

УДК 541.64:536.7

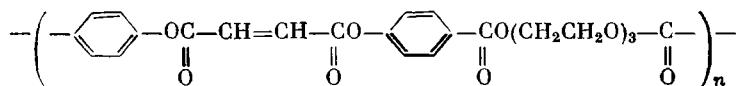
**ПОЛИМОРФИЗМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
ПОЛИТРИОКСИЭТИЛЕНФУМАРОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)**

Пашковский Е. Э., Григорьев А. И., Волков А. Я.,  
Матвеева Г. Н., Зуев В. В., Билибин А. Ю.,  
Скороходов С. С., Френкель С. Я.

Методами ДСК, поляризационно-оптической микроскопии и рентгенографического анализа изучены структура и мезоморфные свойства образцов политриоксигидрофумароил-бис-(4-оксибензоата). Термодинамические параметры фазовых переходов определяются условиями термообработки образцов, что объясняется наличием полиморфизма кристаллической и ЖК-фаз.

При исследовании плавления термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [1, 2] было показано, что характер зависимостей температуры и энталпии плавления от температуры кристаллизации, температуры и времени отжига или скорости сканирования для ЖК-полимеров такой же, как для гибкоцепных немезоморфных полимеров. Было установлено также, что термодинамические параметры перехода из ЖК- в изотропное состояние (ЖК-И) не зависят от термической истории образцов, что объясняется тем, что этот переход происходит в условиях термодинамического равновесия. Случай, когда равновесные условия при переходе ЖК-И не выполняются, а параметры перехода зависят от термической истории образцов, описаны в работах [3, 4].

Цель настоящей работы — исследование зависимостей параметров фазовых переходов и структуры образцов политриоксигидрофумароил-бис-(4-оксибензоата) (ПТФОБ).



от условий термообработки.

Образцы синтезировали по методике [5]. Характеристическая вязкость образцов, измеренная при 298 К в хлороформе, составила 0,05–0,065 м<sup>3</sup>/кг. Температуры и энталпии плавления и просветления определяли методами ДСК (на приборе ДСМ-2) и поляризационно-оптической микроскопии (микроскоп МИН-8). Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей и на установке ВИП 50-60 (камера URK-3) с фотографической регистрацией. Использовали СuK<sub>α</sub>-излучение, фильтрованное Ni-фильтром.

Данные ДСК показали, что при нагревании исходных (полученных осаждением из раствора) образцов на термограммах, снятых при скорости сканирования 12,5 град/мин, имеются эндотермы, отвечающие плавлению (А) и переходу ЖК-И (Б) (рис. 1, а). На термограмме имеется также экзотермический и эндотермический пики (В и Г соответственно), площадь которых значительно меньше площадей пиков А и Б. Происхождение пиков В и Г будет объяснено ниже.

Наличие ЖК-фазы нематического типа в интервале температур между пиками А и Б (388–403 К) было установлено оптическим и рентгенографическим методами: для образцов ПТФОБ наблюдается нематическая

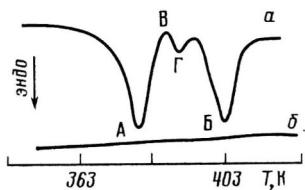


Рис. 1

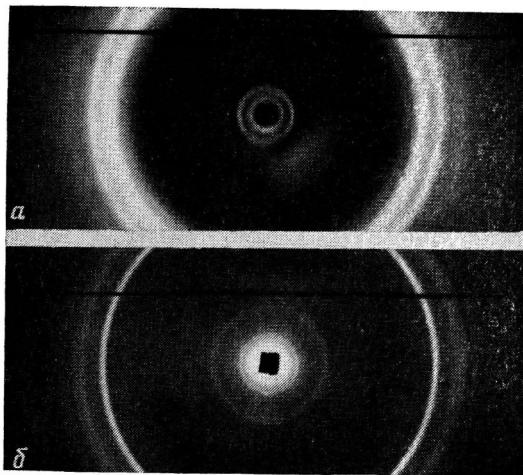


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы образцов ПТФОБ при  $q=12,5$  град/мин, полученные при нагревании исходного образца (а) и охлаждении из изотропного расплава (б)

Рис. 2. Рентгенограммы, полученные для исходного образца ПТФОБ (а) и для образца, отожженного при 373 К в течение 21 ч (б)

шириен-текстура и характерная для неориентированных нематиков дифрактограмма, содержащая только диффузное гало. При охлаждении образца из изотропного расплава экзотерма, отвечающая просветлению, не воспроизводится (рис. 1, б), хотя, согласно данным поляризационно-оптического анализа, имеет место образование анизотропного расплава. Дифрактограммы и оптические текстуры, полученные для образцов ПТФОБ в области существования ЖК-фазы как при нагревании, так и при охлаждении практически совпадают, т. е. «необратимость» перехода ЖК-И наблюдается только при рассмотрении калориметрических данных. В этой связи закономерным является вопрос о термодинамической стабильности ЖК-фазы образцов ПТФОБ.

Известно, что для полимеров, проявляющих монотропный мезоморфизм, реализация ЖК-фазы при нагревании наблюдается в условиях далеких от термодинамического равновесия, что связано с низкой степенью совершенства кристаллической структуры. В работе [3] показано, что изменение степени совершенства кристаллической структуры (например, при отжиге) приводит к изменению мезоморфных свойств образцов.

Для образцов ПТФОБ в результате отжига образуется новая кристаллическая модификация, о чем свидетельствуют рентгенограммы на рис. 2, а также следующие значения межплоскостных расстояний, характеризующих исходную кристаллическую структуру (К-I) и структуру образца, проплавленного при 393 К в течение 4 ч и отожженного при 373 К в течение 21 ч (К-II). К-I: 24,0; 4,76; 4,37; 3,89; 3,48; 3,25; 2,91 и 2,83. К-II: 25,70; 12,90; 4,50; 4,26; 4,05; 3,91; 3,70; 3,25; 3,00 и 2,83.

Наличие полиморфизма кристаллической фазы объясняет происхождение пиков на термограмме (рис. 1, а): экзотерма В отвечает кристаллизации ЖК-расплава с образованием модификации К-II, а эндотерма Г плавлению модификации К-II. Малая величина пиков В и Г означает, что при выбранной скорости сканирования  $q=12,5$  град/мин рекристаллизация происходит лишь частично.

На рис. 3 приведены термограммы, полученные для исходных образцов при различных значениях скорости сканирования. При  $q=25$  и 50 град/мин на термограммах имеется лишь две эндотермы (А и Б), так как при высоких скоростях сканирования рекристаллизация не успевает произойти. При  $q=12,5$  град/мин, как уже говорилось, рекристаллизация происходит лишь частично. При  $q=6,2$  град/мин вид термограммы практически не меняется, а при  $q=3,1$  град/мин появляется высокотемпера-

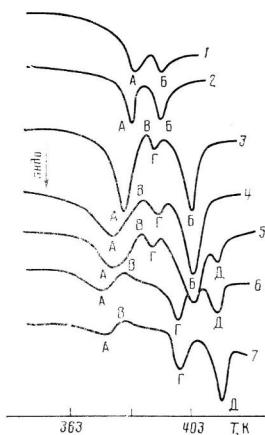


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы, полученные для исходных образцов ПТФОБ при  $q=50$  (1); 25 (2); 12,5 (3); 6,2 (4); 3,1 (5); 1,6 (6) и 0,8 град/мин (7)

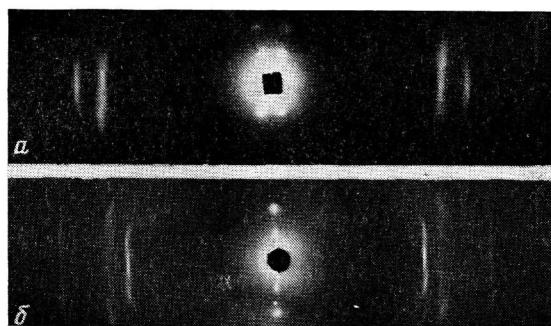


Рис. 4

Рис. 4. Рентгенограммы ориентированных механической вытяжкой образцов без термообработки (а) и образца, отожженного при 373 К в течение 21 ч (б)

турная эндотерма Д (410 К). Как следует из данных микроскопических наблюдений, температура просветления отожженных образцов  $T_i=413$  К, т. е. эндотерма Д отвечает переходу из ЖК-фазы в изотропный расплав. Тот факт, что температура просветления скачкообразно растет при изменении скорости сканирования или условий термообработки, означает образование ЖК-структуры, отличающейся от исходной, т. е. имеет место полиморфизм ЖК-структуры образцов ПТФОБ. Этот довольно неожиданный результат можно объяснить наличием нескольких конформаций повторяющегося участка цепи полимера, стабильных при различных температурах. На рис. 4, а, б приведены рентгенограммы, соответствующие модификациям К-I и К-II для ориентированных механической вытяжкой образцов, резко охлажденных из изотропного состояния без последующей термообработки (а) и отожженных в течение 24 ч при 373 К (б). Размер повторяющегося участка цепи для модификации К-I, определенный по расстоянию между слоевыми линиями, составляет 24,5 Å (для сравнения, полностью вытянутому повторяющемуся участку цепи соответствует величина 29,1 Å).

Как следует из рентгенограммы рис. 4, б, для модификации К-II проекция повторяющегося звена на ось молекулы составляет величину 25,6 Å, причем наклон звеньев относительно оси молекулы равен 25°. Величина повторяющегося участка для модификации К-II составляет 28,2 Å, что близко к значению полностью вытянутого повторяющегося участка цепи.

Таким образом, полиморфизм кристаллической и ЖК-фаз образцов ПТФОБ имеет единую причину — существование двух конформаций повторяющегося звена, стабильных при различных температурах. Свернутая конформация звена, стабильная при высоких температурах, «замораживается» в результате быстрой кристаллизации из раствора или изотропного расплава с образованием модификации К-I. При плавлении модификации К-I становится возможным образование структуры К-II благодаря переходу из замороженной свернутой в вытянутую конформацию. Это значит, что множественность пиков на термограммах, представленных на рис. 3, объясняется кинетическими причинами.

Переход ЖК-I для образцов ПТФОБ происходит в неравновесных условиях, о чем свидетельствует зависимость скачка энтропии при просветлении  $\Delta S_i$  от скорости сканирования (рис. 5, б) и резкое увеличение температуры просветления при низких скоростях сканирования (рис. 5, а). Отметим, что для полимеров на основе терефталоил-бис-(4-

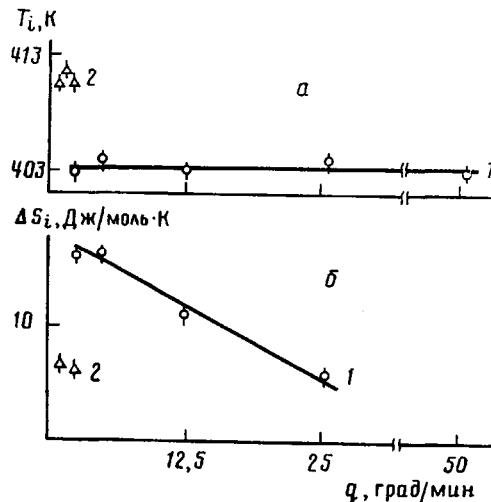


Рис. 5. Зависимость температуры (а) и энтропии (б) просветления от скорости сканирования для пиков Г (1) и Д (2) на термограммах рис. 3

оксибензойной кислоты (ТОБК) с алифатическими и оксиалифатическими гибкими фрагментами [6, 7] величины  $T_i$  и  $\Delta S_i$  не зависят от скорости сканирования или условий термообработки. Различие между образцами ПТФОБ и полимерами на основе ТОБК состоит в том, что последние имеют более высокую температуру просветления ( $T_i = 530 - 620$  К). При высоких температурах возрастает конформационная подвижность как в мезогенных, так и гибких фрагментов макромолекул [8]. При относительно низких температурах ( $T_i \approx 390$  К) конформационная подвижность может быть сильно снижена, что и является причиной полиморфизма кристаллической и ЖК-фаз образцов ПТФОБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Krigbaum W. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 883.
2. Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
3. Roviello A., Sirigu A. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 10. S. 2543.
4. Hoshino H., Jin J. I., Lenz R. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 2. P. 547.
5. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
6. Пашковский Е. Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1985.
7. Bilibin A. Yu., Tencovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 5. P. 1575.
8. Холмурадов Н. С. Автореф. дис. ... канд. физ. мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1987

#### POLYMORPHISM OF CRYSTALLINE AND LIQUID CRYSTALLINE PHASES OF POLYTRIOXYETHYLENE FUMAROYL-*bis*-(4-OXYBENZOATE) SAMPLES

Pashkovskii Ye. E., Grigor'ev A. I., Volkov A. Ya.,  
Matveeva G. N., Zuev V. V., Bilibin A. Yu.,  
[Skorokhodov S. S., Frenkel' S. Ya.]

#### Summary

Structure and mesomorphic properties of polytrioxyrthylene fumaroyl-*bis*-(4-oxybenzoate) have been studied by DSC, polarization-optical microscopy and X-ray analysis methods. Thermodynamic parameters of phase transitions depend on conditions of thermal treatment of samples as a result of existence of polymorphism of crystalline and LC phases.