

На рис. 2 приведены ИК-спектры пленок чистого ПА, полученного на катализитической схеме $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaBH}_4$ (кривая 1), чистого ПВБ (кривая 2), и композиции ПВБ с полиацетиленом, полученной из гелеобразной фазы (кривая 3). Видно, что в спектре композиции присутствуют полосы 440,740 и 1010 cm^{-1} , характерные для *цикло*- и *транс*-изомеров полиацетиlena. Изменение концентраций ПВБ и ацетилена в исходном растворе не приводит к изменению характера спектров.

Изучение поведения гелеобразной фазы в различных растворителях показало, что структурированные гели, содержащие ПВБ и полиацетилен в весовом соотношении $m[\text{ПВБ}]:m[\text{полиацетилен}] \geq 2,5$, частично или полностью растворимы в смеси хлороформ — этиловый спирт. Спектры поглощения полученных растворов в УФ- и видимой области идентичны спектрам поглощения жидкой фазы, образующейся при концентрации ПВБ $> 1,5\%$. Растворимость полученных композиций возрастает при увеличении концентрации ПВБ.

Таким образом, использование ПВБ позволяет получать растворимые композиции в широком диапазоне соотношения концентраций полиацетилен : ПВБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chiang C. K., Fineher C. R., Park Y. W., Heeger A. Y., Shirakawa H., Louis E. Y., Gan S. C., Mac Diarmid A. G. // Phys. Rev. Letters. 1977. V. 39. P. 1098.
2. Kminek J., Trekoval Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 1. S. 53.
3. Rubner M. F., Tripathy S. K. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 870.
4. Edwards Y., Fisher R., Vincent B. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. № 3. S. 393.
5. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. С. 443.
6. Schlesinger H. I., Brown H. C., Hoekstra H. R., Rapp L. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 1. P. 199.

Институт химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
10.XI.1986

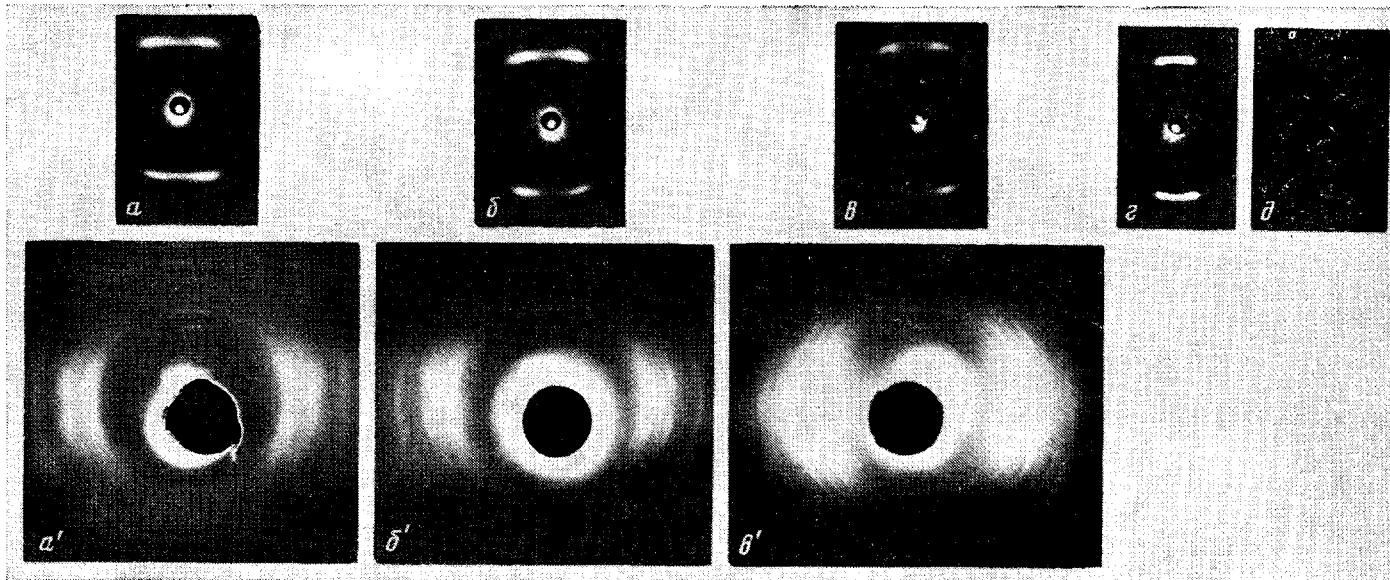
УДК 541.64:539.2

ИЗМЕНЕНИЯ СЛОЕВОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ РЕАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Гойхман А. Ш.,
Скородов С. С., Билибин А. Ю.

Способность полимеров с мезогенными группами в основной цепи кристаллизоваться с образованием сравнительно совершенных структур создает благоприятные возможности для установления характера структурообразования при переходах кристалл — жидкость кристалл и во всем интервале температур, где реализуется ЖК. К числу наиболее известных соединений такого рода относится полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (ПФОБ) [1—4].

Нами была подробно изучена кристаллическая структура ПФОБ при комнатной температуре [5]. Установлено, что четырехточечный малоугловый рефлекс (102) имеет явно кристаллическое, а не морфологическое происхождение. Это дало основание высказать предположение о том, что смектогенными заготовками для жидкого кристалла являются склоненные слои, образуемые в кристаллах мезогенными группами. Однако совершенно неясно, какова последовательность перестроек слоевой структуры с приближением к температуре просветления.



Малоугловые ($a-\delta$) и широкоугловые ($a'-\delta'$) фоторентгенограммы ПФОБ, полученные при 20 (a), 150 (δ), 221 (θ), 240 (ε)
и 271° (δ')

Межплоскостные расстояния экструдата ПФОБ

T°	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	$\alpha_1, \text{ град}$	$\alpha_2, \text{ град}$	T°	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	$\alpha_1, \text{ град}$	$\alpha_2, \text{ град}$
20	29,0	—	20,5	—	240	—	29,1	—	11,0
150	28,8	—	22,0	—	271	—	30,1	—	0,0
221	28,0	27,2	23,8	16,8					

Настоящее исследование посвящено рентгенографическому изучению структурных особенностей ПФОБ в кристаллическом состоянии при повышенных температурах, в области перехода кристалл — жидккий кристалл и во всем интервале реализации ЖК-состояния.

Исследуемый полимер представляет собой экструдат, полученный формованием через фильтр 2 мм при 230° с приемом в холодную воду. Затем экструдат отжигали при 215° в течение 6 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 8 ч.

Рентгенограммы снимали в камере КРМ-1, модифицированной применительно к одновременному получению мало- и широкоугловых рентгенограмм с одного участка образца [6]. Рентгенограммы были получены в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Съемку производили при температурах 20, 150, 221° (температура перехода в ЖК-состояние) и $240, 271^\circ$ (вблизи перехода в изотропное состояние).

На рисунке приведены рентгенограммы ПФОБ при различных температурах. При 20, 150, 221° на широкоугловых картинах рассеяния имеют место кристаллические рефлексы. При 221° наряду с кристаллическими рефлексами на экваторе рентгенограммы наблюдается аморфное гало. Наиболее интересные изменения дифракционной картины происходят в области малых углов. Из рисунка видно, что повышение температуры до 150° приводит к незначительному смещению дифракционных пятен четырехточечного рефлекса (102). Соответствующие величины периодичности для первой слоевой d_1 и угла между пятнами на этой слоевой α_1 представлены в таблице. Как видно, при переходе от 20 до 150° величина d_1 уменьшается, а расстояние между пятнами возрастает. При 221° на малоугловой рентгенограмме наряду с кристаллическими рефлексами появляются еще четыре дифракционных пятна. Из таблицы следует, что при повышении температуры до 221° для кристаллических рефлексов характерно дальнейшее возрастание величины α_1 и понижение d_1 . Из рентгенограммы, полученной при 240° видно, что новые малоугловые рефлексы, появившиеся при 221° , остаются и при полном плавлении кристалла. Это позволяет однозначно отнести их к ориентированной ЖК-фазе. Очевидно, они отражают особенности слоевой упорядоченности в смектическом жидкокристалле. Величина угла между пятнами ЖК-рефлекса α_2 намного меньше, чем кристаллического, в то же время соответствующие ему величины d_2 отличаются незначительно. Повышение температуры до 240° приводит к сближению дифракционных пятен при увеличении d_2 . При 271° малоугловой рефлекс становится меридиональным и величина d_2 возрастает.

Таким образом, для исследуемого полимера переход от кристалла к жидкому кристаллу сопровождается качественным изменением дифракционной картины рассеяния рентгеновского излучения. Исчезает рефлекс, имеющий кристаллическое происхождение, и возникает новый рефлекс, отражающий слоевой порядок в жидкокристалле. Повышение температуры приводит к понижению d_1 , однако d_2 с увеличением температуры возрастает. Аналогичная антибатность в температурной зависимости характерна и для величин α . Если кристаллический малоугловой рефлекс представляет отражение (102), не связанный с плоскостью, в которой расположены мезогенные группы, то «жидкокристаллическая» четырехточка непосредственно отражает наклонную ориентацию этих плоскостей относительно оси экструдата. Очевидно, что при температурах, незначительно

превышающих температуру перехода, в исследуемом полимере формируется мезофаза типа смектик С. С приближением к температуре просветления наклон молекулярных осей относительно нормали к плоскости слоев уменьшается и полимер становится смектиком А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
2. Григорьев А. И., Матвеева Г. М., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 143.
3. Ельяшевич Г. К., Пашковский Е. Э., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 911.
4. Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гойхман А. Ш., Дмитрук Н. В., Желевская Л. П., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 894.
6. Ворона В. В., Гриценко Т. Н. // Приборы и техника эксперимента. 1983. № 1. С. 183.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию:
10.XI.1986

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

УДК 541.64 : 539.2

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ ОТНОШЕНИЕ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВ ОБЪЕМ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чистов С. Ф., Яковleva Н. А.

Данная работа посвящена анализу имеющегося к настоящему времени в литературе материала о величинах характеристического отношения C_∞ линейных полимеров с использованием полученного в работе [1] выражения

$$C_\infty \sim \sqrt[3]{V_x/l^3}, \quad (1)$$

где V_x — собственный (недоступный для других молекул) объем молекулы, приходящийся на 1 связь в ее главной цепи; l — длина этой связи, для молекул с различными связями в главной цепи следует взять среднеквадратичную длину.

Вывод соотношения (1) был основан на результатах сопоставления теоретических и полученных в эксперименте зависимостей $\eta D/T = f(M)$ (η — динамическая вязкость расплава полимера; D — коэффициент самодиффузии; M — ММ) [1, 2]. Ретроспективный анализ, однако, показывает, что оно может быть получено прямо из использованной в работах [1, 2] модели перекрывающихся статистических клубков в варианте «ожерелья» при условиях равенства средних квадратов инерции $\langle s^2 \rangle$, контурных длин и собственных объемов реальной и модельной макромолекул (условие равенства собственных объемов, являющееся несколько необычной детализацией модели «ожерелья», было использовано в работе [2] для установления взаимосвязи между характеристиками реальной полимерной цепи и параметрами потенциала невалентного парного взаимодействия сегментов модельной цепи).

Поскольку для имеющей гауссову конформацию модельной цепи отношение $\langle s^2 \rangle/d_c^2$ ($\langle s^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса инерции; d_c — диаметр сегмента) не зависит от d_c , характеристическое отношение реальной полимерной цепи пропорционально числу связей в ее главной цепи m , приходящемуся на один сегмент модельной цепи. Условия равенства контурных длин и собственных объемов приводят соответственно к уравнениям

$$d_c = ml \quad (2)$$