

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ
УПОРЯДОЧЕННОСТИ В СОПОЛИМЕРАХ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ**

Цукрук В. В., Йенихен Д., Шилов В. В.

ЖК-сополимеры на основе ПЭТФ и оксибензойной кислоты (ОБК) используются для получения высокомодульных волокон путем экструзии ЖК-расплава [1–3]. Отличительной особенностью сополимеров этого типа являются значительная гетерогенность структуры, обусловленная блочностью химического строения макромолекул, и предельно малые значения коэффициентов термического расширения $<10^{-6}$ град $^{-1}$ [3–5]. Однако до настоящего времени не имеется данных об особенностях изменения частично кристаллической и ЖК-структур сополимеров при вариации температуры в широком диапазоне.

В настоящей работе проведены рентгенографические исследования изменения структурных характеристик ряда сополимеров ПЭТФ — ОБК при изменении температуры в пределах частично кристаллического и

Структурные характеристики сополимеров

[ОБК], %	C, %	D ₁ , Å	L ₁ , Å	$\alpha \cdot 10^5$ град $^{-1}$ ($T < T_c$)	$\alpha \cdot 10^4$ град $^{-1}$ ($> T_c$)
60	18	4,58	155	7,1/42	1,3/4,6 (11,8 $T > T_{\text{пл}}$)
75	37	4,52	121	1,8/15	2/4,5
80	42	4,51	109	2,6/11	1,2/3,2

Примечание. Величина в числителе относится к кристаллической составляющей, в знаменателе — к аморфной.

ЖК-состояний. Объектами исследования служили образцы ПЭТФ — ОБК с содержанием звеньев ОБК 60, 75 и 80%, получаемые по схеме Кунфуса — Джексона [6].

Образцы для рентгенографических исследований готовили в кюветах с тefлоновыми окошками толщиной 3 мкм. Образцы предварительно отжигали вблизи температуры плавления в течение 8 ч. Кривые рассеяния рентгеновских лучей получали на дифрактометре с точечной коллимацией первичного пучка, с использованием медного излучения, фильтрованного никелевой фольгой. Сканирование проводили в диапазоне углов от 1,5 до 45° с шагом 0,25°. Задаваемую температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.

На рис. 1 приведены кривые рассеяния рентгеновских лучей сополимерами при комнатной температуре, а также гомополимеров ПЭТФ и ПОБК. В исходных гомополимерах наблюдается система кристаллических рефлексов, существенно более острых в ПОБК. На дифрактограммах сополимеров после отжига на фоне диффузного гало имеется ряд острых пиков, положения которых не совпадают с системой рефлексов ни одного из гомополимеров. Соотношение интенсивностей кристаллических пиков и аморфного гало позволяет оценить величину индекса кристалличности: он составляет 20–40% (таблица). При увеличении доли звеньев ОБК индекс кристалличности возрастает, межплоскостные расстояния уменьшаются, увеличивается ширина рефлексов.

На рис. 2 представлены профили главных максимумов сополимеров при вариации температуры. Рост температуры приводит к сдвигу кристаллических рефлексов и диффузного гало в сторону меньших углов рассеяния, уменьшению интенсивности кристаллического рефлекса. Как вид-

но из рис. 3, значения межплоскостных расстояний для кристаллических рефлексов и аморфного гало возрастают практически линейно при повышении температуры в пределах стеклообразного состояния и затем до температур плавления. При этом рост межплоскостных расстояний для аморфного гало происходит значительно интенсивнее, чем для кристалли-

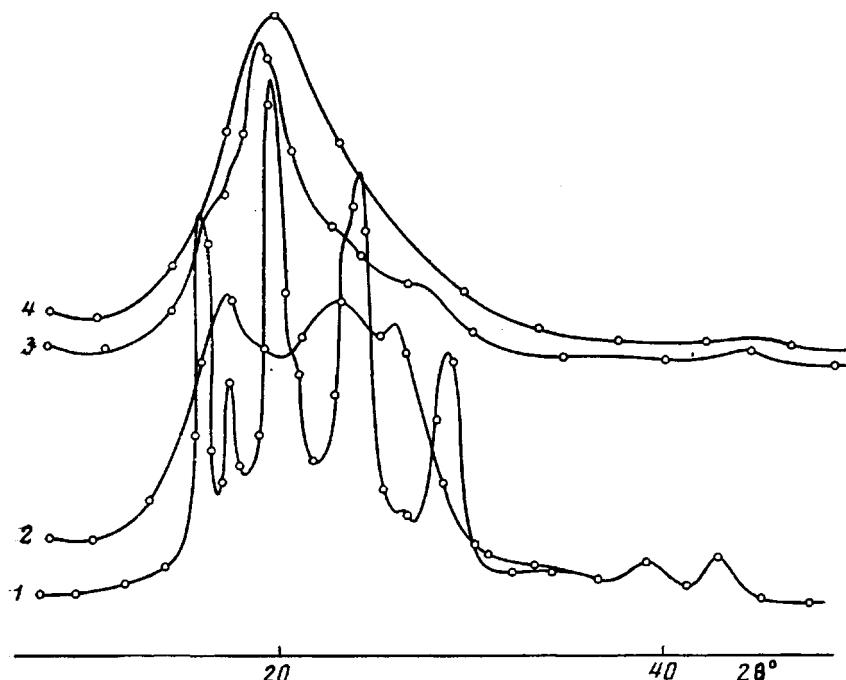


Рис. 1. Кривые рассеяния рентгеновских лучей для исследуемых систем гомополимера ПОБК (1), ПЭТФ (2), а также сополимеров с 75 или 80% ОБК (3) и с 60% ОБК (4)

ческого рефлекса. На этом же рисунке приведены температурные зависимости индексов кристалличности C для исследуемых систем и величин поперечных размеров кристаллитов L_{\perp} , рассчитанных из полуширины кристаллического рефлекса по формуле Шеррера [7]. При температурах меньше T_c индекс кристалличности и размеры кристаллитов практически не изменяются, а при более высоких температурах происходит постепенное понижение индекса кристалличности при одновременном увеличении значений L_{\perp} , которое сменяется резким падением до нуля вблизи температур плавления (рис. 3).

Как видно из сопоставления кривых рассеяния сополимерами и соответствующими гомополимерами, система кристаллических рефлексов последних практически не проявляется на кривых рассеяния сополимерами. Это свидетельствует об отличиях кристаллических структур данных систем и отличает исследуемые сополимеры ПЭТФ — ОБК от изучаемых ранее [3—5], для которых была обнаружена кристаллическая структура, близкая к структуре ПОБК. Такое различие может быть обусловлено отсутствием в цепи макромолекул исследуемых сополимеров длинных блоков последовательностей звеньев одной природы (меньшей гетерогенностью химического строения).

Исследуемые сополимеры являются частично кристаллическими системами с невысоким значением индекса кристалличности: 18% при 60% ОБК. Однако увеличение доли жесткоцепных звеньев в цепи способству-

ет существенному улучшению упорядоченности: индекс кристалличности увеличивается более чем в 2 раза, рыхлость боковой упаковки уменьшается (величины D уменьшаются), несколько уменьшаются и поперечные размеры кристаллитов (таблица). Последнее указывает на то, что увеличение степени кристалличности происходит за счет значительного увеличения продольных (вдоль оси макромолекул) размеров кристаллитов.

Экстраполяцией температурных зависимостей C к нулю (рис. 3) получены температуры плавления в 230, 270 и 280° в пределах ошибки ($\pm 5^\circ$) для сополимеров с 60, 75, 80% ОБК, что коррелирует с литературными данными [3–5]. Увеличение средних поперечных размеров кристаллитов при повышении температуры вблизи $T_{\text{пл}}$ может быть обусловлено плавлением наиболее мелких, дефектных кристаллитов. Подтверждением этому является и одновременное снижение индекса кристалличности в этом же диапазоне температур (рис. 3). Сохранение диффузного широкогоуглового максимума в сополимере с 60% ОБК в ЖК-фазе

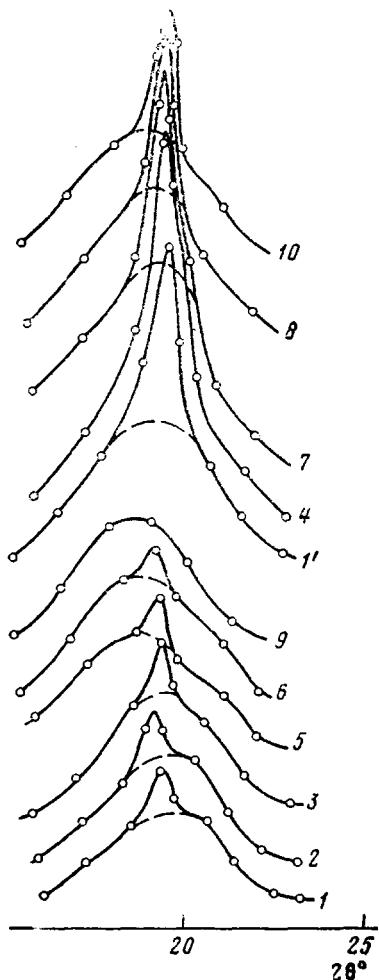


Рис. 2

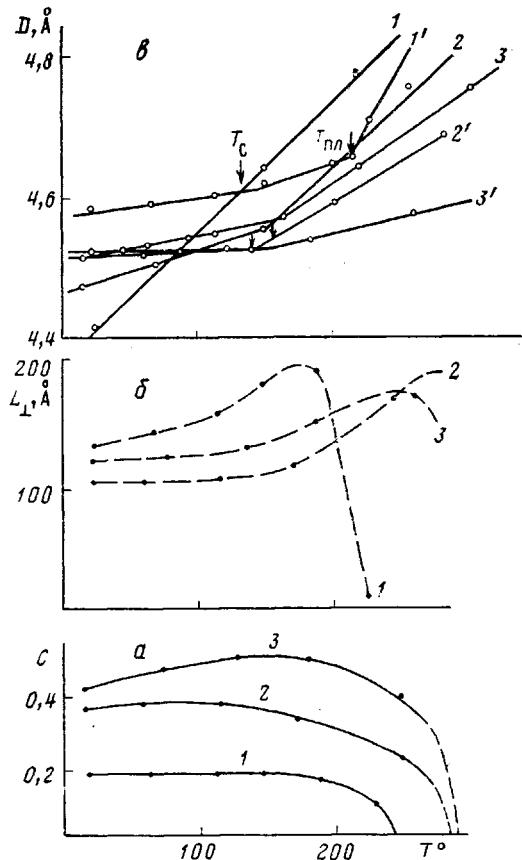


Рис. 3

Рис. 2. Профили рассеяния в области главного максимума для сополимеров с 60% (1–3, 5, 6, 9) и 75% ОБК (1', 4, 7, 8, 10) при $T=20$ (1, 1'), 90 (2), 120 (3), 145 (4), 180 (5), 200 (6), 225 (7), 255 (8), 260 (9) и 280° (10)

Рис. 3. Температурные зависимости индекса кристалличности (а), поперечных размеров кристаллитов (б) и межплоскостных расстояний (в) для аморфного (1–3) и кристаллического рефлексов (1'–3') для сополимеров с 60 (1), 75 (2) и 80% ОБК (3). Стрелками отмечены T_c и $T_{\text{пл}}$ (для кривой 1)

свидетельствует о жидкостной боковой упаковке макромолекул, характерной для нематических фаз.

Из температурных зависимостей D можно оценить величину термического коэффициента расширения $\alpha = (D - D_0)/D_0 \Delta T$ (таблица). Как видно, значения α находятся на уровне $(2-7) \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$ для кристаллической фазы и $(1-4) \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ для аморфной фазы $<T_c$, причем минимальные значения α характерны для сополимера с 80% ОБК. При размораживании сегментальной подвижности макромолекул сополимеров ($выше T_c$) значения α увеличиваются на порядок и составляют $(1-3) \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, при этом мало различаясь для сополимеров различного состава. В ЖК-расплаве (сополимер с 60% ОБК) α увеличивается еще на порядок и достигает значений $\sim 10^{-3}$ град $^{-1}$ (таблица). Таким образом, процессы термического расширения в исследованных сополимерах отличаются большим многообразием: интенсивность разрыхления упаковки макромолекул в кристаллических и аморфных составляющих существенно различна, размораживание сегментальной подвижности приводит к значительному повышению (на порядок) коэффициентов расширения, минимальные коэффициенты расширения достигаются при максимальном содержании жесткоцепных звеньев ($\sim 10^{-5}$ град $^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer M., N. Y. 1982. 400 p.
2. Advances in Polymer Science V. 59-61./Ed. by Gordon M., Plate N. A. Berlin, 1984.
3. Lenz R. W., Jin J. L. // Polymer News. 1986. V. 11. № 7. P. 200.
4. Blackwell J., Lieser G., Gutierrez G. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1418.
5. Takeuchi Y., Yamamoto S., Yamakawa S. // Polymer J. 1984. V. 16. № 7. P. 579.
6. Jackson W., Kunjuss H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2043.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1963. 500 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт технологий полимеров АН ГДР,
Дрезден

Поступила в редакцию
16.VIII.1987

УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Греков А. П., Журило А. А., Веселов В. Я.

Краун-эфиры представляют собой перспективный класс комплексообразующих реагентов [1], а способность претерпевать химические превращения позволяет использовать их в реакциях получения полимерных материалов [2]. В литературе имеются сообщения о получении полимеров на основе краун-эфиров, в частности на основе дibenzo-18-краун-6 (ДБК) [3-5].

В настоящей работе были получены полиуретаномочевины, содержащие краун-эфирные фрагменты, путем взаимодействия диизоцианатов с диаминами на основе ДБК. При нитровании ДБК смесью концентрированной азотной кислоты ($d=1,42$) и ледяной уксусной кислоты в смеси хлороформ — уксусная кислота получали *цис*- и *транс*-изомеры динитропроизводных ДБК, которые разделяли благодаря их различной растворимости в органических растворителях; общий выход продукта 90%. Продукты представляли собой светло-желтые кристаллические вещества с температурой плавления 205–206 (*цис*-изомер) и 246° (*транс*-изомер) [4].