

(40%) для растворов ПА-8 в чистом гептане, что открывает возможности для использования этого полимера в качестве агента, резко понижающего гидродинамическое сопротивление углеводородов при их турбулентном течении. Наблюдаемый эффект представляет значительный интерес для практического использования ПА-8, а также, вероятно, и других гребнеобразных полимеров при перекачке углеводородов по трубопроводам. Исследование механизма взаимодействия растворителя и полимера, а также выявление особенностей строения полимеров с целью их использования при турбулентном течении растворов полимеров для снижения гидродинамического сопротивления продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoyt J. W.—Trans. ASME. D, 1972, v. 94, № 2, p. 258.
2. Hoyt J. W. Polymer Drag Reduction — a literature Review 1975–1976.—In: Papers of Drag Reduction of II International Conference. Cambridge: Cranfield s. a., 1977, A1/1–A1/19.
3. Баренблатт Г. И., Калашников В. М. Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1968, № 3, с. 68.
4. Ляшев К. Ф., Федоткин И. М., Дерягин Б. В. Инженерно-физич. ж., 1974, т. 27, № 5, с. 860.
5. Шаховская Л. И., Несын Г. В., Воронин Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 989.
6. Berman N. S. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 1, p. 370.
7. Parker C. A., Joyce T. A. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 1, p. 155.
8. Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Медведева Т. В., Несын Г. В., Кузнецова О. В., Воронин Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 743.
9. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 65.
10. Platé N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 117.
11. Шибаев В. П., Петрухин Б. С., Зубов Ю. А., Платэ Н. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 1, с. 216.
12. Альдин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 1, с. 116.
13. Patterson R. W., Abernathy F. M. J. Fluid Mech., 1970, v. 43, № 4, p. 689.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1.VII.1980

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В РЯДУ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ АЛКОКСИЗАМЕСТИТЕЛЯ

*Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В.,
Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. Б.*

Структура полимеров с гибкой основной цепью и боковыми мезогенными группами характеризуется обычно наличием слоевой упорядоченности жидкокристаллического типа [1–4]. Особенности строения фрагментов макромолекул: полимерной цепи 1, соединяющего мостика 2, жесткого ядра 3 и гибкой концевой цепочки 4 мезогенной группы (таблица) определяют характер жидкокристаллической структуры. В частности, было показано, что даже незначительные изменения длины гибкой концевой цепочки 4 могут приводить к существенной перестройке структуры [5]. Однако систематических исследований особенностей структурных изменений в рядах полимеров с различной длиной гибких хвостов мезогенных групп практически не проводили.

Характеристики исследуемых полимеров

Схематическое строение макро- молекул	Мономерное звено	Полимер	T, K	Межплоскостные расстояния, нм				$T_c/T_{из}$	
				d_1	d_2	d_3	d_4		
ПМБ-п (n=0)									
		ПМБ-4	298 478	2,62±0,08 2,6±0,08	2,25±0,05 2,20±0,05	1,1±0,03 1,1±0,03	0,46±0,01 0,48±0,01	463/543	
		ПМБ-9	298 448	3,55±0,2 3,50±0,2	2,6±0,07 2,55±0,07	- -	0,45±0,01 0,48±0,01	413/493	
		ПМБ-12	298 438	3,75±0,2 3,80±0,2	- -	- -	0,45±0,01 0,48±0,01	405/478	
		ПМБ-16	298 458	4,6±0,3 4,69±0,3	- -	- -	0,45±0,01 0,48±0,01	433/503	
ПМ-м (n=4)									
		ПМ-0	298	3,60±0,13	1,75±0,05	- -	- -	413/573	
		ПМ-3	298	4,9±0,3	2,45±0,06	- -	- -	348/458	
		ПМ-10	298	3,27±0,15	1,60±0,04	- -	- -	323/387	

* Группа (COO) присутствует только в ПМ-3 и ПМ-10.

С другой стороны, структурные исследования жидкокристаллических полимеров проводятся, как правило, в стеклообразном состоянии. При этом полагают, что характер «замороженной» жидкокристаллической структуры остается неизменным и при повышении температуры выше T_c [4]. Можно ожидать, что повышение температуры, по аналогии с данными для аморфных полимеров, должно приводить к ухудшению жидкокристаллической упорядоченности и связанному с этим уменьшению интенсивности дифракционных максимумов [6]. Однако недавно нами было обнаружено аномальное возрастание интенсивности дифракционных максимумов для полимеров с азобензольными боковыми группами при повышении температуры, обусловленное совершенствованием жидкокристаллической структуры [3].

С целью изучения характера структурных изменений в ряду полимеров с различной длиной гибких концевых цепочек мезогенных групп и выяснения особенностей температурных изменений жидкокристаллической упорядоченности в полимерах с различной степенью связанности основной цепи и боковых групп нами проведено рентгенографическое исследование ряда полимеров с фенилбензоатными боковыми группами ПМБ- n с $n=0, 4, 9, 12, 16$ и ПМ- m с $n=4, m=0, 3, 10$.

Синтез полимеров описан ранее [7, 8]. Структурные формулы и температуры переходов приведены в таблице. Ориентированные образцы ПМБ- n получали вытяжкой при температурах на 30–40° выше T_c . Фоторентгенограммы ПМБ- n снимали на плоскую кассету в вакуумной камере с использованием Cu-Ni-излучения. Профили дифракционных максимумов ПМ- m получали на автоматическом дифрактометре в режиме шагового сканирования с дискретностью 5–10' в интервале углов 0,8–6°. Точность поддержания температуры ±2°.

На рис. 1 приведены фоторентгенограммы исследуемого ряда полимеров ПМБ- n . Характерной особенностью рентгенограмм является наличие рефлексов в области небольших углов и диффузного рассеяния на больших углах. Выше температуры стеклования существенных изменений малоугловых рефлексов не происходит, а диффузный максимум сдвигается в сторону меньших углов (таблица). Диффузное рассеяние на всех текстуррентгенограммах ПМБ- n имеет идентичный характер и сосредоточено на меридиане. В области небольших углов наблюдали существенные различия: в случае ПМБ-4, ПМБ-9 первые рефлексы расщепляются на четырехточку, а остальные стягиваются в экваториальные дуги. При этом у ПМБ-4 присутствуют четыре порядка экваториальных отражений. Текстуррентгенограммы ПМБ-12, ПМБ-16 имеют совершенно иной характер: в ПМБ-12 малоугловой рефлекс стягивается в экваториальные дуги, а в ПМБ-16 наблюдается пара шаровидных экваториальных рефлексов.

Присутствие на фоторентгенограммах ПМБ- n четких малоугловых максимумов наряду с диффузными рефлексами свидетельствует о реализации во всех членах ряда ПМБ- n слоевой структуры с жидкостной упорядоченностью макромолекул в слоях [9, 10]. При повышении температуры среднее межмолекулярное расстояние в слоях увеличивается вследствие теплового расширения, величина слоевой периодичности не изменяется. (Рис. 1 см. вкл. на стр. 832).

Рассмотрим особенности слоевой структуры исследуемого ряда полимеров. Прежде всего следует обратить внимание на то, что величины межплоскостных расстояний первых малоугловых максимумов всех полимеров ПМБ- n связаны линейной зависимостью с длиной алкильной цепочки n (рис. 2). Именно на этом основании ранее был сделан вывод о реализации в ряду полимеров пропилового, нонилового и цетилового эфиров полиметакрилилоксибензойной кислоты (ПМОБ) однослойной упаковки [11]. Однако привлечение дифракционных данных для ориентированных полимеров исследованного нами ряда позволяет прийти к другой интерпретации. Простой и наглядной иллюстрацией этого является качественно различный характер первого малоуглового рефлекса на текстуррент-

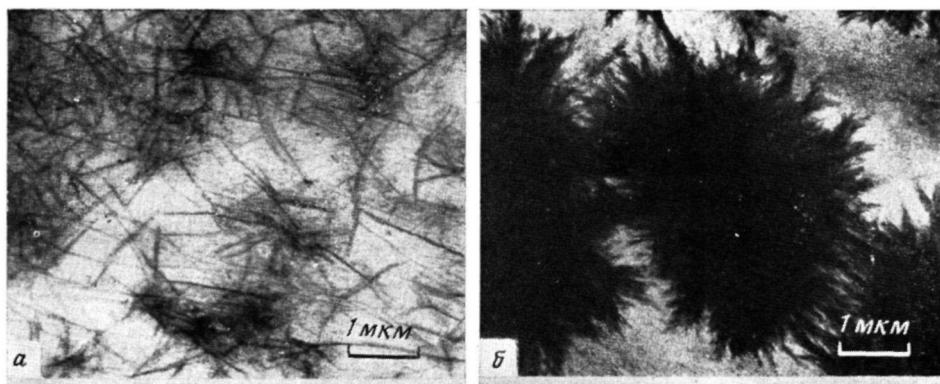


Рис. 2. Игольчатые (а) и сферолитные (б) образования ПАБИ, выделенные из нагретого 20%-ного раствора в МП при охлаждении и воздействии водой

Вклейка к ст. Липатова Ю. С. и др., стр. 820

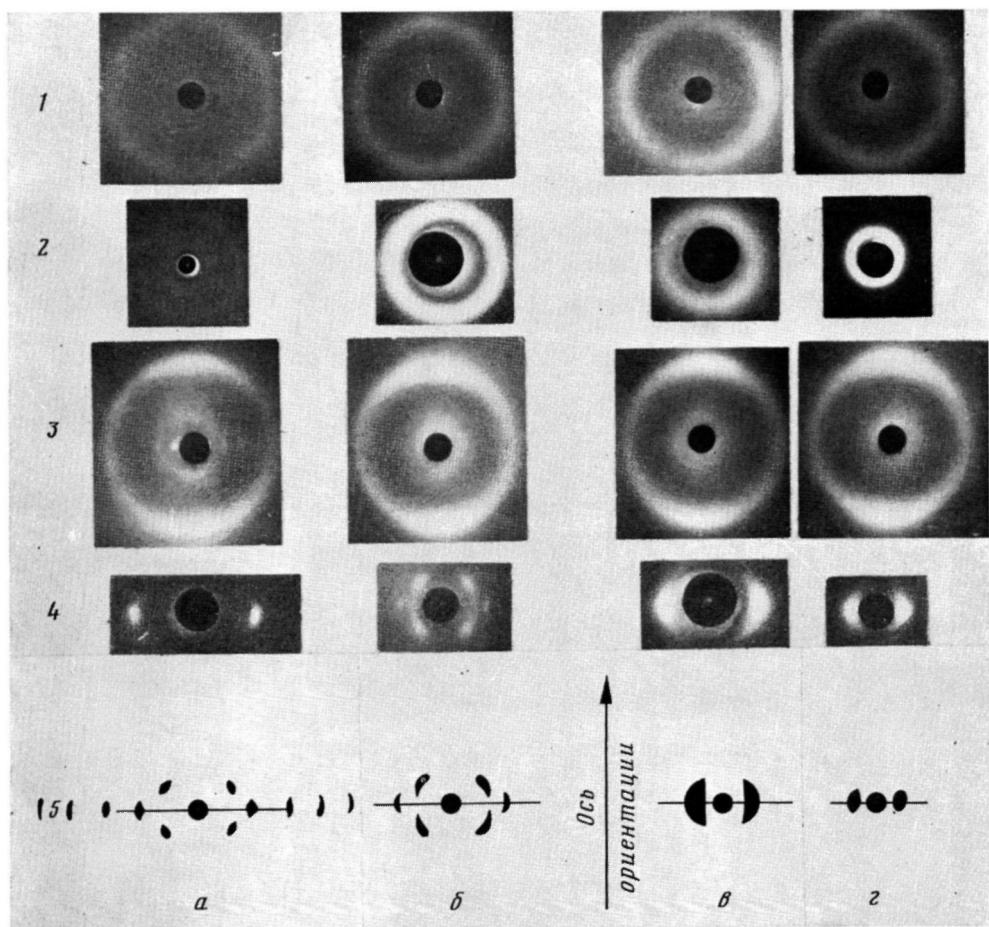


Рис. 1. Фоторентгенограммы ряда полимеров ПМБ-*n* ($T=298$ К): ПМБ-4 (а), ПМБ-9 (б), ПМБ-12 (в), ПМБ-16 (г). 1 – изотропный полимер, область больших углов; 2 – изотропный полимер, область малых углов; 3 – ориентированный полимер, область больших углов; 4 – ориентированный полимер, область малых углов; 5 – соответствующие текстурдиаграммы области малых углов

генограммах различных членов ряда ПМБ- n . Последнее свидетельствует об изменении характера слоевой структуры при изменении длины гибкой цепочки.

Расщепление первого максимума на четырехточку в ПМБ-4, ПМБ-9 свидетельствует о существовании структур шевронного типа [12, 13]. Шевроны образованы слоями макромолекул, которые упакованы с некоторым сдвигом. Величина сдвига определяется углом между направлением мезогенных групп и нормалью к плоскости слоя (рис. 3). В соответствии с текстуррентгенограммами значение φ в этих полимерах $\approx 48^\circ$. Величины межплоскостных расстояний, рассчитанные для полностью выпрямленных мезогенных групп и угла наклона в слоях $\varphi \approx 48^\circ$, равны 2,76 и 3,49 нм для ПМБ-4, ПМБ-9 соответственно. Эти значения в пределах ошибок совпадают с экспериментально определенными значениями (таблица). Таким образом, в ПМБ-4, ПМБ-9 реализуется двухслойная упаковка шевронного типа с указанными параметрами.

В ПМБ-12, ПМБ-16 ситуация совершенно иная. Экваториальный характер слоевых рефлексов на текстуррентгенограммах свидетельствует о расположении мезогенных групп перпендикулярно плоскости слоя. При этом условии мы рассчитали межплоскостные расстояния для возможных моделей упаковки макромолекул [1, 3]. Как

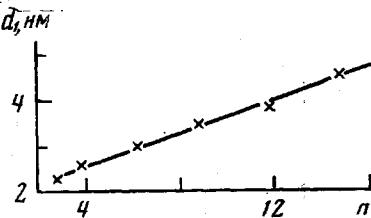


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния первого малоуглового максимума d_1 от длины гибкой концевой цепочки n (значение для $n=3$ взято из работы [11])

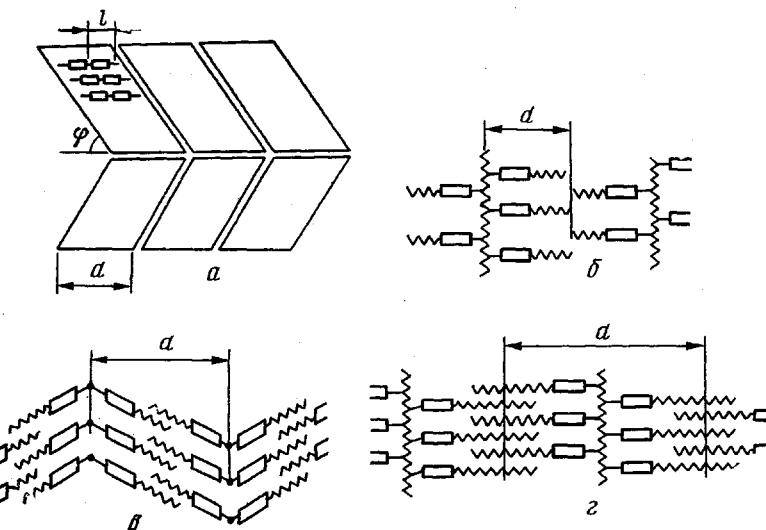


Рис. 3. Модели слоевых упаковок макромолекул ряда ПМБ- n : а – упаковка шевронного типа для ПМБ-4, ПМБ-9; б – упаковка однослойного типа для ПМБ-4, ПМБ-9; в, г – упаковка макромолекул с взаимопроникновением гибких хвостов для ПМБ-12, ПМБ-16

оказалось, для любой из общепринятых моделей слоевых упаковок рассчитанные расстояния значительно превышают экспериментально определенные. В принципе имеется единственная реальная возможность построения модели, удовлетворяющей экспериментальным результатам: это упаковка с взаимопроникающими гибкими участками мезогенных групп соседних макромолекул (рис. 3). В ПМБ-12 реализуется, очевидно, ограниченное взаимопроникновение гибких хвостов. Характерной особенностью

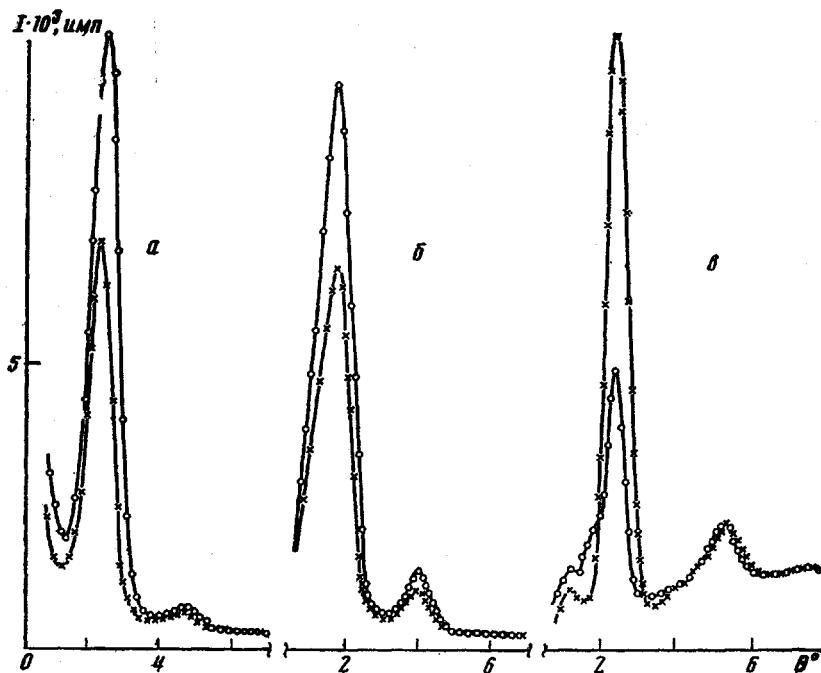


Рис. 4. Дифрактограммы ряда полимеров ПМ-*t* в области небольших углов рассеяния в стеклообразном T_c и жидкокристаллическом $T_{ж}$ состояниях: а – ПМ-0, ($T_c=298$ К, $T_{ж}=453$ К); б – ПМ-3, ($T_c=298$ К, $T_{ж}=373$ К); в – ПМ-10, ($T_c=298$ К, $T_{ж}=373$ К)

малоуглового рефлекса на текстуррентгенограмме ПМБ-16 по сравнению с предыдущими членами ряда ПМБ-*n* является его шаровидность. Как известно, шаровидные рефлексы на текстуррентгенограммах возникают при наличии в системе плоских слоевых структур, поперечные размеры которых значительно превышают их толщину [12, 14, 15]. В аморфно-кристаллических полимерах они представляют собой слойстые системы, состоящие из регулярно чередующихся кристаллических ламелей и аморфных прослоек между ними [12]. В случае ПМБ-12, ПМБ-16 роль таких областей различной электронной плотности играют упакованные в слои участки алифатических и ароматических фрагментов мезогенных групп. Очевидно, что эта модель предполагает своеобразное микрофазовое разделение разнородных частей макромолекул, причем выраженность этого разделения в ПМБ-16 выше, чем в полимере с более короткими гибкими хвостами ПМБ-12.

Наличие более чем одного максимума в области небольших углов на рентгенограммах ПМБ-4, ПМБ-9 прежде всего ставит вопрос: являются ли они порядками отражения или же связаны с существованием слоевых структур различного типа. Характер этих рефлексов на текстуррентгенограммах позволяет утверждать, что различные максимумы обусловлены наличием в данных полимерах слоевых структур различного типа. Экваториальный характер вторых рефлексов на рентгенограммах ориентированных образцов и совпадение величин межплоскостных расстояний с длинами боковых групп ПМБ-4, ПМБ-9 свидетельствует о реализации в данных полимерах наряду с рассмотренной выше шевронной упаковкой упаковки однослойного типа [1] (рис. 3).

Рассмотрим теперь температурные изменения жидкокристаллической упорядоченности в ряду полимеров с различной длиной гибкого мостика, соединяющего основную цепь и боковые группы ПМ-*t*. Так же, как и ПМБ-*n*, все члены ряда ПМ-*t* характеризуются наличием структуры смек-

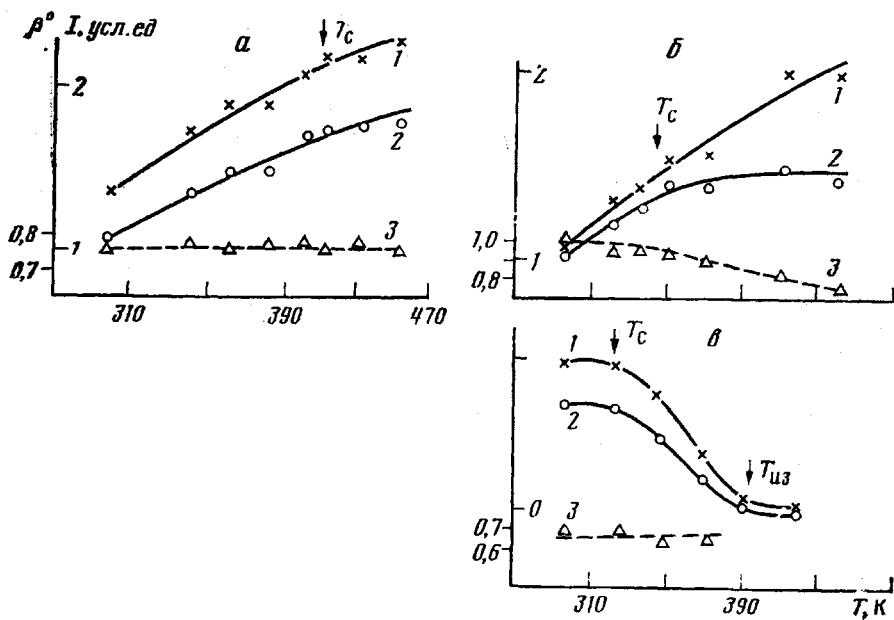


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности в максимуме I_{\max} (1), интегральной интенсивности $I_{\text{инт}}$ (2), интегральной ширины $\beta_{\text{инт}}$ (3) дифракционных максимумов: а – ПМ-0, б – ПМ-3, в – ПМ-10 (стрелками обозначены температуры стеклования и перехода в изотропный расплав T_{is})

тического типа. Слоевые максимумы, отвечающие этой упаковке, приведены на рис. 4, межплоскостные расстояния представлены в таблице. Как видно из рис. 4, повышение температуры приводит к характерным изменениям дифракционных максимумов, причем эти изменения для различных членов ряда носят различный характер (рис. 5).

Возрастание интенсивности слоевого максимума ПМ-0 аналогично ранее обнаруженному. Этот факт мы связывали с повышением степени совершенства слоевой упаковки вследствие увеличения подвижности основной полимерной цепи с ростом температуры [16]. Очевидно, если это предположение верно, то разделение движений основной цепи и боковых групп посредством введения гибких алкильных мостиков (спейсер-групп) [5, 13] должно привести к изменению хода температурной зависимости, а при достаточно длинном мостике к полному исчезновению нетривиального хода интенсивности.

Действительно, так как в ПМ-0 интенсивность в максимуме и интегральная интенсивность максимума изменяются симбатно, ширина максимума остается постоянной, то это позволяет сделать вывод о том, что с повышением температуры происходит увеличение объемной доли областей жидкокристаллической упорядоченности без существенного изменения совершенства жидкокристаллической структуры [14, 15]. Далее, в ПМ-3 выше T_c ширина максимума уменьшается, интегральная интенсивность остается постоянной, что свидетельствует об ином характере структурных изменений: происходит в основном повышение совершенства жидкокристаллической структуры без изменения концентрации жидкокристаллических областей. В полимере с длинным соединяющим мостиком (ПМ-10) наблюдали обычный ход температурной зависимости: интенсивность в максимуме и интегральная интенсивность симбатно уменьшаются, что свидетельствует о падении объемной доли областей жидкокристаллической упорядоченности при повышении температуры.

Особенности температурных изменений жидкокристаллической упорядоченности в исследуемом ряду полимеров ПМ-*m* можно представить следующим образом.

Как известно, исходная жидкокристаллическая структура формируется с «учетом» стремления основной цепи к энергетически выгодной конформации и мезогенных групп к образованию упорядоченных структур [4, 13]. В случае непосредственного присоединения мезогенных групп повышение гибкости основной цепи с ростом температуры приводит к большей свободе перемещений мезогенных групп и как следствие к возможности формирования новых областей жидкокристаллической упорядоченности. Менее жесткая связанность основной цепи и мезогенных групп в ПМ-3 изменяет характер структурных перестроек: при размораживании сегментальной подвижности макромолекул происходит совершенствование жидкокристаллической структуры. Возможно, происходит микросегрегация гибких основных цепей и жестких боковых групп. «Разнесенность» полимерных цепей и мезогенных групп с помощью длинного гибкого мостика в ПМ-10 способствует формированию их независимых упаковок. В этом случае повышение подвижности полимерной цепи с ростом температуры не сказывается на характере упаковки мезогенных групп. Прописходит обычное для низкомолекулярных жидких кристаллов ухудшение жидкокристаллической упорядоченности вследствие усиления теплового движения при повышении температуры.

В заключение отметим наиболее характерные особенности структурного состояния исследуемых рядов полимеров. В ряду ПМБ-*n* с увеличением длины гибкой концевой цепочки мезогенной группы происходит существенная перестройка жидкокристаллической структуры с переходом от шверонной и однослоевой упаковки в ПМБ-4, ПМБ-9 к упаковке макромолекул с взаимопроникновением гибких алкильных цепочек в ПМБ-12, ПМБ-16. Необычные температурные изменения жидкокристаллической упорядоченности в ряду полимеров ПМ-*m* определяются в первую очередь подвижностью и гибкостью основных полимерных цепей (в отличие от аналогичного эффекта в лестничных полимерах [17]). Увеличение гибкости основной цепи с ростом температуры приводит к формированию более совершенной жидкокристаллической упаковки. «Разделение» подвижности основных цепей и боковых мезогенных групп приводит к обычному ухудшению упорядоченности с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plate N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci., Macromolec. Revs., 1974, v. 8, p. 117.
2. Newman B. A., Frosini P. L. Polymer Preprints, 1978, v. 18, № 74, p. 17.
3. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. Abstracts of the III Liquid Crystal Conference. Budapest, 1979, p. C-4.
4. Wendorff J. H., Finkelmann H., Ringsdorf H. Polymer Preprints, 1978, v. 18, N 74, p. 12.
5. Finkelmann H., Ringsdorf H., Siol W., Wendorff J. H. Polymer Preprints, 1978, v. 18, N 74, p. 22.
6. Kilian H. G., Boueke K. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 1, p. 311.
7. Grebneva V. S., Khodzhaeva V. L., Shishkina M. V., Sitnov A. A., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. Abstracts of the III Liquid Crystal Conference. Budapest, 1979, p. C-5.
8. Konstantinov I. I., Amerik Yu. B., Vogel L., Demus D. Wiss. Z. Univ. Halle., 1973, v. 22, № 1, p. 37.
9. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 7, с. 1533.
10. Vries A. Pramana, Suppl. № 1, 1975, p. 93.
11. Петрухин Б. С., Шибаев В. П., Ренько М., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 3, с. 405.
12. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2652.
13. Фрейдзон С. Я., Шибаев В. П., Кустова Н. Н., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1083.

14. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland P. C., 1962, p. 380.
15. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Наука, 1963, с. 220.
16. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. In: Advances in Liquid Crystal Research and Application. Ed. Bata L., Oxford: Pergamon Press, 1981, v. 2, p. 943.
17. Цвяник Д. Я., Левин В. Ю., Жуков В. П., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2126.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1980

УДК 541.64:532.72:547.65

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Марьин А. П., Шляпников Ю. А.

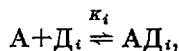
Коэффициент диффузии в значительной степени определяет возможность использования конкретных антиоксидантов для стабилизации полимерного материала. Однако коэффициент диффузии данного вещества в полимере является функцией не только природы полимера и температуры, но зависит также от надмолекулярной структуры полимера, в котором происходит диффузия, и концентрации в нем диффундирующего вещества [1, 2].

Причиной концентрационной зависимости коэффициента диффузии может быть специфическое взаимодействие молекул диффундирующего вещества с функциональными группами полимера и между собой, а также удержание части молекул этого вещества дефектами упаковки полимерных цепей [3–8]. В результате этих процессов часть вещества исключается из процесса переноса.

Рассмотрим более подробно особенности сорбции низкомолекулярных веществ полимером.

Концентрация низкомолекулярного вещества в полимере во многих случаях связана с его концентрацией в окружающей среде законом, аналогичным изотерме сорбции Лэнгмюра [5–8]. В частности, этим законом описывается сорбция полярных антиоксидантов неполярными полиолефинами. Было показано, что в отсутствие фазовых переходов предел, к которому стремится концентрация вещества в полимере с ростом ее концентрации в окружающей среде, для данного вещества не зависит от температуры, что было объяснено существованием определенной концентрации центров сорбции [7, 8].

Рассматривая сорбцию как бимолекулярное взаимодействие истинно растворенного вещества A с центром сорбции D_i , т. е.



находим из условия $[AD_i]/[A] ([D_i] - [AD_i]) = K_i$

$$[AD_i] = \frac{K_i[A][D_i]}{1 + K_i[A]}$$