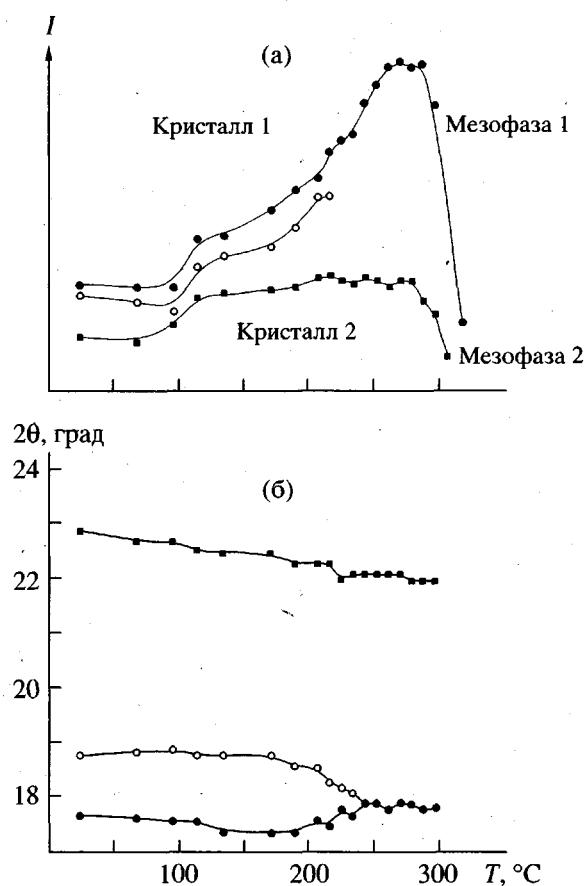


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности  $I$  (а) и углового положения  $2\theta$  (б) основных экваториальных рефлексов, отвечающих рассеянию на двух упорядоченных фазах волокна СПЭФ.

Наличие лишь одного сильного рефлекса на экваторе рентгенограммы означает резкое падение интенсивности с ростом дифракционного угла  $2\theta$ , что обычно связано с возрастанием беспорядка в системе и, прежде всего, с нарастанием числа таких дефектов, как случайный сдвиг цепей в продольном направлении, конформационные нарушения и т.д. Подобный характер рентгенограммы, как правило, типичен для мезофазных структур типа кондис-кристалла [13] или колончатой мезофазы [14] – мезоморфных состояний, обычно наблюдавшихся для элементоорганических гибкоцепных полимеров. Как правило, подобные структуры обладают двумерной гексагональной упаковкой центров цепей ( дальний позиционный порядок) в плоскости, перпендикулярной оси волокна, при сохранении лишь ориентационной упорядоченности в продольном направлении.

Именно такая структура реализуется, на наш взгляд, в волокнах СПЭФ выше  $250^\circ\text{C}$ . Таким образом, температурную эволюцию структуры

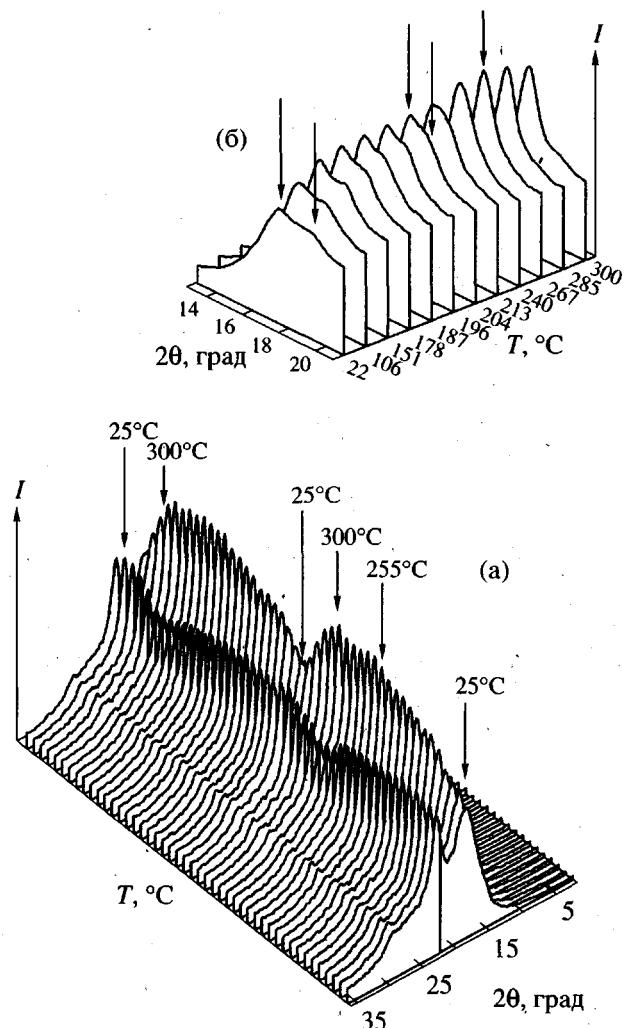


Рис. 8. Температурная эволюция экваториальной дифрактограммы, полученной для отожженных волокон СПЭФ в цикле (первое нагревание–охлаждение) – (второе нагревание–охлаждение). Фрагмент рисунка демонстрирует участок экваториальной дифрактограммы при медленной записи со скоростью  $1/8$  град/мин.

СПЭФ можно представить себе следующим образом. Свежесформованное волокно уже при комнатной температуре содержит в дополнение к некристаллической фазе (апериодический ЖК-смектик), до 11% кристаллического материала. В эту суммарную цифру входит содержание обеих кристаллических структур (в соотношении  $\sim 1 : 3$ ), одна из которых ромбическая, другая – гексагональная. При отжиге выше температуры стеклования степень кристалличности растет, достигая 23% при  $260^\circ\text{C}$ , т.е. практически сразу после фазового перехода обеих кристаллических структур в две псевдогексагональные модификации, каждая из которых плавится при своей температуре ( $300$  и  $320^\circ\text{C}$ ). Выше  $320^\circ\text{C}$  материал изотропизуется и

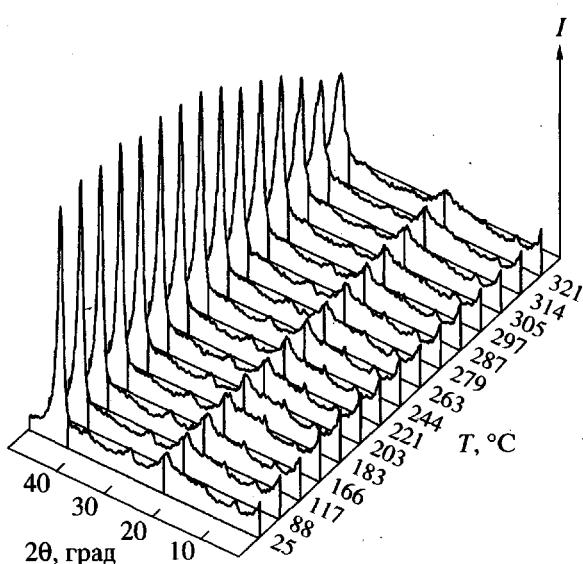


Рис. 9. Температурная эволюция меридиональной дифрактограммы, полученной для отожженных волокон СПЭФ в цикле нагревание–охлаждение.

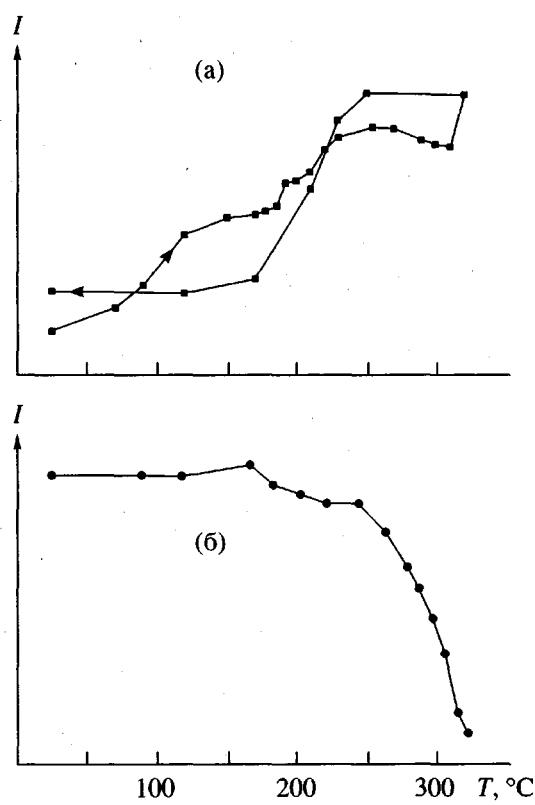


Рис. 10. Температурные зависимости интенсивности в циклах нагревание–охлаждение основного экваториального (а) и основного меридионального максимумов (б), отвечающих рассеянию на одной из двух упорядоченных фаз СПЭФ.

становится однофазным со структурой типично-го ЖК-нематика. Вязкость нематического расплава в таких системах очень мала, что обеспечивает легкость переработки материала в этом состоянии.

Если волокна СПЭФ не доводить до плавления, то при последующем охлаждении высокая степень ориентации цепей сохранится (рис. 4б), обе мезофазные структуры опять перейдут в кристаллические (ромбическую и гексагональную), а высокая кристалличность, достигнутая при отжиге образца в мезоморфном состоянии, сохранится неизменной (рис. 5в и 5г).

Обратимый характер превращений “кристалл–мезофаза” особенно наглядно иллюстрирует эволюция экваториальных и меридиональных рентгеновских картин, полученных для хорошо отожженных волокон СПЭФ в повторяющихся циклах нагревание–охлаждение (рис. 8 и 9 соответственно). Как можно видеть на рис. 8, дублетный характер основных рефлексов ромбической фазы совершенно очевиден при комнатной температуре, а монорефлекс гексагональной мезофазы – выше 250°C.

Температурная зависимость интенсивности основного рефлекса ромбической фазы (рис. 10а) демонстрирует не только обратимость перехода (при последующих циклах нагревание–охлаждение точки ложатся на эти же кривые), но и сам момент превращения, при котором наблюдается пересечение и характерная инверсия кривых, соответствующих процессам нагревания и охлаждения.

На аналогичной температурной зависимости интенсивности (рис. 10б) наиболее сильного меридионального рефлекса (006) переход также проявляется в изменении характера кривой в области 250°C. Быстрое падение интенсивности рефлекса при этой температуре и выше свидетельствует о потере конформационного порядка в системе при переходе в состояние мезофазы. На рис. 9 можно видеть этот процесс в деталях, а также проследить плавление сополиэфира при нагревании отожженного образца до 300°C и выше, сопровождающееся дальнейшим падением интенсивности рефлекса (006) из-за ее перераспределения вдоль слоевой линии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ строения, фазового состава и температурного поведения СПЭФ позволил идентифицировать структуру всех фазовых компонент этой сложной системы и разобраться в природе фазовых и релаксационных превраще-

ний, наблюдаемых при нагревании и охлаждении его волокон.

Как удалось установить, введение боковой группы (атома хлора) в один из трех мономеров, из которых построена макромолекула СПЭФ, приводит к развитию процесса фазового расслоения в системе, протекающего при кристаллизации материала выше точки стеклования. При этом сополиэфир становится трехфазным. Две кристаллические фазовые компоненты (одна – ромбическая, а другая – гексагональная) независимо сосуществуют с некристаллической фазой, структура которой относится к новому поколению полимерных мезофаз – апериодическим ЖК-смектикам [9].

В совокупности с данными, полученными ранее для другого трехкомпонентного сополиэфира, один из мономеров которого содержал боковой заместитель [5–7], результаты настоящего исследования позволяют утверждать, что фазовое расслоение в подобных объектах – это не случайность, а общая закономерность, являющаяся следствием возможности равновероятного присоединения двух типов конфигурационных изомеров при синтезе сополимера.

В случае нагревания волокон СПЭФ при 250°C наблюдается обратимый фазовый переход двух кристаллических модификаций в две псевдогексагональные мезофазы. Подобный тип мезоморфных структур, ранее известный лишь для некоторых гибкоцепных полимеров, оказался скорее типичным, нежели уникальным мезофазным состоянием и для жесткоцепных ароматических сополиэфиров. Нам удалось наблюдать эту необычную мезофазу, по крайней мере, для пяти семейств полимеров данного класса [5–7, 10–12].

Остается, правда, как и ранее, открытый вопрос о том, какого рода наблюдаемый фазовый переход. Отсутствие теплового эффекта на кривых ДСК, монотонное, а не скачкообразное изменение температурных зависимостей углового положения рефлексов (межплоскостных расстояний) в сочетании с обратимым характером процесса позволяют предположить, что, как и в случае других исследованных сополиэфирах, данное превращение следует отнести к фазовым переходам второго, а не первого рода.

По-видимому, следует ожидать, что описанные для СПЭФ явления присущи и другим классам жесткоцепных сополимеров статистического

строения, таким, например, как ароматические сополиэфиримиды, сополиамииды и т.д.

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Волохиной за любезно предоставленные для исследования волокна впервые синтезированного ею сополиэфира, а также немецким коллегам за возможность проведения значительной части измерений в Институте полимерных исследований общества Макса Планка (г. Майнц, Германия).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhowmik P.K., Atkins E.D.T., Lenz R.W., Han H. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 3778.
2. Langelaan H.C., Posthuma de Boer A. // Polymer. 1996. V. 37. № 25. P. 5667.
3. Jake-ways R., Klein J.L., Ward L.M. // Polymer. 1996. V. 37. № 16. P. 3761.
4. Волохина А.В. Частное сообщение.
5. Antipov E.M., Stamm M., Fischer E.W. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 328.
6. Antipov E.M., Stamm M., Abetz V., Fischer E.W. // Acta Polymerica. 1994. B. 45. № 3. S. 196.
7. Antipov E.M., Stamm M., Abetz V., Fischer E.W. // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 23.
8. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 119.
9. Antipov E.M., Arthatanova 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. Ch. 17. P. 259.
10. 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.
11. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 833.
12. Антипов Е.М., Волегова И.А., Годовский Ю.К., Кудрявцева С.Е., Жуков Д.О. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1791.
13. Wunderlich B., Möller M., Grebonvitz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
14. Keller A., Ungar G. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 6. P. 1683.

# Phase and Relaxation Transitions in Thermotropic Liquid-Crystalline Copolyether Based on Naphthalenedicarboxylic and Terephthalic Acids and Chlorhydroquinone

E. M. Antipov\*, A. A. Levchenko\*, I. A. Velegova\*\*,  
Kh. M. Abdullaev\*, M. Stamm\*\*\*, and N. A. Platé\*

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

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

*\*\*\*Max Planck Institute for Polymer Research,  
Ackermannweg 10, Postfach 3148, Mainz, D-55128 Mainz, Germany*

**Abstract**—Phase and relaxation transitions in oriented fibers of thermotropic liquid-crystalline (LC) random copolyether were studied by X-ray diffraction, DSC, and mechanical relaxation measurements. The polymer chains contain monomer units of three types, representing derivatives of 2,6-naphthalenedicarboxylic and terephthalic acids and diacetoxychlorhydroquinone. It was found that introduction of a side group (chlorine atom) into the macromolecule, providing equiprobable “head-to-head” and “head-to-tail” attachment of monomers during the synthesis, leads to a phase separation in the system in the course of crystallization of a pre-amorphized material above the glass transition temperature (116°C). This results in the formation of two independent crystalline phases, one having an orthorhombic lattice and the other belonging to the hexagonal system. Both phases coexist in equilibrium with each other at temperatures up to their melting points (300 and 320°C, respectively). The melting of copolyether leads to isotropization of the polymer accompanied by the formation of a nematic LC melt. The behavior of copolyether fibers heated to 250°C show evidence of a reversible phase transition of the second kind, after which the two pre-existing crystal structures transform into two pseudohexagonal mesophases. This behavior has proved to be typical of all representatives of the class of thermotropic LC copolymers.