

УДК 541.64:536.7

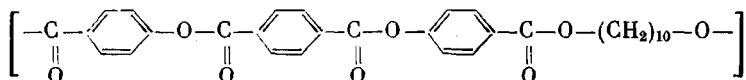
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ
ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)**

*Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г.,
Билибин А. Ю., Скороходов С. С.*

Изучены термодинамические свойства образцов полидекаметилен-терефталоил-бис-(4-оксибензоата) различной характеристической вязкости методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационно-оптической микроскопии. Установлен тип мезофазы для ряда образцов. Изучено влияние отжига полидекаметилентерефталоил-бис-(4-оксибензоата) на поведение при плавлении.

В последние годы значительно возрос интерес к жидкокристаллическим полимерам с мезогенными ароматическими триадами в основной цепи, о чем свидетельствует все увеличивающееся число публикаций [1–3], которые посвящены в основном синтезу этих соединений, а также выяснению связи между их химическим строением и мезоморфными свойствами.

Настоящая работа касается изучения термодинамических свойств полидекаметилен-терефталоил-бис-(4-оксибензоата) (ПДТОБ)



Особенности синтеза этого полимера и изучение его свойств методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии приведены в работах [4–7]. Было установлено, что ПДТОБ является кристаллизующимся полимером, способным к образованию энантиотропной мезофазы. Знание термодинамических характеристик жидкокристаллических соединений позволяет судить о природе кристаллических и жидкокристаллических фаз. Для низкомолекулярных жидкокристаллических соединений накоплен обширный экспериментальный материал [8], позволяющий на основе анализа термодинамических величин делать предположения о типе мезофазы. Иначе обстоит дело с изучением жидкокристаллических полимеров, так как при получении равновесных термодинамических характеристик возникает ряд принципиальных затруднений. Измеряемые величины температур и теплот фазовых переходов могут зависеть не только от химической структуры жидкокристаллического полимера, но и таких факторов, как ММ, ММР, а также термическая история образца. Исследование равновесных свойств полизифиров иногда усложняется их деструкцией, а также изменением химической структуры цепи [9]. Все эти факторы должны быть тщательно изучены и учтены при анализе экспериментальных данных.

Образцы ПДТОБ различной характеристической вязкости (измеренной в трифтормукусной кислоте при 298 К) нагревали выше температуры плавления до изотропного расплава, затем быстро закаляли в жидком азоте. После этого их отжигали при различных температурах в постоянном токе аргона. Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2 при скорости сканирования 12,5 град/мин. Температуры переходов определяли по вершинам пиков на термограммах. Воспроизводимость определения температур составляла примерно $\pm 0,6$ К, относительная погрешность определения теплот переходов – 3–7% в зависимости от величины регистрируемых тепловых эффектов. Масса образцов составляла $(20\text{--}25) \cdot 10^{-6}$ кг. Поляризационно-оптические наблюдения проводили на микроскопе МИН-8, снабженном нагревательным столиком.

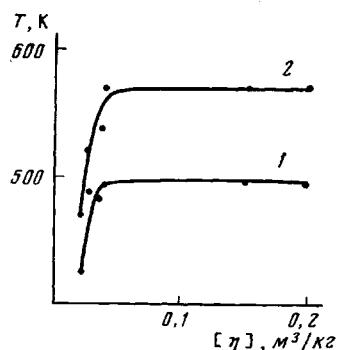
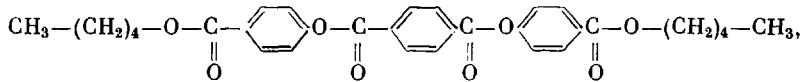


Рис. 1. Температуры переходов К – ЖК (1) и ЖК – И (2) для образцов ПДТОБ различной характеристической вязкости

Нами был изучен ряд образцов ПДТОБ различной характеристической вязкости, меняющейся от 0,023 до 0,240 м³/кг. На рис. 1 представлены температуры переходов из кристаллического в жидкокристаллическое состояние (К – ЖК) и из жидкокристаллического состояния в изотропный расплав (ЖК – И) для этого ряда образцов. Температуры переходов резко растут с повышением характеристической вязкости, но, начиная с некоторой (не очень большой) величины, равной 0,040 м³/кг, они не меняются. Это же касается и остальных термодинамических величин (табл. 1). Соотношение теплот переходов К – ЖК и ЖК – И примерно одинаково для образцов с достаточно высокой характеристической вязкостью, причем эти теплоты очень близки между собой, что указывает на низкую степень кристалличности. В первой строке табл. 1 приведены данные для дипентил-терефталоил-бис-(4-оксибензоата)



представляющего собой низкомолекулярный аналог ПДТОБ. Это соединение способно к образованию смектической А-мезофазы, что видно из микроскопических наблюдений по конфокальной текстуре, характеризующей смектик А (рис. 2, а). Большая разница в теплотах перехода К – ЖК для ПДТОБ и низкомолекулярного смектика, имеющего идентичное с полимером химическое строение, еще раз указывает на низкую степень кристалличности образцов полимера. Соотношение энтропий $\Delta S_{\text{ЖК-и}}/\Delta S_{\text{К-и}}$ (где $\Delta S_{\text{К-и}}$ – общее изменение энтропии для ряда фазовых переходов из кристаллического состояния в изотропный расплав) используется для определения типа мезофазы и обычно мало ($\leq 0,06$) для нематической фазы и гораздо больше для смектической [8]. Эта величина для соединений гомологического ряда низкомолекулярных диалкил-терефталоил-бис-(4-оксибензоатов) меняется от 0,02 до 0,13 в зависимости от числа

Таблица 1

Термодинамические характеристики дипентил-терефталоил-бис-(4-оксибензоата) и образцов ПДТОБ различной характеристической вязкости

Образец	[η], м ³ /кг	T, K	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К	T, K	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
			переход К – ЖК	переход ЖК – И		кДж/моль	/моль·К
Дипентил-терефталоил-бис-(4-оксибензоат)	–	417	42,6	102,2	460	6,45	14,0
ПДТОБ	0,023	425	–	–	470	–	–
	0,028	488	6,4	13,1	518	–	–
	0,036	483	9,8	20,2	538	–	–
	0,040	493	10,1	20,5	571	10,1	17,7
	0,153	496	9,1	18,3	571	9,3	16,3
	0,200	496	12,3	24,8	572	12,1	21,1
	0,240	489	11,4	23,4	570	9,1	16,0

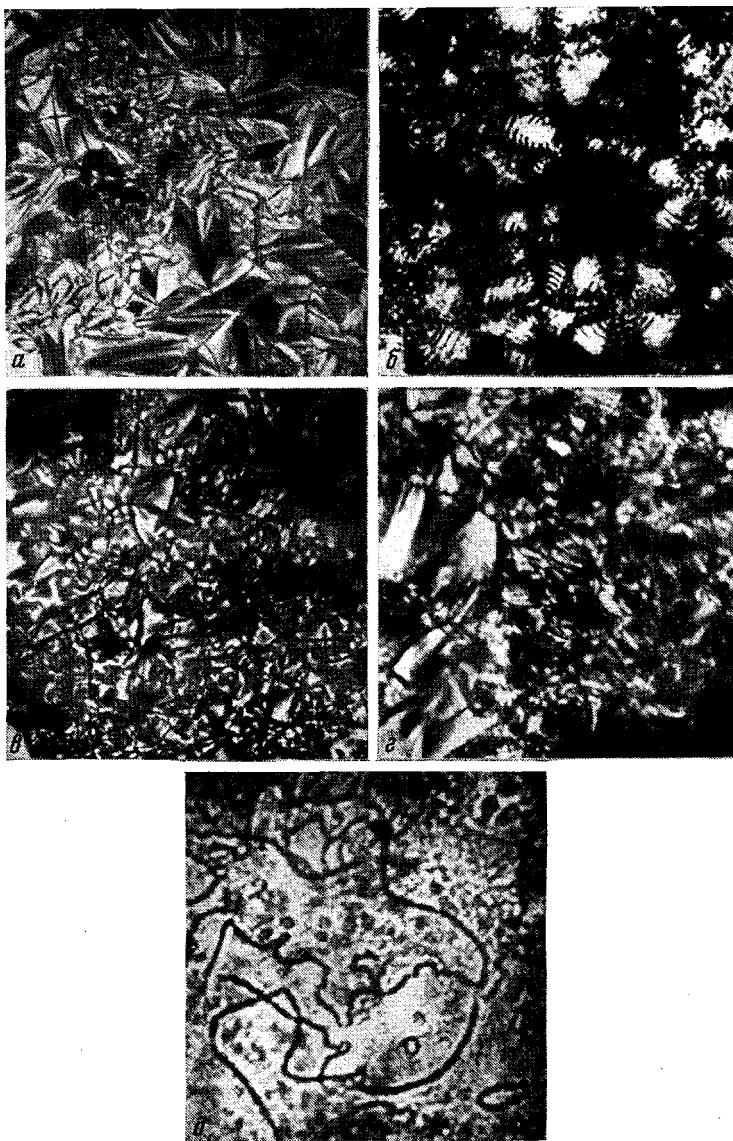


Рис. 2. Микрофотографии текстур в скрещенных поляризаторах: *a* — дипенил-терефталоил-бис-(4-оксибензоат), $T=460$ К; *b* — ПДТОБ ($[\eta]=0,023$ м³/кг), $T=463$ К; *c* — ПДТОБ ($[\eta]=0,028$ м³/кг), $T=510$ К; *d* — ПДТОБ ($[\eta]=0,036$ м³/кг), $T=503$ К; *e* — ПДТОБ ($[\eta]=0,090$ м³/кг), $T=553$ К

групп СН₂ в алифатических радикалах [10]. Для ПДТОБ величина $\Delta S_{жк-и}/\Delta S_{к-и}$ составляет $\sim 0,5$, однако ее смысл менее ясен, чем в случае низкомолекулярных соединений, так как неизвестны равновесные величины $\Delta H_{жк-и}$ и $T_{к-жк}$. Для низкомолекулярного аналога ПДТОБ, проявляющего смектический мезоморфизм, $\Delta H_{жк-и}=6,4$ кДж/моль, в то время как для различных образцов ПДТОБ $\Delta H_{жк-и}=10-12$ кДж/моль; соответствующие энтропии этих переходов для полимера и его низкомолекулярного аналога оказываются очень близки (табл. 1). Энтрония перехода ЖК — И может служить важной характеристикой при идентификации мезофаз, однако окончательный вывод о природе полимерной мезофазы на основании этой величины не может быть сделан. Известно [11], что многие алкилен-арomaticкие термотропные полимеры с мезогенными группами в основной цепи имеют $\Delta S_{жк-и}=10-14$ Дж/моль·К, тем не менее они были отнесены авторами к нематическим полимерам, а их низко-

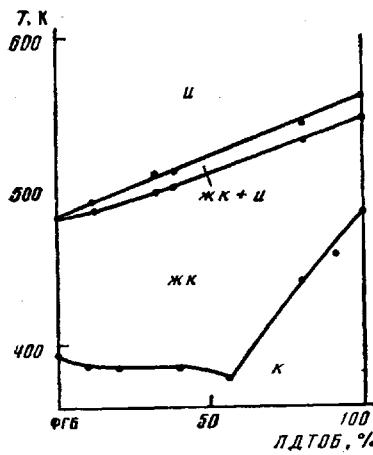


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПДТОБ ($[\eta] = 0,090 \text{ м}^3/\text{кг}$) + 1,4-фенилен-бис(4'-гексилоксибензоат). И — область существования изотропного расплава, ЖК — жидкокристаллической фазы и К — кристаллической фазы

молекулярные аналоги обладали нематической мезофазой с энтропией перехода ЖК — И $\sim 3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Как указывалось, термодинамические свойства полимера стабилизируются, начиная с характеристической вязкости $0,040 \text{ м}^3/\text{кг}$. Термограммы образцов с характеристической вязкостью, меньшей $0,040 \text{ м}^3/\text{кг}$, имели очень широкие пики, отвечающие переходу ЖК — И, что затрудняло определение соответствующих термодинамических величин. Поэтому в табл. 1 для этих образцов приведена только $T_{\text{ЖК-И}}$, определенная с помощью микроскопических наблюдений. Оптические текстуры, полученные для образцов ПДТОБ с различной характеристической вязкостью, представлены на рис. 2, б—д, откуда видно, что относительно низкомолекулярные образцы проявляют, как и низкомолекулярный аналог ПДТОБ, смектический мезоморфизм (рис. 2, б соответствует текстуре закрученного смектика С, рис. 2, в и г — конфокальной текстуре смектика А).

Экспериментальные данные для образцов небольшой характеристической вязкости хорошо согласуются с лит. данными [3], которые касаются изучения мезоморфных свойств ПДТОБ. Нематическая нитевидная текстура на рис. 2, д получена для достаточно высокомолекулярного образца с характеристической вязкостью $0,090 \text{ м}^3/\text{кг}$ в результате отжига (3 ч) при температуре, близкой к точке просветления. Нематический характер расплава этого образца ПДТОБ подтверждает фазовая диаграмма (рис. 3) полимера в смеси с низкомолекулярным жидким кристаллом, проявляющим нематическое поведение, — 1,4-фенилен-бис-(4'-гексилоксибензоатом). В жидкокристаллическом состоянии полимер смешивается с низкомолекулярным компонентом в любых соотношениях, что позволяет сделать вывод об изоморфности их жидкокристаллических фаз. Температуры переходов К—ЖК определяли из калориметрических данных, а температуры переходов ЖК — И для различных составов — с помощью микроскопических наблюдений, поскольку тепловой эффект, связанный с переходом в

Таблица 2

Термодинамические характеристики образца ПДТОБ с характеристической вязкостью $0,240 \text{ м}^3/\text{кг}$ при различных температурах отжига

T отж., К	$\Delta H_{\text{К-ЖК}} =$ $= \Delta H_I + \Delta H_{II}$	$\Delta H_{III} =$ $= \Delta H_{\text{ЖК-И}}$	$T_I, \text{ К}$	$T_{II}, \text{ К}$	$T_{III} =$ $= T_{\text{ЖК-И}}, \text{ К}$
	кДж/моль				
Неотожженный образец	11,2	8,7	—	493	566
433	11,9	8,9	450	492	566
443	11,7	8,9	460	492	566
453	11,4	9,1	469	492	566
463	11,9	8,9	477	494	566
473	11,9	9,1	483	491	566
483	11,4	9,1	494	—	566

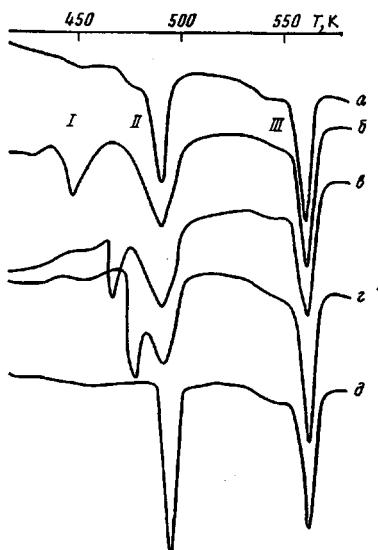


Рис. 4

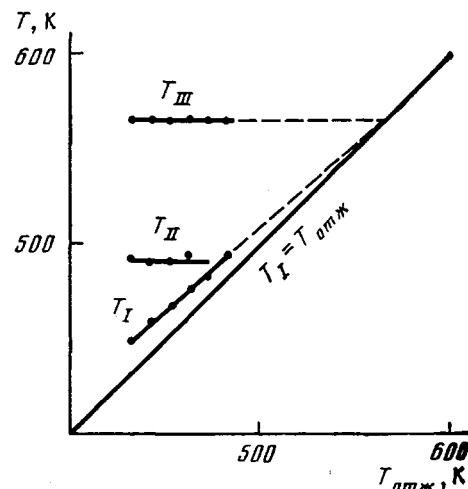


Рис. 5

Рис. 4. Термограммы плавления неотожженного образца ПДТОБ ($[n]=0,240 \text{ м}^3/\text{кг}$) (a) и образцов отожженных при 433 (б), 453 (с), 463 (д) и 483 К (е). Пояснения в тексте

Рис. 5. Зависимость T_1 , T_{II} и T_{III} от температуры отжига. Пояснения в тексте изотропный расплав, резко уменьшается при добавлении низкомолекулярного компонента.

Таким образом, молекулярная масса ПДТОБ оказывает существенное влияние на его мезоморфные свойства: температурную стабильность мезофазы, температуру просветления и другие термодинамические характеристики. Как показано в работе [10], мезогенные группы, используемые при конструировании ПДТОБ, обладают повышенной смектогенностью, поэтому плавление ПДТОБ в жидкокристаллическую фазу сопровождается образованием дефектной слоистой структуры [5], которая сохраняется без изменения вплоть до некоторой температуры $T < T_{ЖК-и}$. Выше этой температуры вследствие снижения роли межмолекулярных взаимодействий в ориентационной упорядоченности жидкокристаллического расплава [6] становится возможным проявление нематического мезоморфизма, что и наблюдается для достаточно высокомолекулярного образца ПДТОБ.

Поскольку равновесные термодинамические характеристики для жидкокристаллических полимеров трудно получить, мы изучили влияние отжига на термодинамические свойства ПДТОБ. Все термограммы для образцов с характеристической вязкостью 0,240 $\text{м}^3/\text{кг}$, отожженных при различных температурах в течение 5 ч, имеют три эндотермических максимума (рис. 4). Эндотерма I соответствует плавлению материала, закристаллизованного в процессе отжига, что следует из зависимости площади и положения на температурной шкале этого максимума от температуры отжига. Второй пик, как следует из работы [12], отвечает плавлению кристаллов, образовавшихся в процессе сканирования, поэтому его температура не зависит от температуры отжига, а площадь с ростом температуры уменьшается. Третий пик отвечает переходу ЖК – И, при этом температура и теплота перехода не зависят от температуры отжига (табл. 2).

На рис. 5 представлена зависимость T_1 , T_{II} и T_{III} от температуры отжига. В соответствии с экстраполяционной методикой [13] находим равновесную температуру плавления полимера $T_{пл}=570 \text{ K}$, которая практически совпадает с $T_{ЖК-и}$. Такое совпадение наблюдали в работе [12] для сополимера этилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой. Таким образом, для жидкокристаллических полизэфиров, мезоморфные свойства которых определяются строением основной цепи, при отжиге в кристаллической фазе наблюдаются такие же закономерности, как для гибкоцепных

полимеров, образующих складчатые кристаллы. Однако однозначные выводы о структуре кристаллов ПДТОБ не могут быть сделаны, так как факт линейной зависимости T_i от температуры отжига указывает лишь на конечность размеров кристаллитов. Морфологический параметр Φ , найденный из соотношения $T_{\text{пл}} - T_i = \Phi(T_i - T_{\text{отж}})$ [13], равен в нашем случае 0,8, что свидетельствует о низкой устойчивости кристаллитов ПДТОБ ($\Phi=0$ в случае максимальной устойчивости).

Пониженная температура $T_{\text{к-жк}}$ и малая термодинамическая стабильность кристаллитов, образовавшихся в процессе отжига, свидетельствуют о значительных кинетических затруднениях, препятствующих развитию совершенных кристаллических структур в образцах ПДТОБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Antoun S., Lenz R. W., Jin J. I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1981, v. 19, № 8, p. 1901.
2. *Ober C., Jin J. I., Lenz R. W. Polymer J.*, 1982, v. 14, № 1, p. 9.
3. *Ober C., Jin J. I., Lenz R. W. Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1983, v. 4, № 2, p. 49.
4. *Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скорогодов С. С. А. с. 792834 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, с. 284.*
5. *Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 112.*
6. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Стадник В. П., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. Там же, с. 104.*
7. *Пашковский Е. Э., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Там же, с. 98.*
8. *Barall E. M., Jonson J. F. In: Liquid crystals and plastic crystals. Ed. by Gray G. W., Winsor P. A. London: Ellis Horwood Limited, 1974, v. 2, p. 254.*
9. *Вундерлих Б. Физика макромолекул, т. 2. М.: Мир, 1979, с. 539.*
10. *Ельяшевич Г. К., Пашковский Е. Э., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. Высокомол. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 911.*
11. *Rovello A., Sirigu A. Macromol. Chem.*, 1980, v. 181, № 9, p. 1799.
12. *Krigbaum W. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1978, v. 16, № 5, p. 883.
13. *Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 308.*

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1983

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS AND PHASE STATES OF POLYDECAMETHYLENE-TEREPHTHALOYL-*bis*-(4-OXYBENZOATE)

*Pashkovskii Ye. E., Litvina T. G., Baranov V. G.,
Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.*

Summary

The thermodynamic properties of polydecamethylene-terephthaloyl-*bis*-(4-oxybenzoate) samples having various intrinsic viscosity have been studied by DSC and polarization-optical microscopy methods. The type of the mesophase was determined. The influence of annealing of samples on behaviour during melting was studied.