

определяющими гибкость фибрилл при прочих равных условиях, являются плотность возникающих крейзов, обусловливающая длину фибрилл в крейзах, и их жесткость, задаваемая модулем упругости и уровнем напряжения, действующим на фибрillу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Kambour R. P. // Macromol. Revs. 1973. V. 7. P. 1.
3. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
4. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
5. Волынский А. Л., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. / Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
6. Kramer E. J. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
7. Argon A. S., Salama M. M. // Phil. Mag. 1977. V. 36. № 5. P. 1217.
8. Paredes E., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 5. S. 2707.
9. Chou S. J., Baer E. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 369.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
15.07.91

УДК 541.64:532.2

© 1992 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,  
С. В. Лукасов, А. Д. Савенков, А. В. Сидорович,  
Г. С. Смирнова, С. С. Скороходов

#### МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ- 1,3-БИС-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-1,3-ДИСИЛА-2-ОКСА- ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-n-ОКСИБЕНЗОАТА)

Проведено сравнительное исследование мезоморфных свойств термотропного поли(1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(гидроксиметил)-1,3-дисила-2-окса-терефталоил-ди-n-оксибензоата), содержащего «нагруженную» гибкую связь в основной цепи. Показано, что замена трех централь-

ных метиленовых звеньев в гибкой связке на группу  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$

приводит к изменению типа ЖК-структуры, снижению температуры перехода в ЖК- и изотропное состояния и сужению области существования ЖК-фазы нематического типа.

Известно, что политетрафталоил-ди-n-оксибензоаты (ТОБ) с нечетным числом звеньев в гибких связках образуют ЖК-расплавы смектического типа [1-4]. В работе [2] был изучен ТОБ с девятью метиленовыми звеньями в гибкой связке, а в работе [3] – ТОБ, у которого три средних метиленовых звена были заменены на более «нагруженную» группу  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | & | \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$ . Замена трех средних метиленовых групп при сохранении общей длины гибкой связки не привела к изменению типа мезофазы.

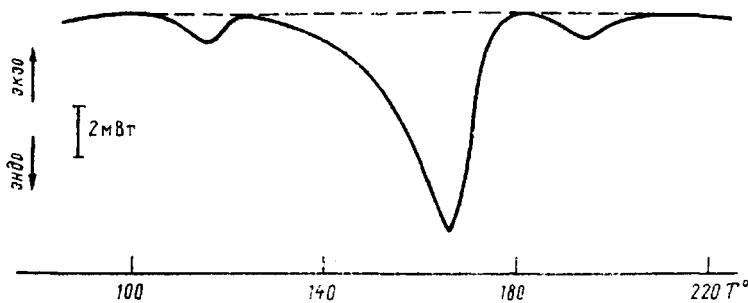
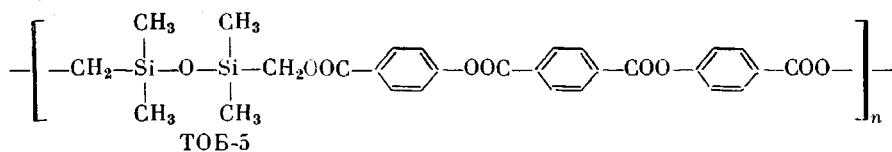


Рис. 1. Термограмма образца ТОБ-5

В настоящей работе продолжено исследование влияния изменения размеров и вида гибких развязок на ЖК-структуру полимерных расплавов. Полимер поли(1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(гидроксиметил)-1,3-дисила-2-окса-терефталоил-ди-*n*-оксибензоат)



получали нагреванием в среде хлороформа в атмосфере аргона 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(гидроксиметил)дисилоксана [5], хлорангидрида терефталоил-ди-*n*-оксибензойной кислоты [6] и триэтиламина в соотношениях 1 : 1 : 2 соответственно, температура реакции 50°, время реакции 2 ч, концентрация раствора 0,3 моль/л. Полимер высаждали этиловым спиртом, растворяли в хлороформе и снова высаждали этиловым спиртом, многократно промывали до отсутствия реакции на ионы хлора, сушили в вакууме до постоянной массы.

Исследование проводили методами рентгенографии и калориметрии. Использовали высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3 с электронагревателем для плавления образцов. Использовали  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni-фильтром ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М. Температуры перехода в ЖК- и изотропное состояния определяли с помощью нагревательного столика типа «Боэтиус».

На рис. 1 представлена термограмма, а на рис. 2 – рентгенограмма при

#### Межплоскостные расстояния ТОБ-5 при различных температурах

Образец	Значения $d$ , Å
---------	------------------

#### Неориентированный образец

Исходный образец	27,0; 14,0; 8,4; 6,6; 5,5; 4,9; 4,7; 4,5; 3,6; 3,2
Исходный образец при 150°	– 13,7; 8,7; 6,8; 5,6; 5,0; 4,7; 4,5; 3,7; 3,2
Исходный образец при 185°	Гало 5,7
Охлажденный образец из изотропного состояния	– 13,8; 8,6; 6,5; 5,7; 4,9; 4,7; 4,4; 3,7; 3,2

#### Ориентированный образец

Волокно	Экватор «Четырехточка» 24,8; 5,5; 5,0(гало); 4,4; 3,6
---------	---

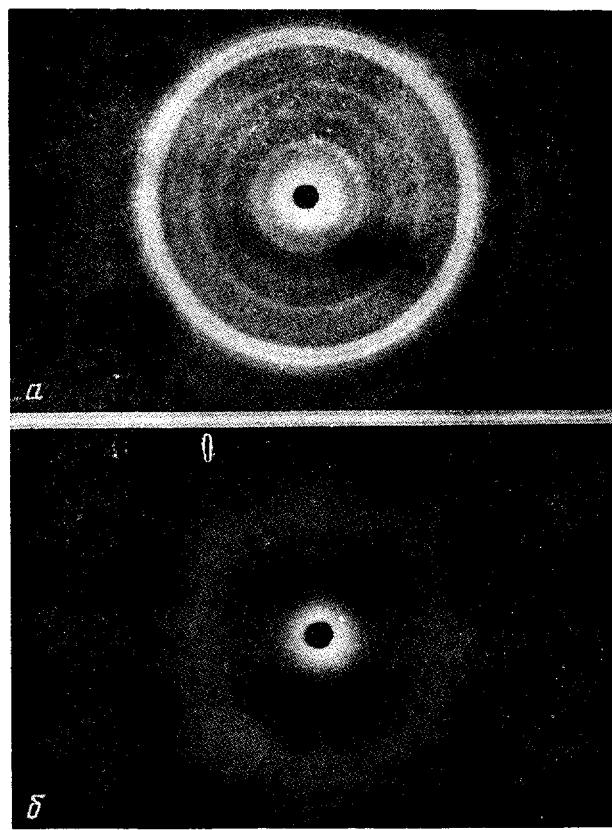


Рис. 2. Рентгенограмма образца ТОБ-5 при 20 (а) и 185° (б)

20 и 185° образца ТОБ-5. При комнатной температуре исходный полимер находится в кристаллическом состоянии. На рентгенограмме наблюдаются кольца с межплоскостными расстояниями  $d$ , представленными в таблице. При 104–120° на термограмме возникает слабый эндотермический пик с теплотой перехода  $\Delta H=1,3$  кДж/кг, а на рентгенограмме исчезает кольцо с  $d=27,0$  Å. В области температур 130–180° на кривой ДСК появляется сильный эндотермический пик ( $\Delta H=23$  кДж/кг), а рентгенограмма характеризуется гало с  $d=5,7$  Å. Такой вид кривой ДСК и рентгенограмм свидетельствует о том, что сначала в области 104–120° происходит плавление присутствующей в образце мезоморфной фазы, а затем при 130–180° – плавление кристаллической структуры, сопровождающееся возникновением мезофазы нематического типа.

В интервале 185–205° на термограмме наблюдается эндотермический пик с теплотой перехода  $\Delta H=1,7$  кДж/кг, а картина на столике поляризационного микроскопа указывает на отсутствие анизотропного состояния, что связано с переходом ЖК-расплава в изотропное состояние. При охлаждении расплава до комнатной температуры происходит обратный переход из изотропного в ЖК-состояние нематического типа с последующей рекристаллизацией ТОБ-5 (таблица). Как было указано выше, в ЖК-расплавах ТОБ с пятью метиленовыми звеньями в гибких развязках наблюдается смектическая ЖК-структура в области 230–310°. Таким образом,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | \\ -\text{Si} & -\text{O}- & \text{Si}- \\ | & & | \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$$
 замена трех средних метиленовых звеньев на группу  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  приводит к переходу из смектической ЖК-структуры в изотропное состояние.

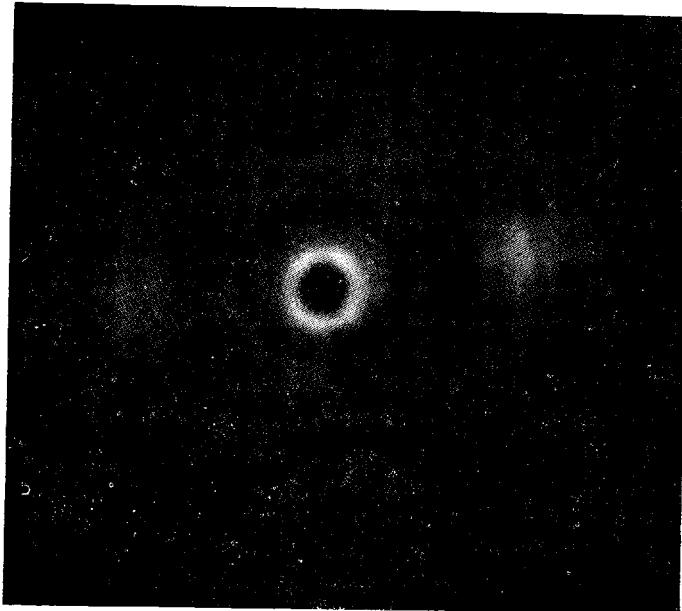


Рис. 3. Рентгенограмма волокна ТОБ-5, полученного из расплава

водит к изменению типа ЖК-структуры, снижению температур перехода в ЖК- и изотропное состояния и сужению интервала существования самой ЖК-фазы. Если количество звеньев в гибкой развязке увеличивается до девяти за счет увеличения числа звеньев  $\text{CH}_2$  и соответственно удаления «нагруженных» звеньев от мезогенных групп [3], смектическая структура ЖК-расплавов восстанавливается.

На рис. 3 представлена рентгенограмма волокна ТОБ-5, полученного из расплава. Рентгенограмма содержит околомеридиональные рефлексы в виде «четырехточки» с  $d=24,8 \text{ \AA}$ , расположенные под углом  $30^\circ$  к меридиану и на фоне сгущения интенсивности на экваторе ( $d=5,0 \text{ \AA}$ ) — слабые рефлексы с  $d=5,5; 4,4; 3,6 \text{ \AA}$ . Это означает, что при вытяжке волокна из ЖК-расплава происходит ориентация мезогенных групп вдоль оси вытяжки со сдвигом их друг относительно друга. Экспериментальное значение длины повторяющегося участка цепи  $28,6 \text{ \AA}$  несколько меньше рассчитанного значения для полностью вытянутой конформации ( $29,2 \text{ \AA}$ ).

#### Список литературы

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Зуев В. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 498.
2. Lenz R. W. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 105.
3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Смирнова Г. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
4. Galli G., Chiellini E., Torquati G., Caciuffo R., Melone S., Gallot B. // Polymer J. 1989. V. 21. № 2. P. 155.
5. Шелудяков В. Д., Мхитарян С. С., Горлов Е. Е., Жинкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1545.
6. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
25.07.91.