

9. Бессонов М. И., Когон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 34.
10. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 459.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
05.07.91

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. А. И. Григорьев, А. Я. Волков, А. В. Сидорович

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ
ПОЛИПЕНТАМИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА
В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Методом рентгенографии проведено исследование ориентированного при высыпывании из раствора в магнитном поле политетерефталоил-ди-*n*-оксибензоата с нечетным числом метиленовых групп в гибкой развязке. Ориентация мезогенных групп объясняется образованием в растворе лиотропных ЖК-доменов, а характер ориентации, значительное превышение экспериментального значения d , связанного с размерами повторяющихся участков цепей, над расчетным значением и зависимость d от температуры – вероятным образованием складчатых конформаций макромолекулярных цепей.

Известно, что политетерефталоил-ди-*n*-оксибензоаты (ПТОБ) с мезогенными группами и гибкими развязками в основной цепи являются термотропными ЖК-полимерами, т. е. они образуют ЖК-состояние в расплавах [1, 2]. Расплавы ПТОБ с четным числом звеньев в гибких развязках хорошо ориентируются в магнитных полях, причем мезогенные группы выстраиваются вдоль направления магнитного поля [3]. В то же время они не обнаруживают лиотропного мезоморфизма, т. е. не образуют в растворах ЖК-состояния, и при высыпывании растворов в магнитном поле ориентации мезогенных групп не наблюдается.

В работе изучали ПТОБ с нечетным количеством звеньев в гибкой развязке – с пятью метиленовыми группами (ПТОБ-5), полученного высыпыванием 5%-ного раствора в трифтторуксусной кислоте при комнатной температуре в течение 1 ч в магнитном поле напряженностью 2,5 Тл.

Синтез полимера и методика исследования описаны в работе [4], его характеристическая вязкость $[\eta]$, измеренная в растворе трифтторуксусной кислоты, равна 0,4 дL/g.

На рис. 1 приведена рентгенограмма ПТОБ-5 при 20°. Наблюдается рефлекс с межплоскостным расстоянием $d=29,7 \text{ \AA}$, связанный с размерами повторяющихся участков цепей и расположенный на экваторе рентгенограммы, и кольца с $d=5,09; 4,56; 3,87$ и $3,18 \text{ \AA}$. Это означает, что в растворе при повышении концентрации происходит образование доменов, в которых мезогенные группы ориентируются поперек линий напряженности магнитного поля. Экспериментальное значение d , связанное с размерами повторяющихся участков цепей $29,7 \text{ \AA}$, существенно превышает $d=26,6 \text{ \AA}$, рассчитанное для полностью вытянутой цепи (*транс*-конформация). При нагревании образца до 145° происходит резкое падение значения d до $22,8 \text{ \AA}$ (рис. 2), а затем d остается практически без изменений при по-

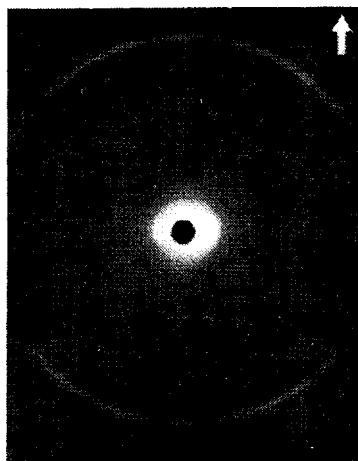


Рис. 1. Рентгенограмма ориентированного магнитным полем ПТОБ-5 при 20°

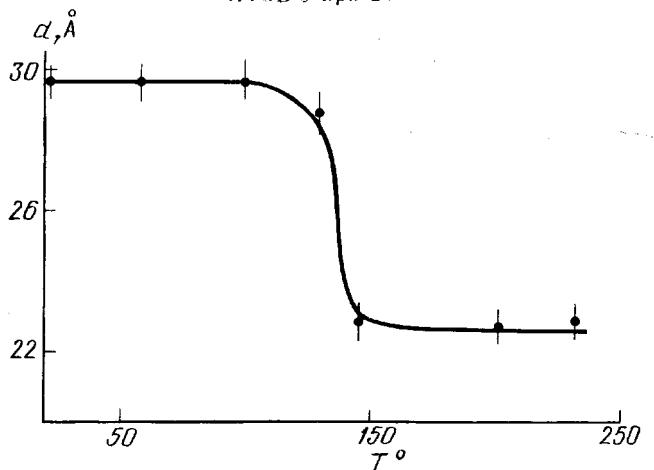


Рис. 2. Зависимость d , связанного с длиной повторяющихся участков цепей, от температуры

вышении температуры до ЖК-состояния (230°) и понижении до комнатной температуры. Значения d под большими углами не меняются.

Сам факт ориентации мезогенных групп ПТОБ можно объяснить образованием в растворе лиотропных ЖК-доменов, а направление ориентации мезогенных групп, не совпадающее с направлением поля, превышение экспериментальных значений d , связанных с длиной повторяющихся участков цепей, над расчетными и их изменение с температурой — образованием конформаций макромолекул, отличных от таковых для ПТОБ с четным числом звеньев. Вероятно, в данном случае макромолекулы образуют в растворах структуры со складчатым расположением молекулярных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскил Б. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 143.
2. Lenz R. W. // Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 105.

3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
4. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Зуев В. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 498.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
09.07.91

УДК 541.64:546.21

© 1992 г. Г. С. Маненок, Р. Р. Нигматуллин,
П. П. Мардилович, В. А. Артамонова, М. Т. Брык

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

Исследованы состояние воды в мембранах из ПА-6 и их структура в зависимости от условий приготовления образцов: состав растворителя (муравьиная кислота 99–80%) и осадитель (H_2O , 40% HCOOH). Обнаружена зависимость содержания свободной (замерзающей) и связанной (незамерзающей) воды, кристаллической и пористой структуры мембран от состава растворителя в поливочном растворе, что объясняется изменением конформации ПА-цепей и структуры поливочного раствора.

Исследование взаимодействия воды с полимерами, в том числе с ПА, посвящено значительное число работ [1–4], в которых показано влияние структуры полимера на молекулярном, надмолекулярном и макроскопическом уровнях на сорбцию воды и ее состояние в пленках и порах мембран.

Цель настоящего исследования – изучение состояния воды в мембранах из ПА-6 и структуры мембран в зависимости от условий приготовления: состава растворителя (99–80%-ная муравьиная кислота) и осадителя (вода и 40%-ный раствор HCOOH).

В работе исследовали мембранны, приготовленные мокрым формованием из растворов ПА-6 марки ПА-6-210/310 с $M_w=3 \cdot 10^4$. В качестве растворителей использовали водные растворы муравьиной кислоты (ч. д. а.) с концентрацией от 99 до 80%. Осадитель – вода и 40%-ный водный раствор HCOOH . Растворы готовили в воздушном термостате при непрерывном перемешивании при $20 \pm 0,2^\circ$. Мембранны получали из растворов ПА-6 с массовой долей 20% с последующей тщательной отмыткой от кислоты и высушиванием при комнатной температуре.

Исследование состояния воды в набухших мембранах проводили методом микрокалориметрии с использованием дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М. Образцы исследуемых мембран, запрессованные в алюминиевые капсулы, быстро охлаждали до 233 К и затем нагревали со скоростью ~ 4 град/мин, фиксируя фазовые переходы при плавлении льда. Расчет содержания замерзающей воды проводили по эндотермам плавления льда. Содержание незамерзающей воды определяли по разности общего влагосодержания и содержания замерзающей воды.

Кривые ДТА снимали на дериватографе фирмы МОМ типа OD-103 на воздухе со скоростью подъема температуры 5 град/мин (навеска 200 мг). Чувствительность гальванометра ДТА 1/1,5.