

ляют $\sim 9,30$ мкм для СЭВА и $\sim 11,50$ мкм для ПЭНП. При переходе от СЭВА к ПЭНП наблюдается тенденция к росту параметра $\langle \tilde{r} \rangle$, т. е. увеличению размера дефектов в матрице ПЭНП по сравнению с СЭВА. Вместе с тем локальная концентрация гексана φ_g , обусловленная преимущественно общим содержанием таких дефектов в полимерной матрице, в ПЭНП оказывается ниже, чем в СЭВА (табл. 2). Сопоставление указанных экспериментальных фактов позволяет сделать вывод о том, что по количеству дефектов, несмотря на меньший их размер, структура аморфной фазы СЭВА является более рыхлой и гетерогенной по сравнению с ПЭНП. Об этом свидетельствует также рост сегментальной подвижности макропепей в аморфной фазе при переходе от ПЭНП к СЭВА и большие значения D_s гексана в сополимере.

Таким образом, полученные экспериментальные данные дают основание считать, что улучшение диффузионных характеристик статистического сополимера СЭВА по сравнению с ПЭНП вызвано особенностями структурно-морфологической организации матрицы сополимера, а именно более низкой кристалличностью, ростом дефектности и сегментальной подвижности цепей в аморфной фазе.

Авторы благодарят Н. А. Палихова за микрофотосъемку образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. М. Диффузия в мембранах. М., 1980. 231 с.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1981. 230 с.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.
4. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 301 с.
5. Федотов В. Д. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1980. 272 с.
6. Stejskal E. O., Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 288.
7. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
8. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М., 1972. 94 с.
9. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. 476 с.
10. Zupancic J., Lahajnar G., Blinc R., Reneker D., Peterlin A. // Polymer Sci. Polymer Phys. Sd. 1978. V. 16. № 9. P. 1399.
11. Fleischer G. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 8. P. 423.
12. Скирда Л. А., Косточки А. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1253.
13. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1986. 205 с.
14. Резебуа П., де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М., 1980. 423 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

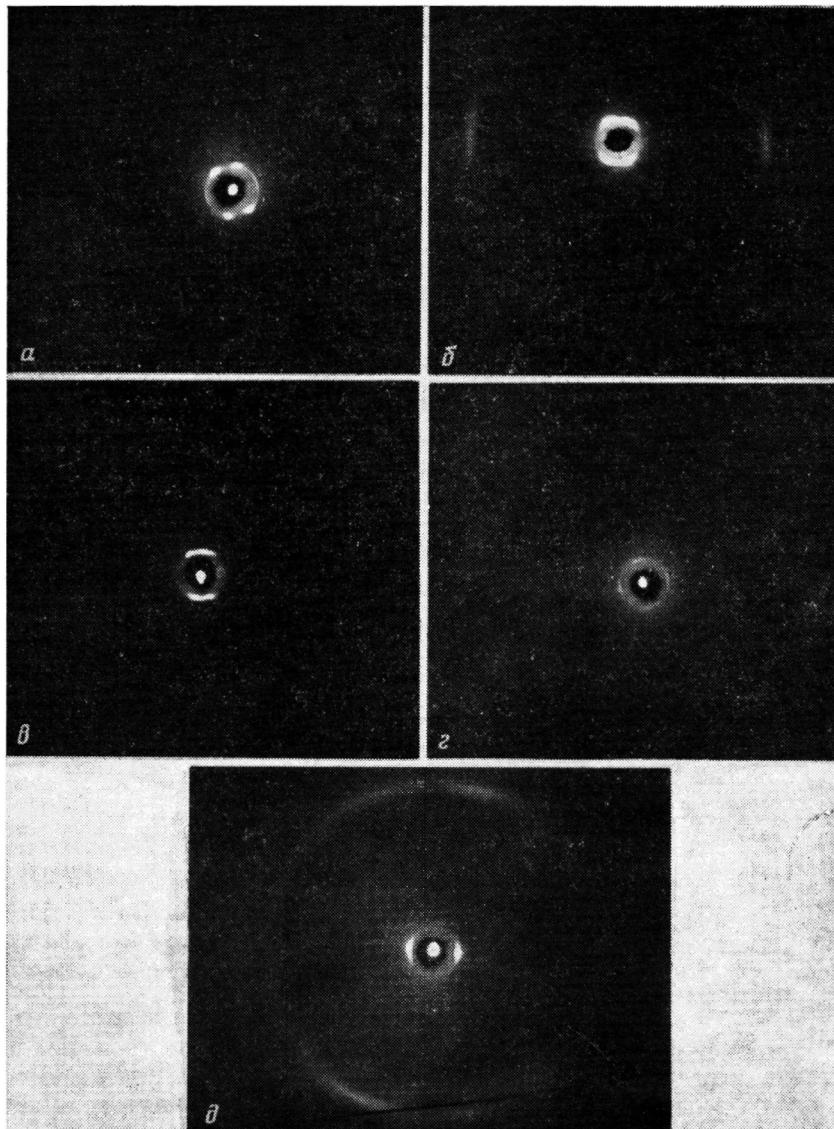
Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 541,64 : 539.2

ОБ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОАТА

Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я.,
Скородов С. С.

В работе [1] было установлено, что величины ММ полимеров влияют на направление ориентации мезогенных групп термоторопных полимеров при механической ориентации их ЖК-расплавов. Мезогенные группы полимеров с большими ММ располагаются вдоль, а с малыми ММ — поперек оси ориентации. При изучении поли(олигооксипропилен-250)-терефталоил-бис-(4-оксибензоата) [2] мы наблюдали одновре-



Рентгенограммы ориентированных механической вытяжкой из ЖК-расплавов образцов ПДТОБ до и после фракционирования: *α* – исходный образец, *β–δ* – образцы I–IV

менную ориентацию мезогенных групп как вдоль, так и поперек оси вытяжки, что, по-видимому, связано с полидисперсностью образца. Однако не исключено, что полидисперсность ЖК-областей по размерам может наблюдаться и в расплавах ЖК-полимеров с более или менее узким ММР, поэтому представляло интерес провести изучение ориентации мезогенных групп на фракционированных образцах термотропных ЖК-полимеров.

Исследования проводили на образцах полидекаметилентерефталоил-*bis*-4-оксибензоата (ПДТОБ) с $M_n = 170 \cdot 10^3$ (образец I), $100 \cdot 10^3$ (образец II), $70 \cdot 10^3$ (образец III) и $35 \cdot 10^3$ (образец IV), полученных дробным осаждением исходного образца с $M_n = 150 \cdot 10^3$ из растворов в трифторуксусной кислоте (ТФУК) четыреххлористым углеродом. Синтез ПДТОБ описан в работе [3]. ММ рассчитывали из значений характеристических вязкостей $[\eta]$, измеренных в ТФУК при 25° по формуле Марка –

Куна – Хаувинка $[\eta] = 9,6 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$ [4], которая была уточнена с использованием инкремента показателя преломления $dn/dc = 0,27$, взятого из работы [5]. Температуры перехода в изотропное состояние всех образцов, измеренные на столике Бодтиуса, 295° . Исследования проводили рентгенографическим методом, использовали Си K_α -излучение ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром [6]. Ориентацию ЖК-расплавов осуществляли вытягиванием волокон при 285° , а съемку ориентированных образцов – при комнатной температуре. Для определения направления ориентации мезогенных групп использовали положение внутренних наиболее сильных рефлексов с межплоскостным расстоянием $d = 27,2 \text{ \AA}$.

На рисунке представлены рентгенограммы всех исследованных образцов. На рисунке *a* наблюдаются рефлексы, расположенные около меридiana (четырехточках), и рефлексы, расположенные на экваторе. На рисунках, *b* и *c* наблюдаются рефлексы только около меридiana, на рентгенограмме рисунка, *g* рефлексы расположены как на меридиане, так и на экваторе, а на рисунке, *d* – только на экваторе. Необходимо отметить, что наличие четырехточки на рентгенограмме вместо меридиональных рефлексов объясняется тем, что при кристаллизации текущего расплава происходит сдвиг мезогенных групп друг относительно друга и наклон смектических плоскостей. Это означает, что у исходного нефракционированного образца и образца III мезогенные группы располагаются как вдоль, так и поперек оси ориентации, у наиболее высокомолекулярных фракций I и II – только вдоль, а для низкомолекулярной фракции IV – только поперек оси ориентации. Если считать, что направление ориентации мезогенных групп зависит от соотношения продольных (т. е. вдоль направления мезогенных групп) и поперечных размеров текущих упорядоченных ЖК-областей, а при механической ориентации домены большими размерами устанавливаются вдоль оси вытяжки, тогда у образцов I и II с $M_n = 170 \cdot 10^3$ и $100 \cdot 10^3$ и у образца IV с $M_n = 35 \cdot 10^3$ образуются домены, у которых все продольные размеры больше и меньше поперечных соответственно. У образца III с $M_n = 70 \cdot 10^3$ так же, как у исходного нефракционированного образца, образуются домены с продольными размерами, как большими, равными, так и меньшими поперечных.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 421.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 758.
- Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скорогодов С. С. А. с. 792834 СССР // Б. И. 1982. № 12.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
- Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Beljaeva E. V., Okatova O. V., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J., 1984. V. 20. № 8. P. 817.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1988