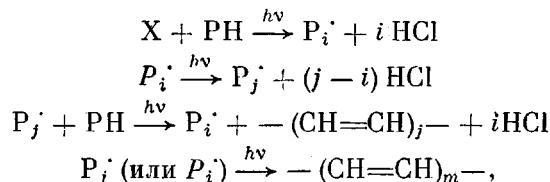


где I — интенсивность света; l — толщина пленки; ε , c и φ — коэффициент экстинкции, концентрация и квантовый выход фотопревращения радикалов. Подставляя величины $I=1 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с, $c \approx 10^{-4}$ моль/кг и $l=40$ мкм (условия эксперимента см. на рис. 3), $\varepsilon \approx 10^4$ кг/моль·см [5] и $\varphi \approx 10^{-1}$, получаем $w \approx 10^{-6}$ моль/кг·с, что соответствует наблюдаемой экспериментально скорости фотодегидрохлорирования (рис. 1).

Таким образом, фотохимическое дегидрохлорирование ПВХ, вероятно, определяется следующей последовательностью фотохимических реакций



где PH — полимер; X — примесные хромофорные группы; P_i^\cdot и P_j^\cdot — радикалы с малой и большой степенью сопряжения соответственно. При этом значения констант скорости всех стадий процесса являются функциями не только интенсивности, но и спектрального состава света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Degradation and Stabilisation of PVC/Ed. by Owen E. D. L., N. Y., 1984. 314 p.
2. Gibb W. H., MacCallum R. R. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 3. P. 529.
3. Журавлев М. А., Молчанов А. А., Иванов В. Б. // Пластмассы. 1986. № 10. С. 12.
4. Ranby B., Rabek J. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin, 1977. P. 410.
5. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 264 с.

Институт химической физики АН СССР
Институт химии полимеров АН ГДР,
Берлин

Поступила в редакцию
12.XII.1986

УДК 541.64:536.7

РАВНОВЕСНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ПЕРЕХОДА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ В ИЗОТРОПНУЮ ФАЗУ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)

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

Сопоставление термодинамических характеристик гибкоцепных кристаллизующихся полимеров различного химического строения показало, что энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ большинства полимеров составляет 7,5—9,9 Дж/К·моль жестких групп основной цепи [1]. Такой узкий интервал значений энтропии плавления подтверждает возможность эмпирического расчленения основной цепи макромолекулы на составные «жесткие» группы (звенья) и указывает на то, что основная часть величины $\Delta S_{\text{пл}}$ имеет чисто конформационную природу. Расчеты, проведенные с помощью модели поворотно-изомерных состояний показали, что вклад конформационной энтропии в величину $\Delta S_{\text{пл}}$ для гибкоцепных полимеров составляет 65—85% [2]. Следует ожидать, что отклонение от указанных значений величины $\Delta S_{\text{пл}}$ будет наблюдаться для полугибкоцепных нематических

термотропных ЖК-полимеров, если жесткость цепей сохраняется при температурах, превышающих температуру просветления $T_{\text{пр}}$ [3].

С целью соотнесения термодинамических параметров термотропного ЖК-полизэфира с мезогенными группами в основной цепи – полидекаметилентерефталоил-бис-(4-оксибензоата) (ПДТОБ) – с аналогичными данными для немезоморфных кристаллизующихся полимеров, определяли равновесную энタルпию перехода из кристаллического в изотропное состояние (k-i) $\Delta H_{\text{k-i}}$. Для термотропных ЖК-полимеров равновесие между кристаллической и изотропной фазами наблюдается лишь в присутствии растворителя, а величина $\Delta H_{\text{k-i}}$ включает в себя энタルпию перехода из кристаллического в ЖК-состояние ($\Delta H_{\text{k-JK}}$) и энタルпию просветления $\Delta H_{\text{пр}}$. Термодинамические параметры перехода из ЖК-фазы в изотропную могут быть получены прямыми калориметрическими измерениями: температура, энталпия и энтропия просветления составляют соответственно $T_{\text{пр}}=570 \text{ K}$, $\Delta H_{\text{пр}}=9,1 \text{ кДж/моль}$, и $\Delta S_{\text{пр}}=16,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ соответственно [4]. Величина $\Delta H_{\text{k-JK}}$ зависит от степени кристалличности образцов полимера α , поэтому оценка равновесного значения $\Delta H_{\text{k-JK}}^0$ предполагает независимое определение параметра α .

Вычисление величины $\Delta H_{\text{k-i}}$ может быть проведено на основе данных по депрессии температуры перехода k-i ($T_{\text{k-i}}$) для образцов ПДТОБ в присутствии низкомолекулярных растворителей с помощью соотношения Флори [5]

$$1/T_{\text{k-i}} - 1/T_{\text{k-i}}^0 = -(RV_2/\Delta H_{\text{k-i}}V_1) \cdot (v_1 - \chi v_1^2), \quad (1)$$

где $T_{\text{k-i}}^0$ – температура перехода k-i для иеразбавленного полимера, V_2 и V_1 – мольные объемы полимера и растворителя соответственно, R – газовая постоянная, χ – параметр взаимодействия, v_1 – объемная доля растворителя. Растворителями служили дифенилоксид (ДФО) и 1-хлорнафталин (ХН). Для определения объемных долей полимера и растворителей в смесях, а также для получения температурных зависимостей величины V_2 использовали метод групповых вкладов [6]. Соответствующие данные для ДФО и ХН взяты из справочника [7]. Температуры плавления смесей определяли методами ДСК и поляризационно-оптической микроскопии. Образцы ПДТОБ ($M_n=77\,040$) помещали в герметичные контейнеры, содержащие заданное количество растворителя, затем нагревали до температуры, соответствующей изотропному состоянию смесей (508–513 K), в течение 10 мин смеси выдерживали при данной температуре, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1,5 K/мин. Термограммы снимали на приборе ДСМ-2 при скорости сканирования

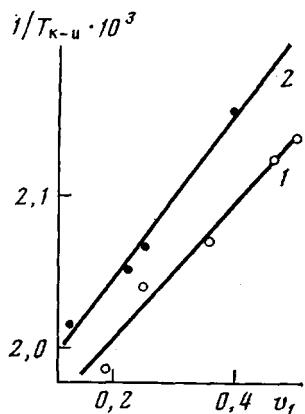
Зависимость температуры $T_{\text{k-i}}$ от объемной доли растворителя v_1 и термодинамические параметры ПДТОБ

Растворитель	v_1	$T_{\text{k-i}}, \text{K}$	$T_{\text{k-i}}^0, \text{K}$	$\Delta H_{\text{k-i}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{k-i}}, \text{Дж/моль}\cdot\text{K}$	$\Delta S_{\text{k-i}}, \text{Дж/К·моль жестких групп}$
ДФО	0,180	503	$521,9 \pm 9,2$	$49,4 \pm 0,8$	$94,6 \pm 1,5$	7,3
	0,253	490				
	0,363	483				
	0,466	471				
	0,502	468				
ХН	0,127	496,5	$515,8 \pm 8,5$	$49,9 \pm 0,8$	$96,7 \pm 1,5$	7,4
	0,223	487,5				
	0,249	484				
	0,396	464				

:6,25 K/мин. За точку плавления смесей $T_{\text{k-i}}$ принимали точку пересечения высокотемпературной стороны пика с базовой линией. Чтобы убедиться, что при $T_{\text{k-i}}$ кристаллы ПДТОБ существуют с изотропным раствором в изученной области концентраций, смеси исследовали методом поляризационно-оптической микроскопии.

Согласно уравнению (1), при малых значениях параметра χ зависимость величины $1/T_{\text{k-i}}$ от v_1 должна быть линейной в области низких концентраций растворителя. Как следует из рисунка, при $0,1 < v_1 < 0,5$ зависи-

ности $1/T_{\text{к-н}}$ от ν_1 , линейны для систем ПДТОБ – ДФО и ПДТОБ – ХН, что позволяет корректно определить значение $\Delta H_{\text{к-н}}$. Из таблицы видно,

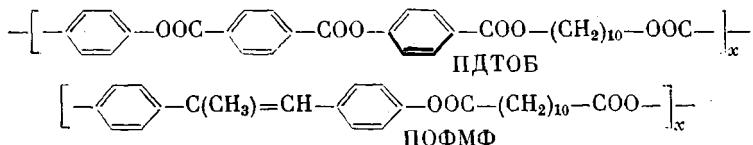


Зависимость величины $1/T_{\text{к-и}}$ от объемной доли растворителя v_1 для ПДТОБ в присутствии ДФО (1) и ХН (2)

и изотропной фазах и по смыслу аналогична энтропии плавления немезоморфных кристаллизующихся полимеров. Величину $\Delta S_{\text{к-и}}$ находили из соотношения $\Delta S_{\text{к-и}} = \Delta H_{\text{к-и}}/T_{\text{к-и}}^0$.

Как следует из данных таблицы, величина $\Delta S_{\text{к-и}}$ в расчете на 1 моль жестких групп основной цепи для ПДТОБ близка к соответствующей величине для гибкоцепных кристаллизующихся полимеров. Это означает, что в изотропной фазе молекулы ПДТОБ характеризуются высокой гибкостью, что позволяет предположить, что структура изотропного расплава ПДТОБ идентична структуре расплава немезоморфных полимеров.

Такое заключение хорошо согласуется с данными измерения молекулярных характеристик цепей ПДТОБ в растворе [9, 10], а также с результатами изучения эффекта Коттона — Мутона в изотропном расплаве ЖК-полиэфира на основе 4,4'-диокси-2,2'-диметилазоксибензола и декаметиленгликоля [11]. Следует отметить, что величина $\Delta S_{\text{к-к}}$, определенная для полиоксидодекандиолокси-1,4-фенилен-2-метилвинилиен-1,4-фенилена (ПОФМФ) в работе [12], составляет 6,7 Дж/К·моль жестких групп основной цепи, что несколько ниже аналогичной величины для ПДТОБ. Вероятно, такое различие вызвано особенностями химического строения мезогенных групп ПДТОБ и ПОФМФ, а также инверсией сложноэфирных групп, соединяющих гибкие фрагменты с мезогенными блоками.



Как показано в работе [13], конформационное состояние декаметиленовых фрагментов в нематической и изотропной фазах ЖК-полиэфиров существенно зависит от способа соединения декаметиленовых фрагментов с мезогенными блоками: если сложноэфирные группы обращены атомами углерода к гибким фрагментам, то сохранение жесткости цепей при $T > T_{\text{пр}}$ более вероятно, чем в случае, который реализуется для ПДТОБ. При этом ожидается сохранение значительной разупорядоченности гибких фрагментов в нематической фазе, что и наблюдается при изучении

Величина $\Delta H_{\text{к-ж}}^0 = \Delta H_{\text{к-и}} - \Delta H_{\text{пр}} = 40,8$ кДж/моль. Если использовать значение степени кристалличности образцов ПДТОБ, приведенное в работе [8], $\alpha=0,25$ и значение величины $\Delta H_{\text{к-жк}} = 11$ кДж/моль для указанных образцов [4], можно оценить величину $\Delta H_{\text{к-жк}}^0 = \Delta H_{\text{к-жк}} / \alpha = 44$ кДж/моль. Как видно, значения $\Delta H_{\text{к-жк}}^0$, полученные различными способами, достаточно хорошо согласуются между собой.

Величина полного изменения энтропии для ЖК-полимеров $\Delta S_{\text{к-и}}$ характеризует разность энтропий мономерного звена в кристаллической и изотропной фазах и по смыслу аналогична зоморфным кристаллизующимся полимеров. Взаимоотношения $\Delta S_{\text{к-и}} = \Delta H_{\text{к-и}}/T_{\text{к-и}}^0$.

конформационных характеристик образцов ПДТОБ методом ИК-спектроскопии [14].

Отношение $\Delta S_{np}/\Delta S_{k-i}$, характеризующее упорядоченность нематической фазы ПДТОБ (согласно данным работы [4], в области температур 550–570 К для данного полимера реализуется нематическая фаза), составляет 0,16, тогда как типичное значение для низкомолекулярных нематиков 0,01–0,03 [15]. Это значит, что упорядоченность полимерной нематической фазы на порядок выше, чем соответствующая характеристика для низкомолекулярных соединений. Этот вывод хорошо согласуется с данными работы [16], посвященной изучению молекулярно-массовых зависимостей термодинамических параметров ПДТОБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. С. 103.
2. Tonelli A. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 1. P. 49.
3. De Gennes P. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 102 (Letters). P. 95.
4. Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
5. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 569.
6. Ван-Кривелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 44.
7. Теплофизические свойства веществ: Справочник. М., 1956. 367 с.
8. Холмурадов Н. С. Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984. С. 9.
9. Андреева Л. Н., Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Тез. докл. V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Т. 2. Ч. 1. Одесса, 1983. С. 126.
10. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
11. Blumstein A., Maret G., Vilasagar S. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1543.
12. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 9. P. 759.
13. Yoon D. Y., Bruckner S. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. P. 651.
14. Волченко Б. Э., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.
15. Barall E. M., Johnson J. F. // Liquid Crystals and Plastic Crystals. V. 2/Ed. by Gray G. W. L., 1974. P. 254.
16. Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.XII.1986