

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballauff M., Schmidt G. F. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1987. В. 8. № 2. С. 93.
2. Ahroni S. M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
3. Iimura K., Koide N., Tanabe H., Takeda M. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. № 10. С. 2569.
4. Зуев В. В., Смирнова Г. С., Жукова Т. И., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 368.
5. Sawicki E., Ray F. E. // J. Organ. Chem. 1954. V. 19. № 9. P. 1903.
6. Смирнова Г. С., Андреев Д. Н., Лобанова Е. С. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 4. С. 782.
7. Андреев Д. Н., Кухарская Э. В. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 5. С. 1353.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14.07.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. И. Григорьев, Г. Н. Матвеева, С. В. Лукасов,  
О. Н. Пиранер, А. Ю. Билибин, А. В. Сидорович

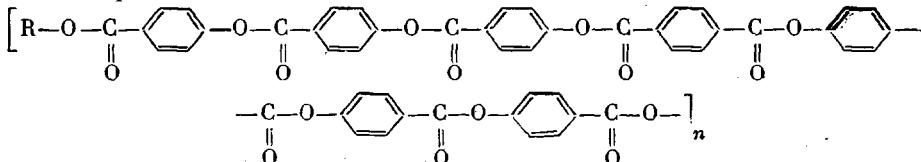
### О МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-1000-ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОИЛ- бис-4'-ОКСИБЕНЗОИЛ-бис-4''-ОКСИБЕНЗОАТА

Полиэтиленгликоль-1000-терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4' - оксибензоил-бис-4''-оксибензоат образует в расплаве специфический тип ЖК-состояния, которое реализуется путем плавления слоев, включающих гибкие оксиэтиленовые связывки при сохранении упорядоченности в поперечном направлении между мезогенными группами.

Известно, что полимеры с мезогенными группами и гибкими связывками в основной цепи могут образовывать термотропные системы смектического и нематического типа [1]. В случае смектического ЖК-состояния на рентгенограммах наблюдаются «внутренние» кольца, связанные с длиной повторяющегося участка цепи, и «наружное» гало, характеризующее жидкостной характер упаковки макромолекул. Во втором случае «внутренние» кольца отсутствуют, а наблюдается только «наружное» гало [2].

Нами в полиэтиленгликоль-1000-терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4''-оксибензоате (ПЭГ-ОБ) обнаружен температурный переход из кристаллического в мезоморфное состояние, которое не может быть идентифицировано на основании рентгеновских дифракционных картин, описанных выше.

Полимер ПЭГ-ОБ



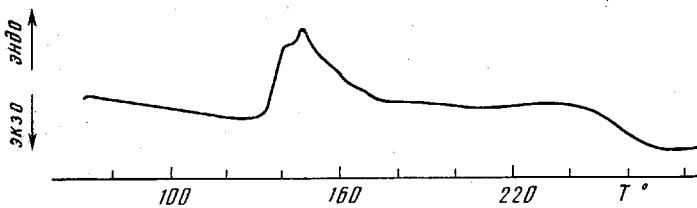


Рис. 1. Кривая ДСК для ПЭГ-ОБ после предварительного нагревания до 250° и охлаждения до 20°

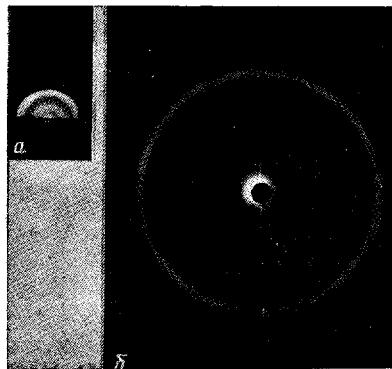


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенограммы от ПЭГ-ОБ, предварительно прогретого до 250° и охлажденного, при 20° под большими (а) и малыми углами (б)

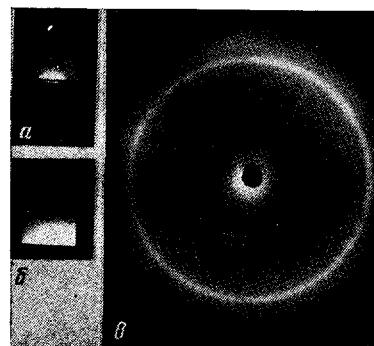


Рис. 3

Рис. 3. Рентгенограммы от ПЭГ-ОБ, предварительно прогретого до 250° и охлажденного до 20°, под малыми углами при 170° (а) и 205° (б) и под большими углами при 205° (в)

(R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>18-20</sub>) был получен высокотемпературной поликонденсацией терефталоил-бис-4-оксибензоилхлорида с бис-(4-оксибензоил-4'-оксибензоильным) производным ПЭГ-1000 в среде дифенилоксида [3]. Характеристическая вязкость, измеренная в хлороформе, равна 0,41 дл/г.

Рентгенограммы под большими углами рассеяния получали, используя высоковольтный источник питания ВИП-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3, снабженную электропечью для плавления образцов. Рентгенограммы под малыми углами получали, используя генераторное устройство ДРОН-1 и малоугловую камеру типа Kratky с электропечью для плавления образцов. Использовали изучение Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), фильтрованное Ni фильтром. Температуры плавления и перехода в ЖК-состояние определяли с помощью малогабаритного нагревательного столика типа «Боэтиус» и на сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. Скорость сканирования 8 град/мин.

На термограммах образца полимера, предварительно прогретого до 250° и охлажденного со скоростью 32 град/мин до 20° в области 140–160°, наблюдается эндотермический переход с теплотой перехода 10 кДж/кг (рис. 1).

На рис. 2 приведены рентгенограммы полимера при 20°, предварительно прогретого до 250°, на которых наблюдается «внутреннее» кольцо с  $d=75 \text{ \AA}$ , связанное с длиной повторяющегося участка цепи и характеризующее наличие четкой слоистой структуры (рис. 2, а), и «внешние» кольца с  $d=5,4; 4,6$  и  $3,9 \text{ \AA}$ , характеризующие боковую упаковку мезогенных групп и гибких оксиэтиленовых развязок (рис. 2, б). Размеры упорядоченных областей в боковом направлении, определенные по полуширине рефлекса с  $d=4,6 \text{ \AA}$ , составляют  $\sim 150 \text{ \AA}$ .

На рис. 3 представлены рентгенограммы от ПЭГ-ОБ при 170 и 205°. На рентгенограмме, полученной под малыми углами при 170° (рис. 3, а),

наблюдается «внутреннее» кольцо с  $d=83$  Å, которое исчезает при повышении температуры до 205° (рис. 3, б). На рентгенограмме, полученной под большими углами (рис. 3, в), наблюдается кольцо с  $d=4,6$  Å, которое сохраняется во всем исследованном интервале температур, вплоть до 300°. Размеры упорядоченных областей в боковом направлении при 205° составляют  $\sim 300$  Å.

Такой вид рентгеновской дифракционной картины означает, что в ЖК-состоянии по мере увеличения температуры нарушается регулярность слоевого порядка при сохранении упорядоченности между мезогенными группами в боковом направлении. По-видимому, такой тип специфического ЖК-состояния в ПЭГ-ОБ образуется за счет плавления слоев, включающих гибкие оксиэтиленовые развязки при сохранении упорядоченности в поперечном направлении между мезогенными группами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
3. Билибин А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 163.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
06.09.89

УДК 541.64:539.2:547.422-31

© 1990 г. И. Н. Топчиева, С. В. Осипова, В. А. Касаинин

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В работе методом светорассеяния изучена температурная зависимость структурообразования блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена типа АВ в разбавленных водных растворах. Показано, что мицеллообразование начинается при нагревании раствора выше 30°, а при температурах ниже 30° в растворе существуют аномально большие частицы. Сделано предположение о природе этих частиц.

Блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена (проксанолы, плюроники, полоксамеры) – дифильные соединения, гидрофобной частью которых является полипропиленоксид (ППО), а гидрофильной – полиэтиленоксид (ПЭО). Как известно, растворы полимеров, содержащих термодинамически несовместимые блоки, склонны к микрофазовому разделению. Кроме того, особенности поведения олигомеров ППО в водных растворах, выявленные при изучении их термодинамических функций [1, 2], обусловливают более сложный процесс ассоциации изучаемых блок-сополимеров по сравнению с описанной для других блок-сополимеров дифильной природы [3].

В настоящей работе методом светорассеяния было проведено исследование температурной зависимости основных характеристик структурообразования блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена – ММ