

Ciekłokrystaliczne właściwości kopoliestrów aromatycznych modyfikowanych dianem

LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF AROMATIC COPOLYESTERS MODIFIED WITH BISPHENOL—A

Summary — A series of thermotropic aromatic copolyesters was synthesized from 4,4'-dihydroxybenzophenone (DHBf), 4,4'-dihydroxydiphenylpropane (D) and isophthalic acid chloride (IF) at various DHBf/D ratios. It was found by the DSC method that these polymers exhibit liquid crystalline properties at DHBf content above 40 mole %. On increase in D content (D being a modifying component), the phase transition temperatures are lowered. Particularly considerable is the decrease in the isotropization temperature (T_i) what results in a narrowing of the temperature range of mesophase existence. The X-ray structural analysis revealed that copolyesters are characterized by a block structure and that the individual blocks crystallize separately.

DSC diagrams of a copolyester containing 20 mole % of D had an additional endothermic peak between the crystal—mesophase transition temperature (T_m) and T_i . Below that endothermic maximum, samples had different morphological structure (large aggregates) than above it, although in both cases it is a fine-grained spherulite-like structure. The remaining copolyesters reveal in the range of mesophase existence a fine-grained structure only, without any defined symmetry of structures in the H_v scattering pattern.

A comparison of the results of the present investigations with the previous ones, when the only agent modifying the structure of copolyesters was resorcinol (R), indicates that a larger effect on the changes of mesophase properties had factors disturbing linearity of macromolecules (R) than those loosening the system (methyl substituents in D).

Duża sztywność makrocząsteczki oraz anizotropia kształtu mogą powodować pojawienie się właściwości ciekłokrystalicznych. Obserwuje się to zwłaszcza w wypadku poliestrów i poliamidów aromatycznych. Niektóre z takich polimerów, jak np. poli(p-fenylene terephthalamide) znalazły za-

stosowanie jako włókna o nazwie handlowej Kevlar; charakteryzują się one znacznym modulem sztywności oraz dużym naprężeniem zrywającym [1].

Podstawową trudnością w przetwórstwie omawianych polimerów jest wysoka temperatura topnienia (czasem kracząca ich temperaturę rozkładu) oraz bardzo mała puszczalność, co wynika z dużej kohezji molekularnej. Aby kohezję zmniejszyć, stosuje się różne metody, takie jak włączenie giętkiego ugrupowania pomiędzy sztywne

*) Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Tworzyw Sztucznych.

**) Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa.

menty mezogeniczne [2, 3], dołączenie giętkiego łańcucha lub objętościowego podstawnika do sztywnego aromatycznego szkieletu [4–8], kopolimeryzację [9, 10], wprowadzenie niesymetrycznych substratów zaburzających liniowość makrocząsteczki [11, 12]. Każda z tych modyfikacji może w granicznym wypadku doprowadzić do zaniku ciekłokrystalicznych właściwości układu. Z tego powodu ważne jest zbadanie, na ile czynnik modyfikujący obniży temperaturę przemian mezofazowych bez zlikwidowania charakterystyki ciekłokrystalicznej.

Od kilku lat zespół nasz prowadzi prace nad poliestrami ciekłokrystalicznymi, którym właściwości mezofazowe nadaje 4,4'-dihydroksybenzofenon (DHBf), zastosowany jako składnik dihydroksylowy [13–15].

Wstępne prace nad wykorzystaniem DHBf do otrzymywania czysto aromatycznych poliestrów ciekłokrystalicznych wykazały, że polimery o dużej regularności budowy otrzymane na podstawie DHBf i kwasu tereftalowego mają bardzo wysoką (przewyższającą temperaturę rozkładu), temperaturę topnienia [16]. W celu obniżenia tej temperatury zastosowaliśmy modyfikację układu wyjściowego zmierzającą do zaburzenia struktury zarówno fizycznej (liniowość makrocząsteczki), jak i chemicznej (kopolikondensacja), w połączeniu z efektem rozluźnienia struktury. Czynniki modyfikujące stanowiły komonomery z objętościowymi podstawnikami bocznymi.

W niniejszej pracy jako tego typu czynnik modyfikujący poliestry na podstawie DHBf i chlorku kwasu izoftalowego (IF) zastosowaliśmy 4,4'-dihydroksydifenilopropan (dian, D).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza poliestrów

Kopoliestry otrzymywano z DHBf, dianu oraz chlorku kwasu izoftalowego. W kolejnych syntezach zmieniano stosunek DHBf : D, zachowując stały stosunek IF : (DHBf + D) (stosunek molowy grup COOH : OH = 1 : 1). Reakcje przeprowadzano w roztworze o-dichlorobenzenu w sposób opisany w [15]. Zestawienie otrzymanych w ten sposób poliestrów zawiera tabela 1.

Tabela 1. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH KOPOLIESTRÓW

Oznaczenie poliestru	Skład substratów (stosunki molowe)		
	IF	DHBf	D
D-0	1	1	—
D-0,2	1	0,8	0,2
D-0,4	1	0,6	0,4
D-0,6	1	0,4	0,6
D-0,8	1	0,2	0,8
D-1	1	—	1

Metody badań

Budowę chemiczną kopoliestrów określano na podstawie widm IR, stosując sposób prasowania próbek w KBr.

Strukturę krystaliczną próbek wyjściowych badano metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Pomiar prowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego DRON, stosując promieniowanie FeK α o długości fali $\lambda = 1,93794$ Å. Posłużono się przy tym techniką odbiciową i analogową metodą rejestracji rozkładów promieniowania ugiętego. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej.

Właściwości termiczne badano metodą DSC za pomocą aparatu Du Pont 1090. Stosowano odważki rzędu kilku mg, szybkość ogrzewania wynosiła 10 deg/min.

Morfologię kopoliestrów badano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Biolar (PZO) w warunkach skrzyżowanych polaroidów. Wykonano w ten sposób obserwacje próbek wygrzewanych w odpowiedniej temperaturze w zakresie istnienia mezofazy danego polimeru i szybko zamrażanych w temperaturze pokojowej.

Do badań morfologii zastosowano także metodę rozpraszania światła pod małymi kątami. Źródłem światła był laser He-Ne, obrazy rozproszeniowe rejestrowano metodą

fotograficzną. Na podstawie tych obrazów obliczano średni promień sferolitów (R) wg wzoru

$$R = \frac{4,1 \lambda}{4 \pi \sin \frac{\theta_{max}}{2}} \quad (1)$$

gdzie: λ — długość fali świetlnej, 0,6328 μm ; θ_{max} — kąt maksymalnego rozproszenia światła.

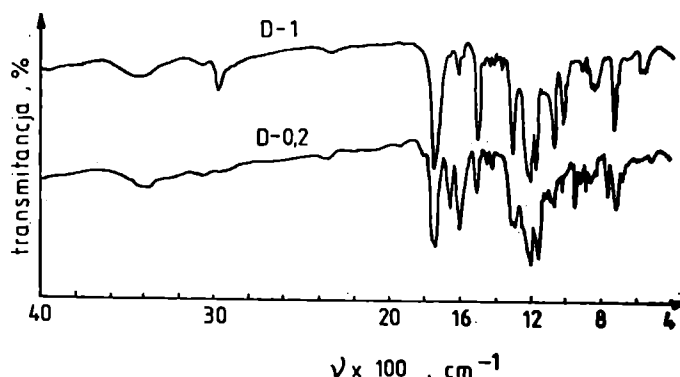
Zmiany morfologii w funkcji temperatury charakteryzowano za pomocą mikroskopu ze stolikiem grzejmym Boetius.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Budowa chemiczna

W określeniu budowy chemicznej na podstawie widm IR braliśmy pod uwagę pasmo drgań grupy C=O w ketonach diarylowych, 1650 cm^{-1} , jako charakterystyczne dla DHBf, oraz podwójne pasmo w zakresie 2900–3000 cm^{-1} , odpowiadające drganiom grup C—H w ugrupowaniach —CH $_3$.

Widma poliestrów D-1 i D-0,2 ilustruje rys. 1. W widmie poliestru D-1 (otrzymanym wyłącznie z D i IF) brak jest



Rys. 1. Widma IR poliestrów D-1 i D-0,2

pasma 1650 cm^{-1} , a pasma 2930 i 2970 cm^{-1} są silne. Natomiast w widmie poliestru D-0,2 pasmo 1650 cm^{-1} jest bardzo silne, pasma zaś pochodzące od grup C—H są słabe. W widmach polimerów o składach pośrednich stosunek intensywności wspomnianych pasm stopniowo się zmienia.

Właściwości termiczne

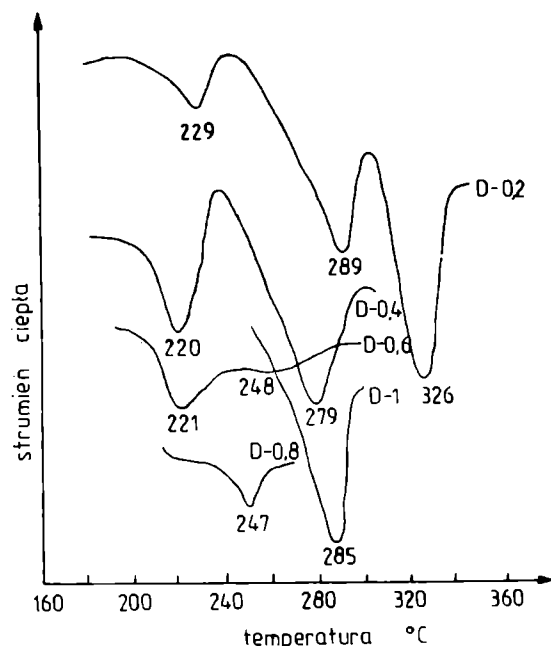
Oznaczone metodą DSC wartości temperatury przemian oraz ich ciepła przedstawia tabela 2.

Rys. 2 ilustruje fragmenty odpowiednich krzywych DSC. W badanej przez nas serii kopoliestrów właściwości ciekłokrystaliczne pojawiają się, gdy zawartość DHBf osiąga 40% mol. W polimerze D-0,6 są więc one zaznaczone najslabiej i z najmniejszym zakresem istnienia mezofazy ($\Delta T = 27$ deg).

Tabela 2. WYNIKI BADAŃ KOPOLIESTRÓW METODĄ DSC *

Polimer	T_m °C	ΔH_m J/g	T_e °C	ΔH_e J/g	T_i °C	ΔH_i J/g	$\Delta T(T_i - T_m)$ deg.
D-0	395	57,9	rozkl.				
D-0,2	229	4,07	289	11,6	326	13,2	97
D-0,4	220	5,91			279	9,43	59
D-0,6	221	3,52			248	1,67	27
D-0,8					247	18	
D-1					285	29,5	

* T_m — temperatura przejścia w stan mezofazy; T_i — temperatura izotropizacji; T_e — temperatura dodatkowej przemiany endotermicznej; ΔH_m , ΔH_i oraz ΔH_e — zmiany entalpii odpowiednich przemian.



Rys. 2. Krzywe DSC kopoliestrów (oznaczenia polimerów wg tabeli 1)

Najwyraźniej właściwości te uwidaczniają się w polimerze D-0,2. W tym wypadku także zakres mezofazy jest największy ($\Delta T = 97$ deg).

W polimerze D-0,2 występuje dodatkowo temperatura przemiany endotermicznej pomiędzy T_m a T_i . Takie zjawisko interpretuje się zwykle jako polimezomorfizm. Było ono także obserwowane przez nas uprzednio [15] w podobnych kopolimerach z DHBf i IF modyfikowanych rezorcyną.

Ilość dianu dodanego do poliestru na podstawie DHBf i IF wpływa w sposób istotny na temperaturę izotropizacji, T_i , natomiast praktycznie biorąc nie wywiera wpływu na temperaturę przejścia w stan mezofazy, T_m . W rezultacie więc temperaturowy zakres istnienia mezofazy zawęża się wraz ze wzrostem zawartości dianu w kopolimerze.

Struktura krystaliczna

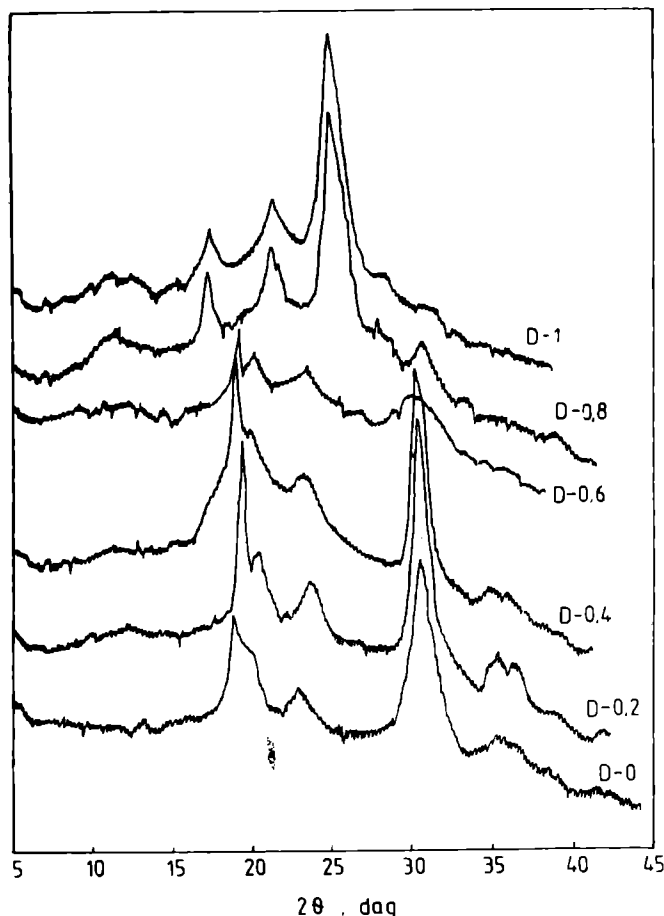
Rys. 3. przedstawia rentgenogramy omawianych kopolimerów. Na rentgenogramach polimerów D-0, D-0,2, D-0,4 i D-0,6 bardzo wyraźnie występuje struktura krystaliczna fragmentów DHBf — IF ($2\theta = 19,2^\circ$; $20,2^\circ$; $23,4^\circ$; $30,3^\circ$). Są to polimery, które wykazują właściwości ciekłokrystaliczne. Natomiast w polimerach D-0,8 i D-1, pozbawionych tych właściwości, występuje wyłącznie struktura krystaliczna odpowiadająca fragmentom D — IF ($2\theta = 17,2^\circ$; $21,3^\circ$; $25,2^\circ$).

Na podstawie analizy położenia odpowiednich maksimów na dyfraktogramach można sądzić, że kopolimery mają raczej charakter blokowy, nie zaś przemienności, a poszczególne sekwencje krystalizują przy tym odrębnie.

Wyda się także, iż w wyniku polikondensacji nie powstaje mieszanina oddzielnie krystalizujących polimerów, gdyż wtedy, przynajmniej w polimerze D-0,4, powinny wyraźnie wystąpić maksima odpowiadające strukturze D — IF. Oprócz tego, temperatura topnienia bez względu na skład wyjściowy substratów, wykazywałaby w takim wypadku stałą cechę: powinna mianowicie wystąpić temperatura topnienia zarówno poliestru D — IF, jak i DHBf — IF. Tak się jednak nie dzieje.

Porównując wyniki badań rentgenograficznych oraz badań metodą DSC można stwierdzić, iż za właściwości ciekłokrystaliczne w badanych kopolimerach są odpowiedzialne sekwencje DHBf—IF. Właściwości te występują dopiero wtedy, gdy sekwencje te są na tyle duże, iż mogą tworzyć odpowiednie agregaty (krystality), które po osiągnięciu temperatury przejścia w stan mezofazy, T_m , formują ciekłokrystaliczne domeny. Natomiast bloki D — IF działają jako czynnik zaburzający regularność budowy chemicznej układu.

Podobne zależności miały miejsce w wypadku kopolie-



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie kopoliestrów (oznaczenia polimerów wg tabeli 1)

strów DHBf — IF modyfikowanych rezorcyną [15]. Zatem na podstawie rentgenogramów można wnioskować *a priori*, czy dany kopolimer zawierający DHBf będzie, czy też nie będzie miał właściwości ciekłokrystalicznych. Decyduje o tym mianowicie wyrazistość występowania struktury krystalicznej fragmentów DHBf — IF. Tak np. rentgenogram kopolimeru D-0,6 pokazuje, że polimer ten ma najsłabiej wykształconą strukturę krystaliczną, spowodowaną najprawdopodobniej obecnością stosunkowo krótkich bloków DHBf — IF. Koreluje to z danymi uzyskanymi metodą DSC, wskazującymi na najmniej wyraźne właściwości ciekłokrystaliczne.

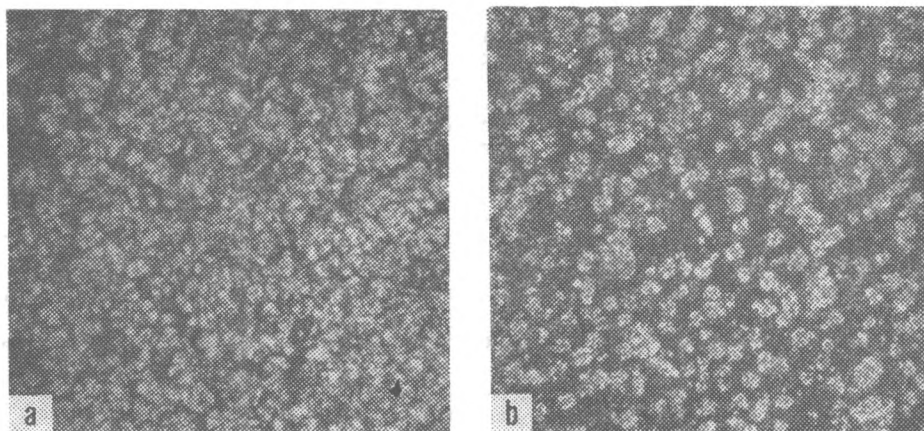
Morfologia

Charakter morfologii kopolimeru D-0,2 zależy od tego, czy próbka znajduje się powyżej, czy poniżej temperatury 289°C , występującej jako dodatkowe maksimum endotermiczne na krzywej DSC. Rys. 4a przedstawia obraz mikroskopowy próbki D-0,2 ogrzewanej w temp. 276°C , a rys. 4b — obraz tego samego polimeru ogrzewanego w temp. 305°C .

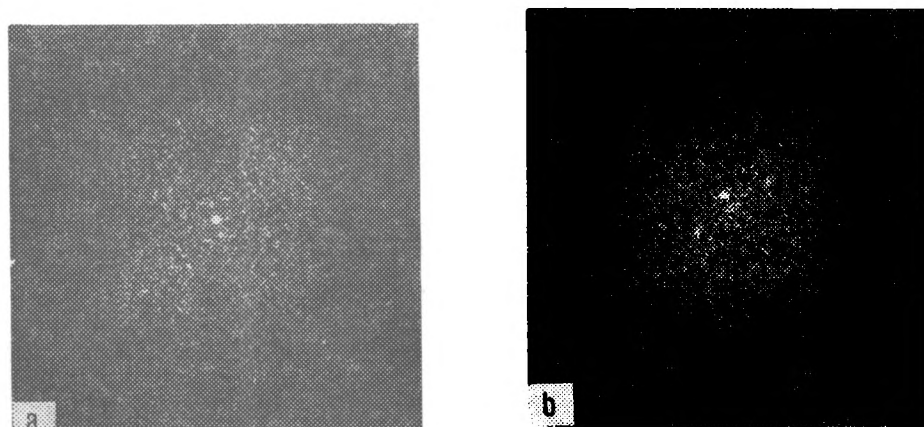
Poniżej temp. 289°C , kopolimer ma dwójłomną strukturę drobnoziarnistą, częściowo połączoną w dosyć rozmyte agregaty. W temperaturze przekraczającej 289°C te dwójłomne agregaty są wyraźnie poroździelane.

Badania metodą rozproszenia światła kopolimeru D-0,2 (rys. 5) wykazały, że obserwowane agregaty zarówno powyżej, jak i poniżej temp. 289°C mają charakter słabo wykształconych struktur sferolitopodobnych. Ich średni wymiar wynosi ok. $8\text{ }\mu\text{m}$. Występowanie tego typu struktur było już opisane w wypadku polimerów ciekłokrystalicznych [17–23] i zostało bliżej przedyskutowane przez nas w poprzedniej publikacji [15].

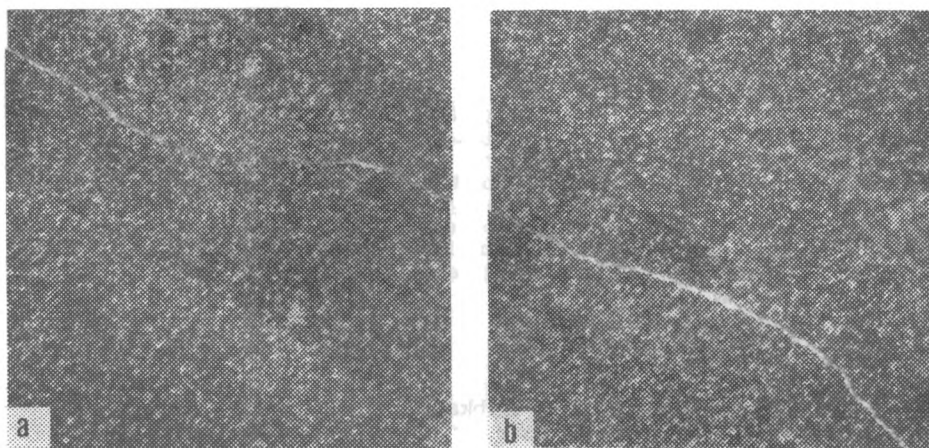
Pozostałe polimery nie wykazujące dodatkowej temperatury przejścia pomiędzy T_m i T_i charakteryzują się w zakresie istnienia mezofazy wyłącznie dwójłomną strukturą drobnoziarnistą (rys. 6). Obraz rozprośzeniowy tych próbek nie wykazuje żadnej określonej symetrii.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy kopoliestru D-0,2: a) próbka ogrzewana w temp. 276°C, b) próbka ogrzewana w temp. 305°C (powiększenie 375×)



Rys. 5. Obraz rozproszeniowy H_v polimeru D-0,2: a) próbka ogrzewana w temp. 276°C, b) próbka ogrzewana w temp. 305°C



Rys. 6. Typowy obraz mikroskopowy kopoliestru D-0,4 (a) i D-0,6 (b) (powiększenie 375×)

PODSUMOWANIE

Modyfikowane dianem kopoliestry otrzymane z DHBf i IF wykazują właściwości ciekłokrystaliczne pod warunkiem, że zawartość DHBf nie jest mniejsza od 40% mol. Świadczy to o tym, że czynnikiem mezogenicznym w tych kopoliestrach jest właśnie DHBf.

Dian nie zmienia symetrii makrocząsteczki i działa głównie jako czynnik zmniejszający regularność budowy chemicznej kopoliestru. Już dodatek 20% mol. dianu znacznie obniża temperaturę przemian mezofazowych; większa zawartość dianu zmienia głównie T_i nie wpływając praktycznie biorąc na T_m . W ten sposób ze wzrostem ilości dianu w kopoliestrze zawęża się temperaturowy zakres istnienia mezofazy.

Nasze poprzednie badania nad układem DHBf — IF [15], w którym czynnik modyfikujący stanowiła rezorcyna zaburzająca dodatkowo liniowość makrocząsteczki, wykazały odwrotne działanie modyfikatora. Wraz ze zwiększeniem jego ilości obserwowaliśmy znaczne obniżanie T_m , podczas gdy T_i zmieniała się w niewielkim stopniu, co powodowało rozszerzenie temperaturowego zakresu istnienia mezofazy. Wynika z tego, że odpowiedzialne za temperaturę przejścia w stan mezofazy oddziaływania międzycząsteczkowe są w większym stopniu zmniejszane w wyniku zaburzenia liniowości makrocząsteczki (rezorcyna) niż dzięki zastosowaniu rozluźniających układ podstawników $-\text{CH}_3$ (dian). Tak więc stosując różne modyfikatory struktury polimeru ciekłokrystalicznego można praktycznie biorąc w dowolny sposób regulować jego właściwości mezofazowe.

LITERATURA

1. Dubois J.C.: *Physica Scripta* 1988, T23, 299.
2. Fradet A., Heitz W.: *Makromol. Chem.* 1987, 188, 1233.
3. Aharoni S.M.: *Macromolecules* 1988, 21, 1941.
4. Braun D., Hirschmann H., Hermann-Schönherr O., Lienert M., Wendorff J.H.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1988, 9, 309.
5. Schmidt H.W., Guo D.: *Makromol. Chem.* 1988, 198, 2029.
6. Jin J.-I., Choi E.-J., Jo B.-M.: *Macromolecules* 1987, 20, 934.
7. Sinta R., Minns R.A., Gaudiana R.A., Rogers H.G.: *J. Polym. Sci.* 1987, C25, 11.
8. Chin H.H., Azaroff L.V., Furukawa A., Lenz R.W.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, 155, 337.
9. Cowie J.M., Wu H.H.: *British Polym. J.* 1988, 20, 515.
10. Polk M.B., Banks H.D., Onwumere F., Venkatasubramanian N., Nandu M., Phingbodhipakkiya M., Samulski E.T.: *J. Polym. Sci.* 1988, A26, 2405.
11. Jackson W.J. Jr.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 169, 23.
12. Krigbaum W.R., Preston J., Ciferri A., Shufan Z.: *J. Polym. Sci.* 1987, A25, 652.
13. Makaruk L., Polańska H.: „Liquid Crystals Ordered Fluids” t. 4 (red.: Griffin A.C., Johnson J.F.), Plenum Press, Nowy Jork 1984, str. 155–174.
14. Makaruk L., Polańska H., Księżakowska E., Wazyńska B.: *Polymer J.* 1985, 17, 1055.
15. Daniewska I., Makaruk L., Utzig E.: *Polimery* 1991, 36, 14.
16. Daniewska I., Makaruk L.: prace nieopublikowane.
17. Ringsdorf H., Tschirner P., Hermann-Schönherr O., Wendorff J.H.: *Makromol. Chem.* 1987, 188, 1431.
18. Hashimoto T., Nakai A., Shiwaku T., Hasegawa H., Rojstaczer S., Stein R.S.: *Macromolecules* 1989, 22, 422.
19. Wang Y., Hu S., Xu M., Zhou Q.: *Polymer Commun.* 1988, 29, 103.
20. Valenti B., Trefiletti K., Silanus F., Costa G.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, 155, 511.
21. Yong H., Mihg-Cal Ch., Li-Scheng L.: *Acta Chimica Sinica* 1988, 46, 367.
22. Kajiwara K., Donkai N., Fujiyoshi Y., Hiraki Y., Urakawa H., Inagaki H.: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 1985, 63, 320.
23. Kajiwara K., Donkai N., Fujiyoshi Y., Inagaki H.: *Makromol. Chem.* 1986, 187, 2883.