

УДК 541.64:536.7

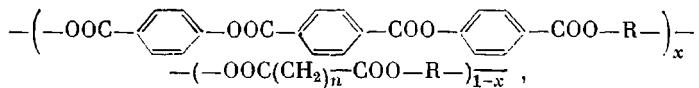
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ  
И НЕМЕЗОГЕННЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.,  
Френкель С. Я.

Изучены фазовые равновесия в термотропных ЖК-сополиэфирах, содержащих в основной цепи мезогенные и немезогенные звенья. Показано, что температуры, отвечающие нижней и верхней границам области существования ЖК- и изотропной фаз определяются как составом сополиэфиров, так и химической структурой немезогенных звеньев.

Изучение термотропных ЖК-сополимеров привлекает исследователей по ряду причин. Например, нематическое состояние в сополимерах обладает более широкой, чем в гомополимерах, областью стабильности [1]. Показано, что сополиконденсацией могут быть получены ЖК-сополимеры на основе немезоморфных компонентов [2].

В зависимости от химической структуры звеньев статистические ЖК-сополимеры типа  $A_xB_{1-x}$  (где  $A, B$  — звенья различной химической природы,  $x$  — мольная доля звеньев  $A$ ) можно разделить на четыре группы: 1) звенья  $A$  и  $B$  мезогенны; 2) звенья  $A$  мезогенны, а звенья  $B$  обладают потенциальным мезоморфизмом; 3) звенья  $A$  и  $B$  обладают потенциальным мезоморфизмом; 4) звенья  $A$  мезогенны, а звенья  $B$  немезогенны. Фазовые диаграммы, полученные для сополимерных систем первых трех типов, приведены в работах [1–5] и хорошо воспроизводятся для сополимеров различной химической природы. Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в сополимерных системах четвертого типа, синтез которых впервые был описан в работе [6]



где  $\text{R}=-(\text{CH}_2)_6-$ ,  $x$  — мольная доля звеньев типа  $A$ ,  $n=2, 3$  и  $8$ . Было показано, что переход из ЖК в изотропное состояние для сополимеров характеризуется наличием двухфазной области существования изотропной и ЖК-фаз, ширина которой зависит от параметра  $x$  [6]. Для образцов сополимеров состава  $x=0,8$  было изучено влияние типа немезогенных звеньев (который определяется числом  $n$ ) на их мезоморфные свойства. Показано, что с увеличением числа  $n$  двухфазная область сужается, а температура, соответствующая верхней границе двухфазной области, повышается (этую температуру будем называть температурой изотропизации  $T_i$ ). При изучении сложных алфатических полиэфиров [7, 8] обнаружена общая тенденция к уменьшению температуры плавления при возрастании относительного содержания сложноэфирных групп в цепи (в нашем случае увеличению числа сложноэфирных групп в расчете на единицу длины немезоморфных последовательностей, составленных только из звеньев типа  $B$ , отвечает уменьшение числа  $n$ ). Эта закономерность объясняется снижением энталпии плавления (изотропизации) вследствие сохранения в изотропном расплаве дипольных взаимодействий, обусловленных наличием полярных эфирных групп. Таким образом, увеличение  $T_i$  с ростом числа  $n$  для сополиэфиров с немезогенными звеньями может быть связано

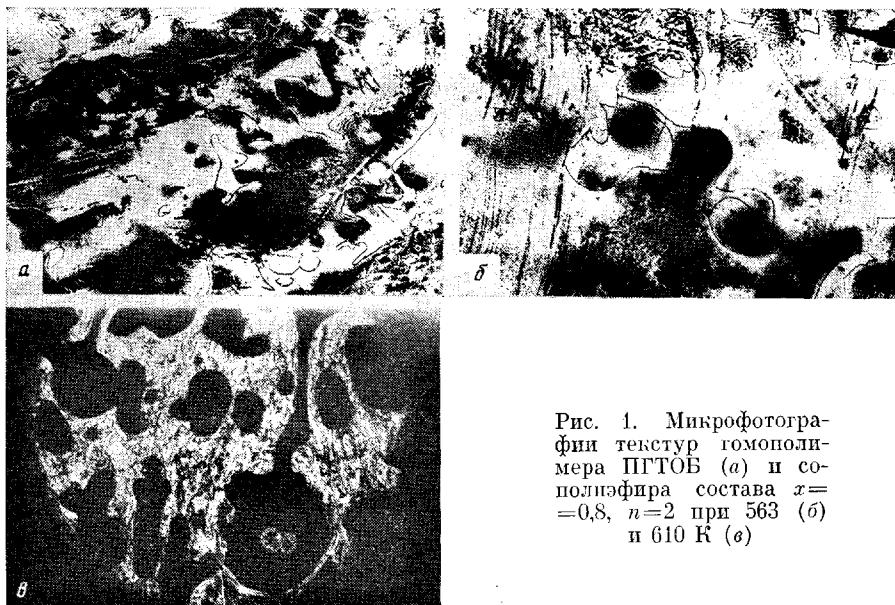


Рис. 1. Микрофотографии текстур гомополимера ПГТОБ (а) и сополиэфира состава  $x=0.8$ ,  $n=2$  при 563 (б) и 610 К (с)

с общими для алифатических полиэфиров закономерностями. Однако остается открытым вопрос о природе двухфазной области для сополимеров данного типа. Наличие широкой двухфазной области для термотропных полиэфиров может быть вызвано композиционной неоднородностью образцов [9]. В нашем случае композиционная неоднородность была сведена к минимуму [6].

Можно ожидать, что особенности фазовых равновесий в сополимерах с немезогенными звеньями будут существенно отличаться от рассмотренного в работах [10, 11] равновесия ЖК – изотропная фаза для смесей низкомолекулярных ЖК-соединений с немезогенными гибкоцепными полимерами. Это различие связано с тем, что немезогенные звенья, химически связанные с мезогенными, будут вовлекаться в ЖК-фазу в значительном количестве, поэтому ЖК-состояние будет стабильно даже при сравнительно малых значениях величины  $x$ . Особенности фазовых равновесий в сополиэфирах с немезогенными звеньями можно понять с учетом теории Хелфанд и Лауритцена [12], развитой для описания случая частичной совместимости звеньев различного типа в кристаллической фазе. Основные результаты данной теории не зависят от конкретной модели сополимерного кристалла и могут быть использованы для описания равновесий ЖК и изотропной фаз.

Состав ЖК-фазы определяется равновесной долей звеньев  $B$ -типа  $n_B$

$$n_B = \frac{(1-x)\exp(-\varepsilon/RT)}{x+(1-x)\exp(-\varepsilon/RT)}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – избыток свободной энергии сополимерного жидкого кристалла, связанный с внедрением в кристалл моля звеньев типа  $B$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура. Зависимость температуры  $T_i$ , отвечающей верхней границе двухфазной области, от состава сополимеров определяется следующим образом:

$$(1/T_i - 1/T_i^0) = -(R/\Delta H_i^0) \ln [x + (1-x) \exp(-\varepsilon/RT_i)], \quad (2)$$

где  $T_i^0$  и  $\Delta H_i^0$  – температура и энталпия изотропизации гомополимера, содержащего только звенья типа  $A$ .

Согласно данным работ [6, 13], для гомополимера – полигексаметилен-терефталонил-бис-(4-оксибензоата) (ПГТОБ) – и сополимеров в двухфазной области реализуется ЖК-фаза нематического типа. Использование соотношений (1) и (2) для анализа фазовых равновесий возможно лишь при условии, что составы нематической и изотропной фаз близки к рав-

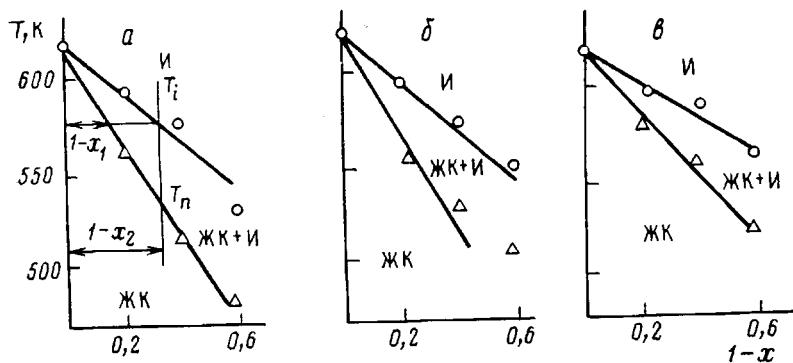


Рис. 2. Фазовые диаграммы сополиэфиров с немезогенными звеньями.  $n=2$  (а), 3 (б) и 8 (в). Кружками и треугольниками обозначены верхняя и нижняя границы двухфазной области соответственно; И – изотропная фаза, ЖК+И – двухфазная область

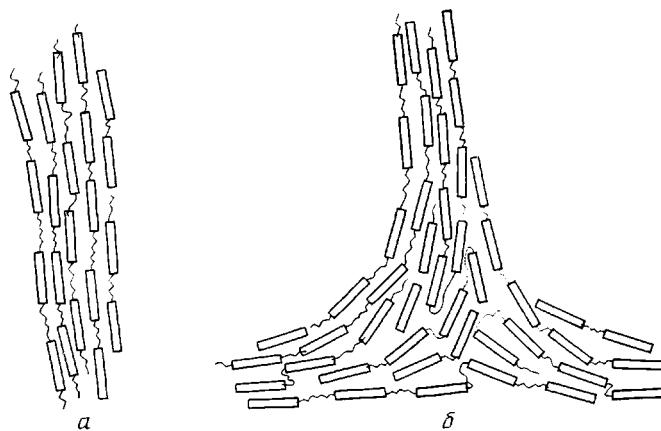


Рис. 3. Схематическое изображение структуры бездефектного нематического монокристалла (а) и дефектного нематика (б)

новесным. Следует ожидать, что в связи с высокой подвижностью звеньев в нематической фазе возможность достижения равновесных условий значительно выше, чем для случая плавления кристаллических сополимеров. Это обстоятельство значительно усиливает интерес к анализу данных, полученных при изучении фазовых равновесий в мезоморфных сополимерах.

Температуры, соответствующие нижней  $T_n$  и верхней границам двухфазной области, определяли методом поляризационно-оптической микроскопии (микроскоп МИН-8, снабженный нагревательным столиком). За температуру  $T_n$  принимали температуру появления изотропных капель, за температуру  $T_i$  – температуру полного исчезновения двулучепреломляющих областей. Чтобы исключить влияние толщины образцов на температуры  $T_n$  и  $T_i$ , толщину образцов выбирали достаточно большой ( $\sim 10^{-3}$  м).

На рис. 1 приведены типичные микрофотографии, полученные для гомополимера (рис. 1, а) в нематическом состоянии и для сополимера состава  $x=0,8$  ( $n=2$ ) при  $T < T_n$  (рис. 1, б) и  $T_n < T < T_i$  (рис. 1, в). Факт существования фаз был установлен после выдержки образцов в течение 0,5–1 ч при температуре, соответствующей середине двухфазной области.

Фазовые диаграммы для сополимеров с  $n=2, 3$  и 8 приведены на рис. 2. Для сополимера состава  $1-x_2$  при достаточно низких температурах ( $T < T_n$ ) все звенья типа В вовлечены в ЖК-фазу (рис. 2, а). При  $T=T_i$  ЖК-фаза, состав которой определяется абсциссой  $1-x_1$ , существует с изотропной фазой состава  $1-x_2$ . Составы фаз, согласно уравнению (1), определяются соотношением  $(1-x_1)/(1-x_2)=\exp(-\varepsilon/RT_i)$ .

В таблице представлены значения величин  $\varepsilon$  и  $\Delta H_i^0$ , рассчитанные с помощью соотношений (1) и (2), откуда следует, что величина  $\varepsilon$  умень-

**Зависимость изменения свободной энергии полимерного жидкого кристалла  $\varepsilon$ , связанной с «внедрением» немезогенных звеньев от числа  $n$**

$n$	$\varepsilon$	$\Delta H_i^0$	$n$	$\varepsilon$	$\Delta H_i^0$
	кДж/моль	кДж/моль		кДж/моль	кДж/моль
2	4,1	14,5	8	3,0	14,5
3	3,8	12,9			

Примечание.  $\Delta H_i^0$  — энталпия изотропизации бездефектного нематического монокристалла.

шается с ростом числа  $n$ , что соответствует наблюдаемому на рис. 2 сужению двухфазной области. В статистическом сополимере немезогенные звенья образуют более или менее протяженные последовательности, возможность внедрения которых в ЖК-фазу зависит как от их длины (средняя длина таких последовательностей определяется составом сополимера), так и от их гибкости, которая определяется числом  $n$ . Таким образом, наблюдающееся снижение величины  $\varepsilon$  обусловлено увеличением жесткости немезоморфных последовательностей, состоящих из звеньев типа *B*.

Равновесная теплота изотропизации  $\Delta H_i^0$  соответствует переходу в изотропное состояние бездефектного нематического монокристалла гомополимера, структура которого схематически представлена на рис. 3, а. Величина  $\Delta H_i^0$ , приведенная в таблице, несколько выше значения  $\Delta H_i^0 = 8,6$  кДж/моль, полученного в работе [13] для ПГТОБ прямыми калориметрическими измерениями.

Как известно, для низкомолекулярных жидких кристаллов стабилизация дефектов связана с незначительными энергетическими затратами [14]. Для полимеров, вероятно, наличие дефектов приводит к заметному изменению термодинамических свойств мезофазы, что объясняет различие экспериментальной величины  $\Delta H_i^0$ , относящейся к переходу в изотропное состояние дефектного нематика, от величины  $\Delta H_i^0$ , соответствующей изотропизации бездефектного нематического монокристалла. Указанный факт свидетельствует в пользу такого представления полимерной нематической фазы, когда существование дефектов ЖК-структур требует наличия скоррелированных изгибов и изломов цепей (рис. 3, б). Стабилизация таких дефектов должна быть связана с существенными энергетическими затратами, тем большими, чем больше жесткость полимерных цепей [15].

Несмотря на то, что полимерные цепи в нематическом монокристалле полностью выпрямлены (рис. 3, а), значение энтропии изотропизации составляет  $\Delta S_i^0 = 2,8$  Дж/К·моль жестких групп основной цепи, что значительно ниже типичного значения изменения конформационной энтропии при плавлении гибкоцепных полимеров, для которых  $\Delta S_{\text{конф}}^0 = 5-7$  Дж/К·моль жестких групп [16]. Если учесть, что величина  $\Delta S_i^0$  включает в себя помимо конформационного вклада вклады, связанные с изменением позиционной и ориентационной энтропии при изотропизации (которые для ЖК-полимеров достаточно велики [17]), можно сделать вывод о сильном конформационном разупорядочении гибких фрагментов ПГТОБ в нематической фазе, что согласуется с данными ИК-спектроскопии [18].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 1. P. 61.
2. Roviello A., Santagata S., Sirigu A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 5. S. 281.
3. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 9. P. 745.
4. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 9. P. 753.
5. Koide N., Ohta R., Iimura K. // Polymer J. 1984. V. 16. № 6. P. 505.
6. Bilibin A. Yu., Pashkovsky E. E., Tenkovtsev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 8. S. 545.
7. Hobbs S. Y., Billmeyer F. W. // J. Polymer Sci. A-2, 1970. V. 8. № 8. P. 1387.
8. Hobbs S. Y., Billmeyer F. W. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 8. P. 1395.

9. Krigbaum W. R., Kotek R., Ishikawa T., Toriumi H., Preston J. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 3. P. 225.
10. Brochard F. // C. r. Acad. Sci. B. 1979. B. 289. № 13. S. 289.
11. Dubault A., Casagrande C., Veysse M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters. 1982. V. 72. № 7/8. P. 189.
12. Helfand E., Lauritzen J. I. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 631.
13. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Macromolec. Chem. 1985. V. 186. № 8. P. 1575.
14. Сонин А. С. Введение в физику жидкких кристаллов. М., 1983. С. 69.
15. De Gennes P. J. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y., 1982. P. 115.
16. Tonelli A. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 1. P. 49.
17. Пашковский Е. Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1985.
18. Холмурадов Н. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.VI.1986

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THERMOTROPIC LIQUID  
CRYSTALLINE COPOLYESTERS HAVING MESOGENIC  
AND NONMESOGENIC UNITS IN THE BACKBONE**

Pashkovskii Ye. E., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S., Frenkel' S. Ya.

Summary

The phase equilibria in thermotropic LC copolymers containing both mesogenic and nonmesogenic units in the backbone have been studied. Températures corresponding to lower and upper boundary of coexistence of LC and isotropic phases are shown to depend both on copolymers composition and chemical structure of nonmesogenic units.