

УДК 541.64:536.4

ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА¹

© 2002 г. Е. М. Антипов*, А. А. Левченко*, И. А. Волегова**,
И. В. Разумовская****, M. Stamm***, P. J. Lemstra*****

* *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

** *Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

*** *Institut für Polymerforschung e.V. Dresden
Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany*

**** *Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, М. Пироговская ул., 29*

***** *Dutch Polymer Institute
5600 MB Eindhoven, The Netherlands*

Поступила в редакцию 15.01.2001 г.
Принята в печать 09.08.2001 г.

Методами РСА и ДСК исследованы происходящие при вариации температуры изменения в структуре ориентированных волокон двух термотропных ЖК-сополиэфиров, имеющих статистическое строение цепей и содержащих четыре и пять мономерных компонентов, один из которых – хлоргидрохинон, а другие – остатки гидроксibenзойной, нафталиндикарбоновой, терефталевой и изофталевой кислот. Обнаружено, что в данном случае невозможен переход из ромбической кристаллической фазы в псевдогексагональную мезофазу, который наблюдается при нагревании других сополимеров этого класса, таких как Vectra, Xydar, Ultrax и т.д. Точнее превращение имеет “виртуальный” характер. Это означает, что фазовый переход мог бы произойти при ~350°C, если бы задолго до этой температуры не происходили плавление и изотропизация материала.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые и релаксационные переходы в ароматических термотропных ЖК-сополиэфирах статистического строения, таких как Vectra [1], Xydar [2], Ultrax [3] и некоторых других [4, 5], являются объектом нашего пристального внимания в последние пять лет. В результате этого, в частности, были впервые обнаружены так называемые аperiодические смектические ЖК-состояния – мезофазы, ранее для полимеров неизвестные.

Кроме того, при нагревании ориентированных волокон таких сополиэфиров, как правило задолго до температуры плавления, происходит фазовый переход из кристаллического состояния с

ромбической модификацией в мезоморфное состояние – псевдогексагональную мезофазу [1–5]. Если в системе вследствие протекания процесса фазового расслоения формируются две кристаллические фазы, то каждая из них трансформируется в свою псевдогексагональную структуру, причем обе мезофазы равновесно сосуществуют вплоть до температуры изотропизации [4, 6, 7].

Поскольку такое превращение наблюдалось нами для нескольких семейств полимеров, являвшихся объектами исследования в работах [1–7], представляется интересным выяснить, является ли оно универсальным свойством всех представителей класса термотропных ЖК-сополиэфиров или возможны исключения. Именно эта задача решается в настоящем исследовании на примере двух сополиэфиров, макромолекулы которых построены из четырех и пяти типов мономерных звеньев различной химической структуры.

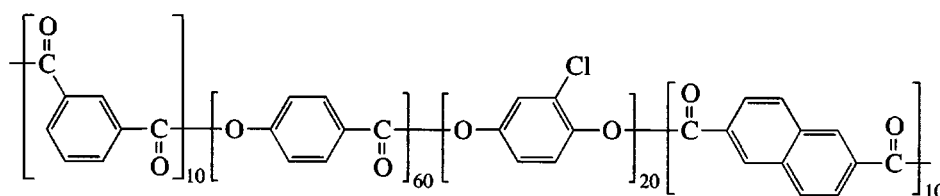
¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного общества DFG (проект 99-03-04003), а также фонда NWO (проект 047-008-018).

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

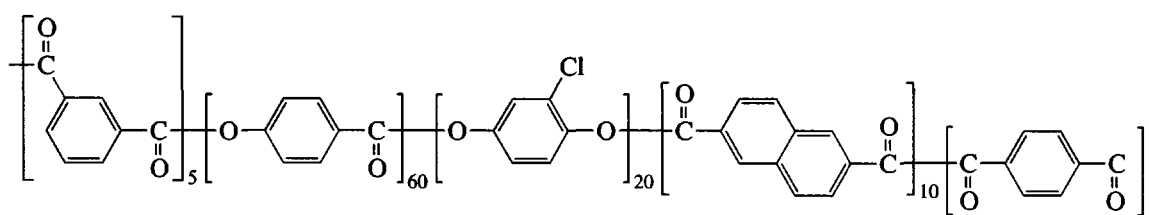
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два (четырёх- и пятикомпонентный) ароматических сополиэфира (СПЭФ-1 и СПЭФ-2), при синтезе которых в качестве мономеров использовали хлоргидрохинон (ХГХ), а также изофталевою (ИФК), *n*-гидроксibenзой-

ную (ГБК), терефталевою (ТФК) и нафталиндикарбоновую (НДК) кислоты. Сополиэфиры синтезировали поликонденсацией в расплаве. Условия проведения реакции обеспечивали получение статистических сополимеров следующего химического строения:



СПЭФ-1



СПЭФ-2

(Цифры в формулах обозначают мольную долю звеньев в макромолекуле.)

Образцы получали в виде ориентированных волокон, формование которых проводили из нематического расплава с использованием капиллярного вискозиметра "Реоскоп-1000". Изучали свежесформованные волокна с диаметром моноволокна 0.10–0.15 мм. Образцы для РСА представляли собой плотные наборы параллельно сложенных волокон (до 100 штук). В процессе съемки при варьировании температуры концы образцов были зафиксированы (изометрические условия). Образцами для ДСК служили навески 10–20 мг из нарезанных волокон, помещенные в стандартные кюветы, а для механических испытаний – моноволокна. С целью предотвращения влияния предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре "Siemens D 500T" с регистрацией дифракционной картины с помощью сцинтилляционного счетчика. Экваториальные и меридиональные дифрактограммы записывали в режимах на отражение и на просвет соответственно. Применяли щелевую коллимацию съемки, причем первичный пучок (медное излучение) монохроматизировали посредством отражения от графитового монокристалла. Кроме того, использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к SiK_α -излучению ($\lambda = 0.154$ нм).

Фоторентгенограммы в больших и малых углах дифракции получали при комнатной температуре на 18 кВт-генераторе с вращающимся анодом фирмы "Rigaku" (Япония), оборудованном оптической скамьей длиной 3 м с переменной геометрией. Съемку проводили в режиме на просвет, при этом диаметр первичного пучка медного излучения составлял 0.5 мм, время экспозиции – от 10 мин до 1 ч. Регистрирующей системой служил двумерный позиционно-чувствительный детектор фирмы "Bruker" (Германия).

Данные ДСК получали на калориметре "Mettler TA 4000" (Швейцария) в температурном интервале $-100 \dots +350^\circ\text{C}$ при скорости нагревания и охлаждения 20 град/мин. Все эксперименты проводили на волокнах, поддерживаемых в свободном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные динамических механических испытаний и ДСК

Рассмотрение экспериментальных результатов следует начать с данных, полученных методом динамической механической релаксации (ДМР). На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ при первом и втором нагреваниях волокон СПЭФ-1 (рис. 1а) и СПЭФ-2 (рис. 1б). Как установлено ранее [8], динамические механи-

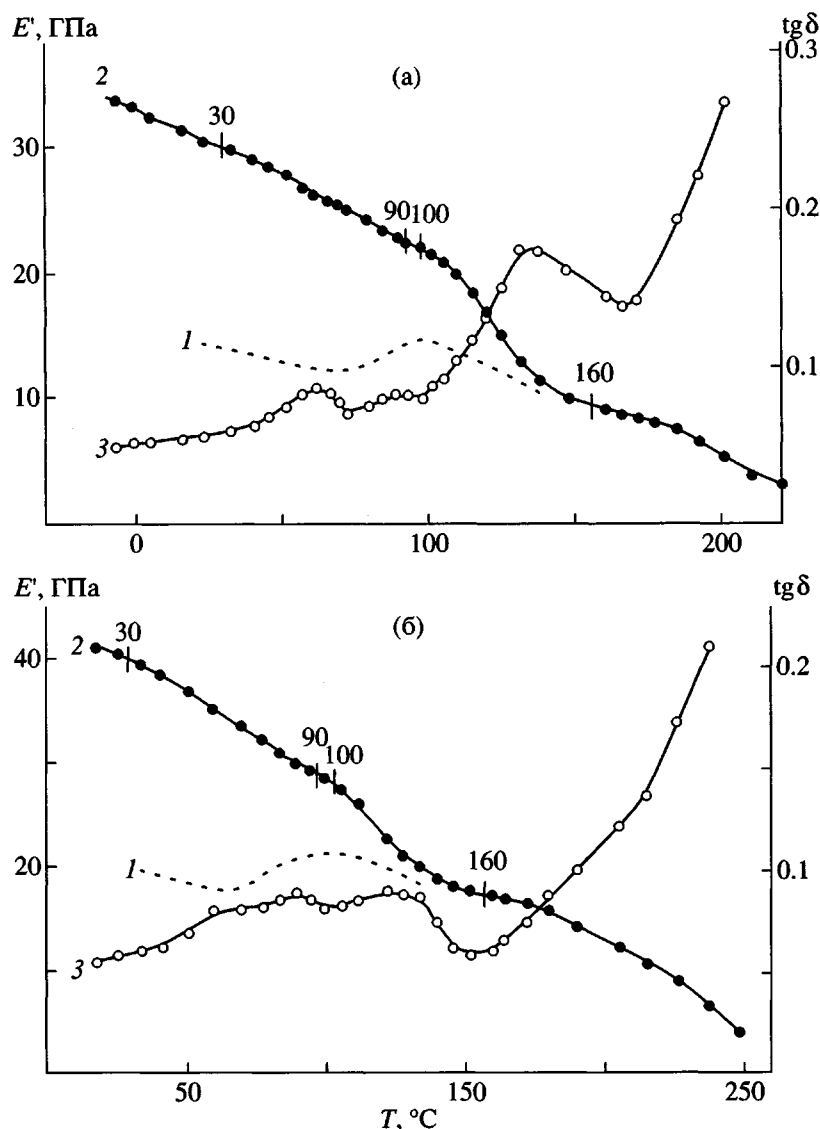


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля E' (1, 2) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (3) для волокон СПЭФ-1 (а) и СПЭФ-2 (б) при первом (1) и повторном нагревании (2, 3).

ческие свойства термотропных ЖК-полиэфиров стабилизируются после прогревания образцов до температуры высокотемпературного максимума на $\text{tg } \delta$ и медленного охлаждения вновь до комнатной температуры. В связи с этим волокна СПЭФ-1 и СПЭФ-2 после первого нагревания до 160°C (рис. 1, кривые 1) охлаждались со скоростью 5 град/мин. Температурные зависимости E' для предварительно прогретых в таких условиях волокон обоих сополиэфиров (рис. 1, кривые 2) практически не изменяются при последующих многократных нагревании и охлаждении, хотя E' возрастает после первого нагревания.

Анализ температурных зависимостей E' и $\text{tg } \delta$ предварительно прогретых волокон СПЭФ-1 и

СПЭФ-2 показывает, что в твердом состоянии оба сополиэфира характеризуются наличием релаксационного перехода, локализованного в широком интервале температур ($30\text{--}160^\circ\text{C}$). В этом интервале наблюдается существенное немонотонное падение E' (рис. 1, кривые 2). Ему соответствует широкий максимум со сложным профилем на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ (рис. 1, кривые 3). СПЭФ-1 начинает течь при 220°C , СПЭФ-2 – при 250°C , что сопровождается резким падением E' и возрастанием $\text{tg } \delta$.

Согласно предложенному ранее [9] механизму молекулярной подвижности термотропных ЖК-полиэфиров в твердом состоянии, изменение молекулярной подвижности исследованных сополи-

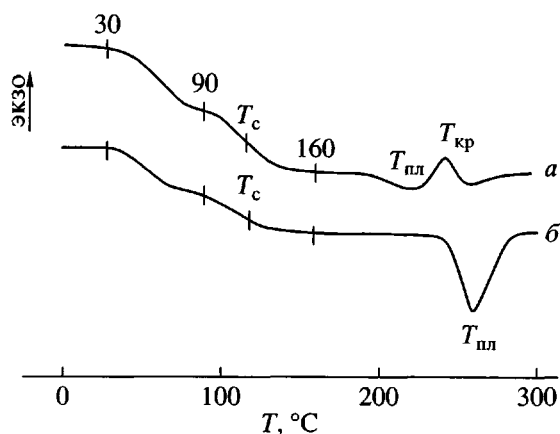


Рис. 2. ДСК-термограммы, полученные при первом (а) и повторном нагревании (б) свежесформованных волокон СПЭФ-1. Скорость нагревания 20 град/мин.

эфиров при нагревании представляет собой процесс последовательного размораживания локальной подвижности входящих в их состав структурных единиц – фрагментов четырех (или пяти) использованных при синтезе ароматических соединений.

Подвижность фрагментов двух ароматических дикарбоновых кислот ТФК и ИФК наиболее высока – размораживание их локальной подвижности происходит в области $-60...+20^{\circ}\text{C}$ [9]. Однако малое суммарное содержание этих фрагментов (10 мол.%) не позволяет обнаружить данный переход на температурных зависимостях E' и $\text{tg}\delta$ для исследованных сополиэфиров.

Подвижность фрагментов третьей дикарбоновой кислоты (НДК) снижается из-за ее объемного и асимметричного строения, поэтому интервал размораживания локальной подвижности фрагментов НДК совпадает с интервалом размораживания подвижности ГБК ($30\text{--}90^{\circ}\text{C}$) [1, 2, 9].

Последними (в интервале $100\text{--}160^{\circ}\text{C}$ [4]) размораживаются фрагменты ароматического диола ХГХ, и этот переход, согласно предложенному механизму, является стеклованием сополиэфира. При этом интенсивность данного перехода для СПЭФ-1 несколько больше, чем для СПЭФ-2.

В соответствии со сказанным выше на ДСК-термограммах первого нагревания образцов должно наблюдаться ступенчатое изменение в температурной области $100\text{--}160^{\circ}\text{C}$, характерное для интервала стеклования. Как установлено ранее [8], анализ процесса стеклования термотропных ЖК-полиэфиров по ДСК-термограммам затруднен. При изучении их динамических механических свойств для получения воспроизводимых в области стеклования ДСК-термограмм нагревания необходимо предварительное прогревание образца до верхней границы интервала стеклования. На рис. 2 представлены ДСК-термограммы нагревания исследованных сополиэфиров после предварительного прогревания до 160°C и охлаждения со скоростью 5 град/мин. На них наблюдается двухступенчатое изменение теплоемкости в температурном интервале, который соответствует релаксационному переходу, обнаруженному для сополиэфиров методом ДМР ($100\text{--}160^{\circ}\text{C}$) и связанному с размораживанием сначала фрагментов ГБК и НДК, а затем – ХГХ.

По-видимому, размораживание подвижности фрагментов ГБК и НДК, суммарное содержание которых в макромолекулах сополиэфиров (70 мол.%) значительно превосходит содержание фрагментов ХГХ (10 мол.%), вносит вклад в изменение теплоемкости образцов при нагревании наравне с процессом стеклования. В результате этого размораживание локальной подвижности и следующее сразу за ним стеклование сополиэфиров фиксируется методом ДСК как единый процесс, происходящий в широком температурном интервале. Значения скачка удельной теплоемкости, равные 0.09 Дж/г К (СПЭФ-1) и 0.05 Дж/г К (СПЭФ-2), несколько ниже значений ΔC_p , наблюдаемых при стекловании пластиков.

Из данных ДСК также следует, что СПЭФ-1 плавится при $200\text{--}230^{\circ}\text{C}$. Об этом свидетельствует наличие в указанной области температур эндотермического эффекта на ДСК-термограмме нагревания (рис. 2а). На начавшийся процесс плавления накладывается процесс рекристаллизации, поэтому на ДСК-термограмме СПЭФ-1 в области $200\text{--}260^{\circ}\text{C}$ наблюдаются последовательно эндо-, экзо- и вновь эндотермические эффекты. Отжиг в течение нескольких часов при температуре максимума экзотермического эффекта (240°C) может привести к формированию в образце СПЭФ-1 кристаллитов с более высокими температурой и теплотой плавления и тем самым повысить его очень невысокую степень кристалличности, подобно тому, как это наблюдалось для большинства исследованных ранее образцов ЖК-полиэфиров [1, 2, 9].

В отличие от свежесформованного волокна СПЭФ-1, свежесформованное волокно СПЭФ-2 плавится при 260°C и характеризуется более высокой теплотой плавления (3.5 Дж/г) (рис. 2б). Таким образом, замена половины фрагментов ИФК в составе сополиэфира на фрагменты ТФК приводит к резкому возрастанию его степени кристалличности и температуры плавления. Этим

объясняется и более высокая температура течения СПЭФ-2 по сравнению с таковой у СПЭФ-1. Других существенных различий в характере молекулярной подвижности исследованных сополиэфиров в твердом состоянии не наблюдается, т.е. соотношение ТФК : ИФК не влияет на температурные интервалы их релаксационных переходов. Это относится и к стеклованию, которое для обоих сополиэфиров происходит в области 100–160°C.

На ДСК-термограммах охлаждения обоих образцов от 350°C (кривые в статье не приведены) помимо интервала стеклования зарегистрирован один экзо-максимум при 184°C (0.6 кДж/кг) для СПЭФ-1 и при 224°C (1.0 кДж/кг) для СПЭФ-2. Повторное нагревание воспроизводит картину охлаждения в обратном порядке с той лишь разницей, что все переходы смещены в сторону больших температур, что связано с гистерезисным характером подобных явлений в циклах нагревание–охлаждение.

Идентификация фазовых переходов, наблюдаемых на ДСК-кривых, проведена методом РСА.

Структура и фазовый состав свежесформованных волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2

Анализ фоторентгенограмм волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2 (рис. 3 и 4) свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул в обоих образцах. Поскольку рентгенограммы образцов как в больших, так и в малых углах дифракции качественно одинаковы, в статье приведены данные лишь для одного из них.

Помимо интенсивного диффузного гало на экваторе картина рассеяния сополиэфиров в больших углах дифракции (рис. 3а) содержит также два меридиональных максимума на второй и четвертой слоевых линиях. При повороте двумерного позиционного детектора на соответствующий угол по отношению к первичному пучку (рис. 4в) можно вывести в отражающее положение также рефлекс (006). Наличие меридиональных рефлексов лишь на четных слоевых линиях указывает на близость конформации цепи к вырожденной плоской спирали P2₁.

Малоугловая рентгенограмма свежесформованных волокон сополиэфиров (рис. 3б) оказалась типичной для ориентированных ЖК-сополиэфиров [1–7]. Согласно ранее проведенному анализу [6], диффузное рассеяние, наблюдаемое на экваторе рентгенограмм, связано с наличием микропустот в волокнах сополиэфиров. Характерная картина рассеяния свидетельствует о том, что

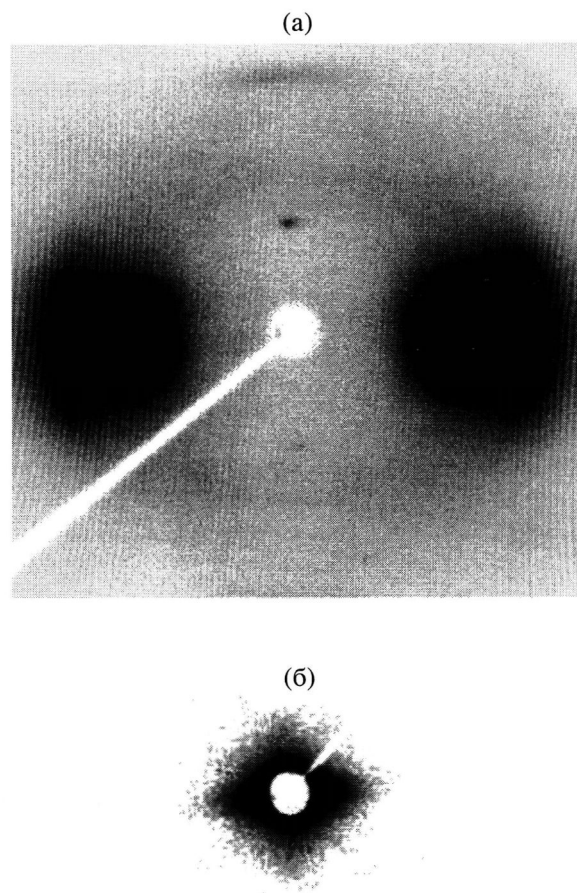


Рис. 3. Текстуррентгенограммы волокон СПЭФ-1 в больших (а) и малых (б) углах дифракции, полученные при комнатной температуре. Ось волокна направлена вертикально.

микропустоты имеют анизотропную форму, причем длинная ось микропоры ориентирована вдоль волокна.

Более детальный анализ рентгеновских данных в больших углах дифракции проведен по экваториальным и меридиональным дифрактограммам волокон сополиэфиров, полученных при комнатной температуре (рис. 5).

Как можно видеть, на экваторе рентгенограмм для свежесформованных волокон СПЭФ-1 (рис. 5а) и СПЭФ-2 (рис. 5б) присутствует широкое гало диффузного характера, максимум которого локализован при $2\theta = 19.56^\circ$, а на меридиане (рис. 5г) – три брэгговских рефлекса с угловыми положениями $2\theta_{002} = 13.88^\circ$, $2\theta_{004} = 29.22^\circ$ и $2\theta_{006} = 44.00^\circ$. Соответствующий расчет показывает, что данным рефлексам соответствуют межплоскостные расстояния $d_{002} = 0.637$, $d_{004} = 0.305$ и $d_{006} = 0.206$ нм. Очевидно, что брэгговские макси-

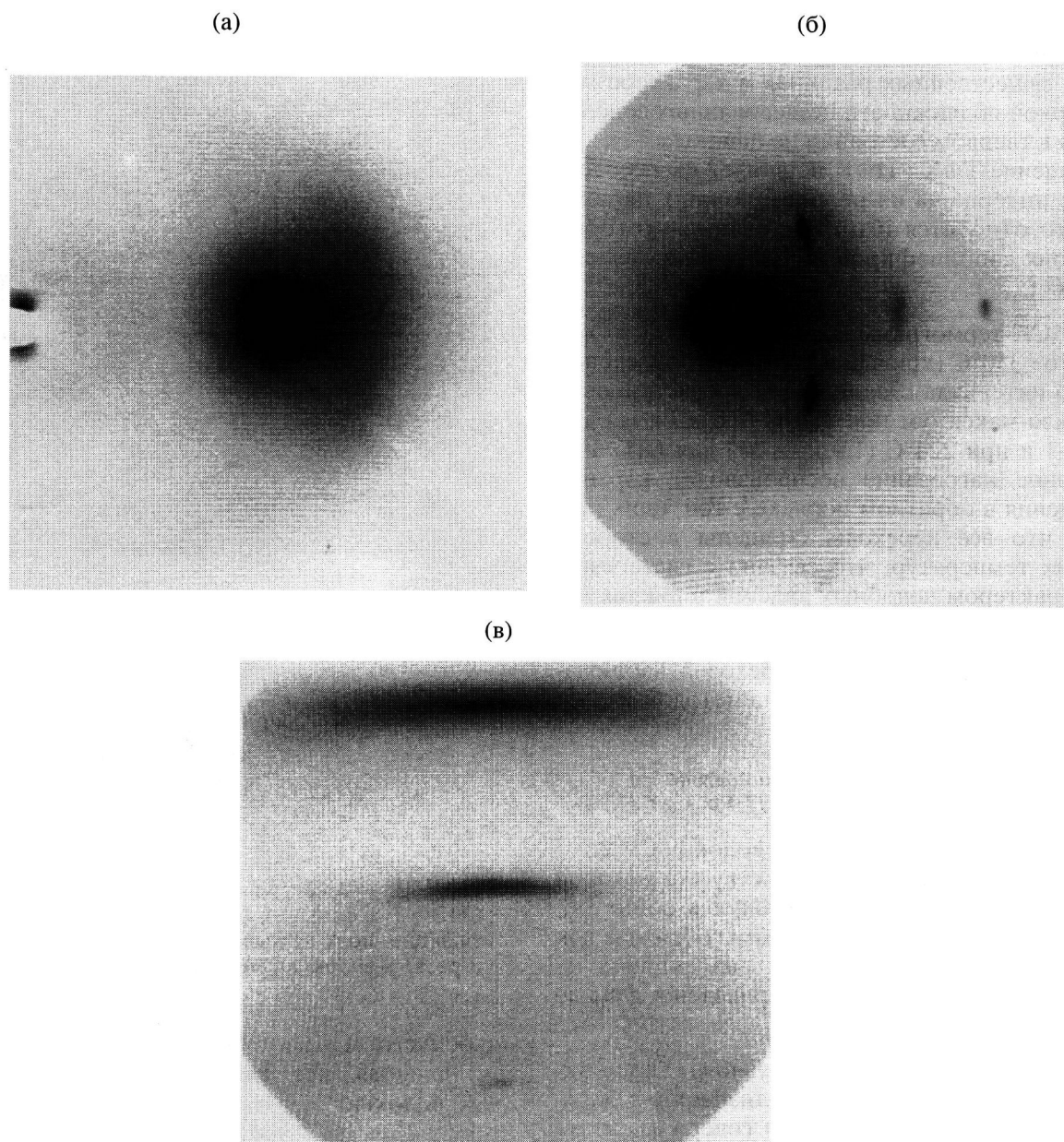


Рис. 4. Текстуррентгенограммы в больших углах дифракции для свежесформованных (а, в) и отожженных волокон СПЭФ-1 (б), полученные для экваториальной (а, б) и меридиональной (в) областей при повороте двумерного позиционного детектора. Комнатная температура. Ось волокна направлена вертикально.

мумы не являются строго порядками отражения друг друга, т.е. являются аперiodическими.

Подобный характер рентгенограмм свидетельствует о том, что свежесформованные волокна обоих образцов обладают такой же структурой, как и упомянутые выше аперiodические ЖК-смектики [6, 7]. Такое состояние, как и в случае нематической ЖК-структуры, характеризуется наличием лишь ближнего порядка в направлении, перпендикулярном осям цепей (диффузное гало на экваторе). Однако, в отличие от

нематиков, случайный бесконечный продольный сдвиг цепей относительно друг друга не реализуется. Напротив, в данном случае цепи хорошо скоррелированы. Это приводит к образованию слоевой структуры с плоскостью слоя, расположенной перпендикулярно оси волокна и, как следствие, к появлению дискретных максимумов на меридиане рентгенограммы.

Поскольку меридиональные рефлексy, как отмечалось выше, имеют аперiodический характер, они соответствуют рассеянию на непериди-

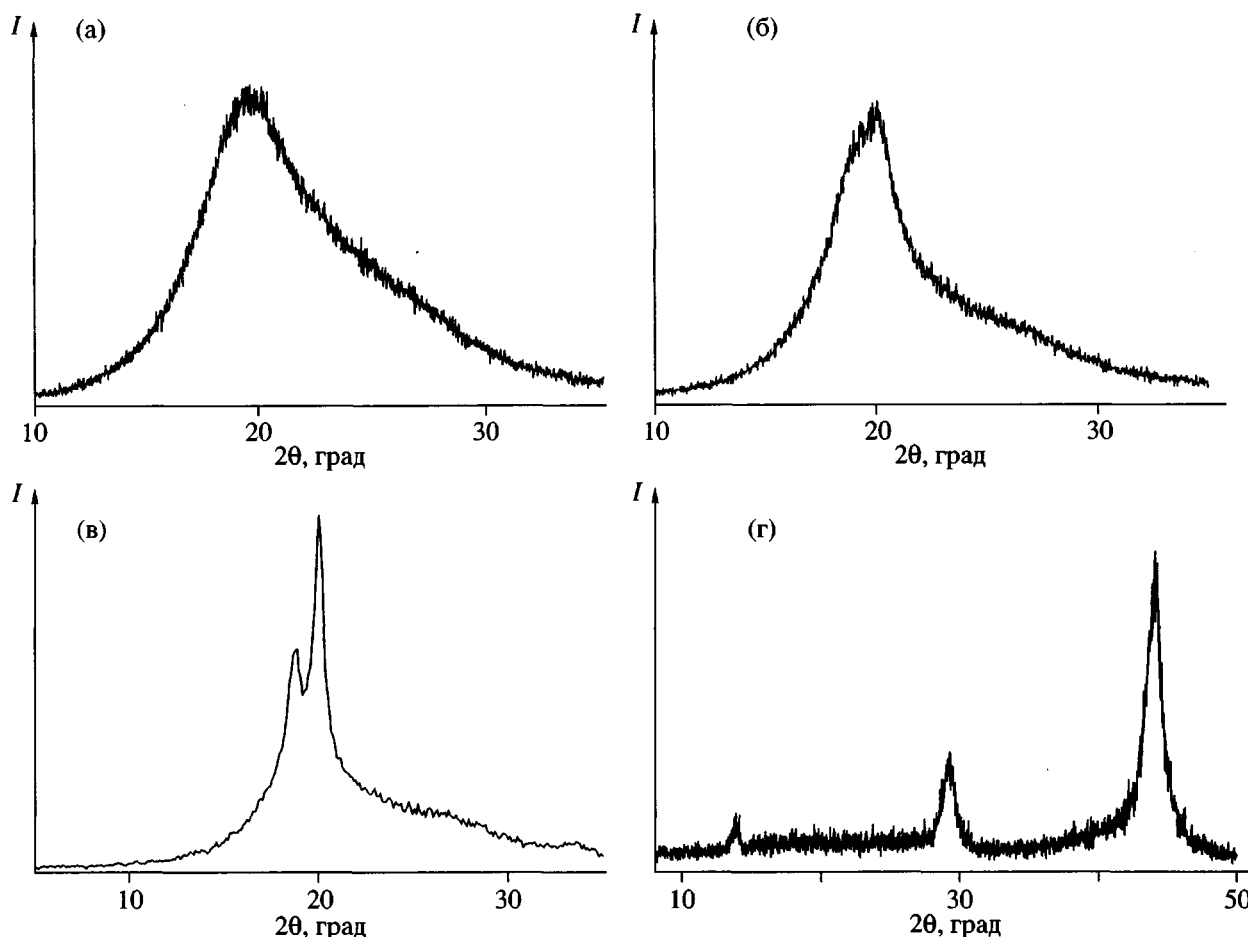


Рис. 5. Экваториальные (а–в) и меридиональная (г) дифрактограммы, полученные при 20°С для свежеформованных (а, б, г) и отожженных (в) волокон СПЭФ-1 (а, в, г) и СПЭФ-2 (б).

ческих слоях. Отсюда и название нового типа ЖК-состояния – аперриодическая слоевая структура или аперриодический ЖК-смектик. Толщина слоя определяется длиной двух любых мономерных звеньев, входящих в макромолекулу, и в среднем составляет 1.24 нм. При конформации цепи сополиэфира, близкой к пространственной группе $P2_1$, каждая пара соседних мономеров играет роль своеобразного конформационного мезогена, обуславливающего формирование слоевой структуры в системе, макромолекулы которой, казалось бы, не содержат физически выделенных мезогенных групп.

Из анализа рентгенограмм (рис. 5) также следует, что оба материала являются практически однофазными системами. Правда, профиль диффузного гало на дифракционной картине СПЭФ-2 несколько отличается от соответствующей кривой для СПЭФ-1, что, возможно, все же связано с присутствием в материале некоторой доли крис-

таллической фазы. Действительно, отожженный при 271°С образец СПЭФ-2 имеет степень кристалличности 11% (методика оценки этой величины для ориентированного образца описана в работе [10] и картину рассеяния (рис. 5в), характер которой подтверждает данное предположение. Оценка показала, что содержание кристаллической фазы в свежеформованных волокнах СПЭФ-2 не превышает 3–5 %.

Дифрактометрические данные для волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2 при повышенных температурах

На рис. 6 показаны экваториальные дифрактограммы для свежеформованных и отожженных волокон сополиэфиров соответственно, полученные при повышенных температурах, а на рис. 7 и 8 представлены рассчитанные по дифракционным кривым температурные зависимости

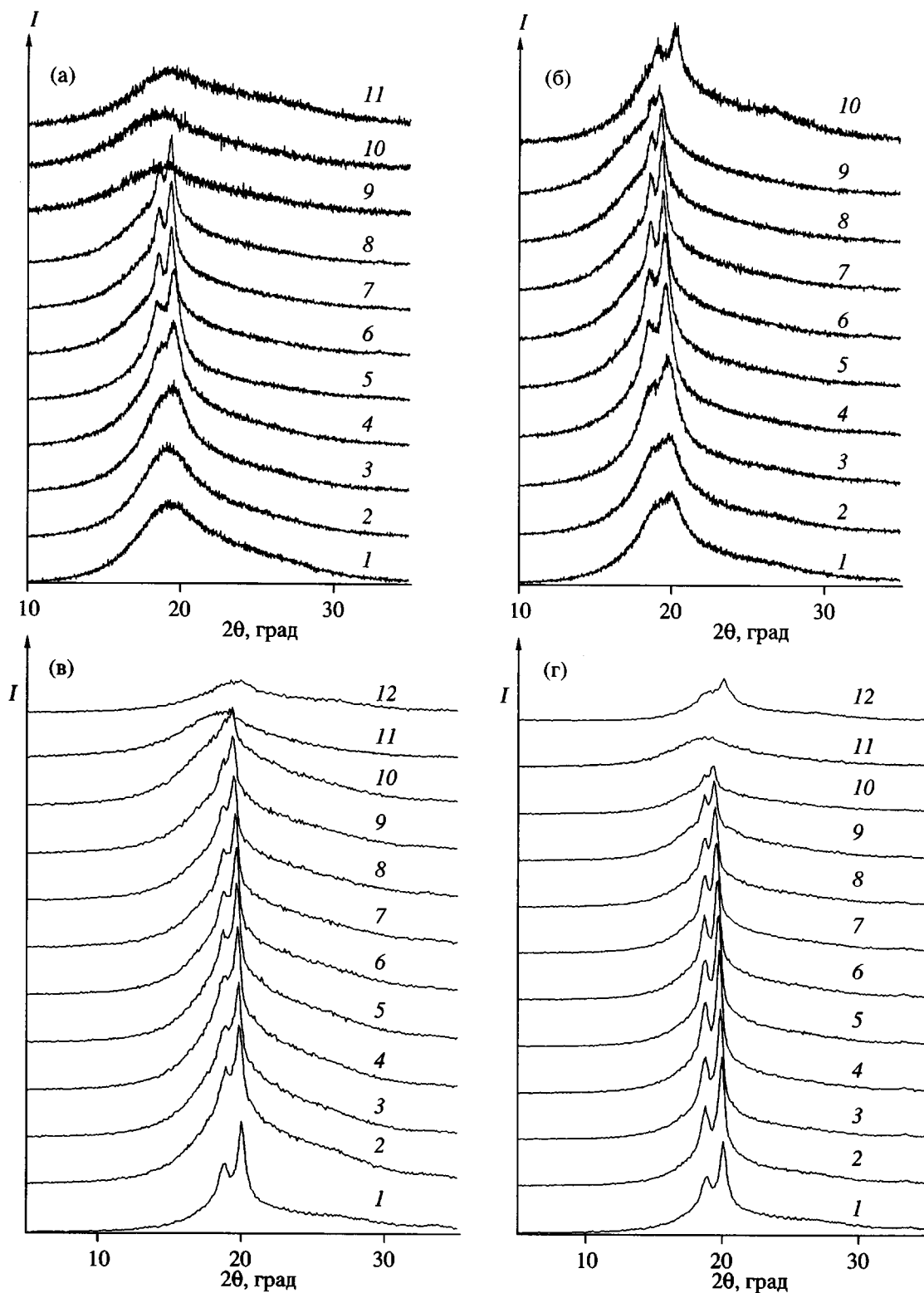


Рис. 6. Экваториальные дифрактограммы свежесформованных (а, б) и отожженных (в, г) волокон СПЭФ-1 (а, в) и СПЭФ-2 (б, г), полученные при нагревании. а: $T = 25$ (1, 11 – после охлаждения), 99 (2), 125 (3), 153 (4), 171 (5), 219 (6), 227 (7), 237 (8), 245 (9) и 252°C (10); б: $T = 25$ (1, 10 – после охлаждения), 79 (2), 124 (3), 171 (4), 190 (5), 219 (6), 237 (7), 255 (8) и 271°C (9); в: $T = 20$ (1), 50 (2), 90 (3), 110 (4), 130 (5), 150 (6), 170 (7), 190 (8), 210 (9), 230 (10), 250 (11) и 25°C (после охлаждения) (12); г: $T = 20$ (1), 90 (2), 130 (3), 150 (4), 170 (5), 190 (6), 210 (7), 230 (8), 250 (9), 270 (10), 290 (11) и 25°C (после охлаждения) (12).

интенсивности и межплоскостных расстояний для основных экваториальных рефлексов.

Профиль экваториальной дифрактограммы для обоих образцов остается качественно неизменным при их нагревании до верхней границы температурного интервала стеклования (160°C). При более высоких температурах на фоне диффузного гало начинают развиваться два брэгговских рефлекса (рис. 6), отвечающих, как показал соответствующий анализ, ромбической сингонии кристаллической фазы. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по четырем экваториальным и трем меридиональным рефлексам для отожженного образца при 20°C (рис. 5г), для СПЭФ-1 оказались следующими: $a = 0.887$; $b = 0.546$; $c = 1.24$ нм. Параметры a и b для СПЭФ-2 лишь на $0.001\text{--}0.002$ нм меньше, чем для СПЭФ-1. Максимальная степень кристаллическости в обоих образцах достигается при 200°C и составляет 10% для СПЭФ-1 и 12% для СПЭФ-2. Также в околоэкваториальной области появляется рефлекс с $d \sim 0.33$ нм (рис. 4б), который, как полагают [11], свидетельствует в пользу возникновения трехмерного порядка в системе.

Процесс формирования кристаллической фазы в температурном интервале $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ иллюстрирует рис. 7. Как видно, интенсивность основных экваториальных рефлексов (высота пика, отсчитанная от линии фона) в этой области заметно возрастает в связи с развитием кристаллической фазы и достигает максимума при 200°C . При дальнейшем нагревании образцов интенсивность рефлексов начинает уменьшаться, отражая процесс плавления кристаллитов в материале, завершающийся к 255°C для СПЭФ-1 и к 292°C для СПЭФ-2.

Анализ рентгенограмм, полученных при нагревании волокон выше температуры эндо-максимума на ДСК-термограмме (рис. 2), свидетельствует об однофазном строении и нематическом ЖК-состоянии материала выше точки плавления кристаллической фазы (рис. 6).

Казалось бы, подобное температурное поведение волокон СПЭФ-1 и СПЭФ-2 вполне типично для термотропных ЖК-сополиэфиров. Однако обращают на себя внимание два неожиданных обстоятельства.

Первое связано с отсутствием фазового перехода из кристаллического состояния в мезоморфное, обычно наблюдаемое, как отмечалось выше, задолго до температуры изотропизации и перехода материала в состояние нематического расплава. Второе – это существенное снижение температуры плавления материала при незначитель-

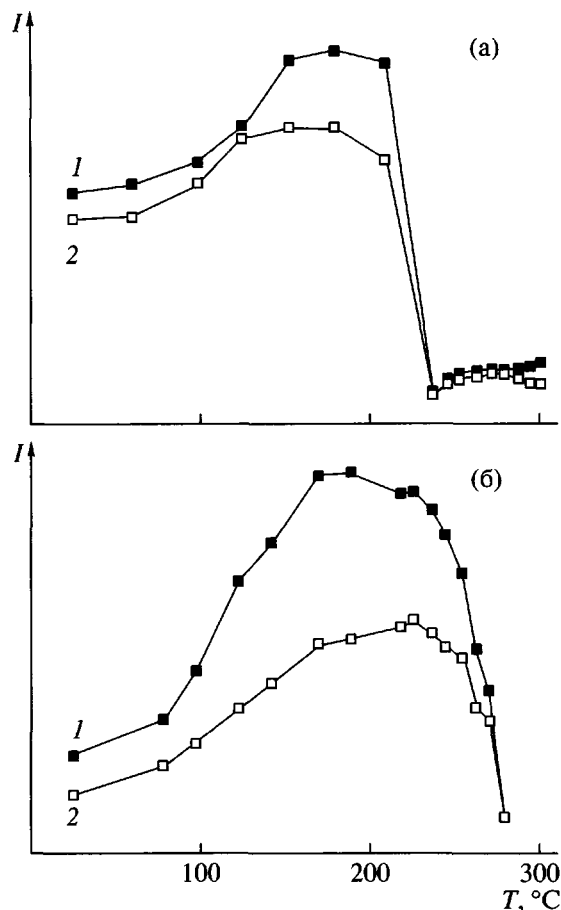


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности основных экваториальных рефлексов на рентгенограммах свежеформованных волокон СПЭФ-1 (а) и СПЭФ-2 (б). 1 – рефлекс [110], 2 – рефлекс [200].

ном ($\sim 5\%$) изменении химического состава сополиэфира, т.е. при замещении в цепи СПЭФ-1 части мономерных звеньев изофталевой кислоты на соответствующее количество фрагментов терефталевой кислоты в СПЭФ-2.

Можно предположить, что последнее обстоятельство является скорее типичным, нежели уникальным, для многокомпонентных термотропных ЖК-сополиэфиров. По крайней мере, для еще одного семейства подобных объектов – сополиэфиров марки Ultrax (продукция фирмы BASF AG, Германия) мы наблюдали аналогичную картину [3]. Что же касается первого обстоятельства, то на этом вопросе стоит остановиться несколько подробнее.

Как видно из рис. 8, межплоскостные расстояния, отвечающие двум основным рефлексам ромбической кристаллической фазы, при возрастании температуры увеличиваются, что соответ-

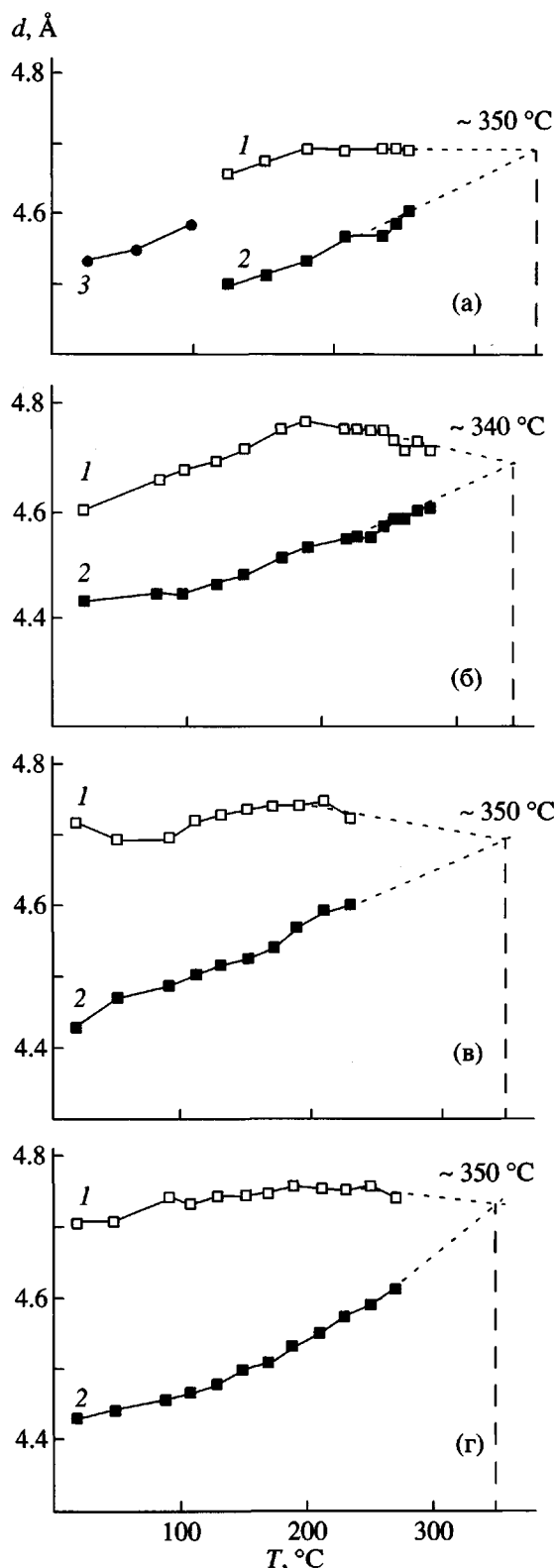


Рис. 8. Температурные зависимости межплоскостных расстояний d , соответствующих основным экваториальным рефлексам [110] (1), [200] ромбической фазы (2) и некристаллической фазы (3) для свежеформованных (а, б) и отожженных (в, г) волокон СПЭФ-1 (а, в) и СПЭФ-2 (б, г).

вует естественному процессу термического расширения вещества при нагревании. При температуре выше 200°C кривые для разных рефлексов начинают сближаться. Линейные экстраполяции этих кривых (штриховые линии на рис. 8) пересекаются при температуре около 350°C . Как видно из рис. 8в, 8г, тенденция к сближению сохраняется и для отожженных волокон сополиэфиров.

Именно такая тенденция к сближению угловых положений максимумов на рентгенограмме всегда наблюдалась нами для ряда других термотропных ЖК-сополиэфиров при фазовом переходе из ромбического кристалла в псевдогексагональную мезофазу [1–5]. Однако в данном случае подобный переход, который, вероятно, имел бы место при 350°C , оказывается невозможным и не происходит лишь потому, что раньше наступает момент плавления и изотропизации полимера.

Иными словами, согласно терминологии, введенной в работе [12], данное превращение имеет “виртуальный” характер. Тем не менее, на основе анализа накопленных к настоящему времени экспериментальных данных можно заключить, что описанная в данной и ряде других работ [1–5] картина температурных изменений структуры с фазовым переходом кристалл–мезофаза является типичной для класса термотропных ЖК-сополиэфиров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Волохиной (НПО “Химволокно”, г. Мытищи) за любезно предоставленные образцы сополиэфиров для данного исследования. Авторы из России благодарят также своих немецких коллег за возможность проведения значительной части измерений в Институте полимерных исследований (г. Дрезден, Германия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
2. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 833.
3. Antipov E.M., Levchenko A.A., Stamm M., Lemstra P.J. // Colloid and Polym. Sci. 2001. V. 279. P. 203.
4. Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Абдуллаев Х.М., Stamm M., Fischer E.W., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 305.

5. Antipov E.M., Vasnev V.A., Stamm M., Fischer E.W., Platé N.A. // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. V. 20. P. 185.
6. Antipov E.M., Arthamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // *Liquid-Crystalline Polymer Systems* / Eds Isayev A. I., Kyu T., Cheng S. Z. D. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1996. Ch. 17. P. 259.
7. Antipov E.M., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1996. V. 35. № 3/4. P. 591.
8. Антипов Е.М., Волегова И.А., Артамонова С.Д., Годовский Ю.К. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 9. С. 1512.
9. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
10. Antipov E. M., Stamm M., Fischer E. W. // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 328.
11. Blackwell J., Biswas A., Gutierrez G.A., Chivers R.A. // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1985. V. 79. P.73.
12. Keller A., Ungar G. // *Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. P. 1683.

Phase and Relaxation Transitions of a Multicomponent Thermotropic Liquid-Crystalline Copolyester

E. M. Antipov*, A. A. Levchenko*, I. A. Volegova**,
I. V. Razumovskaya****, M. Stamm***, and P. J. Lemstra*****

* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

** *Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

*** *Institut für Polymerforschung e.V. Dresden, Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany*

**** *Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 29, Moscow, 119882 Russia*

***** *Dutch Polymer Institute, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands*

Abstract—Temperature-induced evolution in the structure of oriented fibers of two thermotropic random LC copolyesters was studied by X-ray diffraction and DSC. The copolymers contain four or five monomer components, one of which is chlorohydroquinone and the rest are the residues of hydrobenzoic, naphthalenedicarboxylic, terephthalic, and isophthalic acids. It was shown that no transition from an orthorhombic crystalline phase to a pseudohexagonal mesophase, which is observed upon heating of the other polymers of this class, such as Vectra, Xydar, Ultrax, etc., takes place. To put it more precisely, the transition exhibits a virtual character. This implies that the phase transition could occur at ~350°C if the melting and isotropization of a material proceed much below this temperature.