

Молекулярное движение и особенности упрочнения термотропных жидкокристаллических ориентированных полимеров

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

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

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1997 г.)

Памяти С.Н. Журкова авторы
посвящают эту статью

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследована молекулярная подвижность в полностью ароматических ориентированных жидкокристаллических (ЖК) полимерах (сополимер марки Vectra и полипара-фенилфенилентерефталат) при высоких температурах — до 610 К. Выше температуры термотропного перехода в ЯМР-спектрах обнаружена тонкая структура, аналогичная той, что ранее наблюдалась только для низкомолекулярных ЖК-веществ. При анализе результатов сделан вывод: в ЖК-состоянии макромолекулы участвуют в кооперативных формах движения. Обсуждается связь структурных перестроек и упрочнения при термообработке с особенностями молекулярного движения в мезофазе.

Согласно концепции С.Н. Журкова [1–3], разрушение твердых тел — активационный процесс, развивающийся во времени и зависящий от температуры T . Время жизни образца τ под механическим напряжением σ можно описать выражением

$$\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\sigma)/kT), \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s — период атомных колебаний в твердом теле, U_0 — энергия активации процесса разрушения, γ — коэффициент, учитывающий структуру тела и прежде всего неравномерность распределения локальных напряжений в нем. Разрывная прочность σ_τ приобретает физический смысл при заданном времени нахождения образца под нагрузкой

$$\sigma_\tau = (1/\gamma)(U_0 - kT \ln(\tau/\tau_0)). \quad (2)$$

При активном нагружении эффективное значение σ_τ может быть рассчитано [3].

Согласно [2], упрочнение твердых тел принципиально может происходить как за счет снижения локальных перенапряжений (уменьшение γ), так и в результате повышения валового энергетического барьера U_0 .

Для гибкоцепных полимеров основным методом упрочнения является ориентационная вытяжка, при которой повышение прочности происходит только в результате значительного понижения коэффициента γ (в 10 и более раз) [3]. Ориентационная вытяжка эффективна выше температуры стеклования, когда часть аморфных областей охвачена интенсивным сегментальным движением. По мере упрочнения сегментальная подвижность тормозится — происходит механическое стеклование [4,5], что накладывает предел на процесс перестройки структуры. Такова в общих чертах взаимосвязь между молекулярной динамикой и упрочнением гибкоцепных полимеров.

Термотропные полностью ароматические жидкокристаллические (ЖК) полимеры с мезогенами в основной цепи составляют особый класс. Их цепи настолько

жестки, что в них невозможно истинное сегментальное (микроброуновское) движение, связанное с почти свободной переориентацией в пространстве отдельных звеньев. Закономерности их упрочнения также принципиально отличаются. Высокая степень ориентации макромолекул ЖК-полимеров может быть достигнута уже в процессе формирования волокон, а дальнейшее упрочнение (повышение σ_τ в несколько раз) происходит в результате термообработки (ТО): прогрева полимера в течение некоторого времени при температуре, близкой к температуре термотропного перехода. При этом коэффициент γ изменяется незначительно или вовсе не изменяется, практически не происходит удлинения образца [6], а повышение прочности связано с увеличением энергии U_0 .

В литературе имеются данные о возрастании степени кристалличности и изменении кристаллических модификаций в процессе термообработки термотропного ЖК-полимера; обнаружено, что динамический модуль упругости резко падает при приближении к температуре перехода в ЖК-фазу, а затем вновь возрастает по мере перестройки структуры [7,8]. Не исключена возможность химических превращений и сшивок макромолекул при высоких температурах [9]. Все эти эффекты могут иметь отношение к упрочнению. Для осуществления значительных коллективных перестроек при ТО необходима специфическая молекулярная подвижность. Именно ее экспериментальное изучение и является целью данной работы.

В качестве основного метода исследований использован ЯМР широких линий. Известно было, что низкомолекулярные термотропные жидкие кристаллы имеют широкие, как в твердых телах, спектры, но с характерной тонкой структурой, отражающей строение отдельных молекул [10]. Тонкая структура проявляется в результате усреднения диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий из-за повышенной молекулярной подвижности в ЖК-фазе.

Спектры ЯМР ЖК-фазы термотропных полимеров из литературы нам неизвестны.

Характеристики образцов

Полимер	Исходный образец			После ТО			
	σ , GPa	γ , cm ³ /mol	U_0 , kJ/mol	Условия ТО	σ , GPa	γ , cm ³ /mol	U_0 , kJ/mol
Vectra	1.35	45.3	130	Трехступенчатая: 523, 543, 560 K, общее время — 8 h	2.75	39.0	176
ФФТ	1.0	51.1	120	593 K, 4 h	3.0	50.4	220

1. Методика

Спектрометр ЯМР, изготовленный в ФТИ, позволил регистрировать при температурах до 610 К как первую производную спектра поглощения, так и непосредственно первообразный спектр — по методу модуляции магнитного поля большими прямоугольными импульсами [4]. Для контроля использовались также методы дифференциального термического анализа (ДТА) и измерения скорости звука в образцах при разных температурах. Основные исследования проводились на высокоориентированных волокнах ЖК-сополимера промышленной марки Vectra A950, содержащего 70 mol.% фрагментов 4-гидроксibenзойной кислоты и 30 mol.% 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Волокна были получены формованием исходного материала фирмы Hoechst–Celanese Corp. Кроме того, проводились опыты на ориентированных волокнах полипара-фенилфенилентерефталата (ФФТ); полимер был синтезирован в лаборатории А.Ю. Билибина (Институт высокомолекулярных соединений РАН), волокна сформованы и испытаны на лабораторных установках ФТИ.

Структурные формулы образцов приведены на рис. 1. В макромолекулах Vectra фениленовые и нафталиновые звенья распределены статистически. В ФФТ боковой фенил может быть присоединен к любому из четырех углеродных атомов фениленового кольца главной цепи. Особенностью этих ЖК-полимеров является то, что мезогенные группы в них находятся в главной цепи и не

разделены гибкими развязками — спейсерами. Это придает макромолекулам высокую жесткость, молекулярная подвижность их существенно ограничена. Механические характеристики образцов (исходных и после ТО) приведены в таблице. Здесь разрывная прочность соответствует времени жизни под нагрузкой $\tau \approx 0.1$ s. Параметры γ и U_0 определялись при механических испытаниях по методу, описанному в [11].

2. Результаты

Ориентированный материал Vectra близкого состава был исследован методом ЯМР [12,13], но только до температуры 423 К; было показано, что вращение (близкое к свободному) фениленовых групп осуществляется при 373 К, а нафталиновых звеньев — при 423 К. Таким образом, в полимере до 423 К имеют место только локальные формы молекулярного движения, характерные для твердых тел. Нас интересовали гораздо более высокие температуры.

На рис. 2 приведены ЯМР-спектры (первая производная) для образцов Vectra при разных температурах. Ось ориентации волокон совпадала с направлением магнитного поля спектрометра. Предварительно образцы прогревались при 423 К для удаления следов влаги. Спектры 1–5 относятся к исходному образцу; при записи этих спектров образец находился при высокой температуре не более 7–10 min; за это время ТО не происходило. Однако при длительном выдерживании образца в спектрометре при 573 К и периодической записи спектров было обнаружено, что форма спектров меняется со временем, и через 3 h был зарегистрирован спектр 6 (рис. 2) со значительно ухудшенным разрешением.

Как и в работе [12], спектры сополимера Vectra при не слишком высоких температурах представляли собой триплеты, разрешение которых улучшалось с повышением температуры. Триплетное строение — это результат наложения дублета от протонов фениленовых колец (пары протонов) на более сложный, имеющий центральную составляющую спектр, от групп из трех ближайших протонов в нафталиновом фрагменте. Структура проявляется из-за значительного удаления групп друг от друга и невысокой общей концентрации протонов. Принципиальное изменение спектров происходит выше 423 К. При 473 К намечается и далее развивается тонкая структура при общей ширине спектра, характерной

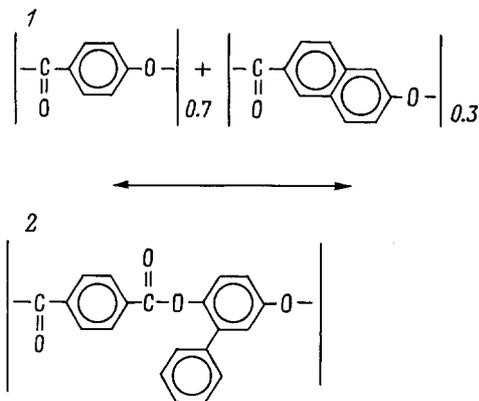


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования. 1 — Vectra A950, 2 — ФФТ. Стрелка указывает направление оси ориентации образца.

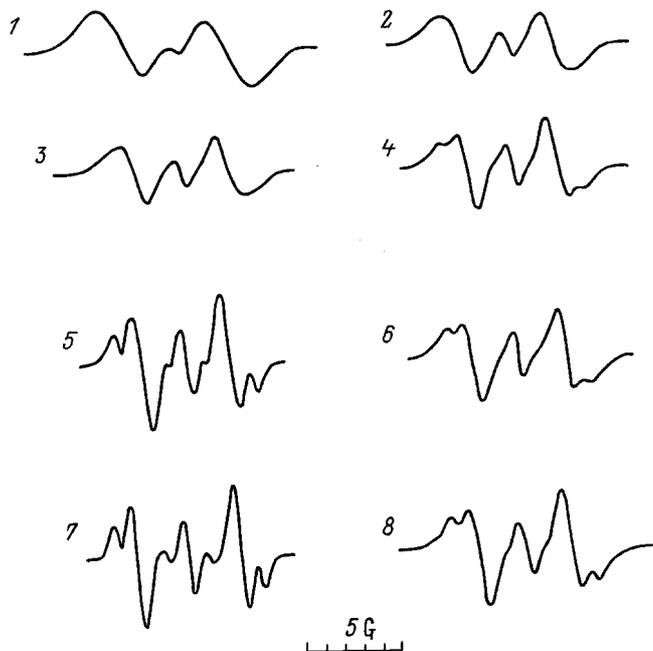


Рис. 2. ЯМР-спектры сополимера Vectra. Экспериментальные спектры до ТО (1–5) и после ТО (6) при различных температурах. T (К): 1 — 293, 2 — 423, 3 — 473, 4 — 543, 5, 6 — 573. 7 — теоретический расчет, 8 — результат сложения спектров 2 и 5 в отношении 60%:40%. Ось ориентации образцов параллельна магнитному полю спектрометра.

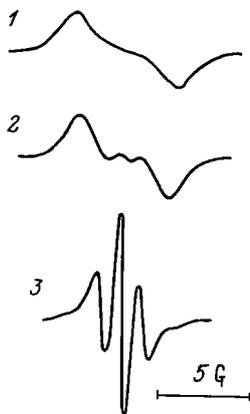


Рис. 3. Спектры ЯМР сополимера ФФТ при различных температурах. T (К): 1 — 293, 2 — 423, 3 — 605. Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю.

для твердого тела. В спектре 5 видны семь компонент. Можно констатировать, что этот спектр является характерным для ЖК-состояния тела, несмотря на то что тело высокомолекулярное. "Жидкокристаллические" спектры наблюдались и для других ориентаций образца в магнитном поле спектрометра при 573 К. Следовательно, цепное строение полимера не препятствует определенным кооперативным формам молекулярного движения, приводящего к значительному усреднению межгрупповых магнитных диполь-дипольных взаимодействий.

Тонкая структура наблюдалась и в ЯМР-спектре ФФТ (рис. 3) выше температуры термотропного перехода (600 К), которая контролировалась методом ДТА.

3. Обсуждение результатов

Анализ результатов в терминах вторых моментов спектров малоэффективен при обсуждении тонкой структуры, так как эта интегральная характеристика слабо чувствительна к изменениям формы, происходящим вблизи центра спектра при неизменной общей ширине. Поэтому для извлечения дополнительной информации о молекулярной подвижности была предпринята попытка рассчитать форму спектра образца Vectra, ориентированного вдоль магнитного поля (этот случай наиболее удобен для расчета). Спектр сополимера должен представлять собой суперпозицию двух спектров: дублета от пар ближайших протонов в фениленовых кольцах и более сложного, состоящего из семи компонент, спектра от групп из трех ближайших протонов в нафталиновых фрагментах. При полном отсутствии межгруппового взаимодействия эти спектры должны состоять из бесконечно узких линий, интенсивность и расположение которых могут быть точно рассчитаны ([14] и [15] для пар и троек протонов соответственно). Для получения необходимых данных о межпротонных расстояниях в группах и ориентации межъядерных векторов относительно магнитного поля спектрометра были использованы результаты рентгеноструктурных исследований [16,17]. Допускалась полная ориентация макромолекул относительно оси волокна и считалось, что реально существующее межгрупповое диполь-дипольное взаимодействие приводит к уширению линий спектров по закону Гаусса. Таким образом, рассчитанный спектр должен представлять собой свертку двух функций: линейчатого спектра и гауссовой кривой. Путем подбора только величин дисперсий гауссовых кривых отдельно для фениленового и нафталинового фрагментов (β_{ph}^2 и β_n^2 соответственно) был получен спектр 7, наиболее близкий по форме к экспериментальному спектру 5 (рис. 2). Спектр рассчитан в предположении $\beta_{ph}^2 = 0.18 \text{ G}^2$, $\beta_n^2 = 0.09 \text{ G}^2$.

Величина дисперсии характеризует уширение спектра группы протонов за счет диполь-дипольного взаимодействия со всеми окружающими протонами, не входящими в данную группу. То, что β_{ph}^2 больше, чем β_n^2 , можно понять: для движения громоздких нафталиновых фрагментов требуется больший свободный объем. Совпадение расчетного и экспериментального спектров нам представляется хорошим, особенно если учесть, что речь идет о производной, на которой любые изменения формы отражаются гораздо резче. Поэтому значения дисперсий можно считать реальными количественными характеристиками межгруппового взаимодействия. Эти величины оказались настолько малыми, что их нельзя объяснить усреднением только межцепного диполь-дипольного взаимодействия: воздействие друг на друга двух групп протонов в пределах одного фрагмента макромолекулы

должно приводить к большему уширению компонент спектра. При ориентации макромолекул вдоль магнитного поля спектрометра внутримолекулярное взаимодействие может усредниться только в случае, если движение фрагментов цепи более сложное, чем вращение вокруг фиксированных осей; должны непрерывно меняться ориентация этих осей в пространстве, а значит, и конформация цепи. Таким образом, хорошее разрешение компонент спектра исходного полимера при 573 К позволяет сделать вывод о характере молекулярной подвижности в ЖК-фазе: цепи совершают кооперативные движения, связанные с хаотическим изменением их конформаций. Такую подвижность можно моделировать репгационными движениями цепей в "трубке" Де Жена [18]. Но для ЖК-фазы в отличие от истинного расплава эти трубки должны быть почти полностью распрямленными и ориентированными вдоль оси волокна. В результате репгаций могут возникать "удачные" расположения фрагментов соседних цепей, приводящие к образованию кристаллов. Согласно [7], при ТО степень кристалличности полимера Vectra достигает 30%. Природа ЖК-состояния такова, что для поддержания распрямленного состояния макромолекул не требуется приложения к ним растягивающей силы (как для гибкоцепных полимеров). Перестройка структуры при ТО происходит в отсутствие направляющего механического поля и, по-видимому, определяется случайными блужданиями цепей. Поэтому, а также из-за нерегулярного (статистического) строения макромолекул процесс перестройки структуры происходит медленно: ТО занимает десятки минут — часы. Кристаллиты, возникающие при ТО, могут рассматриваться как узлы (временные или постоянные), сшивающие соседние макромолекулы [7], что должно приводить к ограничению молекулярной подвижности. Очевидно, по этой причине после длительного прогрева ухудшается разрешение ЯМР-спектра (ср. спектры 5 и 6 на рис. 2). Здесь также прослеживается аналогия с гибкоцепными полимерами: для перестройки структуры и упрочнения необходима специфическая кооперативная подвижность макромолекул, и эта подвижность подавляется по мере совершенствования структуры. С точки зрения молекулярной динамики состояние ЖК-фазы можно рассматривать как своеобразное "квазивысокоэластическое" и сопоставлять с истинным высокоэластическим состоянием гибкоцепных полимеров. Для последних доля звеньев, участвующих в сегментальном движении, может быть количественно определена ЯМР-методом как доля узкой компоненты в спектре [5]. Предлагаем ввести аналогичную количественную характеристику для ЖК-полимеров. Будем считать, что в нетермообработанном полимере выше температуры ЖК-перехода все цепи участвуют в кооперативном движении, и этому "жидкоподобному" L -состоянию соответствует спектр типа 5 (рис. 2). После ТО часть материала переходит в жесткое R -состояние. Пусть R -состоянию соответствует спектр типа 2 (рис. 2): осуществляется только ротационная подвижность фрагментов, а конформации цепей неизменны. Тогда спектр термообработанного образца можно рассматривать как

суперпозицию этих двух спектров, взятых соответственно с весами α_L и α_R . Динамическое состояние ЖК-фазы можно характеризовать показателем $K = \alpha_L/\alpha_R$. При сложении спектров 2 и 5 лучшее совпадение с экспериментальным спектром 6 получено при $\alpha_L = 0.4$ и $\alpha_R = 0.6$ (спектр 8 на рис. 2). Таким образом, в результате ТО в образце появилось 60% жестких областей. Эта величина выше, чем степень кристалличности, определенная в [7]. Очевидно, узлы-кристаллиты снижают подвижность соседних участков не входящих в них макромолекул. Параметр K может быть использован для оценки эффективности ТО.

Итак, при ТО происходят сложные структурные изменения, требующие взаимного перемещения макромолекул, следствием которых является существенное упрочнение материала. Некоторое уменьшение коэффициента γ в формуле (1) понять несложно: упорядочение структуры приводит к более равномерной загрузке макромолекул; возможно, залечиваются локальные дефекты, оставшиеся после формования. Подобный эффект наблюдался ранее при ТО лиотропного ЖК-полимера полиамидобензимидазола [19]. Наше объяснение повышения U_0 при ТО сводится к следующему: до ТО макромолекулы воспринимали нагрузку как индивидуальные цепи и рвались по наиболее ослабленным связям [3]. После ТО из-за увеличения жесткости материала на микроуровне (образование жесткого каркаса) элементарные акты разрушения становятся более кооперативными: нагрузка воспринимается "микроблоками", в которых наиболее слабые связи могут оказаться зашунтированными (защищенными). Уменьшение вероятности разрушения по слабым связям должно приводить к возрастанию валовой энергии активации разрушения.

Отметим, что и для нежидкокристаллических полимеров ранее наблюдалось упрочнение по принципу: специфическое повышение жесткости высокоориентированной полимерной системы — увеличение U_0 . Так, величина U_0 возрастала в 1.6 раза при переводе ориентированных волокон ацетилцеллюлозы в гидратцеллюлозу путем химической модификации в твердой фазе [11]. Возможно, в этом принципе отражена достаточно общая закономерность.

Авторы благодарны А.Ю. Билибину за предоставление полимера ФФТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 97-03-32624).

Список литературы

- [1] С.Н. Журков. Вестн. АН СССР **11**, 78 (1957).
- [2] S.N. Zhurkov. Int. J. Fracture Mechanics **1**, 4, 311 (1965).
- [3] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [4] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **20**, 7, 1089 (1982).

- [5] E.A. Egorov, V.V. Zhizhenkov. *Int. J. Polym. Mater.* **22**, 41 (1993).
- [6] К.Е. Перепелкин. Структура и свойства волокон. Химия, М. (1985).
- [7] Е.М. Антипов, С.Д. Артамонова, И.А. Волегова, Ю.К. Годовский. *Высокомолекуляр. соединения* **A37**, 5, 800 (1995).
- [8] M.J. Troughton, G.R. Davies, I.M. Ward. *Polymer* **30**, 1, 58 (1989).
- [9] H.R. Kricheldorf, F. Ruhser, G. Schwartz. *Macromolecules* **24**, 18, 4990 (1991).
- [10] А. Леше. Ядерная индукция. ИЛ, М. (1963). С. 376.
- [11] А.В. Савицкий, Б.Я. Левин, И.А. Горшкова, Л.Е. Утевский, Л.П. Зосин. *Высокомолекуляр. соединения* **B16**, 11, 810 (1974).
- [12] R.A. Allen, I.M. Ward. *Polymer* **32**, 2, 202 (1991).
- [13] R.A. Allen, I.M. Ward. *Polymer* **33**, 24, 5191 (1992).
- [14] G.E. Pake. *J. Chem. Phys.* **16**, 4, 327 (1948).
- [15] E.A. Andrew, R. Bersohn. *J. Chem. Phys.* **18**, 2, 159 (1950).
- [16] A. Biswas, J. Blackwell. *Macromolecules* **21**, 11, 3146 (1988).
- [17] Sung Kwon Hong, J. Blackwell. *Polymer* **30**, 2, 225 (1989).
- [18] P.G. de Gennes. *J. Chem. Phys.* **55**, 2, 572 (1971).
- [19] Е.А. Егоров, М.Н. Шустер, В.В. Жиженков, И.П. Добровольская. *Высокомолекуляр. соединения* **A38**, 2, 246 (1996).