

энергиями соответственно. Формирование такой структуры происходит по механизму спинодального распада. Весьма существенно, что возникающая при этом микрогетерогенная структура не является двухфазной, поскольку обе ее части взаимообусловлены и независимо друг от друга существовать не могут.

Мы полагаем, что обсуждаемая в настоящей работе кластерная модель аморфных полимеров соответствует такому подходу. При этом области плотной упаковки сегментов — кластеры являются низкоэнергетическими, а межкластерные области — высокоэнергетическими элементами формирующейся при стекловании диссипативной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brady T. E., Yeh G. S. Y. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1973. V. 7. № 2. P. 247.
2. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 12. P. 2139.
3. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР, 1983. Т. 269. № 3. с. 627.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
5. Перепечко И. И., Старцев О. В. // Высокомолек. соед. Б. Т. 15. № 5. 1973. С. 321.
6. Павлов Н. Н., Вассерман А. М., Саде В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 117.
7. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 610.
8. Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978, 310 с.
10. Keinath S. E., Boyer R. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 6. P. 2077.
11. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986, 240 с.
12. Bueche F. Physical Properties of Polymers. N.-Y. — L., 1962. Р. 113.
13. Kanig G. // Kolloid-Z. und Z. für Polymer. 1963. В. 190. № 1. S 1.
14. Lindenmeyer P. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. № 10. Р. 1965.
15. Lindenmeyer P. H. // Polymer Engng. Sci. 1981. V. 21. № 14. Р. 958.

Институт высокомолекулярных
соединений при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
8.IV.1986

УДК 541.64:539.2

ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИБКИЕ ФРАГМЕНТЫ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Пиранер О. Н.,
Скороходов С. С., Френкель С. Я.

Изучение ЖК-свойств сополимеров представляет значительный научный и практический интерес, так как сополимеризация позволяет в широких пределах регулировать мезоморфные свойства термотропных полимеров. Цель настоящей работы — синтез и изучение мезоморфных свойств статистических сополиэфиров (СПЭ) на основе мезогенного дихлорангидрида — терефталоил-бис-(4-оксибензоилхлорида), 1,6-гексаметиленгликоля и 1,10-декаметиленгликоля $-[-(\text{CH}_2)_{10}-\text{R}-]_{1-x}[-(\text{CH}_2)_6-\text{R}-]_x-$,

где $\text{R} = -\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$,

x — мольная доля звеньев, содержащих гексаметиленовые фрагменты, а также смесей соответствующих гомополимеров: полигексаметилентерефталоил-бис-(4-оксибензоата) (ПГТОБ) с полидекаметилентерефталоил-бис-(4-оксибензоатом) (ПДТОБ).

Сополиэфиры и гомополиэфиры синтезировали в соответствии с методом, описанным в работе [1]. Температуры и теплоты переходов в смесях гомополимеров и СПЭ

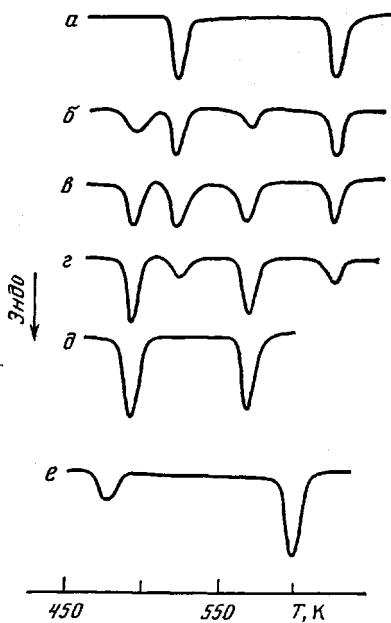


Рис. 1

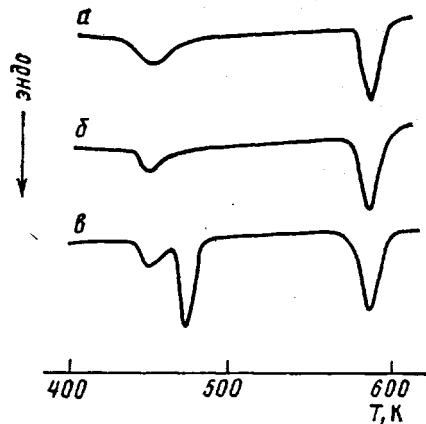


Рис. 3

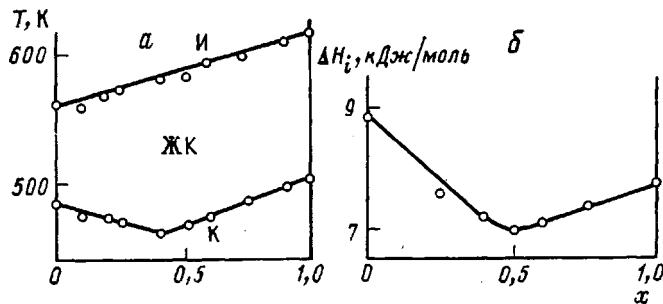


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы плавления гомополимеров ПГТОБ (*a*), ПДТОБ (*d*) и смесей на их основе, содержащих 60 (*b*), 50 (*c*) и 40 вес.% ПГТОБ (*e*). Термограмма *e* получена для СПЭ состава $x=0,6$; скорость сканирования 12,5 град/мин

Рис. 2. Фазовая диаграмма СПЭ дека- и гексаметиленовыми фрагментами (*a*), а также зависимость энталпии перехода жидкокристаллический кристалл — изотропный расплав ΔH_i от *x* (*b*). И — изотропная фаза, К — кристаллическая

Рис. 3. Термограммы плавления образцов СПЭ состава $x=0,4$; *a* — исходный образец; *b* — образец, охлажденный из изотропного состояния со скоростью 12,5 град/мин; *c* — образец, отожженный в течение 1 ч при 458 К

определяли методом ДСК (прибор ДСМ-2). Температуры переходов определяли с точностью ± 1 К, относительная погрешность определения теплот переходов составляла 3–7% в зависимости от величины регистрируемых тепловых эффектов. Поляризационно-оптические наблюдения ЖК-текстур проводили на микроскопе МИН-8.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и поляризационно-оптической микроскопии [2, 3], высокомолекулярные образцы ПДТОБ образуют смектический тип мезофазы в интервале 496–543 К и нематический — в интервале 543–570 К. Результаты изучения ЖК-свойств образцов ПГТОБ приведены в работе [4], откуда следует, что данный полимер обладает смектической мезофазой в интервале 520–573 К и нематической — в интервале 573–623 К. Характерные для нематического состояния нитевидные текстуры для образцов ПДТОБ, ПГТОБ и СПЭ наблюдали лишь при температурах, близких к точке просветления, а переход смек-

тик – нематик не фиксируется методом ДСК, поэтому в настоящей работе изучены равновесия нематической и изотропной фаз.

Смеси ПГТОБ и ПДТОБ были получены совместным растворением полимеров в трифтторуксусной кислоте с последующим осаждением и удалением растворителя.

На рис. 1 приведены термограммы образцов ПГТОБ и ПДТОБ и их смесей. Из данных рис. 1 следует, что совместимость полимеров в кристаллической и ЖК-фазах отсутствует, поскольку на термограммах смесей сохраняются эндотермы, отвечающие плавлению и переходу из ЖК- в изотропное состояние (просветлению) чистых компонентов при соответствующих температурах: $T_{\text{пл}}=496$ К, $T_i=570$ К для ПДТОБ и $T_{\text{пл}}=520$ К, $T_i=623$ К для ПГТОБ.

В работе [5] показано, что различие структурных типов полимерных мезофаз не является необходимым условием расслоения смесей: несовместимость в нематической фазе имеет место даже при незначительном различии параметров, описывающих ориентационно-зависимые взаимодействия между полимерными звенями одного сорта и разнородными звенями (U_{AA} и U_{AB} соответственно). Следует ожидать, что для СПЭ (при условии отсутствия длинных блочных последовательностей) в нематической фазе будет наблюдаться совместимость звеньев даже при значительном отличии друг от друга параметров U_{AA} и U_{AB} . Действительно, как следует из данных рис. 2, а, для СПЭ реализуется совместная нематическая структура во всей области концентраций, о чем свидетельствует наличие монотонной зависимости температуры просветления от состава, а также вид термограмм СПЭ, на которых имеется лишь один отвечающий переходу из нематического в изотропное состояние эндотермический максимум (рис. 1, е). Совместимость звеньев ПГТОБ и ПДТОБ в нематической фазе подтверждается также отсутствием широкой области сосуществования нематической и изотропной фаз для образцов СПЭ.

Зависимость энталпии просветления ΔH_i от состава СПЭ характеризуется наличием минимума при эквимольном соотношении компонентов (рис. 2, б). Такой же тип зависимости величины ΔH_i от состава наблюдали для СПЭ, обладающих смектической мезофазой [6], однако для сополимерных систем, обладающих как смектической [7], так и нематической [8] мезофазами обнаружен линейный характер изменения величины ΔH_i .

Согласно теории Майера – Заупе, на которой основано описание смесей полимерных нематиков [5], энталпия просветления линейно зависит от величины U_{AB} , поэтому наличие минимума на рис. 2, б может быть объяснено тем, что для гомополиэфиров роль ориентационно- зависимых взаимодействий в нематическом упорядочении расплава выше, чем для СПЭ (т. е. величина $U_{AA}>U_{AB}$ и $U_{BB}>U_{AB}$). Несмотря на то, что теория [5] может применяться лишь для качественного анализа фазовых равновесий для линейных термотропных СПЭ, предположение о снижении интенсивности межмолекулярных взаимодействий в нематической фазе при нарушении регулярности чередования мезогенных групп вдоль цепи представляется справедливым.

Линия ликвидуса на рис. 2, а была получена для образцов, отожженных в кристаллическом состоянии в течение 1 ч. Необходимость отжига образцов СПЭ продиктована их низкой степенью кристалличности, особенно в области средних концентраций. На рис. 3 приведены термограммы различных образцов СПЭ с $x=0,6$. Для последнего образца, отожженного в течение 1 ч при 458 К, отжиг приводит к появлению высокотемпературной эндотермы, максимум которой лежит на 20 К выше, чем $T_{\text{пл}}$ исходного образца, или образца, полученного охлаждением из изотропного расплава. Эти данные свидетельствуют о возможности получения образцов сополимеров, характеризующихся практически полным отсутствием кристалличности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 112.
3. Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
4. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1575.
5. Brochard F., Jouffray J., Levinson P. // J. phys. 1984. V. 45. № 7. P. 1125.
6. Roviello A., Santagata S., Sirigu A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 3. S. 141.
7. Koide N., Ohta R., Iimura K. // Polymer J. 1984. V. 16. № 6. P. 505.
8. Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 1. P. 61.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1986

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-АРИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В.,
Кузнецов Ю. П., Дергачева Е. Н.

Модификацию жесткоцепных ПИ гибкими фрагментами проводят с целью улучшения растворимости, эластичности и перерабатываемости ПИ и уменьшения их температур размягчения. Известны работы по введению в основную цепь ПИ фрагментов ПЭГ, в результате чего были получены полимеры, способные к переработке экструзионным путем [1–4]. Было показано, что гибкость полимера увеличивается с увеличением ММ этиленгликольного блока [2–4], однако способность ПЭГ к кристаллизации может резко ухудшить деформационно-прочностные свойства полимера [2].

Известно, что полипропиленгликоль (ППГ) в отличие от ПЭГ не способен к кристаллизации. При этом он проявляет почти ту же гибкость, что и ПЭГ. Нам казалось интересным исследовать свойства ПИ с полипропиленгликольными фрагментами в основной цепи.

Пропиленгликольный форполимер (ППГА) с концевыми аминогруппами получали взаимодействием толуилендиизоцианата (ТДИ) с т. кип. 408 К/467 Па и ППГ (фирма «Loba Chemie») с $M=2025$ и 425, предварительно высушенным вакуумированием при 383 К; мольное соотношение ТДИ : ППГ = 2 : 1. Реакцию проводили в атмосфере инертного газа (аргон) в растворе в ТГФ (333 К, 24 ч) в присутствии катализитических количеств дибутилолова октоата с контролем уменьшения концентрации изоцианатных групп ТДИ до 50% от исходной. Затем к раствору добавляли 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) (т. пл. 460 К) в мольном соотношении ТДИ : ДАДФЭ = 1 : 1. Полученный таким образом ППГА использовали для синтеза блок-сополимеров без предварительного выделения. Выделенный для доказательства структуры ППГА был охарактеризован элементным анализом. Найдено, %: С 63,58; Н 7,56; 7,39; Н 4,59; 4,58. Вычислено для ППГА ($P=35$), %: С 63,10; Н 8,87; Н 4,01. Наличие концевых аминогрупп проверили цветной реакцией с N, N'-диметиламино-n-бензальдегидом.

Пропиленгликоль-имидный блок-сополимер, ППГА и ДАДФЭ растворяли в ДМФА и при перемешивании при комнатной температуре порциями добавляли пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) (т. пл. 553 К) с содержанием основного вещества 93% [5]. Количество ДМФА определяли из расчета получения 12,5%-ного раствора образующейся полиамидокислоты. ПМДА брали эквивалентным к сумме ППГА и ДАДФЭ количестве. Перемешивание продолжали 2,5 ч, затем раствор оставляли при 268–273 К на 20 ч. Из реакционного раствора на стеклянной подложке отливали пленки при комнатной температуре. Пленки имидизовали термически при 393 К в течение 20 ч, как это делали в работе [2].

Механические свойства и температура размягчения. Образцы пленок шириной 1 и длиной 25 мм испытывали на растяжение при различных температурах со ско-