

УДК 541.64:539.199

КРУПНОМАСШТАБНОЕ ДВИЖЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРНОМ РАСПЛАВЕ¹

© 2004 г. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, И. А. Горшкова, А. В. Савицкий

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

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.
Принята в печать 14.04.2004 г.

Крупномасштабное движение макромолекул при высоких температурах рассматривается как один из основных факторов, определяющих самоорганизацию и перестройку структуры высокоориентированных термотропных ЖК-полимеров. В настоящее время появилась возможность экспериментального исследования такого движения методом ЯМР широких линий. ЯМР-спектры ЖК-расплавов остаются широкими (как у твердых тел), но приобретают многокомпонентную структуру, анализ которой позволяет сделать заключение о высокочастотном конформационном движении распрымленных макромолекул. Такое кооперативное движение, сильно ограниченное в пространстве, предложено называть квазисегментальным. Основные особенности квазисегментального движения изучены на примере высокоориентированных волокон полностью ароматического сополиэфира Vectra. Термообработка влияет на молекулярную динамику при высоких температурах. Степень распрымленности макромолекул в ЖК-состоянии остается высокой – около 0.9. Размораживание конформационной подвижности цепей ведет к активизации крупномасштабных процессов в полимере. Обсуждена взаимосвязь между квазисегментальным движением, процессом стеклования и описанными в литературе структурными переходами в ЖК-сополиэфире.

Волокна из термотропных ЖК-сополиэфиров могут быть получены в высокоориентированном состоянии с фактором ориентации близким к 0.9 [1]. Структура свежесформованных волокон оказывается, как правило, закаленной. После термической обработки структура приближается к равновесной, увеличивается внутренний порядок, что в первую очередь проявляется в росте степени кристалличности [2]. Оптимальные режимы термической обработки ведут также к значительному увеличению разрывной прочности волокон [3]. Увеличение внутреннего порядка при термической обработке происходит самопроизвольно, без дополнительных внешних воздействий. При повышении температуры ЖК-объекты претерпевают сложную цепь фазовых и релаксационных превращений [4]. Не вызывает сомнения, что

специфическое крупномасштабное движение макромолекул является одним из основных факторов, определяющих и лимитирующих структурные перестройки [2, 4–7].

В настоящей работе анализируется понятие “крупномасштабное движение” для высокоориентированных ЖК-волокон при высоких температурах. Оказалось, что это движение – более сложное, чем только ротация фрагментов цепей. Высокочастотной, но ограниченной в пространстве конформационной подвижностью макромолекул определяется их способность к рептационным перемещениям вдоль оси ориентации. Повидимому, для структурных перестроек такое перемещение (“поиски партнера”) должно быть по крайней мере соизмеримо с размером мономерного звена, и необходимая длительность термической обработки в конечном итоге зависит от скорости рептационных движений.

Ранее было показано, что для изучения крупномасштабного движения макромолекул в термо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32589).

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

тропных сополиэфирах в ЖК-состоянии может быть использован метод ЯМР широких линий (резонанс протонов) [8, 9]. Было обнаружено, что с повышением температуры при переходе сополиэфира в состояние ориентированного ЖК-расплава его ЯМР-спектры оставались широкими, что характерно для твердого тела; но при этом спектры состояли из ряда узких компонент, симметрично расположенных относительно центра. Как известно, спектры расплавов гибкоцепных полимеров и других нежидкокристаллических веществ представляют собой очень узкую одиночную линию [10]. Это принципиальное отличие ЯМР-спектров расплавов ЖК-сополиэфиров и гибкоцепных полимеров (для примера взят ПММА) демонстрирует рис. 1. Спектр 1 отражает характерный для ЖК-состояния дуализм: твердое тело—вязкая жидкость. Аналогичные явления наблюдали ранее только для расплавов низкомолекулярных ЖК-кристаллов [11].

Высокая ориентация макромолекул в ЖК-расплаве сохраняется. Такой расплав можно рассматривать как особое состояние вещества. Речь идет в первую очередь о полностью ароматических полимерах: гибкие спейсеры в основной цепи будут нарушать порядок.

Информация о молекулярном движении по разработанной в работах [8, 9] методике извлекается на основе анализа формы спектра. Известно, что спектры от изолированных одиночных протонов, протонов, объединенных в пары и тройки, должны состоять соответственно из одной, двух и семи линий [12, 13]. В большинстве полностью ароматических ЖК-сополиэфиров пары протонов содержатся в *пара*-фениленовых звеньях, а триады — в *мета*-фениленовых и нафтилиновых. Ниже температуры термотропного перехода (твердое состояние) компоненты спектра сильно размываются из-за большого векторного диполь-дипольного магнитного взаимодействия протонов соседних групп и макромолекул [10]. При размораживании характерного для ЖК-состояния кооперативного движения цепей межмолекулярный вклад усредняется до очень малой величины, и в результате тонкая структура спектра, обусловленная взаимодействием протонов внутри групп, проявляется. (Термин “тонкая структура” будет использоваться только в оговоренном выше смысле, к хим. сдвигам он не имеет отношения.) Появление тонкой структуры в ЯМР-спект-

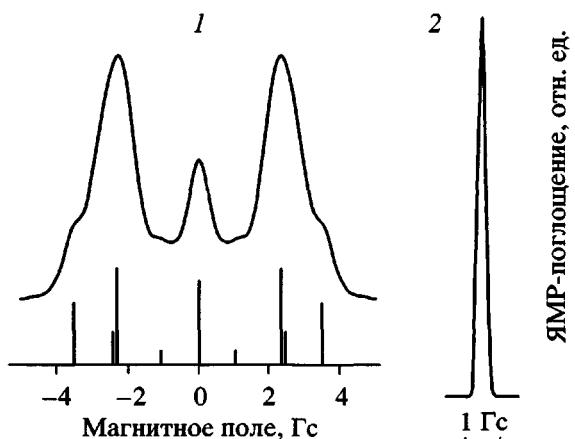


Рис. 1. Спектры поглощения ЯМР: 1 — ЖК-расплав ориентированных свежесформованных волокон сополиэфира Vectra (280°C, ось ориентации вдоль магнитного поля спектрометра); 2 — расплав гибкоцепного полимера (ПММА, 180°C).

ре можно рассматривать как признак перехода вещества в ЖК-состояние: кроме локальных ротаций возникают конформационные движения цепей. При этом следует учитывать, что ЯМР — высокочастотный метод [10].

На рис. 1 приведен спектр 1 высокоориентированных свежесформованных волокон статистического сополиэфира 4-гидроксибензойной и 6-гидрокси-2-нафтойной кислот, взятых в соотношении 7 : 3. Этот сополимер известен под маркой Vectra A950 (Hoecst-Celanese Corp.). Волокна расположены вдоль магнитного поля спектрометра. В макромолекуле Vectra A950 (формула приведена ниже) протоны объединены в пары и триады, поэтому спектр этого сополиэфира состоит из девяти линий, которые обозначены на рис. 1 (спектр 1) вертикальными отрезками. Расстояние между компонентами и их интенсивность поддаются точному расчету при известных расстояниях между протонами в группе и средней во времени ориентации межъядерных векторов относительно магнитного поля спектрометра [12, 13]. Эта средняя ориентация определяется амплитудой колебаний фрагментов относительно оси ориентации, т.е. высокочастотными изгибными движениями цепи. (В нашем эксперименте ось ориентации совпадала с направлением магнитного поля.) ЯМР-спектр ориентированных волокон в ЖК-состоянии можно представить теоретически как сумму отдельных линий, несколько размытых по

закону Гаусса за счет остаточного межгруппового магнитного взаимодействия. Методом итераций можно добиться хорошего совпадения теоретического спектра с экспериментальным; тогда по положению компонент и их соотношению в теоретическом спектре можно сделать заключение об амплитуде колебаний ϕ_0 фрагментов цепей. На такие колебания накладываются еще ротационные движения звеньев – в результате цепь движется подобно змее в замкнутом пространстве. В работах [8, 9] величина ϕ_0 оценена как $23^\circ\text{--}25^\circ$.

Среднее значение расстояния между концами движущейся в ориентированном расплаве цепи равно сумме проекций всех ее фрагментов на ось ориентации. Поэтому средняя степень распрямленности цепи (отношение расстояния между концами к контурной длине) равно среднему $\cos\phi$, взятому в пределах $0\text{--}\phi_0$, что составляет около 0.9.

При непрерывных несинхронных колебаниях фрагментов с амплитудой ϕ_0 конформация каждой макромолекулы изменяется в очень ограниченном пространстве, а именно, в пределах “трубки” диаметром 1.6–2.0 нм [8].

В отличие от трубок Эдвардса и де Женна [14] такая трубка распрямлена, а ее диаметр оказывается много меньше персистентной длины цепи; удерживание цепи в трубке (“конфайнмент”²) определяется ЖК-спецификой.

Ограниченнное конформационное движение цепей в ЖК-состоянии мы предложили называть “квазисегментальным” [8], подчеркивая этим, с одной стороны, его кооперативность, с другой, – ограниченность в пространстве.

Наши предыдущие работы были связаны с вопросами упрочнения полимеров, поэтому исследования ограничивались в основном температурами, незначительно превышающими температуру термической обработки. В данной работе температурный интервал расширен в сторону повышения. Квазисегментальное движение цепей – необходимое условие самоорганизации, однако “излишняя” подвижность может приводить к нарушению порядка. Настоящая статья отражает

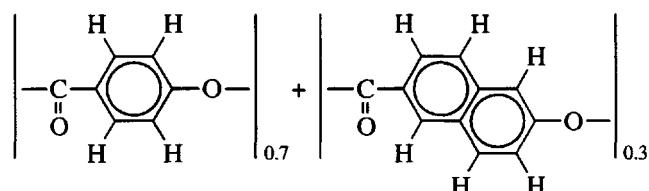
² Термин, используемый в работе [16, с. 14] для обозначения различных пространственных ограничений движения цепи, представляется удачным при обсуждении молекулярной динамики.

один из этапов исследования динамики сильно распрямленных цепей в ЖК-расплаве. Более общую задачу мы видим в том, чтобы на основе экспериментальных данных предложить теоретические модели движения таких цепей, оценить скорость продольных рептаций и их роль в процессах структурообразования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ЯМР записывали на спектрометре, разработанном в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН [15]. Измерения проводили при температурах от комнатной до 350°C. Образец при этом находился в атмосфере азота. Рабочие спектры регистрировали в виде первой производной ЯМР-поглощения по магнитному полю, а не в виде первообразной, как приведено на рис. 1 (спектр 1). Такой способ записи значительно повышает точность анализа формы спектров. При записи в виде первой производной спектру 1 на рис. 1 соответствует спектр 3 на рис. 2.

В качестве объекта из набора исследованных ранее [9] сополиэфиров выбран сополимер Vectra A950, имеющий формулу



Он представляется нам наиболее удобным для выявления основных закономерностей квазисегментального движения цепей в ЖК-фазе: его спектр, состоящий из девяти компонент, наиболее информативен; волокна Vectra могут легко быть получены в высокоориентированном состоянии; температура термотропного перехода этого сополиэфира не слишком высока (270–280°C), и это давало возможность работать на имеющемся ЯМР-спектрометре без дополнительных переделок; кроме того, в литературе имеются надежные данные о структурных переходах в этом сополиэфире [2], которые можно сопоставлять с молекулярной динамикой. Длительное время термообработки этого сополиэфира (не менее 8 ч) позволяет считать, что за время записи спектров при высоких температурах (~10 мин) явление отжига не оказывает влияния. Термообработку во-

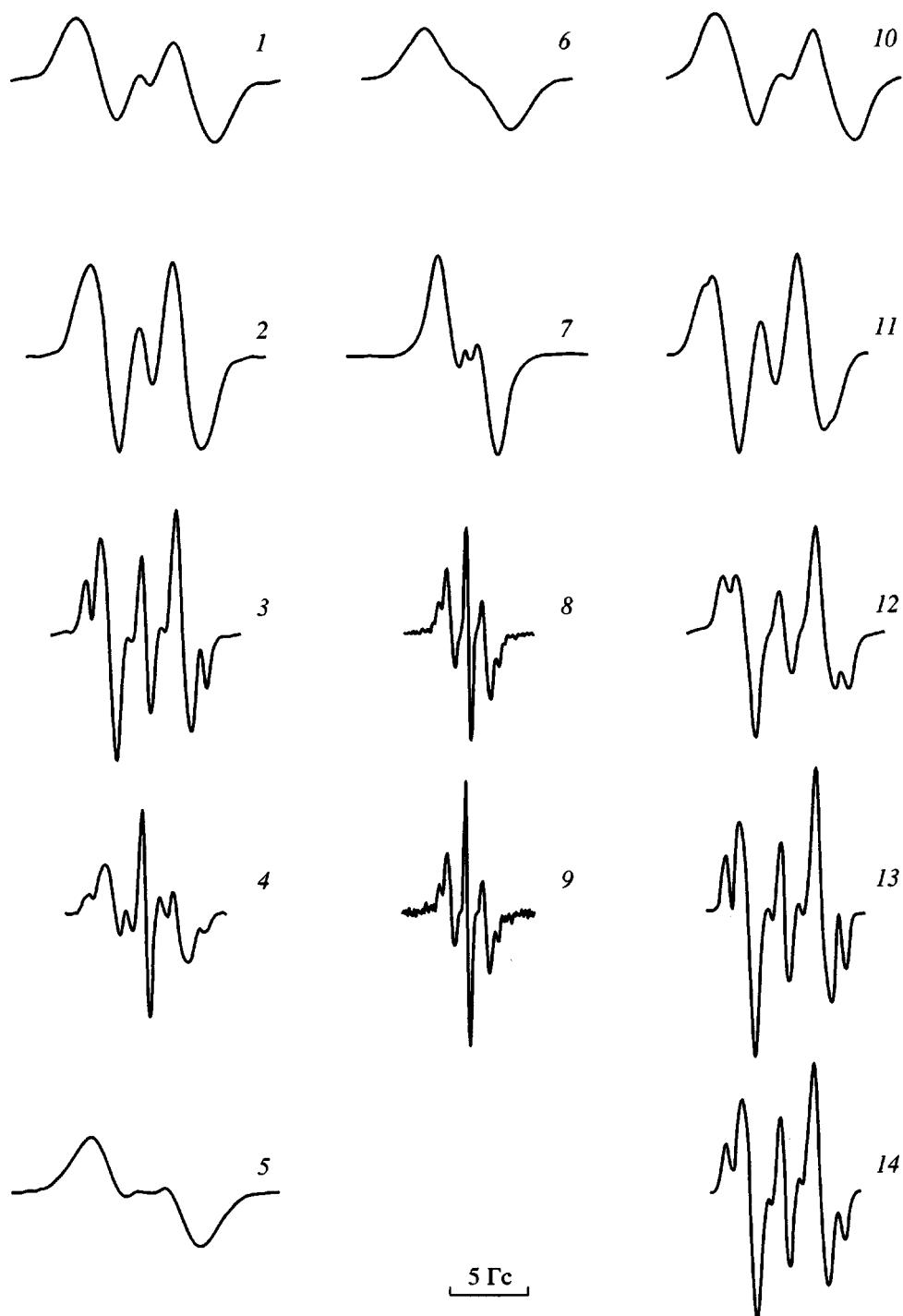


Рис. 2. ЯМР-спектры (первые производные поглощения по магнитному полю) высокоориентированных волокон и гранул сополиэфира Vectra: 1–5 – свежесформованные волокна, 6–9 – гранулы, 10–14 – термообработанные волокна. Температура записи спектров 20 (1, 5, 6, 10), 150 (2, 7, 11), 280 (3, 8, 12), 330 (4, 9, 13) и 345°C (14); спектр 5 – после нагревания образца до 330°C.

локон проводили как на специальной установке под вакуумом в режиме, обеспечивающем наибольшее упрочнение, так и непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены ЯМР-спектры (спектры 1–5) высокоориентированных свежесформованных волокон Vectra, расположенных вдоль

магнитного поля спектрометра, при разных температурах. Спектры, зарегистрированные через меньшие промежутки температур и при других ориентациях относительно магнитного поля были опубликованы ранее [9]. Характерная для ЖК-состояния структура спектра заметно проявлялась, начиная со 180°C. Вблизи 280°C наблюдалось наилучшее разрешение компонент. При этой температуре волокна сохраняли форму в свободном состоянии, но полимер начинал течь при малейшей нагрузке (под действием собственного веса), что согласуется с работой [2]. Считалось, что спектр 3 на рис. 2 соответствует высокоориентированному ЖК-расплаву; спектр совпадал с теоретически рассчитанным в предположении о полном размораживании квазисегментального движения всех макромолекул. Ориентация макромолекул в расплаве оставалась прецельно высокой, практически такой же, как в твердом состоянии.

В интервале 180–265°C только некоторая доля фрагментов макромолекул участвовала в квазисегментальном движении, в остальной части цепей осуществлялись только локальные движения групп, соответствующие твердому состоянию. До 285°C спектры свежесформованных волокон, записанные при повышении и понижении температуры, совпадали. Выше 290°C форма спектров начинала существенно меняться. Необратимые изменения происходили за малые времена, практически за время установки температуры. Спектр, соответствующий 330°C, приведен на рис. 2 (спектр 4). При понижении температуры спектры "перегретых" (т.е. предварительно нагретых до 330°C) нетермообработанных образцов отличались от записанных ранее: это видно из сравнения спектров 1 и 5 (рис. 2). Но спектры при 330°C обладали явно выраженной структурой, характерной для ЖК-расплава. Это означает, что фрагменты макромолекул оставались распрымленными, но, по-видимому, происходила разориентация доменов.

Для проверки последнего предположения ЯМР-спектры волокон сравнивали со спектрами измельченных гранул (рис. 2, спектры 6–9), из которых волокна были сформованы. Гранулы представляли собой полностью изотропный образец. Магнитное поле спектрометра не вызвало ориентации расплава гранул за время записи спектра. Это специально проверялось в связи с работой

[17]. При переходе от 280 к 330°C спектры гранул не изменялись (рис. 2, спектры 8, 9), что представляется естественным: разориентация доменов в гранулах в исходном состоянии уже была максимально возможной. При повышении температуры гранул до 330°C и ее понижении не наблюдалось необратимых явлений. Стоит обратить внимание, что 320–330°C – та температура, при которой формуются волокна. Молекулярная динамика прядильного расплава соответствует представлению о ЖК-состоянии. Однако при длительной (часы) выдержке гранул при 330°C их спектры начинали изменяться – уширяться, в них ухудшалось разрешение структуры; в материале происходили изменения, очевидно, нежелательные с точки зрения технологии получения волокон.

Для количественной оценки необратимых изменений, происходящих в высокоориентированном свежесформованном волокне при "перегреве", сравнивали спектры 1 и 5 (рис. 2), записанные при комнатной температуре. Была сделана попытка представить спектр 5 "перегретого" волокна как суперпозицию спектров 1 и 6. Этого удается достичь, если последние два спектра взять в отношении ~2 : 3 по площади. Следовательно, около 60% доменов под действием высокой температуры оказались разориентированными. Представление "перегретых" волокон как совокупности высокоориентированных и изотропных микрообластей является первым приближением. Более детальный анализ высокотемпературных спектров показал, что и в разориентированных микрообластях сохранялась некоторая преимущественная ориентация. Такое нарушение ориентационного порядка при перегреве следует учитывать при выборе условий термообработки свежесформованных волокон.

Термообработка в оптимальных режимах приводит как к структурным [2], так и к динамическим изменениям в волокне. При термообработке, как правило, температура повышается постепенно; основное время термообработки сополиэфир Vectra выдерживают при ~280°C. ЯМР-спектры термообработанных волокон приведены на рис. 2 (спектры 10–14). При сравнении их со спектрами свежесформованных волокон можно заключить, что термообработка вызывает торможение квазисегментальной подвижности цепей: так, при 280°C тонкая структура в спектре термообрабо-

танного образца (спектр 12) разрешена значительно хуже, чем в спектре свежесформованного (спектр 3). По нашим оценкам, после термообработки квазисегментальное движение при 280°C затормозилось в ~65% микрообластей. Согласно работе [2], в результате термообработки степень кристалличности может возрасти до 30%. Следовательно, по мере роста кристалличности при термообработке квазисегментальная подвижность тормозится не только в кристаллах, но и в части некристаллических микрообластей. Это должно приводить к замедлению рептационных перемещений цепей и в результате – к самозатуханию процесса кристаллизации.

В термообработанных волокнах в отличие от свежесформованных не наблюдали разориентацию при 330°C. Материал переходил в состояние ЖК-расплава, сохраняющего высокую ориентацию цепей: его спектр 13 (рис. 2) подобен спектру 3 расплава свежесформованного волокна. При этой температуре термообработанное волокно воспринималось однофазным с точек зрения как молекулярной динамики, так и структуры [2]. Существенно, что при понижении температуры от 330°C соответствующие ЯМР-спектры совпадали с полученными на стадии нагревания, следовательно, образец “помнит” свою предысторию, связанную с термообработкой: при образовании однофазного ориентированного расплава не утрачивалась информация об исходном дальнем порядке. Вопрос о механизме такой памяти заслуживает особого рассмотрения.

Дальнейшее повышение температуры начинало необратимо сказываться на молекулярной динамике: при выдержке термообработанного волокна в спектрометре при 345°C в течение десятков минут разрешение компонент в ЯМР-спектре постепенно ухудшалось (рис. 2, спектр 14). Сглаживание структуры спектра при максимальной температуре эксперимента связываем с началом разориентации доменов в термообработанном образце, а также с образованием химических сшивок, так как при этих температурах заметными становятся процессы термодеструкции, о чём свидетельствуют данные масс-спектроскопии [18].

Размораживание квазисегментальной подвижности макромолекул при повышении температуры отражается на свойствах сополиэфира качественно так же, как расстекловывание аморфных

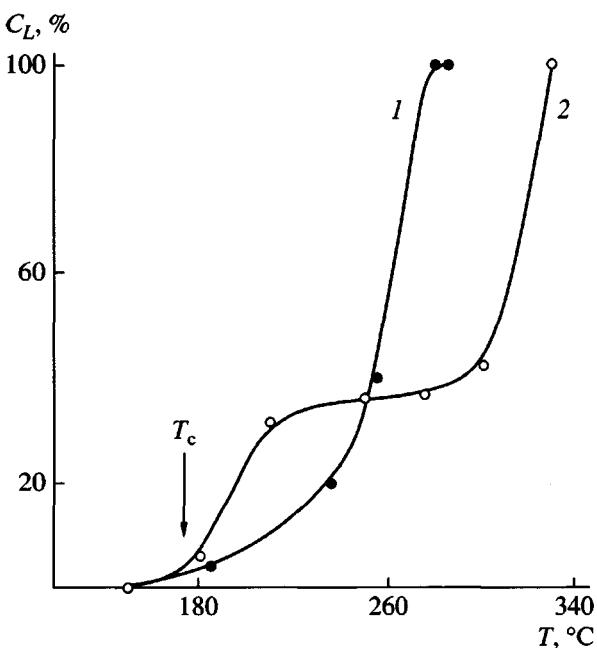


Рис. 3. Температурные зависимости доли C_L полимерных цепей, участвующих в квазисегментальном движении, в высокоориентированных свежесформованных (1) и термообработанных (2) волокнах Vectra.

областей влияет на свойства гибкоцепных полимеров. Введем параметр C_L , равный доле микрообластей, находящихся при данной температуре в состоянии ЖК-расплава. (Аналогичная величина, названная “подвижной фракцией” [19], используется при описании расстекловывания гибкоцепных полимеров.) При 150°C (рис. 2, спектры 2, 11) квазисегментальная подвижность заморожена во всем объеме ($C_L = 0$): осуществляются только локальные вращения ароматических звеньев [1], тонкая структура в спектре отсутствует. При полном расплавлении $C_L = 100\%$ (рис. 2, спектры 3 и 13). Спектры при промежуточных температурах можно представить как сумму спектров, соответствующих этим двум крайним состояниям, взятых с соответствующими весами. Отсюда определяется величина C_L [9].

Зависимости C_L от температуры для свежесформованных и термообработанных волокон приведены на рис. 3. Размораживание крупномасштабного молекулярного движения в тех и других начинается в одном температурном интервале 170–175°C. Для свежесформованных волокон переход в состояние ЖК-расплава происходит плавно с повышением температуры. Изменение $C_L(T)$

для термообработанных волокон более сложное: вначале эта величина нарастает быстрее, чем для свежесформованных, что, возможно, связано с увеличением порядка в некристаллических областях после отжига (аналогичное явление можно наблюдать для гибкоцепных полимеров после перекристаллизации). При 220°C зависимость $C_L(T)$ выходит на горизонтальный участок: 65% микробластей не плавятся вплоть до максимальной температуры термообработки (температуры перекристаллизации). Выше 280°C в свежесформованных волокнах начинается разориентация доменов, что обсуждалось выше, а в термообработанных – дальнейшее плавление без нарушения ориентации цепей.

Для свежесформованных волокон Vectra $C_L = 3\text{--}5\%$ при 180°C и $\sim 8\%$ при 200°C . Именно в этом интервале температур полимер как бы “оживал”: начиналось выделение летучих продуктов, увеличивалась вероятность химических реакций [18]; в результате удаления различных низкомолекулярных включений происходило самоочищение полимера, при этом свежесформованные волокна могли потерять до 1% массы. Удаление различных включений оказалось необходимым условием как получения воспроизводимых результатов при температурных исследованиях [2], так и достижения высокой разрывной прочности при дальнейшей термообработке [3]. Согласно работе [2], вблизи 200°C существенно менялся характер температурных зависимостей рентгеновских характеристик свежесформованных волокон Vectra и наблюдался обратимый полиморфный переход ромбической кристаллической фазы в гексагональную. Как можно заключить, выше 180°C в сополиэфире начинаются крупномасштабные процессы,ственные расщепленному состоянию, поэтому именно данную температуру, связанную с началом размораживания кооперативного движения макромолекул, предлагаем считать температурой стеклования T_c . Она соответствует верхней границе интервала стеклования, определяемого методом ДСК [2]; более низкотемпературный вклад в изменение теплоемкости связан с размораживанием локальных форм молекулярного движения, осуществляющегося в пределах твердого состояния.

Следует обратить особое внимание на тот факт, что гексагональная фаза существует только в том интервале температур, в котором осуществляется квазисегментальное движение цепей ($T \geq 200^{\circ}\text{C}$), и вновь переходит в ромбическую при замораживании крупномасштабного движения макромолекул. Очевидна взаимосвязь молекулярной динамики со структурными перестроениями. В связи с этим высказываем предположение: квазисегментальное движение в некристаллических областях индуцирует ограниченное конформационное движение цепей в кристаллах (так же, как сегментальное движение в кристаллизующихся гибкоцепных полимерах может “раскачивать” кристаллы).

Цепи в кристалле Vectra несколько изогнуты [20]; это может облегчить их конформационные движения без значительного нарушения дальнего двухмерного порядка. Тогда при размораживании квазисегментального движения кристаллы могут переходить в состояние кондис-кристаллов, а значит, в соответствии с концепцией Вундерлиха [5], приобретать свойства жидкости. С точки зрения молекулярной динамики удачным представляется термин Шнейдера, предложенный для обозначения кондис-кристаллов – вязкие кристаллы [5]. В кондис-кристаллах непрерывные крупномасштабные движения ориентированных цепей приведут к тому, что методом РСА кристалл будет классифицироваться как дефектный гексагональный: вследствие усреднения по всем возможным положениям цепи в нем будут восприниматься слабо размытыми цилиндрами. Обратимость при понижении температуры в этом случае легко объяснить: замораживание квазисегментального движения (отсутствие внешней “подкачки”) переводит кристаллы из “вязкого” в твердое, гексагональное состояние.

Если в некристаллической фазе конформационное движение осуществляется, как отмечалось, в пределах трубок диаметром 1.6–2.0 нм, то в кристаллах диаметр таких трубок может быть не более 0.8 нм (рис. 2 из работы [20]). Квазисегментальная подвижность цепей при таком жестком конфайнменте недостаточна для того, чтобы усреднить межмолекулярное и межгрупповое магнитное взаимодействие протонов. В связи с этим

кондис-кристаллы будут восприниматься методом ЯМР как жесткие образования. Но может оказаться, что при достаточно высокой температуре (в данном случае ~330°C) квазисегментальное движение в кондис-кристаллах станет столь же интенсивным, как и в некристаллической фазе. Кондис-кристаллы при этом могут “разбухнуть”, и дальний порядок в плоскости, перпендикулярной оси ориентации, окажется динамически размытым. Тогда методы РСА и ЯМР будут воспринимать систему как ориентированную гомогенную. Но при понижении температуры и ослаблении квазисегментального движения более четкий двухмерный порядок может восстановиться. Крупномасштабное движение макромолекул в ЖК-состоянии в высшей степени анизотропно, поэтому до определенного предела оно не должно сильно нарушать порядок в плоскости, перпендикулярной оси ориентации волокна. Так можно объяснить механизм “памяти” системы о своей предыстории. Иными словами, предполагается, что вблизи 330°C “эффективная вязкость” кондис-кристаллов станет сравнимой с “эффективной вязкостью” ориентированного ЖК-расплава.

Понятию “эффективная вязкость” можно попытаться придать конкретный смысл, если рассматривать модель, в которой цепь совершает рептационные движения в узкой распаяненной трубке, заполненной вязкой “средой”. ЯМР-характеристики расплавов в общем случае связаны с диффузией и вязкостью [16]. Надеемся, что анализ формы отдельных компонент ЯМР-спектров позволит количественно оценить эквивалентную вязкость такой “среды”. По нашим очень предварительным данным, она немного выше 200 Па с. Сформулированная выше структурно-динамическая модель, безусловно, требует как теоретического обоснования, так и экспериментальных проверок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
- Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
- Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 143.
- Платэ Н.А., Куличихин В.Г., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1743.
- Wunderlich B., Grebowich J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P.1.
- Платэ Н.А., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
- Абдуллаев Х.М., Куличихин В.Г., Туйчиев Ш.Т., Левченко А.А., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1799.
- Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova I.A., Savitsky A.V. // Polymer, 1999. V. 40. № 13. P. 3891.
- Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1119.
- Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
- Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 4. P. 327.
- Andrew E.R., Bersohn R. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 159.
- Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Садомиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Казанский гос. ун-т, 1987.
- Anwer A., Windle A.H. // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 103.
- Zhizhenkov V.V., Pozdnyakov O.F., Savitsky A.V., Redkov B.P., Egorov E.A., Gorshkova I.A. // Abstracts 4 Int. Symp. “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”. St. Petersburg. 2002. P-091.
- Olf H., Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 11. P. 3108.
- Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3146.

Large-Scale Motion of Macromolecules in a Highly Oriented Liquid-Crystalline Polymer Melt

E. A. Egorov, V. V. Zhizhenkov, I. A. Gorshkova, and A. V. Savitskii

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

Abstract—The large-scale motion of macromolecules at high temperatures is treated as an important factor determining self-organization and structural rearrangement of highly oriented thermotropic LC polymers. At present, this motion can be experimentally studied using a broad-line NMR technique. The NMR spectra of LC melts remain broad (as in the case of solids) but acquire a multicomponent structure the analysis of which allows one to gain knowledge about the high-frequency conformational motion of extended macromolecules. This cooperative motion, which is strongly confined in space, is referred to as quasi-segmental. The main features of the quasi-segmental chain motion are examined using highly oriented fibers of a fully aromatic copolyester Vectra. Thermal treatment affects the molecular dynamics at elevated temperatures. The degree of extension of macromolecules in the LC state remains high (nearly 0.9). The activation of the conformational mobility of chains leads to the development of large-scale processes in the polymer. The relationship between the quasi-segmental motion, the vitrification process, and the structural rearrangements in the LC copolyester that are described in the literature is discussed.