

Аналогично, если  $V_{1,2} < E < V_3$ , затухающая волна будет только в ветви 3, получим систему пяти однородных уравнений, ее секулярное уравнение приведется к виду

$$F_1(E) = k_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 + k_2 \operatorname{tg} k_1 l_1 + \kappa_3 \operatorname{tg} k_1 l_1 \operatorname{tg} k_2 l_2 = 0 \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) следует решать численно совместно с выражениями (15) и (20).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ruedenberg K., Scherr C. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1565.
2. Scherr C. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1582.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5.XI.1984

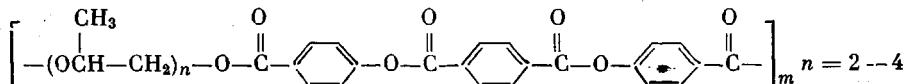
УДК 541.64:539.2

### МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-ОЛИГООКСИПРОИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ- *bis*-4-ОКСИБЕНЗОАТОВ

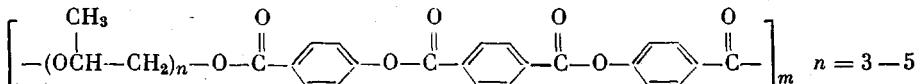
*Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н.,  
Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е.*

Ранее в работе [1] были представлены результаты исследования мезоморфных свойств терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов) с метиленовыми и оксиэтиленовыми гибкими связями в основной цепи.

В настоящей работе продолжено исследование терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов). В качестве гибких связей использовали оксипропиленовые группы. Исследование проводили на термотропных поли-(олигооксипропилен-200) терефталоил-*bis*-(4-оксибензоате) (I)



и поли-(олигооксипропилен-250) терефталоил-*bis*-(4-оксибензоате) (II)



Синтез этих полимеров описан в работе [2]. Некоторые предварительные данные по исследованию полимера I представлены в работе [3]. Молекулярные массы полимеров, измеренные методом светорассеяния, равны  $M_w = 20 \cdot 10^3$  (полимер I) и  $M_w = 28 \cdot 10^3$  (полимер II), степени полимеризации  $m = 35$  (полимер I) и  $m = 45$  (полимер II). Характеристические вязкости  $[\eta]$ , определенные в хлороформе, 0,3 и 0,4 дL/g для полимеров I и II соответственно. Температуры размягчения  $T_g$  и перехода в изотропное состояние  $T_i$ , измеренные по прохождению света через скрещенные никели, примерно одинаковы для полимеров I и II и равны  $T_g = 90$  и  $T_i = 200 \dots 210^\circ$ , т. е. они ниже температур плавления и перехода в изотропное состояние терефталоил-*bis*-(4-оксибензоатов) с метиленовыми и оксиэтиленовыми гибкими связями.

Исследование проводили на неориентированных и ориентированных образцах. Ориентацию осуществляли путем вытягивания волокон из ЖК-расплава. При охлаждении расплавов эти полимеры сохраняют структуру ЖК-состояния, что дает возможность проводить исследования в твердой фазе. Однако для исследования конформационных свойств они неудобны, поскольку из-за различного числа оксипропиленовых групп повторяющиеся участки цепи имеют разные длины для полностью вытянутых

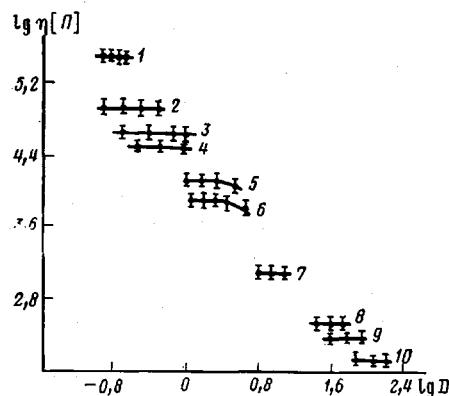


Рис. 1

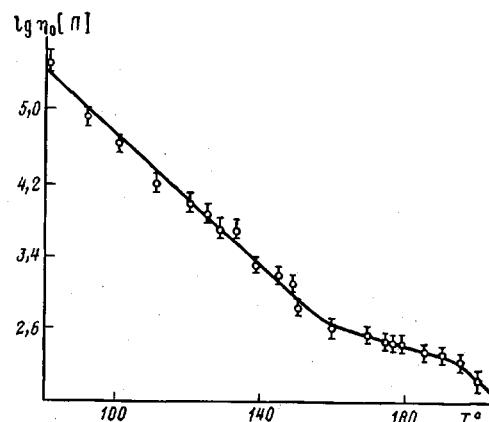


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg \eta$  от  $\lg D$  для полимера I при 80 (1), 92 (2), 100 (3), 107 (4), 118 (5), 133 (6), 150 (7), 176 (8), 189 (9) и 200° (10)

Рис. 2. Зависимость  $\lg \eta$  расплава полимера I от температуры

нутой цепочки (от 27,0 Å для  $n=2$  до 33,9 Å для  $n=4$  и от 30,5 Å для  $n=3$  до 37,6 Å для  $n=5$ ).

Исследования проводили методами рентгенографии и вискозиметрии. Вязкость  $\eta$  расплавов полимеров в зависимости от напряжения сдвига  $\tau$  и скорости деформации  $D$  измеряли в капиллярном микровискозиметре типа МВ-2 [5]. Были построены зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg D$  (рис. 1). За вязкость при нулевой скорости сдвига  $\eta_0$  при данной температуре принимали значения  $\eta$  на участке кривой, где  $\lg \eta$  не зависит от  $\lg D$ . На рис. 2 приведена зависимость  $\lg \eta_0$  от температуры. Методика рентгенографического исследования описана в работах [1, 4]. Использовали Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda=1,54$  Å.

На рентгенограммах от исходных полимеров I и II наблюдаются «внутренние» кольца с межплоскостными расстояниями  $d=30,2$  и  $15,1$  Å для полимера I и  $32,2$  Å для полимера II, связанные с длиной повторяющегося участка цепи макромолекулы и «внешние» кольца, связанные с боковой укладкой молекул: более четкое и интенсивное кольцо с  $d=4,67$  Å и слабые и довольно размытые кольца с  $d=4,03$  и  $3,27$  Å для обоих полимеров (рис. 3, а), что указывает на образование в полимерах структуры смектического типа с более высокой (по сравнению со смектиком типа А) степенью укладки цепей в боковом направлении. Образование слоистой структуры полимерами, имеющими гибкие развязки разной длины в одной макромолекуле, свидетельствует о том, что основные взаимодействия между молекулами осуществляются за счет взаимодействия между жесткими мезогенными группами, а гибкие развязки встраиваются между ними. При плавлении образцов происходит разупорядочение боковой укладки молекул и вместо внешних колец на рентгенограммах появляется гало с  $d=4,7$  Å. В то же время внутренние кольца остаются, т. е. в расплаве сохраняется слоистая структура (рис. 3, б). При охлаждении расплавов до комнатной температуры эта структура замораживается (рис. 3, в). Мы проследили за изменением интенсивности внутреннего кольца с  $d=30,2$  Å полимера I в зависимости от температуры. Параллельно измеряли вязкость расплава этого полимера от 90 до 200° (рис. 2 и 4). Из рис. 2 и 4 видно, что в области температур от 20 до  $\sim 150$ ° интенсивность рефлекса остается практически постоянной, а вязкость расплава уменьшается. При температуре  $>150$ ° интенсивность рефлекса уменьшается и изменяется ход зависимости вязкости от температуры. Это означает, что в области температур от 20 до 150° уменьшается межмолекулярное взаимодействие при сохранении слоистой структуры, а при более высокой температуре происходит разупорядочение и самой слоистой структуры. В отличие от

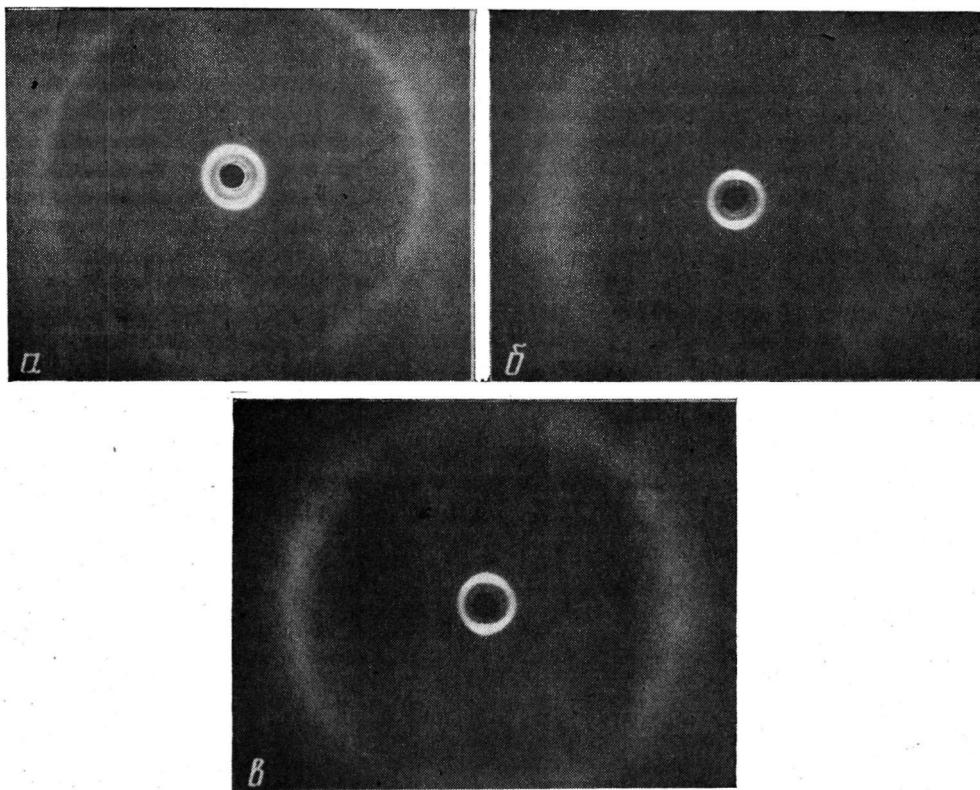


Рис. 3. Рентгенограммы от исходного образца полимера I (a), полимера II, в расплаве при  $T=103^\circ$  (б) и охлажденного до комнатной температуры (в)

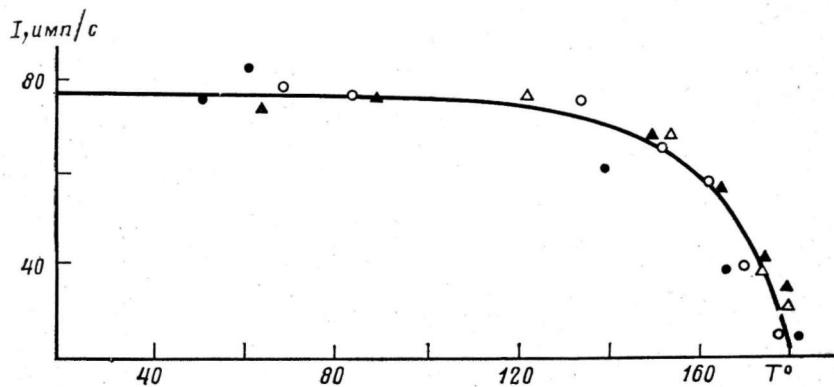


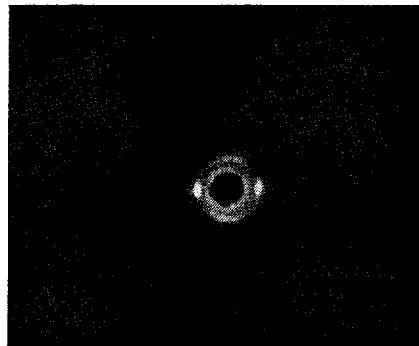
Рис. 4. Зависимость интенсивности  $I$  максимума с  $d=30,2 \text{ \AA}$  полимера I от температуры при нагревании (темные точки) и охлаждении (светлые)

полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата зависимость вязкости от температуры при переходе в изотропное состояние не обнаруживает скачка, а имеет плавный ход. Возможно, что это обусловлено наличием в макромолекулах гибких развязок разной длины и полидисперсностью самого полимера. При охлаждении расплава до комнатной температуры и повторном плавлении ход зависимости интенсивности рефлекса от температуры не изменяется.

В работе [3] представлена рентгенограмма от ориентированного механической вытяжкой из расплава образца полимера I. На ней имеются рефлексы с  $d=30,2$  и  $15,1 \text{ \AA}$ , расположенные на экваторе, и круговое гало

с  $d=4,7 \text{ \AA}$ . Такой вид рентгеновской дифракционной картины от термотропного ЖК-полимера объясняется отражением рентгеновых лучей от смектических плоскостей, расположенных не перпендикулярно, а вдоль оси ориентации (вытяжки). Такая необычная ориентация смектических слоев вызвана поперечным (по отношению к направлению ориентации) расположением молекул, которые, возможно, образуют складчатую структуру в ЖК-доменах. Предположение о складчатой структуре

Рис. 5. Рентгенограмма от ориентированного вытяжкой из расплава образца полимера II. Ось ориентации вертикальна



высказано в связи с тем, что длина полностью вытянутой молекулы со степенью полимеризации  $\sim 35$  соответствует размеру домена в поперечном направлении  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . При вытяжке из расплава домены ориентируются длинной осью вдоль направления ориентации. Следовательно, размеры доменов в продольном направлении в случае полностью вытянутых цепей должны быть еще больше, что, на наш взгляд, мало вероятно.

На рис. 5 представлена рентгенограмма от образца полимера II, ориентированного механической вытяжкой из расплава. На экваторе рентгенограммы наблюдаются два коротких, четких рефлекса с  $d=33,0 \text{ \AA}$ , а на меридиане — два более размытых рефлекса с теми же значениями  $d$ , связанными с длиной повторяющегося участка цепи, и диффузное гало с  $d=4,7 \text{ \AA}$ . Это означает, что в ЖК-доменах имеются смектические плоскости, расположенные как параллельно, так и перпендикулярно оси ориентации (вытяжки). Можно полагать, что из-за полидисперсности образца в расплаве происходит расслоение и молекулы с большей молекулярной массой ориентируются вдоль оси вытяжки, а с меньшей — поперек направления ориентации.

В работе [6] исследовано фазовое состояние полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата с молекулярной массой  $M_w=12\cdot 10^4$ . Было установлено, что этот полимер в расплаве образует структуру смектического типа, состоящую из доменов, в которых макромолекулы вытянуты и ориентированы параллельно оси вытяжки. Таким образом, термотропные ЖК-полимеры образуют в расплавах слоистые структуры с различной ориентацией смектических плоскостей и различной ориентацией молекул в ЖК-расплавах. Все изученные полимеры имеют одинаковую мезогенную группу и отличаются видом и длиной гибкой связки, а также степенью полимеризации. В дальнейшем предстоит выяснить, что именно является определяющим при формировании того или иного расположения молекул в ЖК-доменах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 591.
- Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скороходов С. С. А. с. №792834 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 12, с. 284.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 4.

4. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 2, с. 143.
5. Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов Л. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6.XI.1984

УДК 541.64 : 532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕЛА

Лапутъко Б. Н., Попов В. А., Гузев В. В.,  
Савельев А. П., Потепалова С. Н., Зверева Ю. А.,  
Гришин А. Н., Малкин А. Я.

В последнее время получены минеральные наполнители с синтезированной на их поверхности полимерной оболочкой [1–3]. Модификация поверхности наполнителей существенно влияет на характер взаимодействия полимер — наполнитель [4–6] и может привести к изменению реологических и технологических свойств наполненных полимерных композиций.

В настоящей работе изучены реологические свойства непластифицированного ПВХ, наполненного карбонатом кальция. В качестве карбоната кальция применяли химически осажденный мел с привитой полимерной оболочкой, полученной путем сополимеризации винилхлорида (ВХ) и акриловой кислоты (АК) на поверхности частиц наполнителя [7]. Количество привитого полимера определяли методом экстракции дихлорэтаном в течение 40 ч.

Для исследования были выбраны композиции, содержащие на 100 вес. ч. ПВХ 4 вес. ч. стабилизаторов, 3 вес. ч. смазки и до 60 вес. ч. мела (с корректировкой на количество полимерной оболочки). Исходные компоненты смешивали в турбосмесителе фирмы «Раренштейг». Технологические исследования проводили на экструдере PR-46 фирмы «Buss».

Кривые течения определяли с помощью капиллярного реометра «Инстрон» (модель 3211) при температуре расплава 180°. Для оценки момента плавления исследуемых композиций использовали пластограф Брабендера. За начало плавления принимали момент достижения максимального крутящего момента [8].

Известно, что течение непластифицированных ПВХ-композиций, как правило, сопровождается пристенным скольжением [9, 10]. Действительно, полученные кривые течения наполненных и ненаполненных композиций неинвариантны относительно диаметра капилляра. Поэтому для исключения пристенного скольжения и вычисления истинной скорости сдвига на стенке капилляра применяли метод Муни [11].

Во всех случаях поправку на входовые эффекты не вводили, так как известно, что для наполненных полимеров она, вообще говоря, невелика, а в нашем случае опыты проводили при использовании капилляров с большим отношением длины к диаметру, равным 33. Сравнение вязкостных свойств исходного и наполненных образцов ПВХ проводили, выбрав в качестве условия сравнения постоянство напряжения сдвига  $\tau = \text{const}$ , что обеспечивало подобие реологического состояния сравниваемых систем [12].

На рис. 1 приведены истинные кривые течения композиций после учета пристенного скольжения. При некоторых напряжениях сдвига для наполненных композиций обнаруживаются участки резкого увеличения скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Этот эффект свидетельствует о «срыве» потока и по аналогии с другими полимерами [12] может быть связан с переходом поли-