

## Молекулярная подвижность и упрочнение ориентированных жидкокристаллических полимеров

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

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

E-mail: Aleksander. Slutsker@pop.ioffe.RSSI.RU

Метод протонного магнитного резонанса широких линий был использован для изучения кооперативного молекулярного движения в мезофазе на примере полностью ароматического ориентированного жидкокристаллического полимера Vectra A950. Обнаружено снижение молекулярной подвижности в результате термообработки, что рассматривается как причина повышения разрывной прочности за счет возрастания энергии активации процесса разрушения.

Значительный прирост прочности жесткоцепных полимеров обусловлен увеличением энергии активации разрушения  $U_0$  [1], происходящим при химической или термической обработке ориентированных волокон [2]. В таблице приведены примеры термо- и лиотропных жидкокристаллических полимеров, у которых прочность  $\sigma$  и  $U_0$  возрастает при термообработке (ТО). В работе [3] методом протонного магнитного резонанса (ПМР) исследована молекулярная подвижность в полностью ароматическом жидкокристаллическом (ЖК) полимере Vectra. Выше температуры перехода в мезофазу ( $T_m$ ) в спектрах ПМР обнаружена тонкая структура. Анализ спектров позволил выявить особенности молекулярного движения в мезофазе и сделать предположения о их связи с упрочнением при ТО.

В данной работе была поставлена задача более детально изучить молекулярную подвижность в широком интервале температур при различных ориентациях образцов в магнитном поле и выяснить молекулярные механизмы упрочнения при ТО. Основным объектом исследования были высокоориентированные волокна, сформированные из сополимера Vectra A950 (сополимер 4-гидроксibenзойной и 2-гидрокси-6-нафтойной кислот при их соотношении 7:3) фирмы Celanese Research Company. Регистрация спектров ПМР осуществлялась с помощью ЯМР-спектрометра широких линий [4]. Нагревание образцов проводилось в атмосфере азота.

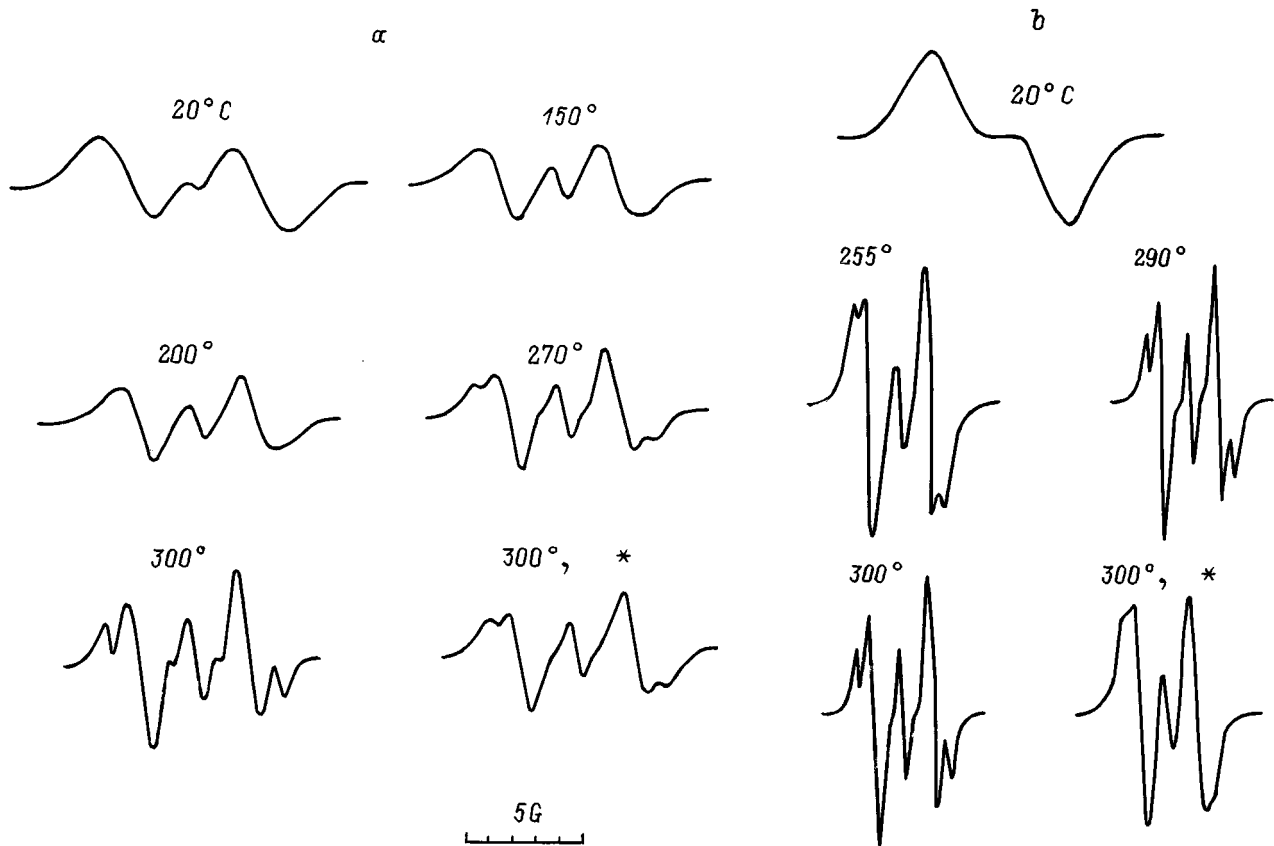
На рис. 1 показаны ПМР-спектры для волокон, ориентированных параллельно и перпендикулярно магнитному полю спектрометра, при температурах от 20 до 300°C. Спектры регистрировались в виде первой производной

по методу малой модуляции магнитного поля. Согласно данным дифференциального термического анализа, температура перехода в мезофазу  $T_m$  для изучаемого полимера составляла 285°C. При температурах до 150°C спектры представляют собой триплеты, как было обнаружено ранее [5]. Однако при температурах, близких к  $T_m$ , в спектрах проявляется тонкая структура, наиболее отчетливая для свежесформированного (не подвергнутого ТО) волокна. ТО приводит к сглаживанию тонкой структуры спектра. Структура спектров свидетельствует о том, что высокомолекулярная природа материала не препятствует кооперативным формам движения в ЖК фазе. Для получения более детальной информации о молекулярном движении в мезофазе был проведен анализ тонкой структуры спектра волокон, ориентированных вдоль магнитного поля. Данные о протон-протонных расстояниях и угловых параметрах для колец были взяты из литературы [6, 7]. Структура спектра обусловлена диполь-дипольными магнитными взаимодействиями между ближайшими протонами в кольцах. Изолированные пары протонов в фениленовых кольцах и триады протонов в нафталиновых кольцах дают две и семь линий соответственно [8, 9]. Предполагалось, что каждая из этих линий уширяется по закону Гаусса с дисперсиями  $\beta_p^2$  и  $\beta_n^2$  для фениленового и нафталинового колец. Эти параметры представляют собой вклады во второй момент от протонов, внешних по отношению к группам.

В первом приближении методом подбора значений  $\beta$  был рассчитан спектр для простейшего случая идеальной ориентации цепей. Такой спектр совпадал по форме с экспериментальным (300°C, исходный образец) доволь-

Характеристики материалов

Полимер	До отжига		После отжига		Тип ЖК
	$\sigma$ , GPa	$U_0$ , kcal/mole	$\sigma$ , GPa	$U_0$ , kcal/mole	
Вектра A950	1.3	31	2.8	42	термо- тропный
Поли- <i>n</i> -фенилфенилентерефталат	1.0	29	3.0	53	
Полиамидобензимидазол	1.7	31	3.6	58	лио- тропный
Поли- <i>n</i> -бензамид	1.4	45	1.8	56	



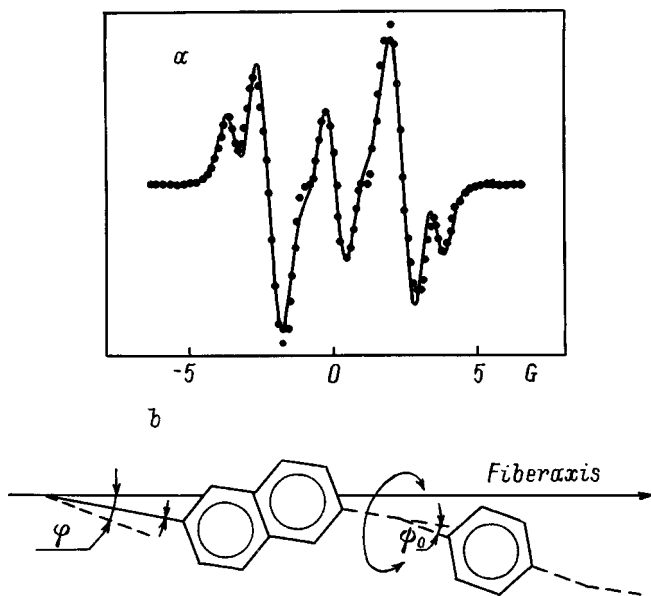
**Рис. 1.** ПМР — спектры волокон Vectra: волокно параллельно (а) и перпендикулярно (b) магнитному полю. Последние спектры серий получены после термообработки (отмечены звездочкой), остальные — спектры исходных волокон.

но хорошо, но расстояния между компонентами оказались несколько больше, чем в экспериментальном [10]. Эта разница не может быть обусловлена статической (постоянной во времени) разориентацией сегментов в волокне. Очевидно, следует учитывать новый тип движения, а именно такую кооперативную форму, когда при переходе в ЖК состояние угловое распределение директоров фрагментов цепей должно рассматриваться не как статическое, а как динамическое. Допустим, кооперативное молекулярное движение приводит к непрерывному изменению ориентации всех директоров в пределах постоянной угловой амплитуды  $\varphi$ . Такие колебания должны быть достаточно быстрыми: для усреднения локальных магнитных полей период колебаний, согласно теории ПМР, не должен превышать  $10^{-4}$  с. В результате такого движения все сегменты оказываются в идентичном состоянии и величина  $\varphi$  может быть использована как мера кооперативного движения в мезофазе. Но и это предположение не позволило привести все компоненты теоретического спектра в соответствие с экспериментальными.

Главную причину этого различия авторы видят в том, что в реальных волокнах в мезофазе фениленовые кольца (их оси вращения) отклонены от оси ориентации волокна на некоторый угол  $\Psi_0$ , который так

же следует рассматривать как усредненный во времени, поскольку кооперативные движения макромолекул приводят к дополнительным колебаниям колец. Наилучшее совпадение теоретического и экспериментального (при  $300^\circ\text{C}$ ) спектров было получено при следующих значениях параметров:  $\varphi = 23^\circ$ ,  $\Psi_0 = 17^\circ$ ,  $\beta_p^2 = 0.26G^2$ ,  $\beta_n^2 = 0.14G^2$  (см. рис. 2, а). Очевидно, соответствие между расчетом и экспериментом хорошее, особенно если учесть, что спектры представлены в форме первой производной. Этот результат позволяет рассматривать приведенные выше параметры как реальные характеристики движения цепей в мезофазе.

Дополнительная информация о молекулярном движении в ЖК фазе может быть получена из спектров для волокон, ориентированных перпендикулярно магнитному полю спектрометра. Хорошее разрешение спектра в этом случае означает, что сегменты макромолекул дополнительно совершают вращения или колебания с большой амплитудой вокруг осей, параллельных оси волокна, т.к. иначе 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 структуры спектра.



**Рис. 2.** Спектры: теоретически рассчитанный (сплошная линия) и экспериментальный (точки) для 300°C и ориентации волокон параллельно магнитному полю (*a*). Модель движения фрагмента макромолекулы в мезофазе: директор фрагмента колеблется в пределах  $\varphi$ , при этом фрагменты совершают вращательные колебания вокруг оси (*b*).

Итак, в мезофазе макромолекулам полностью ароматического ЖК сополиэфира свойственны крупномасштабные конформационные движения, которые можно рассматривать как "квазисегментные". Модель движения фрагмента цепи в мезофазе предложена на рис. 2, *b*. Спектры образцов, подвергнутых ТО, свидетельствуют о том, что ТО приводит к торможению квазисегментального движения выше  $T_m$ . Отоженные образцы представляются динамически неоднородными: они содержат как остаточные ЖК области, так и вновь образованные "жесткие" микроучастки. Обозначим долю первых через  $\alpha$  и предположим, что форма их спектра подобна спектру свежесформированного волокна при 300°C. В "жестких" областях возможно только локальное вращение колец; конформационные движения в них не происходят, т.е. ситуация такая же, как при 150°C. Тогда динамическая неоднородность может быть оценена таким же образом, как это делается для гибкоцепных полимеров [4]. Предположим, что спектр отоженного образца при высокой температуре представляет собой сумму спектров при 300 и 150°C. Наилучшее соответствие между наблюдаемым и полученным суммированием спектрами достигается при  $\alpha = 0.4$ . Таким образом, в результате ТО около 60% объема образца переходит в фазу, твердую выше  $T_m$  (очевидно, эти области включают в себя не только трехмерные кристаллы [11]). Упрочнение, так же как и величина  $\alpha$ , зависит от условий ТО, следовательно,  $\alpha$  может использоваться как характеристика процесса. Именно увеличением жесткости материала на микро-

скопическом уровне можно объяснить возрастание  $U_0$  в результате ТО: в термообработанном образце внешняя нагрузка распределяется не между отдельными макромолекулами, а между жесткими областями, в которых "слабые связи" [12] оказываются блокированы соседними цепями. Такой эффект должен привести к увеличению эффективной энергии активации процесса разрушения.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку этой работы (проект № 97-03-32624).

## Список литературы

- [1] S.N. Zhurkov. Intern. J. Fracture Mechanics **1**, 311 (1965).
- [2] А.В. Савицкий, Б.Я. Левин, Л.Е. Утевский, Л.П. Зосин. Высокомолекуляр. соединения **Б16**, 810 (1974).
- [3] Е.А.Егоров, А.В. Савицкий, В.В. Жиженков, И.А. Горшкова. ФТТ **40**, 1173 (1998).
- [4] Е.А. Egorov, V.V. Zhizhenkov. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **20**, 1089 (1982).
- [5] R.A. Allen, I.M. Ward. Polymer **32**, 202 (1991).
- [6] M. Bailey, C.J. Brown. Acta Cryst. **22**, 387 (1967).
- [7] A. Biswas, J. Blackwell. Macromolecules **21**, 3146 (1988).
- [8] G.E. Pake. J. Chem. Phys. **16**, 327 (1948).
- [9] E.R. Andrew, R. Bersohn. J. Chem. Phys. **18**, 159 (1950).
- [10] Е.А. Egorov, V.V. Zhizhenkov, I.A. Gorshkova, A.V. Savitsky. Polymer Communications (1999), in press.
- [11] Е.М. Антипов, С.Д. Артамонова, И.А. Волегова, Ю.К. Годовский. Высокомолекуляр. соединения **А37**, 5, 800 (1995).
- [12] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974).