

3. Соломенцева И. М. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР, 1972. С. 185.
 4. Антипина А. Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1971.
 5. Ruety C. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1962. V. 83. P. 386.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
23.01.91

УДК 541.64:539.2

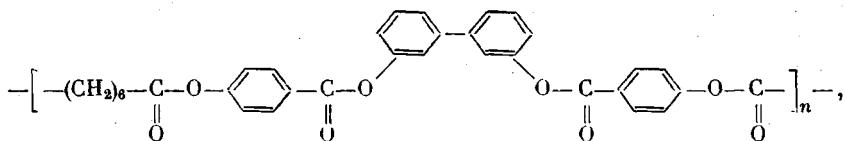
© 1991 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,
А. В. Сидорович, А. В. Теньковцев, А. Ю. Билибин

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА С КОНФОРМАЦИОННО ГИБКИМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Проведено исследование термотропного поли-3,3'-бифенилен-фубероил-бис-4-оксибензоата, содержащего конформационно гибкие мезогенные группы и гексаметиленовые развязки в основной цепи. Введение в мезогенную группу двух фениленовых колец в мета-положении, обеспечивающих ей определенную степень гибкости, существенно понижает температуру перехода в ЖК-состояние и сужает область существования ЖК-фазы нематического типа. Сопоставление экспериментальных и расчетных размеров проекций повторяющихся участков цепей на ось макромолекулы приводит к заключению об образовании макромолекулами спиральной конформации в кристаллическом состоянии.

В последние годы широкое развитие получили исследования термотропных ЖК-полимеров с жесткими мезогенными группами, разделенными гибкими развязками в основной цепи. Однако несомненный интерес представляет исследование ЖК-состояния, образуемого полимерами, у которых мезогенные группы имеют определенную степень гибкости [1, 2].

В настоящей работе изучали поли-3,3'-бифенилен-фубероил-бис-4-оксибензоат (ПБФО)



являющийся одним из серии полимеров, синтезированных методом высокотемпературной поликонденсации алкалоил-бис-4-оксибензоилхлоридов с 3,3'-диоксибифенилом в среде дифенилоксида и описанных ранее в работе [3]. Характеристическая вязкость полимера, измеренная в хлороформе, равна 0,74 дL/g, $M=5 \cdot 10^4$.

Исследование проводили рентгенографическим методом с использованием высоковольтного источника питания ВИП-2-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK-3 с электропечью для плавления образцов. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром. Температуры перехода в ЖК-состояние ($T_{\text{жк}}=160^\circ$) и изотропное ($T_{\text{и}}=170^\circ$) определяли с помощью малогабаритного нагревательного столика типа «Боэтиус».

В исходном непосредственно после поликонденсации состоянии образец ПБФО образует сильно дефектную кристаллическую структуру. После отжига в течение 1 ч при 80° образуется четко выраженная кристал-

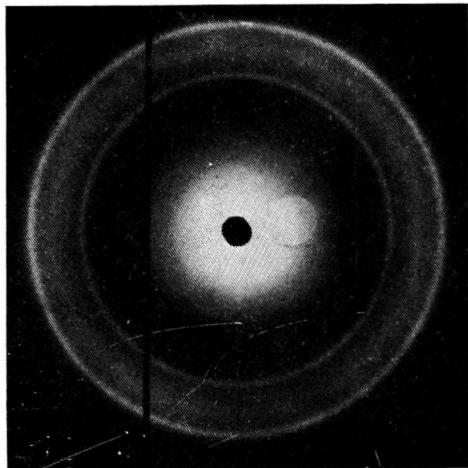


Рис. 1. Рентгенограмма образца ПБФО, отожженного в течение 1 ч при 80°, снятая при 20°

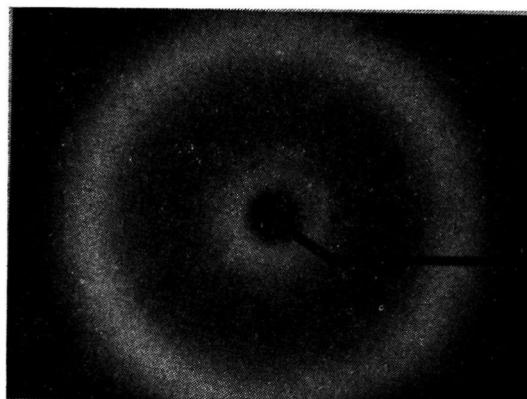


Рис. 2. Рентгенограмма образца ПБФО при 160°

лическая структура (рис. 1, таблица). При нагревании образца до 160° все кристаллические рефлексы исчезают и на рентгенограмме наблюдается гало с межплоскостным расстоянием $d=4,5 \text{ \AA}$ (рис. 2). В то же время яркая картина на поляризационном столике показывает, что полимер находится в анизотропном состоянии. Совокупность этих данных позволяет сделать вывод о том, что образец ПБФО при 160° образует ЖК-расплав нематического типа. Выше 170° имеет место переход в изотропное состояние. При медленном охлаждении расплава до комнатной температуры наблюдается обратный переход из изотропного в ЖК-состояние нематического типа с последующей рекристаллизацией (таблица). Если сопоставить полученные результаты с данными для полимера, содержащего в мезогенной группе вместо двух фениленовых колец в *мета*-положении одно — в *пара*-положении, у которого $T_{жк}=280^\circ$, а T_i находится выше температуры термического разложения [4, 5], то можно заключить, что изменения в мезогенных группах, обеспечивающие им определенную степень гибкости, существенно понижают температуру перехода в ЖК-состояние и сужают область существования самой ЖК-фазы.

На рис. 3 представлена рентгенограмма волокна ПБФО, полученного из расплава. На рентгенограмме наблюдается гало со сгущениями на экваторе с $d=4,5 \text{ \AA}$. Это означает, что при вытяжке волокон из расплава

Межплоскостные расстояния d образца ПБФО в неориентированном и ориентированном состояниях при различных температурах

Образец	T , время	Значения d , Å					
Неориентированное							
Исходный, отжиг	80°, 7 ч	9,32 4,06	8,36 3,61	5,86 3,40	5,31	4,5 (гало)	
Исходный	125–130° 160°		5,34	4,6 (гало) 4,6 (гало)	4,08		
Образец охлажден из расплава	160°		5,39	4,5 (гало)	4,07		
Ориентированное							
Волокно из расплава Волокно, отжиг	— 80°, 2 ч		9,17 5,26 3,58	4,5 (гало) Экватор (около экватора) 4,46	8,17 4,04 3,38	5,82 3,29	3,63 2,96

происходит ориентация макромолекулярных цепей вдоль оси вытяжки, а нематическое ЖК-состояние замораживается при охлаждении расплава.

На рис. 4 представлена рентгенограмма волокна ПБФО, отожженного в течение 2 ч при 80°, а в таблице — межплоскостные расстояния d , характеризующие порядок как вдоль цепи, так и поперек цепей. Межплоскостные расстояния, характеризующие боковую упаковку макромолекул, совпадают с таковыми для неориентированного кристаллического образца, т. е. при ориентации полимера кристаллическая структура не изменяется. Четкие меридиональные рефлексы с $d=5,82$ и 2,96 Å находятся на пятой и десятой слоевых линиях и соответствуют периоду идентичности $L_s=29,6$ Å. Исходя из известных длин связей и валентных углов, рассчитали величину проекции повторяющегося участка цепи на ось макромолекулы L для различных конформаций. Для *транс*-конформации L составляет 32,3 Å. Если в повторяющемся участке цепи осуществляется поворот вокруг оси на 180° (*cis*), 72° (спираль типа 5₁) и 144° (спираль типа 5₂), то $L=25,8$; 27,3 и 29,7 Å соответственно. Если сопоставить экспериментальное значение периода идентичности L_s с результатами расчета L_p и принять, что все метиленовые группы находятся в *транс*-положении, то наиболее удовлетворительное совпадение будет

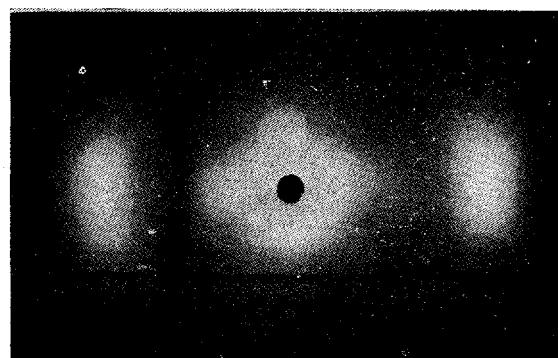


Рис. 3. Рентгенограмма волокна ПБФО при 20°

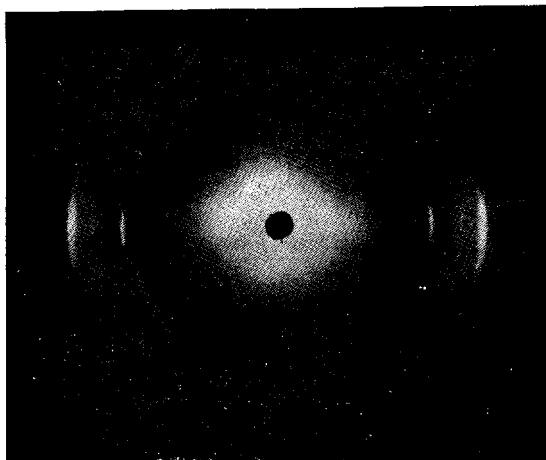


Рис. 4. Рентгенограмма волокна ПБФО, отожженного при 80° в течение 2 ч, снятая при 20°

в том случае, если в повторяющемся участке цепи осуществляется поворот вокруг оси, соединяющей центральные фениленовые кольца, на угол 144°, т. е. в кристаллическом состоянии макромолекулы образуют спиральную структуру с пятью мономерными звенями, приходящимися на два витка спирали (спираль типа 5₂).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Yourd R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 379.
2. Ungar G., Feijou J. L., Keller A., Yourd R., Percec V. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3411.
3. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. S. 3013.
4. Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 739.
5. Polymer. Liquid Cryst./Ed. by Blumstein A. N. Y.; L., 1985.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.02.91

УДК 541.64:543.544:547.315

© 1991 г. Р. Г. Марданов, В. Г. Заикин, В. А. Яковлев,
Н. А. Платэ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗВЕНЬЕВ В СОПОЛИМЕРАХ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии (температура пиролиза 600°) исследованы сополимеры бутадиена с изопреном с содержанием последнего от 5,5 до 33 мол.%. По выходам гомо- и гетеродимеров определены концентрации диад бутадиен – бутадиен, изопрен – изопрен и бутадиен – изопрен в изученных сополимерах.

Метод пиролитической газовой хроматографии оказался довольно эффективным при изучении микроструктуры гомополимеров ряда бутадиена (БД) и изопрена (ИЗ), полученных различными способами [1–4], а также микроструктуры сополимеров бутадиена [5]. Характер термо-