

УДК 541.64:539(199+2)

ДВИЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ
ТЕРМОТРОПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2002 г. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 02.08.2001 г.
Принята в печать 19.11.2001 г.

Методом ПМР исследована подвижность макромолекул в ориентированных волокнах термотропных полностью ароматических ЖК-полимеров при высоких температурах (до 350°C). Вблизи температуры термотропного перехода в широком ПМР-спектре возникает многокомпонентная тонкая структура, аналогичная той, которая ранее наблюдалась для низкомолекулярных жидкокристаллов. Анализ формы спектра показал, что полимерные цепи в ЖК-состоянии участвуют в кооперативном конформационном движении. Для волокон марки Vectra определены количественные характеристики такого "квазисегментального" движения ориентированных макромолекул. Прослежено влияние термообработки на молекулярную подвижность в ЖК-фазе. Предложено связывать температуру стеклования не с размораживанием локальных форм движения (вращения) звеньев, а с началом кооперативного квазисегментального движения макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая молекулярная ориентация в термотропных ЖК-волокнах и пленках может быть достигнута уже на стадии их формирования из расплава. Однако специальная термообработка – отжиг вблизи температуры термотропного перехода T_m может привести к дальнейшему самопроизвольному увеличению внутреннего порядка. Имеется много данных, свидетельствующих об увеличении степени кристалличности, изменении модификации кристаллических решеток и ЖК-структур, улучшении механических свойств в результате отжига [1–3]. Очевидно, что важным фактором, позволяющим происходить крупномасштабным структурным перестройкам, является специфическое кооперативное движение макромолекул в ЖК-состоянии. Представить себе такой тип движения можно с помощью модели Бресслера–Френкеля [4], согласно которой цепь совершает изгибные

движения в результате колебаний отдельных звеньев вблизи положений равновесия (на дне потенциальной ямы). Отклонения могут случайно накапливаться на разных звеньях, что приводит к непрерывному изменению конформации цепи.

Для ЖК-полимеров в такой модели должны быть наложены дополнительные условия: цепь при движении не может выходить за пределы довольно узкой "трубки". В отличие от трубок Эдвардса [5] и де Женна [6], для случая ЖК-полимеров трубы должны быть распрямленными (что отражает способность цепей к самоориентации) и в значительной степени определяться не соседними молекулами, а свойством самой цепи находиться в распрямленном состоянии. Существенным является момент перехода от независимых локальных движений (вращений) звеньев к коррелированным вдоль цепи колебаниям. Такое изменение характера и масштаба движения будем рассматривать как динамический признак перехода жесткой ЖК-структуры в ЖК-состояние. Из-за отсутствия установившегося термина, изгибное движение цепей в ЖК-фазе назовем квазисегментальным движением по аналогии с истинным сегментальным движением в гибкоцепных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33065а).

E-mail: Evg.Egorov@pop.ioffe.rssi.ru (Егоров Евгений Аркадьевич).

полимерах. Выше изложено грубое модельное представление о квазисегментальном движении макромолекул, которое использовалось при проведении работы. Более детальные теоретические исследования этого вопроса нам не известны.

Данная работа – экспериментальная. Ее цель состоит в отработке методики наблюдения за квазисегментальным движением цепей и получении его некоторых количественных характеристик. В качестве основного метода исследования был использован ПМР широких линий [7–9]. Предпосылки для постановки работы были следующие: для низкомолекулярных жидкых кристаллов известно, что при переходе их в состояние ЖК-расплава в ПМР-спектре возникает тонкая структура², отражающая взаимное расположение атомов водорода в молекуле, при этом спектр остается “широким”, характерным для твердого тела [9]. Появление тонкой структуры объяснялось тем, что молекулы, оставаясь взаимно ориентированными, интенсивно перемещаются относительно друг друга, а это приводит к нивелированию межмолекулярного диполь–дипольного магнитного взаимодействия и обнажает тонкую структуру спектра. Структура содержит информацию о специфике молекулярного движения в ЖК-расплаве.

Мы ожидали, что аналогичную структуру спектров удастся обнаружить и для ЖК-полимеров при достаточно высоких температурах, несмотря на цепное строение и высокую жесткость макромолекул.

Метод ПМР был ранее использован для детального исследования локальных форм молекулярного движения в термотропных ориентированных ЖК-сополиэфирах (СПЭФ) [10] при температурах до 150°C, т.е. ниже тех температур, когда локальная подвижность должна перерастать в квазисегментальную. В то же время имелись данные, полученные методом ЯМР на дейтерии и ЯМР ¹³C [11], свидетельствующие о том, что при более высоких температурах характер молекулярного движения в ЖК-сополиэфирах качественно изменяется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ЯМР-спектрометр, разработанный и изготовленный в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН [12]. Измерения проводили в интервале тем-

² В данной статье под термином “тонкая структура” будем понимать многокомпонентную структуру широкого ПМР-спектра, обусловленную векторным диполь–дипольным магнитным взаимодействием ближайших протонов, образующих группы в молекуле или мономерном звене, а отнюдь не структуру, связанную с хим. сдвигами.

ператур от комнатной до 350°C. Температуру T_m определяли методом ДТА. Объектами изучения служили высокоориентированные ЖК-волокна, сформованные в ФТИ РАН из полностью ароматических СПЭФ промышленных марок Vectra A950 (“Hoechst-Celanese Corp.”) и Ultrax 4002 (BASF). Первый представляет собой статистический сополимер, содержащий 70% 4-гидроксибензойной кислоты и 30% 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты [13]; второй – сополимер терефталевой, изофталевой кислот и диоксибифенола, взятых в отношении 25 : 25 : 50 [3]. Исследовали также волокна полифениленфенилтерефталата [14], синтезированного в лаборатории Билибина (ИВС РАН). Масса образцов, использованных для ПМР-исследований, составляла 200–250 мг. Имелась возможность задавать любой угол между осью ориентации волокон и магнитным полем спектрометра. Термостатирование проводили в потоке нагретого азота; температуру повышали ступенчато. Волокна изучали в свежесформованном состоянии, а образцы Vectra еще и после отжига. Контрольные опыты показали, что магнитное поле не вызывало дополнительной ориентации или переориентации цепей, чего нельзя было исключить заранее [15].

Все спектры регистрировали по методу “малой модуляции” [7–9] в виде первой производной линии поглощения по магнитному полю. Амплитуда модуляции лежала в пределах 0.5–0.06 Гс так, чтобы при достаточной чувствительности не искажить тонкую структуру спектра. Первая производная более чувствительна к деталям формы линии – в этом заключалось преимущество такого способа регистрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных объектов обнаружено, что при достаточно высоких температурах в спектрах ПМР возникает многокомпонентная тонкая структура (рис. 1), подобная наблюдаемой для низкомолекулярных жидкых кристаллов. Спектры, записанные при различной ориентации волокон относительно магнитного поля спектрометра, свидетельствуют о высокой молекулярной ориентации. Спектры полностью ароматических ЖК-полимеров при высоких температурах соответствуют состоянию ориентированной жидкости. Методом ПМР макромолекулы практически воспринимаются как изолированные: межмолекулярное магнитное взаимодействие снижается до очень малой величины вследствие интенсивного взаимного перемещения фрагментов соседних цепей.

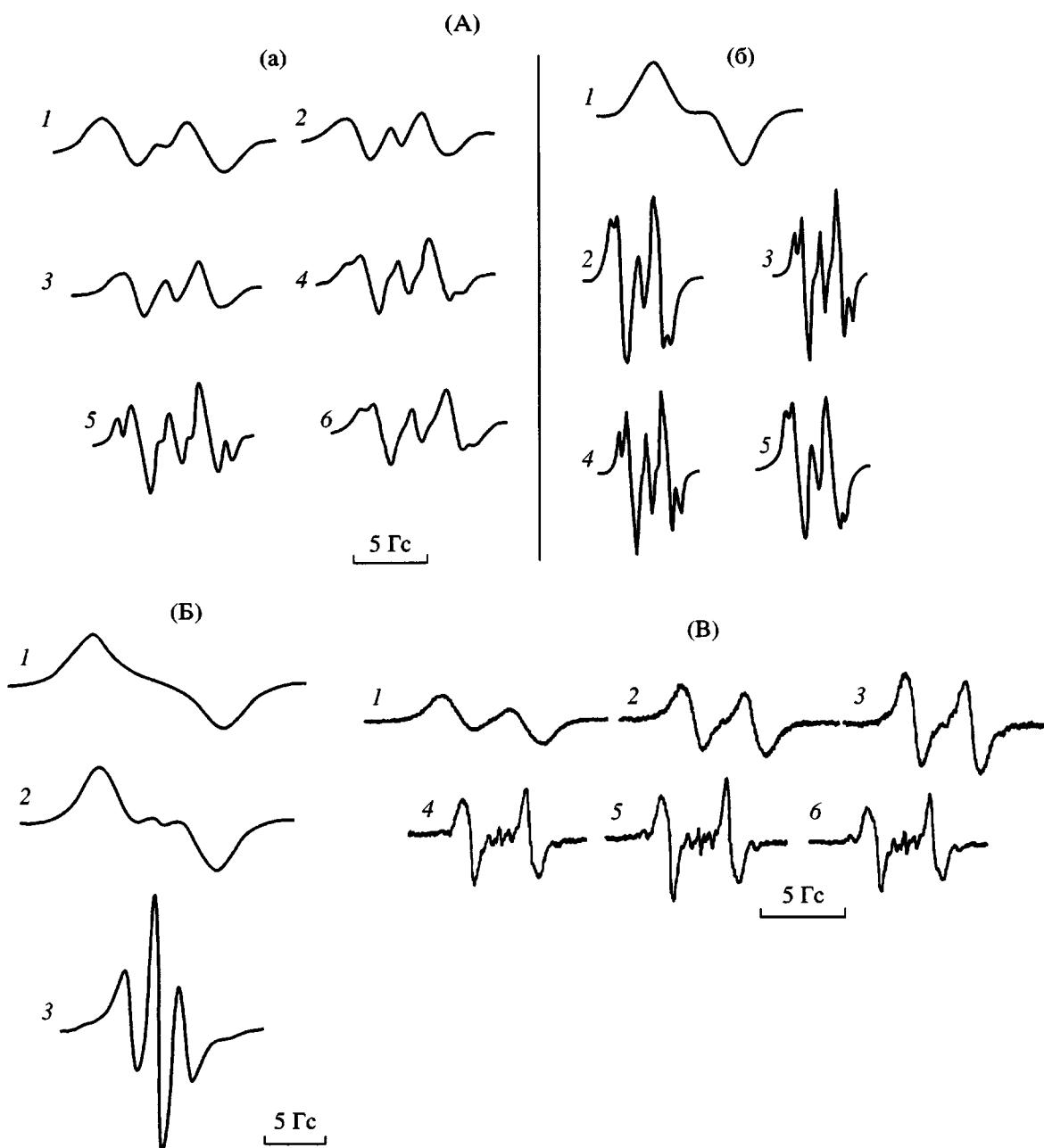


Рис. 1. Спектры ПМР волокон Vectra A950 (А), полифениленфенилентерефталата (Б) и Ultrax 4002 (В).

А : $T_m = 280^\circ\text{C}$, ось ориентации направлена параллельно (а) и перпендикулярно магнитному полю (б); а – $T = 20$ (1), 150 (2), 185 (3), 250 (4) и 280°C (5, 6 – после термообработки); б – $T = 20$ (1), 240 (2), 265 (3), 280°C (4, 5 – после термообработки).

Б : ось ориентации перпендикулярна магнитному полю: $T = 20$ (1), 150 (2) и 305°C (3).

В : волокна ориентированы вдоль магнитного поля: $T = 20$ (1), 175 (2), 205 (3), 235 (4), 250 (5) и 280°C (6).

Движения малых молекул и фрагментов полимерных цепей в ЖК-фазе оказались в определенной мере идентичными (подобно тому, как идентичны движения молекул в вязких жидкостях и сегментальное движение гибких макромолекул).

Наилучшее разрешение компонент в спектрах СПЭФ Vectra (рис. 1А) наблюдали в интервале

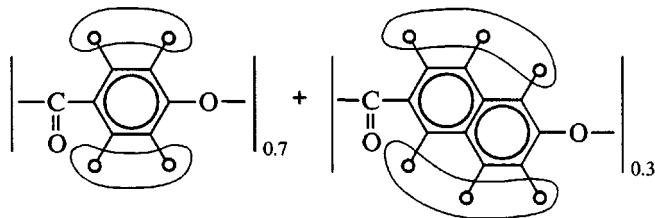
275 – 285°C . При длительном прогревании разрешение начинало ухудшаться, по-видимому, как следствие эффекта отжига. Спектр 6 (рис. 1А, а) соответствует образцу, отожженному непосредственно в катушке ЯМР спектрометра (285°C , 3 ч); спектр 5 (рис. 1А, б) относится к образцу, термообработанному на специальном стенде.

СПЭФ Vectra по своему химическому строению оказался наиболее удобным для анализа формы спектров, и на примере именно этого полимера было количественно исследовано квазисегментальное движение в ЖК-фазе. Спектры на рис. 1А и рис. 1Б приведены со сглаженными шумами – в том виде, в каком они использовались далее. Спектры рис. 1В не подвергали предварительному сглаживанию. В этих спектрах при высоких температурах видны очень слабые линии – три в центре и две по краям, они могли бы быть потерянными при процедуре сглаживания.

В данной статье мы не будем останавливаться на природе этих слабых линий; это предполагается обсудить в дальнейшем при сопоставлении сополиэфиров Ultrax 4002 и 4003.

Анализ формы спектров

При обсуждении результатов традиционный метод расчета вторых моментов спектров [7–10] оказался малопригодным, так как он интегральный, поэтому подавляет информацию, связанную с тонкой структурой. Был использован метод прямого расчета спектров. В мономерном звене СПЭФ Vectra A950



протоны объединены в пары в фениленовых циклах и триады в нафталиновых циклах (обведены). Расстояние между протонами в группах существенно меньше, чем между группами. Диполь-дипольное магнитное взаимодействие спадает обратно пропорционально кубу расстояния между ядрами [7–9]. В связи с этим тонкая структура ПМР-спектров изолированных макромолекул определяется в основном магнитным взаимодействием внутри групп. Согласно квантово-механическим расчетам [16, 17] пары протонов дают две линии в ПМР-спектре, а триады – семь линий. Линии расположены симметрично относительно центра спектра. Соотношение их интенсивностей и расстояния от центра определяются длиной межъядерных векторов в группах и их ориентацией относительно магнитного поля. При молекулярном движении ориентация векторов может непрерывно меняться. Если переориентация происходит достаточно быстро [7–9], то тонкая структура спектра определяется средней по времени ориентацией. Так, движение отражается на структуре спектра. Сравни-

тельно большая концентрация триад в СПЭФ Vectra делают его спектры более информативными, чем спектры остальных объектов.

Расчет проведен для случая ориентации волокон Vectra вдоль магнитного поля спектрометра. Данные о взаимном расположении протонов в группах были взяты из литературы [18–20]. Предполагалось, что слабое межгрупповое магнитное взаимодействие вызывает уширение каждой линии по закону Гаусса с разбросом β_p и β_n для пар и триад протонов соответственно. Эти величины имеют четкий физический смысл: их квадраты равны вкладу во второй момент от протонов, внешних по отношению к протонам каждой группы [7–9]. Хорошее разрешение тонкой структуры означает, что этот вклад мал. Рассчитанную таким способом многокомпонентную кривую поглощения дифференцировали по магнитному полю. Полученную первую производную рассматривали как “теоретический” спектр, который сопоставляли с экспериментальным спектром 5 (рис. 1А, а), имеющим наилучшее разрешение тонкой структуры.

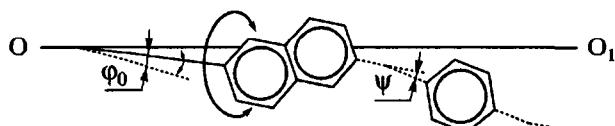
В качестве первого приближения был рассчитан ПМР-спектр для случая полной (идеальной) ориентации макромолекул в волокне. При параметрах $\beta_p^2 = 0.18 \text{ Гс}^2$, $\beta_n^2 = 0.09 \text{ Гс}^2$ (подобраны методом проб и ошибок) теоретический спектр (рис. 2а) хорошо отражал форму экспериментального (последний перенесен точками на рис. 2б). Но, как видно из сравнения рис. 2а и 2б, теоретический спектр, соответствующий идеальной ориентации, оказался несколько шире: в нем расстояние между компонентами дублета больше на 23%, а между крайними компонентами от нафталиновых циклов – на 10% больше, чем в реальном спектре. Это различие не может быть обусловлено статической (постоянной во времени) молекулярной разориентацией.

Введем вектор D – директор, совпадающий с направлением каждого звена макромолекулы. При идеальной ориентации волокна все векторы D параллельны оси ориентации, а в данном случае – и магнитному полю спектрометра. Допущение статической угловой разориентации векторов D в ЖК-фазе приводит к размытию тонкой структуры рассчитанного спектра. Отсюда делаем вывод, что в ЖК-состоянии угловая разориентация директоров не статическая, а динамическая: вследствие начавшегося квазисегментального движения векторы D непрерывно изменяют свою ориентацию в некоторых пределах Φ_0 , одинаковых для всех звеньев. В результате все звенья оказываются динамически идентичными, и

величина ϕ_0 может быть использована как амплитудная характеристика квазисегментального движения цепей. Подбор значения ϕ_0 позволил с хорошей точностью описать ту часть спектра, которая связана с нафтиловыми циклами (триадами протонов), но при этом дублет от фениленов оставался шире, чем в реальном спектре. Такое расхождение устраняется, если допустить, что оси симметрии (вращения) фениленовых колец расположены под некоторым углом ψ к вектору D . Наилучшее совпадение рассчитанного для такой модели спектра с экспериментальным получено при $\phi_0 = 23^\circ$ и $\psi = 17^\circ$ (рис. 2б, сплошная линия). Для сравнения: в трехмерном кристалле, согласно данным [18], угол $\psi = 11^\circ$. При расчете принимали прямоугольное распределение вероятностей обнаружения вектора D под любым углом в пределах $0 - \phi_0$. Такое распределение представляется обоснованным при описании движения релаксационного типа. Однако задание другой разумной формы распределения мало влияет на результат. Хорошее совпадение теоретического и экспериментального спектров на рис. 2б (особенно с учетом того, что сравнивали формы производных!) позволяет рассматривать полученные угловые параметры как реальные характеристики квазисегментального движения цепей в ЖК-состоянии.

Дополнительная информация о молекулярном движении в ЖК-фазе может быть получена из спектров для волокон, ориентированных перпендикулярно магнитному полю спектрометра. Хорошее разрешение спектров и в этом случае означает, что фрагменты макромолекул дополнительно совершают хаотические вращения или колебания с большой амплитудой вокруг осей, параллельных оси волокна. В противном случае межпротонные векторы имели бы постоянное во времени угловое (азимутальное) распределение в той же плоскости, в которой лежит вектор магнитного поля спектрометра, а это привело бы к сглаживанию тонкой структуры спектра.

Итак, в ЖК-состоянии макромолекулы полностью ароматического ЖК-сополизифира совершают сложные движения, подобные движению шнека с непрерывно меняющимся шагом. Очевидно, при таких движениях цепи могут совершать и поступательные перемещения вдоль оси ориентации, но наш метод не позволяет обнаружить такие перемещения. Модель движения фрагмента цепи СПЭФ Vectra в мезофазе приведена ниже.



($O-O_1$ – ось ориентации волокна).

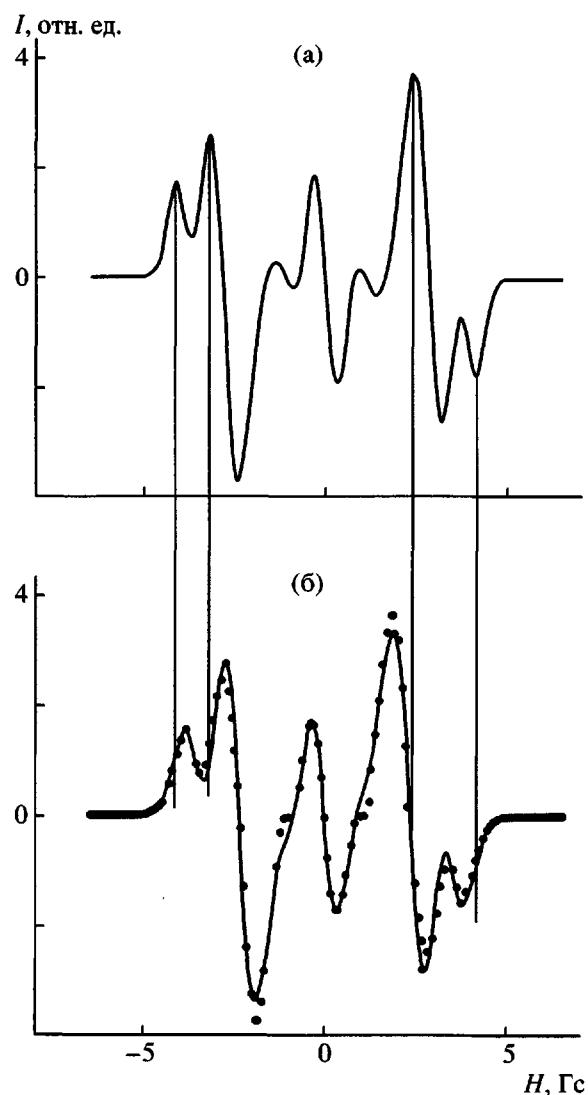


Рис. 2. Спектры СПЭФ Vectra : а – теоретический спектр, соответствующий идеальной ориентации макромолекул; б – сопоставление экспериментального спектра 5 с рис. 1А, а (точки) с теоретическим спектром, учитывающим “квазисегментальное” движение макромолекул в ЖК-состоянии (сплошная линия).

Для такой модели при известных углах ϕ_0 и ψ и межатомных расстояниях нетрудно рассчитать (чисто геометрически) диаметр “трубки”, в пределах которой осуществляются рептационные движения цепи. Этот диаметр составил ~ 20 Å. Квазисегментальная подвижность, естественно, связана с продольной (внутрицепной) корреляцией колебаний звеньев [4]. Но имеет место и “поперечная” (межцепная) корреляция движения фрагментов соседних цепей. Если бы каждая цепь совершала рептационные движения в своей “трубке”, то плотность материала оказалась бы намного меньше реальной. Следовательно, “трубки” взаимопро-

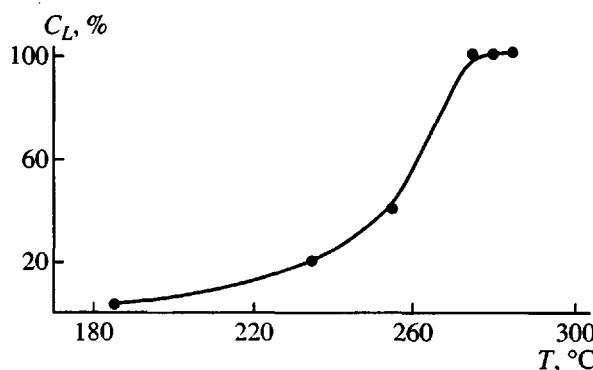


Рис. 3. Размораживание “квазисегментального” движения макромолекул при повышении температуры (СПЭФ Vectra).

ницаемы, а поперечную корреляцию движения в ЖК-фазе можно характеризовать, например, отношением числа цепей к числу “трубок”, проходящих через единицу сечения перпендикулярного к оси ориентации. Для полностью ароматических ориентированных ЖК-полимеров это отношение лежит в пределах 12–15.

Роль температуры

Разрешение тонкой структуры спектров улучшается в довольно широком интервале температур: для Vectra, например, от 185 до 280°C (рис. 1А). Это означает, что размораживание квазисегментального движения происходит постепенно с повышением температуры. Полагаем, что при 280°C полимер полностью находится в ЖК-состоянии. То, что он не теряет форму, объяснимо образованием небольшого количества поперечных сшивок [21], которые мало влияют на кооперативное движение (так же, как и редкие сшивки в каучуках не препятствуют сегментальному движению). Следовательно, в переходной температурной области СПЭФ Vectra является динамически двухфазным.

Обозначим через $C_L(T)$ долю фрагментов, участвующих в квазисегментальном движении при заданной температуре T . Для таких (подвижных) фрагментов характерен спектр типа 5 (рис. 1А, а). Примем, основываясь на данных работы [10], что спектр при 150°C (рис. 1А, а, спектр 2) соответствует “жестким” микрообластям, в которых разморожены локальные формы движения в цепях, но кооперативные формы остаются подавленными. Тогда спектры сополимера в переходной температурной области будем рассматривать как суммированием этих двух спектров, взятых с соответствующими весами. Так были определены величины C_L для нескольких температур. Результат представлен на графике (рис. 3), который от-

ражает процесс перехода полимера в ЖК-состояние с повышением температуры. Похожие зависимости получались и для размораживания сегментального движения в гибкоцепных полимерных волокнах [22].

Температура стеклования

Вопрос о температуре стеклования ЖК-полимеров является дискуссионным. Значения T_c , полученные разными авторами, имеют значительный разброс [23], нет единого мнения о механизме расстекловывания. Обратимся к анализу T_c других веществ. Стеклование как кинетический процесс [24] связано с крупномасштабным молекулярным движением: движением молекул в вязких жидкостях и сегментальным движением в гибкоцепных полимерах. Именно движение такого масштаба позволяет осуществляться массопереносу и значительным структурным перестройкам. Метод ПМР может регистрировать начало такого движения [7–9]. Так, при исследовании волокнообразующих гибкоцепных полимеров за T_c можно принять температуру, при которой интенсивным сегментальным движением охвачены всего несколько процентов от объема образца. Предлагаем аналогичным образом определить T_c ЖК-полимеров, а именно – как температуру начала перехода от локальных колебаний звеньев к кооперативному движению фрагментов цепей. Для СПЭФ Vectra при таком определении $T_c = 185^\circ\text{C}$ (рис. 3). Эта величина согласуется с данными [23]. Следует учитывать, что ПМР – высокочастотный метод. Стеклование, наблюдаемое для ЖК-полимеров разными методами, обычно растянуто по температурной шкале. Возможно, что эндотермические эффекты, связанные с размораживанием локальных движений, сливаются с эффектом, обусловленным началом квазисегментального движения в микрообластях. Предложенное определение T_c ЖК-полимеров позволяет рассматривать стеклование с единой точки зрения для веществ разных классов.

Влияние термообработки

На примере ориентированных волокон Vectra исследовали изменение молекулярной подвижности в результате термообработки. Сравнение высокотемпературных (280°C) спектров исходного и термообработанного образцов (рис. 1А) показывает, что после термообработки существенно ухудшается разрешение тонкой структуры. Считаем, что ухудшение разрешения спектров произошло из-за того, что полимер снова стал динамически двухфазным: наряду с оставшейся ЖК-фазой воз-

никли новые микрообласти – “жесткие”, в которых квазисегментальная подвижность цепей подавлена и при высоких температурах. Доля таких “жестких” микрообластей ($1 - C_L$) после трехчасовой термообработки составила 60%. Известно, что в СПЭФ Vectra содержание трехмерных кристаллов после термообработки не превышает 30% [23]. Следовательно, в результате термообработки прекратилось кооперативное движение цепей и в некристаллических областях. Такие динамические изменения, связанные с самоорганизацией, могут служить причиной прекращения дальнейшего спонтанного упорядочения структуры. Качественно аналогичное явление динамического самоторможения перестройки структуры наблюдается и для гибкоцепных полимеров при ориентационной вытяжке [25].

Ранее было высказано предположение [26], что “жесткие” микрообласти, возникающие при термообработке, образуют жесткий ориентированный каркас, сохраняющийся и при более низких температурах. При испытании волокон на прочность такой каркас способствует более равномерному распределению внешней нагрузки в объеме образца. В этом может заключаться одна из причин значительного упрочнения ЖК-полимеров при термообработке.

Авторы благодарны А.В. Волохиной и А.Ю. Билибину за предоставление образцов, а также И.А. Горшковой и А.В. Савицкому за помощь в проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Плате Н.А. М.: Химия, 1988.
2. Nicolson T.M., Ward I.M. // Polymer. 1988. V. 39. № 2. P. 315.
3. Антипов Е.М., Волегова И.А., Годовский Ю.К., Кудрявцева С.Е., Жуков Д.О. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1791.
4. Бреслер С.Е., Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1939. Т. 9. № 9. С. 1094.
5. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. London. 1967. V. 92. № 1. P. 9.
6. De Gennes P.G. // J. Chem. Soc. 1971. V. 55. № 2. P. 572.
7. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Слоним И. Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.
9. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Allen R.A., Ward I. M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
11. Fyfe C.A., Fachie B.J., Lyerla R.J., Economy J., Niessner N., Muhlebach A. Facey G.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1623.
12. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
13. Choy C.L., Wong Y.W., Lau K.W.E., Yang G., Yee A.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 12. P. 2055.
14. Квачадзе Н.Г., Горшкова И.А., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 5. С. 875.
15. Anwer A., Windle A.H. // Polymer. 1961. V. 32. № 1. P. 103.
16. Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 4. P. 327.
17. Andrew E.R., Bersohn R. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 159.
18. Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3146.
19. Bayley M., Brown C.J. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. № 3. P. 387.
20. Hong S.-K., Blackwell J. // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 225.
21. Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. 1992. Т. 34. № 8. С. 136.
22. Ward I. M. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 5. P. 648.
23. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
24. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1955.
25. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. № 1–4. P. 41.
26. Егоров Е.А., Савицкий А.В., Жиженков В.В., Горшкова И.А. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 6. С. 1173.

Motion of Macromolecules in the Liquid-Crystalline State of Thermotropic Oriented Aromatic Polymers

E. A. Egorov and V. V. Zhizhenkov

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—The mobility of macromolecules in oriented fibers of thermotropic fully aromatic LC polymers at high temperatures (up to 350°C) was studied by the ^1H NMR technique. Near the thermotropic-transition temperature, a broad ^1H NMR spectrum displays a multicomponent fine structure similar to the one observed earlier for low-molecular-mass liquid crystals. The analysis of the shape of the spectrum showed that the polymer chains in the LC state are involved in cooperative conformational motion. Quantitative characteristics of such quasi-segmental motion of oriented macromolecules were determined for Vectra fibers. The influence of heat treatment on the molecular mobility in the LC phase was examined. The glass transition temperature was proposed to be associated with the onset of cooperative quasi-segmental motion of macromolecules, rather than freezing-out of the local form of motion (rotation) of units.