

Таким образом, с позиций термодинамики растяжения отсутствие усиления пластифицированного ПВХ при относительно низких температурах, но выше T_c , можно объяснить способностью самого ПВХ к структурированию при растяжении. Не способствует усилию и довольно высокая прочность пластифицированного ПВХ при нормальной температуре (~ 20 МПа), в чем также проявляется аналогия с кристаллизующимися резинами.

Повышение температуры растяжения, согласно термодинамическим данным [3], приводит практически к полному (при 120°) подавлению процессов структурирования, а следовательно, и самоусиления. Прочность ненаполненной пластифицированной композиции при повышении температуры испытания до 120° падает ниже 0,5 МПа. По-видимому, эти обстоятельства способствуют проявлению усиливающего действия наполнителей при повышении температуры растяжения.

Кроме рассмотренного структурно-термодинамического анализа процесса усиления ПВХ наполнителями имеются и другие аспекты механизма усиления этого полимера, которые будут представлены в последующих сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. П. Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 9.
2. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964. 387 с.
3. Гузеев В. В., Шкаленко Ж. И., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 161.
4. Гузеев В. В., Ежов В. С., Рафиков М. Н., Семчиков Ю. Д. Пласт. массы, 1979, № 6, с. 30.
5. Walter A. T. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, № 1, p. 207.
6. Теплов Б. Ф., Губанов Э. Ф., Ченборисова Л. Я., Овчинников Ю. В., Тейтельбаум Б. Я., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2422.
7. Маргулис П. М., Овчинников Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 824.
8. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Передерееva С. И. Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 349.
9. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Ежов В. С., Батуева Л. И., Белякова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1931.
10. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Докл. АН СССР, 1944, т. 45, № 7, с. 308.

Поступила в редакцию
15.XII.1980г.

УДК 541.64:536.7:532.77

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ НАГРЕВАНИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Юнусов Б. Ю., Ханчич О. А., Диброва А. К.,
Примкулов М. Т., Сернов А. Т.

В настоящее время твердо установлен факт повышения прочностных показателей волокон при формировании из жидкокристаллических растворов жесткоцепных ароматических полиамидов: поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [1]. Представляет практический интерес изучение перехода в анизотропное состояние волокнообразующих эфиров целлюлозы, в частности диацетата (ДАЦ) и триацетата (ТАЦ), которые по жесткости цепи можно отнести к полужесткоцепным.

полимерам [2]. Теоретически возможность перехода в анизотропное состояние растворов указанных эфиров вытекает из термохимического принципа эквивалентности, выдвинутого Френкелем [3], согласно которому эффективную жесткость макромолекул можно регулировать путем избирательного взаимодействия с растворителем.

Исследованы температурно-концентрационные условия возникновения жидкокристаллической фазы в ДАЦ (степень полимеризации 231, $\eta_{ud}=0,47$, измеренная в ацетоне для 0,5%-го раствора, ацетильное число 54,89) и ТАЦ (степень полимеризации 285, $\eta_{ud}=0,57$, ацетильное число 61,19) в трифтормукусной кислоте (ТФУК). Для приготовления растворов навеску полимера растворяли в ТФУК при перемешивании. Исследования проводили методами поляризационной микроскопии, малоуглового рас-

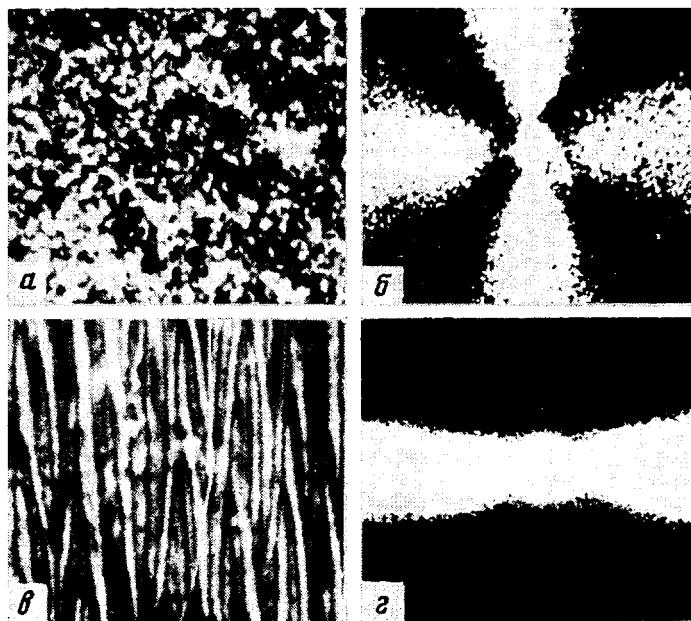


Рис. 1. Микрофотографии (а, е) и картины малоуглового рассеяния поляризованного света (б, г) от неориентированного (а, б) и ориентированного (е, г) 30%-ного раствора ДАЦ в ТФУК

сенияния поляризованного света и измерением интенсивности светопропускания. Методическая часть описана в работе [4]. Изучение с помощью этих методов растворов ацетатов целлюлозы в ТФУК подтвердило возможность существования жидкокристаллического состояния при высоких концентрациях полимера в растворе по аналогии с растворами ПБА и ПФТА.

Анизотропные растворы ацетатов целлюлозы имели радужную или перламутровую окраску, высокую вязкость (свыше 10^4 пуз.), а при помещении между стеклами в герметичной кювете проявляли интерференционную картину гашения (рис. 1, а), которая исчезает при нагревании и вновь возникает при охлаждении. Дифрактограммы рассеяния света от такого образца обнаруживают четырехлепестковую форму с расположением рефлексов по азимутальным углам $\mu=0$ и 90° и с равномерным уменьшением интенсивности по углу рассеяния θ (рис. 1, б). Картину рассеяния такого типа ранее наблюдали Родс и Штейн [5] для пленок синтетических полимеров. Пленки соответствовали рассеянию света от стержнеподобных структур с основной осью поляризуемости, ориентированной под углом 45° к основной оси стержня. Зависимость интенсивности H , дифрактограмм от азимутального угла μ чаще всего проявляется в рассеянии света от холестерических жидкокристаллов [6]. О наличии оптической активно-

сти (что справедливо для холестерических мезофаз) свидетельствует и неизменность интерференционной окраски картины гашения при вращении столика микроскопа [7]. Однако для строгого отнесения жидкокристаллических ацетатов целлюлозы к холестерическому типу помимо внешнего вида картин гашения и рассеяния необходимы дополнительные исследования.

Анизотропные растворы ацетатов целлюлозы чувствительны к воздействию слабых механических полей. Сдвиговая деформация приводит к изменению картины гашения (рис. 1, *в*) и формы картины малоуглового рассеяния поляризованного света (рис. 1, *г*). Причем трансформация четырехлепестковой картины рассеяния в эллиптическую, вытянутую в на-

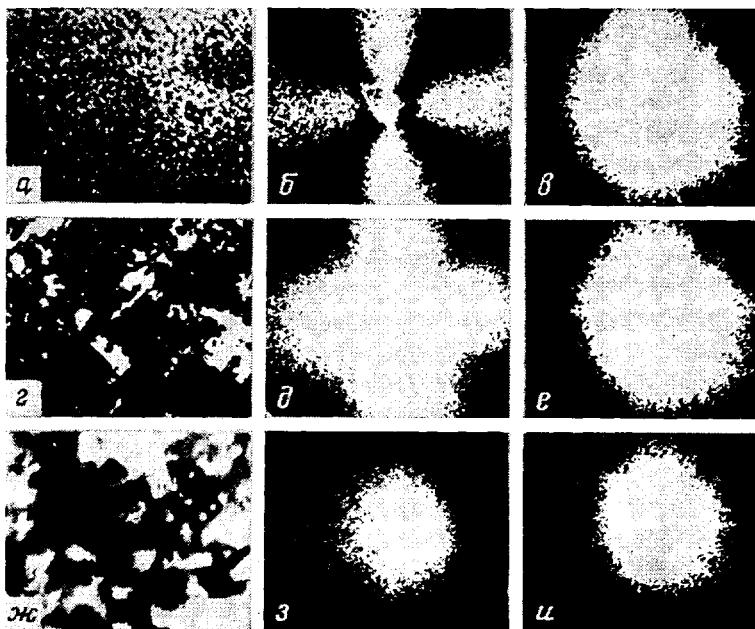


Рис. 2. Микрофотографии (*a*, *г*, *ж*) и картины малоуглового рассеяния поляризованного света H_v (*б*, *д*, *з*) и V_v (*в*, *е*, *и*) от 30%-ного раствора ДАЦ в ТФУК при 25 (*а*–*в*), 50 (*г*–*е*) и 65° (*ж*–*и*)

правлении сдвига, свидетельствует об ориентации анизодиаметрических структур большой осью перпендикулярно к направлению деформирования.

Нагревание жидкокристаллических растворов ацетатов целлюлозы сопровождается сменой окраски и рисунка препарата в скрещенных николях микроскопа, а также изменением интенсивности и формы дифрактограмм рассеяния света (рис. 2). Так, для 30%-ного раствора ДАЦ мелкозернистая структура сохраняется до 50° (рис. 2, *а*). При 50° картина гашения теряет четкость (рис. 2, *г*). Этому моменту соответствует увеличение интенсивности для H_v картины рассеяния (рис. 2, *д*) и просветление образца по светопропусканию (рис. 3; первый максимум на кривой 1).

Увеличение температуры до 65° приводит к появлению в картине гашения участков с преобладанием синего цвета (рис. 2, *ж*) и постепенному исчезновению окраски при дальнейшем нагревании. В этом случае H_v -дифрактограмма приобретает вид центрально-симметричного пятна, убывающего по интенсивности (рис. 2, *з*), а по светопропусканию появляется второй максимум (рис. 3, кривая 1). Появление двух максимумов на кривой зависимости интенсивности проходящего света от температуры (например, на рис. 3 для $c=30\%$ при температурах 55 и 66°) обусловлено увеличением гетерогенности системы, которая вызывает большее различие

в показателях преломления. В угловом распределении интенсивности рассеянного света при 65° исчезает зависимость от угла μ , однако общая интенсивность H_v и V_v дифрактограмм остается сопоставимой по величине (рис. 2, з, и). Такой вид картин рассеяния позволяет заключить, что основной вклад в интенсивность рассеянного света вносят хаотически расположенные флуктуации ориентации. Это в свою очередь свидетельствует о сохранении при данной температуре жидкокристаллической природы рассеивающего объекта. Нагревание выше 70° приводит к плавлению жидкого кристалла ДАЦ. Стадия проявляется в уменьшении размеров и интенсивности H_v картин рассеяния, что соответствует увеличению размеров доменов жидкокристаллической фазы и исчезновению границ между ними.

I, отн. ед.

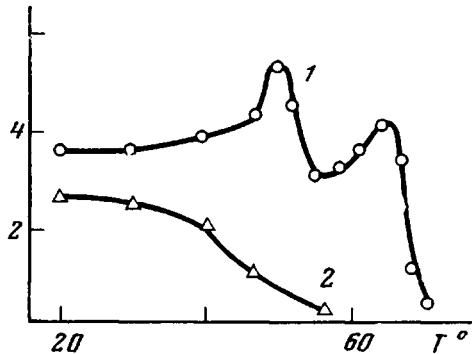


Рис. 3

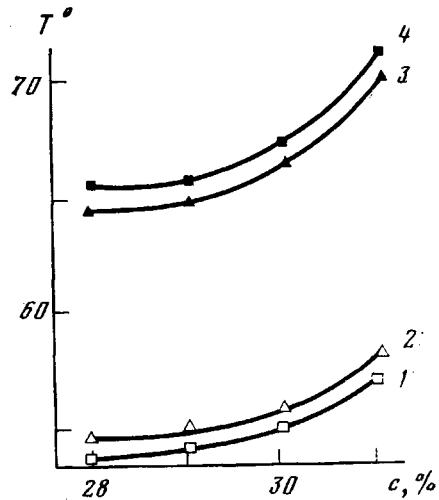


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего поляризованного света от температуры для 30%-ного раствора ДАЦ при нагревании (1) и охлаждении (2)

Рис. 4. Участок диаграммы состояния системы ДАЦ - ТФУК: 1 – переход в изотропное состояние при нагревании, регистрируемое с помощью микроскопии; 2 – то же по дифракции света; 3 – появление анизотропной фазы при охлаждении, регистрируемое с помощью микроскопии; 4 – то же по дифракции света

Так как фазовый переход исследуемых растворов ацетатов целлюлозы из анизотропного в изотропное состояние и наоборот происходит при определенных сочетаниях критических значений концентрации и температуры, это позволило определить область существования анизотропной фазы в зависимости от концентрации полимера и температуры (рис. 4). Как видно из этого рисунка, переход в изотропное состояние при нагревании и обратный переход при охлаждении происходит не при одной температуре, а в некотором интервале, т. е. имеется температурный гистерезис. Подобное смещение температур перехода в более низкотемпературную область при охлаждении наблюдали и в низкомолекулярных жидких кристаллах [8]. Для полимеров этот эффект выражен более ярко, очевидно, из-за наличия релаксационных явлений, характерных для полимерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Панфилова А. А., Калмыкова В. Д., Платонов В. А., Волохина А. В., Куличин В. Г., Папков С. П. Химич. волокна, 1975, № 3, с. 10.
- Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
- Frenkel S. Ya. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1–2, p. 117.
- Диброва А. К., Кустарев Е. В., Ханчик О. А., Серков А. Т., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1311.

5. Rhode M. B., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1969, т. 7, № 9, p. 1539.
6. Takase A., Sakagami S., Nakamiso M. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1973, v. 22, № 1-2, p. 67.
7. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966, с. 49.
8. Глазнов Е. К., Костюк Г. К., Мулина М. В., Костров Ю. Д., Мельник В. И. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, № 4, с. 698.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
6.I.1981

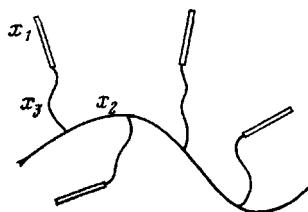
УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕКТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ В РАСПЛАВАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЖЕСТКИМИ ПРИВЕСКАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

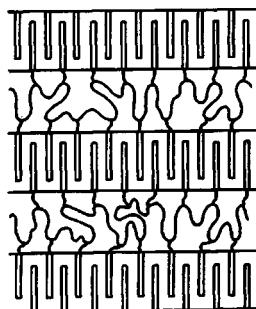
Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р.

Исследование термотропных полимерных жидкокристаллических систем в последнее время привлекает все большее внимание. Один из наиболее важных и интересных способов получения таких систем основан на введении мезогенных групп в боковые цепи гребнеобразных полимеров [1, 2]. Тогда в расплаве таких полимеров часто наблюдается формирование жидкокристаллической фазы, характер которой зависит от конкретного типа мезогенной группы.

В то же время теоретические оценки возможности образования жидкокристаллической фазы в полимерных расплавах весьма немногочисленны. Практически к настоящему времени подробно рассмотрен лишь случай расплава линейных полугибкоцепных макромолекул [3]. Цель данной работы — применение классического метода работы [3] к расплавам гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях, имеющими вид жестких стержней.



Вообще говоря, в таких расплавах может образовываться как смектическая жидкокристаллическая фаза (со структурой, изображенной ниже),



так и нематическая.