

УДК 541.64.539.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ГИБКИХ РАЗВЯЗОК В ПОЛИТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТАХ НА ИХ МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА

© 1994 г. А. Я. Волков, А. И. Григорьев, А. Д. Савенков,
С. В. Лукасов, В. В. Зуев, А. В. Сидорович, С. С. Скороходов

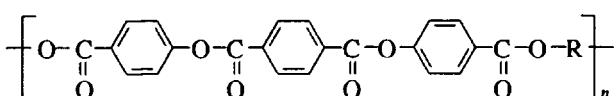
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

Методами рентгенографии, калориметрии и поляризационной микроскопии проведено изучение влияния изменений химического строения гибких пентаметиленовых развязок в политерефталоил-ди-*n*-оксибензоатах на их мезоморфные свойства. Обнаружено, что фазовое состояние полимеров, имеющих асимметричный центр в гибкой метиленовой развязке, при комнатной температуре зависит от способа приготовления образцов. Повышение жесткости гибких метиленовых развязок введением сложноэфирных групп и объемных боковых заместителей приводит к образованию мезоморфного состояния с трехмерной структурной упорядоченностью.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения влияния химического строения гибких развязок в политерефталоил-ди-*n*-оксибензоатах (ПТДБ) на их мезоморфные свойства. Ранее в работах [1, 2] были изучены ПТДБ с гибкими метиленовыми развязками.

В настоящей работе исследованы ПТДБ, у которых в гибкие метиленовые развязки введены асимметричные центры, а также сложноэфирные группы



Здесь

R = CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₂ (I);

R = CH(R')COOCH₂CH₂ (II, III),

где R' = CH(CH₃)₂ (II) или CH₂CH(CH₃) (III).

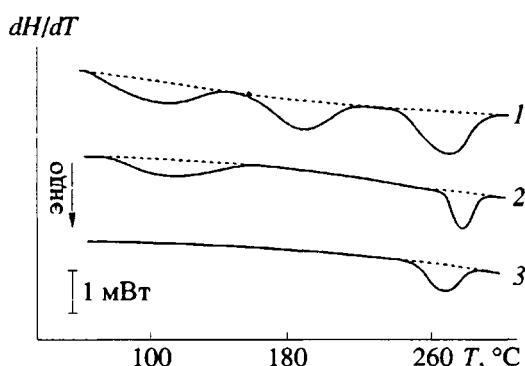


Рис. 1. Кривые ДСК полимера I, высущенного из ТФУК (1), полученного непосредственно после синтеза (2) и при повторном сканировании (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер I синтезировали методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в инертном растворителе (дифенилоксид, 200°C) с выходом 97% из дихлорангидрида терефталоил-бис-4-оксибензойной кислоты и 2-метилгексаметилен-1,5-диола. Синтез полимеров II и III представлен в работе [3]. Характеристические вязкости $[\eta]$ полимеров, измеренные в трифтормукусной кислоте (ТФУК) для соединения I и в смеси ТФУК с хлороформом в соотношении 1 : 1 для полимеров II и III, равны соответственно 0.40, 0.24 и 0.21 дL/g.

Исследования проводили методами рентгенографии и калориметрии. Методика рентгенографического исследования описана в работе [4]. Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин. Температуру перехода в изотропное состояние контролировали с помощью нагревательного столика типа "Боэтиус".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы полимера I, на рис. 2 и 3 – рентгенограммы, а в таблице – межплоскостные расстояния d полимеров I – III при различных температурах. Термограммы полимеров II и III приведены в работе [3].

Фазовое состояние полимера I при комнатной температуре зависит от способа приготовления образцов. Образцы, приготовленные из полимера I непосредственно после полимеризации, а также охлажденные из расплава, находятся в мезоморфном состоянии, а высушенные из растворов в ТФУК – в частично кристаллическом

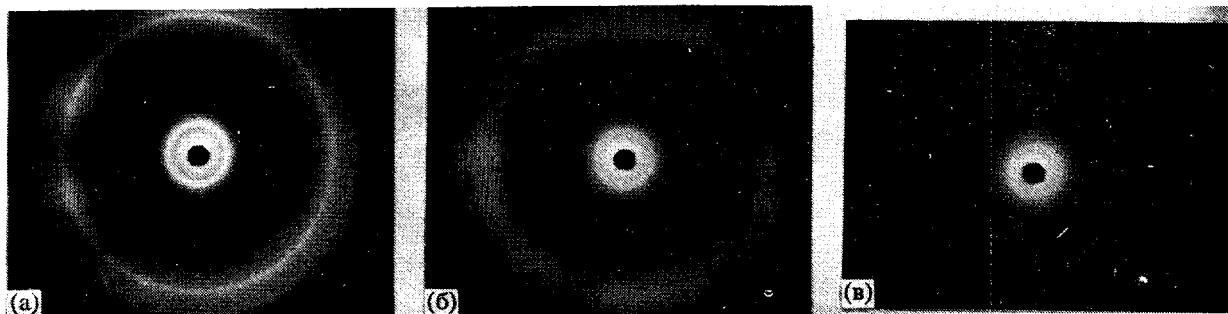


Рис. 2. Рентгенограммы полимера I, высущенного из ТФУК при 20°C (а); полученного непосредственно после синтеза, а также охлажденного из расплава (б); в – снята при 205°C.

состоянии, которое совершенствуется при отжиге (рис. 2а, 2б; таблица). Полимеры II и III при комнатной температуре находятся в частично кристаллическом состоянии независимо от способа приготовления образцов (рис. 3а). При первом сканировании полимера I, высущенного из раствора в ТФУК, на кривых ДСК наблюдаются эндотермические пики с максимумами при 100, 190 и 275°C с теплотами переходов 8, 6 и 7 кДж/кг соответственно. При сканировании полимера I, полученного непосредственно после синтеза, на кривой ДСК обнаруживаются пики при 100 и 280°C. При повторном сканировании полимера I, независимо от способа получения образца, сохраняется пик при 270°C.

На рис. 2в представлена рентгенограмма полимера I при 205°C. На рентгенограмме имеется кольцо с $d = 22.5 \text{ \AA}$ и гало с $d = 4.7 \text{ \AA}$. Анизотропная картина под поляризационным микроскопом наблюдается вплоть до 280°C. Совокупность этих данных указывает на то, что при 190°C полимер I, высущенный из раствора в ТФУК, переходит из частично кристаллического в смектическое состояние, а при 270 - 280°C – в изотропное. При охлаждении расплава смектическое состояние замораживается (рис. 2б). При нагревании образца, полученного из полимера I непосредственно после полимеризации, а также при повторном нагревании образцов, независимо от способа их приготовления, происходит переход непосредственно из мезоморфного в изотропное состояние. Пик на кривых ДСК при 100°C, по-видимому, связан с некоторой подстройкой фрагментов макромолекулярных цепей вследствие тепловой подвижности.

Как было отмечено выше, полимеры II и III при комнатной температуре находятся в частично кристаллическом состоянии. В процессе первого нагревания при температурах 170 - 180°C происходит их размягчение (течение), а на кривых ДСК от 160 до 200°C наблюдается ряд эндотермических пиков [3]. На рентгенограммах полимеров II и III в этой области температур происходит уменьшение d , связанного с раз-

мерами повторяющихся участков цепей от ~ 29 до $\sim 24 \text{ \AA}$ (расчетная величина проекций повторяющихся участков цепей для полностью вытянутой конформации на ось макромолекулы равна 27.6 \AA).

Области корреляции как вдоль осей молекул, так и в боковом направлении для полимеров II и III увеличиваются в ~ 1.5 раза. Боковая упаковка макромолекул не изменяется (рис. 3, таблица). Дальнейшее повышение температуры расплава приводит к термодеструкции полимеров. При охлаждении образцов полимеров II и III до комнатной температуры рентгеновская дифракционная картина сохраняется без изменений. При повторном нагревании на кривых ДСК наблюдается эндотермический максимум при 170°C, образцы по-

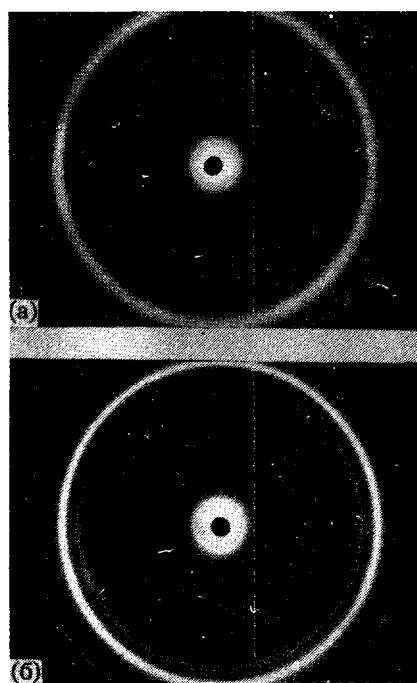


Рис. 3. Рентгенограммы полимера III при 20° (а) и полимера II при 200°C (б).

Значения межплоскостных расстояний в полимерах I - III

Полимер	T, °C	Межплоскостные расстояния d, Å						
I	20	25.0	4.7(гало)					
I (высущен из ТФУК)	20	25.7	5.31	4.92	4.49	3.82		
	140	22.1	5.29	4.90	4.67	4.27	4.01	3.69
	205	22.5	4.7(гало)					
	20	20.8	4.7(гало)					
II	20	28.3	5.28	4.48	3.82	3.60	3.15	2.98
	185	26.3	5.34	4.93	4.52	4.14	3.88	3.53
	200	25.5	5.32	4.92	4.46	4.11	3.76	3.58
	20	24.1	5.27	4.87	4.44	4.13	3.75	3.56
	225	24.9	5.37	4.97	4.49	4.17	3.78	3.62
	20	24.4	5.31	4.93	4.46	4.14	3.80	3.58
III	20	28.9	5.27	4.48	3.80	3.57	3.14	2.93
	165	26.8	5.20	4.54	3.88	3.60	3.20	3.04
	225	24.3	5.28	4.44	4.14	3.76	3.14	2.97
	20	24.2	5.22	4.55	4.23	3.84	3.25	3.04
	225	24.4	5.21	4.50	4.22	3.84	3.20	3.00
	20	24.4	5.26	4.52	4.19	3.80	3.18	2.98

лимеров размягчаются, а боковая упаковка и размеры упорядоченных областей не изменяются.

Если сопоставить полученные результаты с данными, приведенными в работе [2] по исследованию ПТДБ с гибкими метиленовыми развязками (криSTALL $\xrightarrow{190^\circ\text{C}}$ смектик $\xrightarrow{270^\circ\text{C}}$ изотропный расплав), видно, что введение асимметричного центра в гибкую пентаметиленовую развязку не изменяет тип фазового состояния в расплаве и практически не влияет на температуру переходов и область существования ЖК-фазы. Однако повышение жесткости метиленовых развязок введением сложноэфирных групп и увеличением объема боковых привесков существенно влияет на характер межмолекулярного взаимодействия и при плавлении

полимеров приводит к возникновению мезоморфного состояния с трехмерной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев А.И., Андреева Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
- Lenz R.W. // Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 105.
- Зуев В.В., Денисов И.Г., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 3. С. 47.
- Григорьев А.И., Андреева Н.А., Волков А.Я., Пиранер О.Н., Зуев В.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 498.

The Effect of the Chemical Structure of Flexible Spacers on Mesomorphic Properties of Poly(terephthaloyl-di-*p*-hydroxybenzoates)

A. Ya. Volkov, A. I. Grigor'ev, A. D. Savenkov, S. V. Lukasov, V. V. Zuev,
A. V. Sidorovich, and S. S. Skorokhodov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The effect of the chemical structure of flexible pentamethylene spacers on the mesomorphic properties of poly(terephthaloyl-di-*p*-hydroxybenzoates) was studied using X-ray scattering, calorimetry, and polarization microscopy. It was found that at room temperature, the phase state of the polymers having an asymmetric center in the flexible methylene spacer is controlled by the sample preparation procedure. Increasing the stiffness of flexible methylene spacers by introducing ester groups and bulky pendant substituents resulted in the mesomorphic state showing three-dimensional structural order.