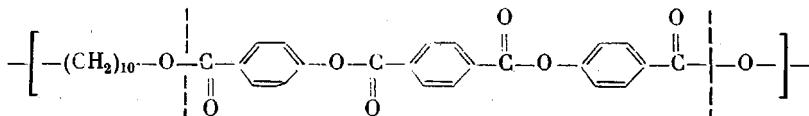


**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

**Ельяшевич Г. К., Пашковский Е. Э., Баранов В. Г.,
Билибин А. Ю., Скорогодов С. С.**

В настоящей работе исследовались термодинамические характеристики ароматического сополиэфира, содержащего в основной цепи мезогенные группы, чередующиеся с гибкими развязками. Повторяющийся фрагмент этого регулярного сополимера имеет следующий вид:



Поляризационно-микроскопические исследования образцов [1] показали, что этот полимер обладает способностью к образованию термотропной жидкокристаллической фазы, существующей в определенном интервале температур: нижняя граница интервала (температура течения) соответствует переходу в анизотропную двулучепреломляющую фазу, верхняя граница — переходу из анизотропной фазы в изотропный расплав.

Цель данной работы — определение температур, энталпий и энтропий переходов в жидкокристаллическую фазу и в изотропный расплав в зависимости от ММ полимера.

Исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2 при скоростях нагревания 12,5 и 25 град/мин. Погрешность измерений температуры составляла ± 1 град, относительная погрешность измерений тепловых эффектов $\pm 2\%$. Средневязкостную ММ образцов определяли по характеристической вязкости в растворе в трифтормукусной кислоте и по известным константам в формуле Марка — Куна — Хаувинка [2, 3]: ММ образцов лежали в интервале от 10 000 до 200 000. ММР образцов характеризуется величиной $M_w/M_n \sim 1,3-1,4$ [4].

Полученные термограммы представлены на рис. 1 и свидетельствуют о том, что данный полимер является кристаллизующимся и при нагревании претерпевает два фазовых перехода, представленных на термограмме в виде двух высокотемпературных пиков плавления (кривая 2); для сравнения на этом рисунке приведена термограмма для низкомолекулярного аналога этого полимера ди-*n*-амилтерфталоил-ди-*n*-оксибензоата (кривая 1). Первый из этих пиков соответствует переходу из кристаллического в жидкокристаллическое состояние при температуре T_1 , а второй — переходу из жидкокристаллической фазы в изотропный расплав при температуре T_2 .

На рис. 2 видно, что температуры переходов T_1 и T_2 и соответствующие энталпии переходов ΔH_1 и ΔH_2 в области исследованных молекулярных масс не зависят от ММ полимера (степени полимеризации этих образцов лежат в интервале от 25 до 400).

Термодинамические характеристики имеют следующие значения: $T_1=492$, $T_2=560$ К; $\Delta H_1=17,5$, $\Delta H_2=13$ кДж/кг (так как ММ повторяющегося звена равна 540, соответствующие молярные величины будут 10 и 7,2 кДж/моль). Рассчитанные по соотношению $\Delta S_{\text{пл}}=\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$ энтропии плавления ΔS_1 и ΔS_2 равны 19 и 12,2 Дж/моль·град соответственно.

Суммарная величина энталпии плавления для данного полимера $\Delta H_1+\Delta H_2$ хорошо согласуется с литературными данными для других термотропных кристаллизующихся полимеров [5, 6]. Но величины $\Delta H_2/\Delta H_1$ и $\Delta S_2/\Delta S_1$ значительно превышают соответствующие значения для других полимеров, особенно для низкомолекулярных жидкких кристаллов. Это можно объяснить высокой дефектностью кристаллической фазы в поли-

мерах по сравнению с низкомолекулярными кристаллами и относительно высокой упорядоченностью жидкокристаллической фазы в данном полимере, которая стабилизируется сильным межмолекулярным взаимодействием бензольных колец в жестком участке.

Оба высокотемпературных пика на термограмме обусловлены разупорядочением жестких участков; плавление гибких развязок (метиленовых цепочек) происходит при значительно более низкой температуре. На термограмме есть низкотемпературный пик при 50° , его площадь составляет 7% от площади первого высокотемпературного пика, т. е. 0,67 кДж/моль.

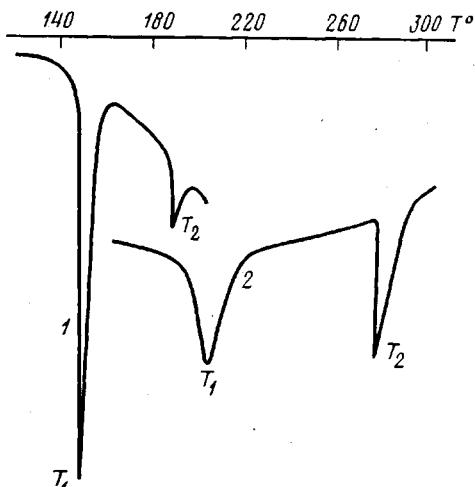


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы низкомолекулярного аналога (1) и полимера (2)

Рис. 2. Зависимости температур ($1, 2$) и энталпий ($1'$ и $2'$) для первого и второго переходов соответственно от молекулярной массы полимера

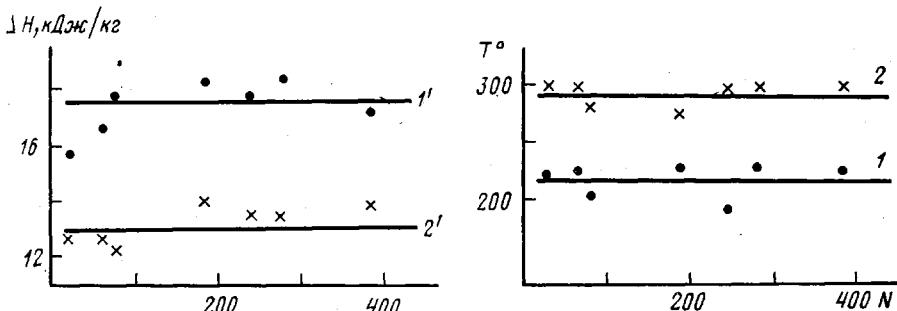


Рис. 2

Вообще говоря, этот пик нельзя считать пиком плавления гибких развязок, поскольку он находится выше температуры плавления нормальных парафинов. Однако данные ИК-спектроскопии [7] свидетельствуют о том, что в закристаллизованном образце почти все связи в гибких развязках имеют *транс*-конформацию. Наличие «тяжей», т. е. сильно вытянутых участков цепей между кристаллитами, наблюдается в сверхориентированных полимерах, например в ПЭ. Именно эти тяжи обеспечивают высокую стабильность размеров образца, которая обусловлена малым отрицательным коэффициентом линейного расширения β и его слабой температурной зависимостью в интервале от -150 до 50° . Однако выше 50° отрицательный коэффициент β начинает стремительно возрастать [8], и поэтому в условиях понижающихся с температурой межмолекулярных взаимодействий начинают происходить *транс-гош-*переходы, сопровождающиеся усадкой. Малый тепловой эффект, наблюдавшийся для нашего полимера при

50°, свидетельствует о том, что только небольшая часть связей сшершает транс-гомо-переходы, поэтому и заметной усадки при этой температуре не наблюдается, но к моменту перехода из кристаллической в жидкокристаллическую фазу размер повторяющегося фрагмента, как показывают рентгеновские данные [9], все же несколько уменьшается.

Сравнение термограммы полимера с термограммой низкомолекулярного аналога (НМА) (рис. 1) и с данными по калориметрии низкомолекулярных жидких кристаллов [5] показывает, что первый пик НМА близок по величине ΔS_1 (102 Дж/моль·град) к соответствующему пику низкомолекулярных жидких кристаллов и много выше, чем у полимера, в то время как его второй пик имеет примерно такую же величину ΔS_2 (14 Дж/моль·град), как и пик T_g полимера. Это может быть объяснено тем, что кристаллическая фаза НМА аналогична кристаллической фазе низкомолекулярных жидких кристаллов, а кристаллическая фаза полимера значительно более дефектна по сравнению с кристаллической фазой НМА. В то же время мезофаза полимера имеет такую же степень порядка, как и мезофаза НМА.

Анализ полученных калориметрических данных позволяет сделать некоторые заключения о типе мезофазы, образуемой исследуемым полимером. Обращают на себя внимание относительно большая величина энタルпии второго перехода ΔH_2 по сравнению с энталпиею первого перехода ΔH_1 и соответственно большая величина характеризующего термодинамические свойства и тип мезофазы соотношения $\Delta H_2/(\Delta H_1 + \Delta H_2)$, равная для данного полиэфира 0,42; такие соотношения характеристик переходов наблюдаются для полимеров, образующих мезофазы смектического типа (для полимерных нематиков они значительно меньше — ~0,1) [5, 6].

Микрофотографии мезофазы НМА показывают типичные для смектической фазы А веерные текстуры и «палочки». Микроскопические картины жидкокристаллической фазы полимера демонстрируют характерную для нее гетерогенность, но не позволяют провести корректного отнесения мезофазы к тому или иному типу. Однако малоугловое рассеяние света в температурном интервале существования мезофазы данного полимера дает четырехлестковые картины, что, согласно теоретическим расчетам [10], свидетельствует в пользу смектической фазы А (при отсутствии нематических шлирен-текстур на микрофотографиях).

Таким образом, проведенные калориметрические и поляризационно-микроскопические исследования приводят к заключению, что мезофаза данного регулярного сополимера может быть отнесена к смектическому типу. Этот вывод подтверждается результатами работы [9], в которой с помощью рентгеновского рассеяния показано, что мезофаза изучаемого полимера имеет слоевой характер, типичный для смектической фазы.

Подчеркнем, что, хотя рассматриваемая жидкокристаллическая фаза имеет слоевой характер (слои образованы упакованными параллельно мезогенными группами и разделены менее упорядоченными областями, состоящими из гибких развязок), однако она не обладает способностью к свободному перемещению слоев друг относительно друга, присущей низкомолекулярному смектику. Действительно, течение этой фазы носит «нематический» характер: вязкость расплава в анизотропной фазе ниже, чем в изотропной [11, 12], что является признаком нематика. Это заставляет нас предположить, что наблюдающаяся в «покоящемся» расплаве смектическая фаза при течении переходит в нематическое состояние. Течение осуществляется за счет проскальзывания молекул друг относительно друга, с чем и связано падение вязкости по сравнению с изотропным расплавом, где молекулы находятся в состоянии статистического клубка и образуют зацепления, препятствующие течению.

Хотя молекулы исследуемого полимера являются гибкоцепными [2], данные рентгеновских и ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что в кристаллической фазе молекулы находятся в выпрям-

ленной конформации; в жидкокристаллической фазе цепи также практически полностью развернуты [2, 7]. Таким образом, можно считать, что переход из кристаллической фазы в жидкокристаллическую связан с потерей трехмерного кристаллического порядка, в результате чего молекула приобретает некоторые трансляционные и вращательные степени свободы (и, как следствие, способность к течению) при сохранении вытянутой конформации цепи, в то же время переход от жидкокристаллической фазы к изотропному расплаву связан с переходом молекулы в конформацию статистического клубка.

Оценим число степеней свободы, которое приобретает молекула при переходе из кристаллического в жидкокристаллическое состояние. Воспользовавшись решеточной теорией Флори [13], можно записать изменение энтропии, приходящееся на один сегмент при первом переходе, следующим образом:

$$\Delta S_1 = k(\ln N/N + \ln r), \quad (1)$$

где N — число сегментов в цепи, r — число степеней свободы для каждого сегмента в анизотропной фазе, k — постоянная Больцмана. Изменение энтропии при втором переходе можно записать, исходя из предположения, что при этом молекула переходит из полностью вытянутой конформации в конформацию клубка с гибкостью f :

$$\Delta S_2 = k\{\ln N/N - \ln(z-2e)/N + \ln[1/(1-f)e]\}, \quad (2)$$

где z — координационное число квазирешетки в модели Флори; при $z=6$ максимальное значение f равно $(z-2)/[1+(z-2)]=0,8$. При сравнении с экспериментом будем рассматривать суммарное изменение энтропии $\Delta S_1 + \Delta S_2$, так как небольшие изменения гибкости могут иметь место и при первом переходе.

Сопоставляя рассчитанное по выражениям (1) и (2) значение $\Delta S_1 + \Delta S_2$ с измеренным экспериментально, мы можем определить число степеней свободы r , которое приобретает каждый сегмент при первом плавлении. Принимая во внимание, что эти степени свободы реализуются для n_0 связей в жестком участке сегмента (участок между штриховыми линиями в формуле повторяющегося фрагмента регулярного сополимера: $n_0 = 8$), и учитывая, что $\ln r = n_0 \ln r_0$ (r_0 — число степеней свободы на одну связь), получим, что каждая связь при первом плавлении приобретает в среднем две степени свободы ($r_0 = 1,5-2$). Поскольку вытянутая конформация цепи сохраняется, эта свобода может осуществляться за счет крутильных колебаний, которые делают возможными повороты макромолекуллярной цепи вокруг ее оси и частичное проскальзывание цепей друг относительно друга, что и обеспечивает течение полимера в жидкокристаллической фазе.

Состояние, в котором находятся молекулы в мезофазе в процессе течения, играет важную роль в формировании кристаллической структуры образца при волокнообразовании из анизотропного расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич Г. К., Билибин А. Ю., Болотникова Л. С., Скорогодов С. С., Френкель С. Я. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 171.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. В кн.: Тез. докл. Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 112.
3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1086.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Скорогодов С. С. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 97.
5. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. Б. М.: Мир, 1981. 351 с.

6. Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polymer J.*, 1979, v. 15, № 5, p. 423.
7. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Стадник В. П., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 104.
8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 193.
9. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 162.
10. Stein R. S., Rhodes M. B., Porter R. S. *Colloid Interface Sci.*, 1968, v. 33, p. 336.
11. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Тез. докл. Л.: ИВС АН СССР, 1983, с. 63.
12. Панов Ю. Н., Болотникова Л. С., Билибин А. Ю., Евсеев А. К., Скороходов С. С., Френкель С. Я. В кн.: I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 100.
13. Flory P. J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1956, v. 234, № 1, p. 60.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VIII.1983

УДК 541.64:547.458

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Гольбина Т. Г., Гальбрах Л. С.

Среди различных типов производных целлюлозы, представляющих значительный интерес для дальнейших химических превращений, особое место занимают соединения, содержащие подвижные атомы галогенов. Так, в работах [1–3] было описано получение 3-хлор-2-гидроксипропиоловых эфиров целлюлозы взаимодействием ее с эпихлоргидрином (ЭХГ) и изучен ряд последующих химических превращений этих соединений.

Данные по получению смешанных производных, содержащих ацетильные и хлоргидроксипропильные группы, в литературе отсутствуют: имеется лишь указание [4] на возможность улучшения растворимости ацетатов целлюлозы (АЦ) предварительной обработкой целлюлозы ЭХГ.

В данной работе исследована возможность синтеза хлорпроизводных ацетатов целлюлозы при взаимодействии АЦ (содержание связанной уксусной кислоты 54,5 %, степень полимеризации 260) с ЭХГ в присутствии кислого катализатора — фторобората цинка (**ФЦ**) и воды и изучены некоторые физико-химические свойства полученных производных.

ЭХГ, очищенный ректификацией, имел следующие характеристики: т. кип. 389 К/1,004·10⁵ Па; n_D^{20} 1,437; ρ^{20} = 1,1806 г/см³. ФЦ перед употреблением сушили в вакууме 5 ч при 295 К. Предварительно обработанные водными растворами катализатора образцы АЦ заливали чистым ЭХГ и проводили реакцию при 297–323 К. Из реакционной смеси отбирали три пробы: первую — до начала экзотермической реакции, после полного растворения полимера, вторую — после окончания экзотермической реакции, третью — через 5–10 ч после начала синтеза. Продукт осаждали этиловым (метиловым) спиртом, отмывали от ФЦ водой и экстрагировали диэтиловым эфиром из аппарата Сокслета. Образцы, выделенные из первой пробы, не содержали хлора [5], а образцы третьей пробы по содержанию хлора не отличались от образцов второй пробы. Для исследования продуктов привитой сополимеризации использовали термомеханический, ИК-спектроскопический методы и динамический ТГА.

Была исследована зависимость содержания хлора от начальной температуры реакции и соотношения ФЦ и воды в системе (табл. 1). Эти показатели существенно влияют на состав продуктов реакции; максимальное содержание хлора наблюдается при весовом отношении $[H_2O] : [\Phi\Gamma] = 0,5$, а уменьшение начальной температуры приводит к значительному снижению содержания хлора в продуктах реакции, которые характери-