

03;05;12

Масс-спектрометрическое исследование поведения термотропных жидкокристаллических полимеров при нагревании

© *О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, Е.А. Егоров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: ao.pozd@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 31 октября 2000 г.

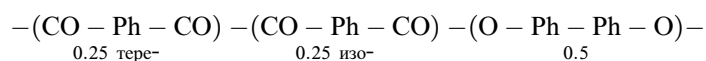
На примере жидкокристаллического ароматического сополиэфира марки «Ultrag 4002» проведены масс-спектрометрические исследования физико-химических процессов, сопровождающих его термообработку в окрестности температуры термотропного перехода, с целью установления их возможного влияния на механизм упрочнения материала. Показано, что при нагревании происходит дополиконденсация полимера, а также развивается деструкция макромолекул с одновременным накоплением в объеме материала низкомолекулярных продуктов. Измерены энергетические параметры процессов поликонденсации, термодеструкции и диффузии.

Комплекс физико-механических свойств термотропных жидкокристаллических (ЖК) полимеров привлекает естественное внимание исследователей. Высокая термостойкость этих полимеров в сочетании с механической прочностью делают их перспективными в различных областях применения [1–5]. Уникальной особенностью ЖК-полимеров является значительное повышение (в несколько раз) разрывной прочности и увеличение модуля упругости в результате термообработки (ТО). ТО подразумевает длительный прогрев при температурах,

близких к температуре термотропного перехода, T_T . Причины такого упрочнения до конца не поняты. Существуют мнения, что не только крупномасштабные структурные перестроения, но и химические изменения структуры полимера при ТО [5] могут привести к спонтанному улучшению их механических свойств. Следует также подчеркнуть, что ТО является неотъемлемой стадией придания материалу (в виде волокна или пленки) необходимых свойств, а температурная область обработки ЖК-сополиэфиров обычно простирается вплоть до 350–400°C, т.е. до достаточно высоких температур, при которых уже возможны интенсивные процессы диффузии и деструкции. Для получения объективной информации о химических процессах, протекающих в окрестности T_T , был использован метод масс-спектрометрического термического анализа (МТА).

Метод МТА имеет возможность определять и детализировать одновременно как состав выделяющихся продуктов, так и кинетику их образования в ходе ТО материала. МТА реализован в нашем случае на базе модернизированного спектрометра типа МХ-1320 [6].

В настоящей работе проведено изучение полностью ароматического статистического сополиэфира марки «Ultrax 4002» (производство фирмы BASF, Германия). Мольные доли звеньев тере- и изо-фталевой кислот и *n,n*-диоксибифенола в этой макромолекуле [4] соответственно равны 0.25, 0.25 и 0.5 с химической формулой звена:



где Ph — фенильная группа C_6H_4 .

Использовались образцы в виде гранул и ориентированных волокон. Для минимизации влияния диффузии на кинетику газовой выделенной исследовались также ультратонкие, субмикrogramмные, образцы, получаемые путем штрихования гранулой при комнатной или повышенной температурах на воздухе по металлической подложке-нагревателю, снабженной термопарой. Калибровка прибора показала, что один такой штрих длиной $\sim 5 \text{ mm}$ переносил с гранулы на подложку полимер массой $0.04 \mu\text{g}$. Для приготовления одного образца было достаточно наносить порядка 60 штрихов без их перекрывания. Образец помещался непосредственно в вакуумную камеру прибора и линейно нагревался со скоростью 7 K/s .

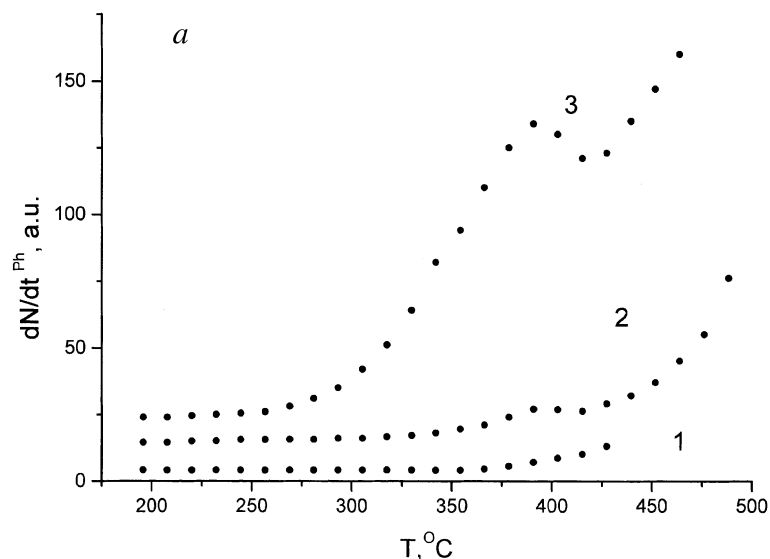


Рис. 1. *a* — температурные зависимости скорости выделения фенола dN/dt^{Ph} из гранулы «Ultrax 4002» при первом (1), втором (2) и третьем (3) прогревах. Прогревы возобновлялись после охлаждения образца до комнатной температуры. *b* — температурная зависимость скорости образования АА dN/dt^{AA} при дополиконденсации в ходе первого прогрева сополиэфира «Ultrax 4002».

Масс-спектрометрический анализ выделяющихся из гранулы при ее первом нагреве летучих продуктов показал, что они представляют собой смесь следующих основных соединений (в порядке убывания их доли): CO_2 , CO , фенол, уксусная кислота, а также молекулы типа фенол-бензоата и/или дибензоила. Две последние молекулы представляют собой крупные фрагменты макроцепи. При повторных прогревах качественное изменение состава касается уксусной кислоты (АА, acetic acid) — она не выделяется.

При попытке регистрации температурной зависимости кинетики выделения летучих продуктов термодеструкции на массивном образце в виде части гранулы (~ 10 mg) обнаружен эффект накопления продуктов деструкции в объеме материала после его охлаждения. На рис. 1, *a*

1* Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 9

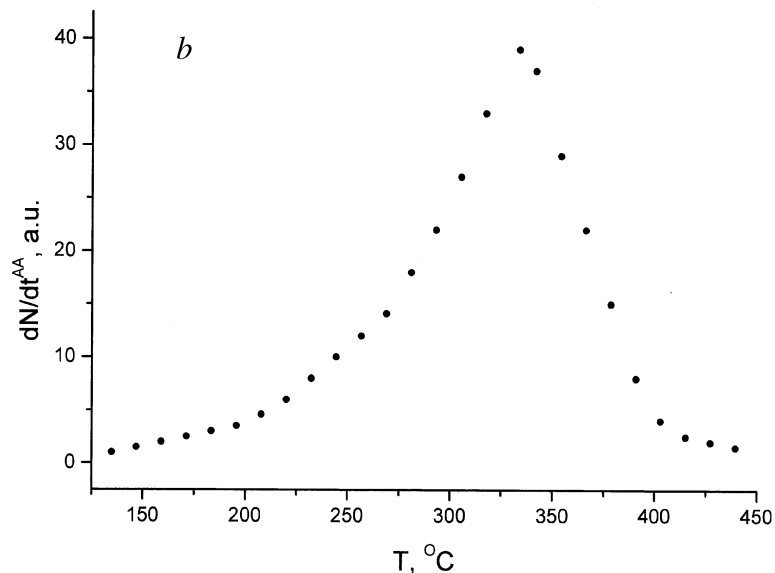


Рис. 1 (продолжение).

приведена для примера зависимость скорости выделения фенола от температуры при 1, 2 и 3-м прогревах. Видно, что при первом прогреве температура начала образования фенола T_0 составляет 350°C , в то время как при втором и третьем $\sim 250^\circ\text{C}$. Накопленное количество фенола, судя по кривой 2, незначительно, поскольку температура при первом прогреве была невысокой, $\sim 425^\circ\text{C}$. На кривой 3 этот эффект выражен значительно ярче, так как в ходе второго прогрева была достигнута температура 480°C .

Кинетика выхода накопленного фенола описывается реакцией первого порядка, так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации. В диапазоне температур $240\text{--}340$ из кривой 3 (рис. 1, *a*) была определена энергия активации диффузии фенола E_{dif}^{Ph} в сополиэфире «Ultrax 4002». E_{dif}^{Ph} составила $97 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ (рис. 2, *a*), что качественно совпадает с обычным уровнем E_{dif} для такого типа диффузантов, как наш, в кристаллизующихся сополимерах [7].

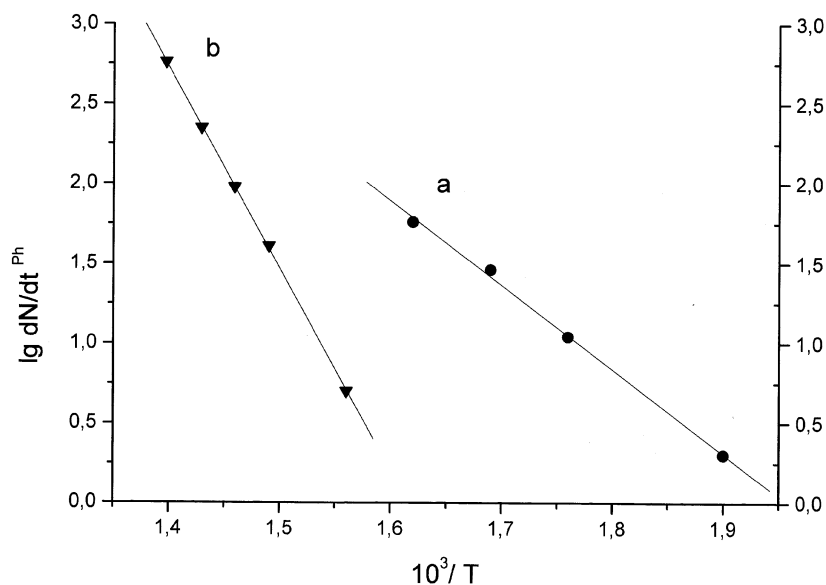


Рис. 2. Определение энергий активации: *a* — диффузии фенола в «Ultrax 4002»; $E_{\text{dif}}^{\text{Ph}} = 97 \text{ kJ/mol}$. *b* — термодеструкции «Ultrax 4002», определенной по выходу фенола для субмикrogramмового образца, $E_{\text{TD}}^{\text{Ph}} = 240 \text{ kJ/mol}$. Пояснения в тексте.

В дальнейшем мы перешли на субмикrogramмовые образцы. У них отсутствует эффект накопления продуктов деструкции, а энергия активации оказалась существенно выше, так как она стала отражать химическую кинетику процесса термодеструкции (ТД). Измеренная по температурной зависимости скорости выхода фенола dN/dt^{Ph} энергия $E_{\text{TD}}^{\text{Ph}}$ составила величину $240 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, причем $T_0 = 350^\circ\text{C}$, а $T_{\text{max}} = 470^\circ\text{C}$ (рис. 2, *b*).

Для сравнения интересно привести значение энергии активации механического разрушения термообработанных волокон, измеренное на близком по набору химических связей в цепи ароматического ЖК-сополиэфира. Оно составило 220 kJ/mol [2]. Отметим весьма хорошее совпадение энергий активации ТД и механического разрушения

ЖК-полимеров, указывающее на то, что в обоих случаях имеют место разрывы однотипных химических связей в цепи, которые и определяют кинетику этих двух процессов.

Кинетика образования АА при первом нагреве сополиэфира приведена на рис. 1, *b*. Она имеет следующие характеристики: заметный рост скорости dN/dt^{AA} регистрируется приблизительно с 230°C ; максимальная скорость лежит при температуре 320°C ; энергия активации образования АА составляет 36 kJ/mol (характерная величина для неравновесной кинетики поликонденсации, см. [8]). Здесь следует обратить внимание, что это именно тот интервал температур ($250\text{--}300^{\circ}\text{C}$), в котором, как следует из данных ЯМР, полимер «Ultrax» перестает быть «твердым телом» и переходит в состояние анизотропного ЖК-расплава [9].

Как известно, поликонденсацию диэфиров двухатомных фенолов (главным образом диацетатов) с дикарбоновыми кислотами проводят обычно в расплаве или в твердой фазе при нагреве до 300°C , причем выделение АА происходит начиная с 210°C [10]. Сопоставление этих данных с нашими результатами позволяет с большой вероятностью утверждать, что в материале «Ultrax 4002» не полностью прошла реакция поликонденсации. Следовательно, при термообработке материала возможна его дополиконденсация. Доводом в пользу такого утверждения могут служить также результаты количественных измерений. Так, было измерено соотношение масс выделившегося фенола и АА для двух случаев — массивных и субмикrogramмовых образцов. Оказалось, что в обоих случаях соотношение m_{Ph}/m_{AA} одинаково и равно ~ 50 . Это означает, что в исходном сополиэфире АА отсутствует, а образуется в ходе реакции дополиконденсации. Если бы АА присутствовала в виде примеси в исходном материале, то при длительном предварительном вакуумировании субмикrogramмовых образцов (их толщина оценивается в 10 nm) доля АА должна существенно снижаться, а m_{Ph}/m_{AA} изменилось бы и стало много больше 50, чего не наблюдается.

Таким образом, в области высоких температур, при которых ведется термообработка, на фоне возросшей кооперативной подвижности макромолекул активизируются химические процессы. Дополиконденсация, ведущая к увеличению линейной длины макромолекул, может рассматриваться как одна из основных причин улучшения механических свойств, так как чем длиннее ориентированные цепи, тем меньше вероятность их проскальзывания при растяжении, а внешняя нагрузка перераспре-

деляется при этом между наиболее прочными химическими связями. Очень важно, что при ТО дополиконденсация происходит в состоянии не изотропного, а ориентированного расплава, в котором удлиняющиеся цепи легко укладываются в упорядоченную надмолекулярную структуру. Протекающая параллельно с дополиконденсацией термодеструкция отрицательно сказывается на механических свойствах. При обоснованном выборе оптимальных условий ТО масс-спектрометрия может быть использована для количественного контроля за химическими процессами в материалах типа «Ultrag 4002».

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

Список литературы

- [1] *Бюллер К.-У.* // Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
- [2] *Savitskii A.V., Bilibin A.Yu., Gorshkova I.A.* // Polymer Science. 1992. V. 34. N 8. P. 722.
- [3] *Brostow W., Hess M., Lopez B.L.* // Macromolecules. 1994. V. 27. N 8. P. 2262.
- [4] *Антипов Е.М., Волегова И.А., Годовский Ю.К.* и др. // ВМС. 1997. Т. 39А. № 11. С 1791.
- [5] *Жидкокристаллические полимеры.* / Сб. под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
- [6] *Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Редков Б.П., Шалимов В.В.* // ВМС. 1978. Т. 20А, № 11. С. 2494.
- [7] *Чалых А.Е.* // Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- [8] *Энциклопедия полимеров.* М.: СЭ, 1974. Т. 2. С 862.
- [9] *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савицкий А.В., Горшкова И.А.* // Труды междунар. конференции "Химволокна-2000", секция "Структура и свойства химических волокон". С. 21–27. 16–19 мая, 2000 г. Тверь.
- [10] *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 297.