

чен от дислокационного, и эта специфика массопереноса предопределяет высокие скорости взаимодействия в твердых телах при пластическом течении под давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1161.
2. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 125.
3. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР, 1977, № 3, с. 717.
4. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
5. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М., Белова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1936.
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Петровский П. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1730.
7. Коршак В. В., Лапин Б. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 207.
8. Жорин В. А., Мельников В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 389.
9. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.I.1983

УДК 541.64:539.199

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ И МЕЗОМОРФИЗМА ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА

Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А.,
Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.

В работе [1] было проведено изучение молекулярных свойств и фазового состояния полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ПДМТБ). В данной работе проведено более детальное исследование особенностей перехода ПДМТБ из кристаллического в жидкокристаллическое, а затем в изотропное состояния и обратно при изменении температуры.

Исследование проводили на образцах ПДМТБ с $M_w=1,4 \cdot 10^5$ рентгенографическим методом в интервале температур 293–546 К и вискозиметрическим методом от 503 до 553 К.

Измерение вязкости η расплавов полимера в зависимости от напряжения сдвига и скорости деформации D проводили в капиллярном микровискозиметре типа МВ-2 [2]. Были использованы сменные капилляры длиной 9 мм и диаметром от 1,4 до 0,8 мм. Таблетки исследуемого полимера формовали в пресс-форме при комнатной температуре. Были построены зависимости $\lg \eta$ от $\lg D$ (рис. 1). За вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 при данной температуре принимали значения η на участке кривой, где $\lg \eta$ не зависит от $\lg D$. На рис. 2 приведена зависимость $\lg \eta_0$ от температуры T .

Рентгенографические измерения проводили на установке ДРОН-3 с коллиматором диаметром 0,6 мм. Использовали излучение $\text{Cu } K_\alpha$ с $\lambda=1,54 \cdot 10^{-10}$ м.

На рис. 3 приведены дифрактограммы от ПДМТБ в исходном кристаллическом состоянии и в расплаве в жидкокристаллическом состоянии при 513 К. Рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям с $d=26,7 \cdot 10^{-10}$ и $29,7 \cdot 10^{-10}$ м, связаны с длиной повторяющегося участка цепи в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях соответ-

венно. Результаты исследования изменения положения и интенсивности этих рефлексов при фазовых переходах ПДМТБ представлены на рис. 4¹. При нагревании исходного образца от 293 до 413 К никаких изменений в интенсивности и положении рефлекса не наблюдается. При повышении температуры от 413 до 473 К происходит небольшое возрастание интенсивности рефлекса с $d=26,7 \cdot 10^{-10}$ м без изменения его величины, связанное с появлением некоторой подвижности молекул и возможностью лучшей их укладки. В области температур 473–503 К образец плавится и переходит в жидкокристаллическое состояние. При этом образуется дефектная слоистая структура, состоящая из повторяющихся участков цепей, расположенных в жидкокристаллических доменах, произвольно ориентированных в пространстве [1]. Рефлекс с $d=26,7 \cdot 10^{-10}$ м, связанный с кристаллическим состоянием, не исчезает, а непрерывно смещается до значения $d=29,7 \cdot 10^{-10}$ м, увеличиваясь по интенсивности.

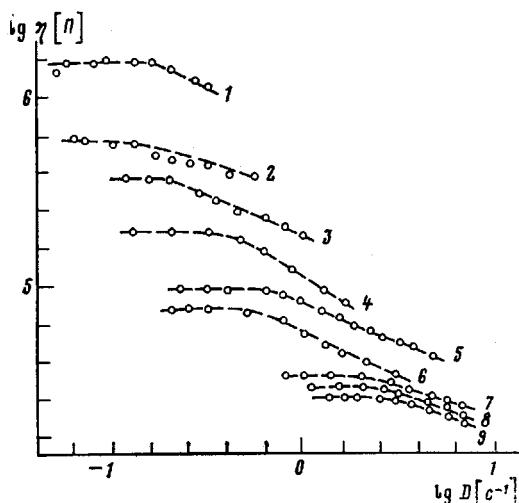


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg D$ при 503 (1), 513 (2), 523 (3), 533 (4), 538 (5), 543 (6), 541 (7), 548 (8) и 551 К (9)

Рис. 2. Зависимость $\lg \eta_0$ расплава ПДМТБ от температуры при нагревании (1) и охлаждении (2)

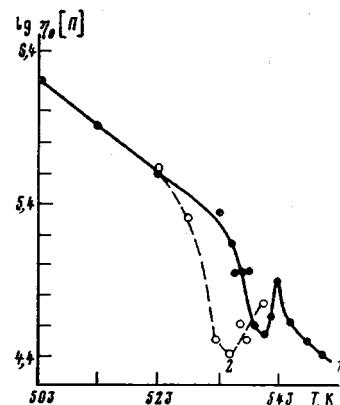


Рис. 2

При дальнейшем нагревании от 503 до 528 К интенсивность максимума и его положение не изменяются, т. е. в этой области температур сохраняется жидкокристаллическая структура. В то же время вязкость расплава монотонно уменьшается с температурой, что, по-видимому, связано с уменьшением взаимодействия между доменами. При нагревании образца от 528 до 543 К происходит непрерывное разупорядочение слоистой структуры, обусловленное возрастанием молекулярной подвижности и уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Среднее межмолекулярное расстояние несколько увеличивается. Интенсивность максимума и вязкости расплава резко падают.

При 543 К происходит переход расплава в изотропное состояние. При этом интенсивность света, прошедшего через скрещенные николи, падает до нуля, вязкость расплава скачком возрастает, а при дальнейшем нагревании начинает вновь монотонно уменьшаться.

¹ Некоторое различие в температурах переходов на рис. 2 и 4 связано с погрешностью измерения температуры и с условиями проведения эксперимента.

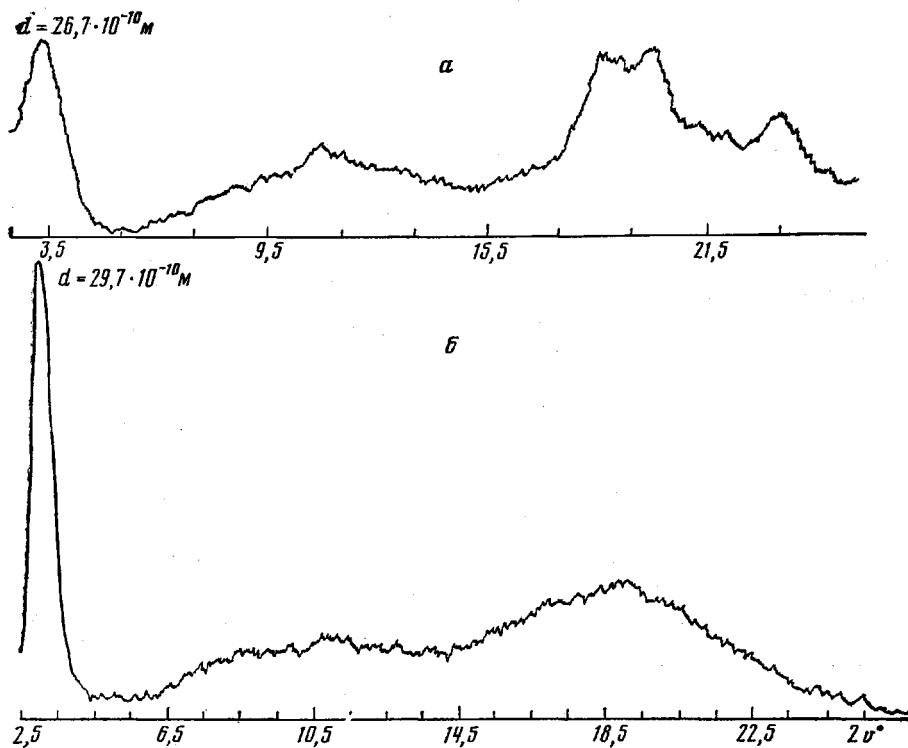


Рис. 3. Дифрактограммы от исходного образца ПДМТБ в кристаллическом (а) и жидкокристаллическом состояниях при 513 К (б)

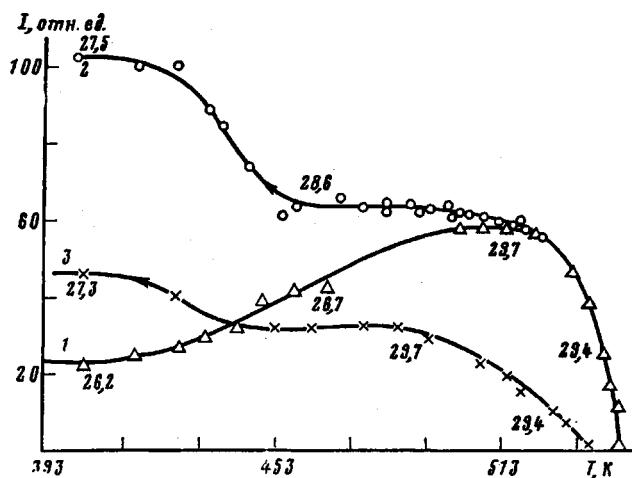


Рис. 4. Зависимость интенсивности и положения кристаллического и жидкокристаллического рефлексов от температуры при нагревании (1), при охлаждении из жидкокристаллического состояния (2) и при охлаждении ПДМТБ из изотропного состояния (3)

Охлаждение расплава мы проводили из жидкокристаллического (при 523 К) и изотропного состояний (при 546 К). При охлаждении образца от 523 К происходит переохлаждение расплава с сохранением жидкокристаллического состояния вплоть до 453 К. В области температур от 453 до

423 К начинается кристаллизация ПДМТБ. Положение рефлекса с $d = 29,7 \cdot 10^{-10}$ м сдвигается до $27,3 \cdot 10^{-10}$ м, а интенсивность рефлекса монотонно возрастает. Ниже 423 К никаких изменений ни в положении рефлекса, ни в его интенсивности не наблюдается.

При охлаждении образца из изотропного состояния ход температурной зависимости вязкости подобен ходу кривой при нагревании. Однако область перехода в жидкокристаллическое состояние растягивается в сторону более низких температур (от 543 до 535 К на рис. 2).

Более низкие значения интенсивностей максимумов, характеризующих жидкокристаллическое и кристаллическое состояния, по сравнению с величинами, получаемыми при охлаждении из жидкокристаллического состояния, связаны с частичной термоокислительной деструкцией полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.

2. Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов Л. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.I.1983

УДК 541.64:539.2:543.422.24

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК ПОЛИСТИРОЛА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Жбанков Р. Г., Третинников О. Н.

Особенности физико-химических свойств поверхностных слоев полимеров объясняют, как правило, спецификой их молекулярной структуры [1]. Однако до последнего времени отсутствовали какие-либо количественные данные такой взаимосвязи.

В данной работе методами ИК-спектроскопии исследована молекулярная структура и определена температура стеклования поверхностных слоев пленок ПС.

Исследовали блочный атактический ПС. Пленки полимера отливали на стекле из 2%-ных растворов ПС в толуоле. Остаточный растворитель удаляли сушкой пленок при 80° в течение 10 ч. Пленки отмывали от подложки дистиллированной водой и сушили над селикагелем в течение 5 сут. Для температурных исследований образцы предварительно прогревали до 125°, выдерживали при этой температуре 30 мин, а затем медленно (со скоростью 2 град/мин) охлаждали до комнатной температуры.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с использованием серийной приставки многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) к этому прибору. Элементом НПВО служил кристалл KPS-5 на 10 отражений с углом отражения 55°. Температурные ИК-спектры получали при помощи серийного устройства к спектрофотометру UR-20. В качестве внутреннего стандарта, в соответствии с рекомендациями работы [2], использовали полосу 1030 cm^{-1} (плоскостное деформационное колебание связей C-H бензольного кольца [3]). Способ проведения базисных линий указан на рис. 1. Сопоставление относительных интенсивностей полос поглощения в спектрах МНПВО и пропускания выполняли после деления пикивых интенсивностей полос в спектрах МНПВО на соответствующую длину волны [4]. Разделение сложной полосы в области 500–600 cm^{-1} на дис-