

3. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 280.
4. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 665.
5. Копейкин В. В., Афанаскина Н. А., Фазиль Г. А., Сантарян Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 370.
6. Колесник Ю. Р., Тесленко В. В., Греков А. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 756.

Днепропетровский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
01.02.92

УДК 541.64 : 539.2

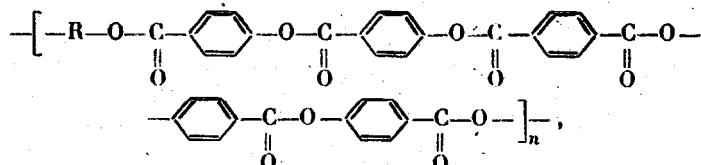
© 1992 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,
С. В. Лукасов, А. Д. Савенков, А. В. Сидорович,
Г. С. Смирнова, С. С. Скороходов

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИ(ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОИЛ-бис-4'- ОКСИБЕНЗОАТОВ) С ГИБКИМИ РАЗВЯЗКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

При исследовании мезоморфных свойств термотропных полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с гибкими ди-, триоксистиленовыми и силоксанометиленовыми развязками. Установлено образование ими при плавлении упорядоченной смектической фазы, которая у полимеров с ди- и триоксистиленовыми мостиками при дальнейшем нагревании переходит в нематическую fazу, в то время как у полимера с силоксановой развязкой – сразу в изотропную.

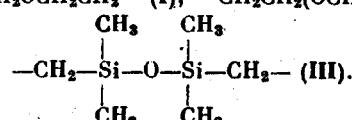
В работе [1] проведено исследование ЖК-структуры полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с протяженными оксиэтиленовыми гибкими развязками. Была установлена зависимость типа ЖК-структуры от размеров гибких развязок и температуры расплавов. Представляет интерес изучить мезоморфные свойства такого вида полимеров с более короткими гибкими развязками, как линейными, так и «нагруженными».

Были исследованы полимеры

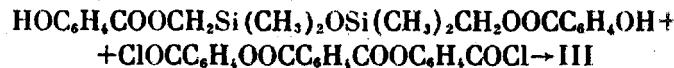


где

$R = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ – (I), $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ – (II),



Полимеры I и II описаны в работе [2]. Полимер III получали методом низкотемпературной поликонденсации [3] по схеме



путем нагревания в среде хлороформа в атмосфере аргона 1,3-бис-(4-гидроксифениленметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, терефталоил-*n*-диоксибензохлорида и триэтиламина в соотношении 1 : 1 : 2 соответственно; температура реакции 50°, время реакции 3 ч, концентрация раствора 0,3 моль/л. Полимер выделяли путем высаждения в этанол с последующим фильтрованием и промывкой этанолом до отрицательной реакции на ионы Cl^- .

Характеристическая вязкость полимеров I, II и III, измеренная в хлороформе, составляет 0,45; 0,22 и 0,15¹ дл/г соответственно. Исследования проводили методом 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. Применили $\text{CuK}\alpha$ -излучение, фильтрование Ni-фильтром ($\lambda=1,54$ Å). Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М; скорость нагревания 8 град/мин. Температуру перехода в изотропное состояние определяли с помощью нагревательного столика типа «Боэтиус».

На рис. 1 представлены термограммы, а на рис. 2, *a*–*c* – рентгенограммы полимеров I–III при различных температурах. При комнатной температуре все полимеры находятся в частично кристаллическом состоянии. В табл. 1 представлены межплоскостные расстояния *d*. Основной особенностью рентгенограмм этих полимеров является наличие трех наиболее сильных рефлексов с $d=4,6$; 3,9; 3,2 Å и некоторое число очень слабых рефлексов с большими значениями *d* (рис. 2, *a*). На рентгенограмме полимера I под малыми углами отсутствует рефлекс, связанный с размерами повторяющихся участков цепей. При первом сканировании полимеров в области $T=220$ –250° (I), 180–220° (II) и 170–200° (III) на кривых ДСК наблюдаются эндотермические пики с теплотами переходов 20,8; 13,7 и 9,8 кДж/кг соответственно. На всех рентгенограммах выше этих температур отсутствуют слабые рефлексы с большими *d* и сохраняются реф-

Таблица I
Значения межплоскостных расстояний *d* в полимерах I–III

Температура, °С	Значения <i>d</i> , Å
Полимер I	
20	8,2; 6,7; 5,7; 4,9; 4,6; 3,9; 3,2
260	4,6; 4,0; 3,3; 3,1
280	4,6 (гало)
Полимер II	
20	34,8; 16,0; 12,1; 10,4; 8,3; 6,6; 5,5; 5,0; 4,5; 3,8; 3,1
220	4,6; 4,0; 3,7
230	4,7 (гало)
Полимер III	
20	30,1; 8,3; 7,0; 5,9; 5,1; 4,6; 3,9; 3,2
225	33,9; 4,6; 4,1; 3,3; 3,1
310	4,6; 3,1

¹ Для опалесцирующего раствора.

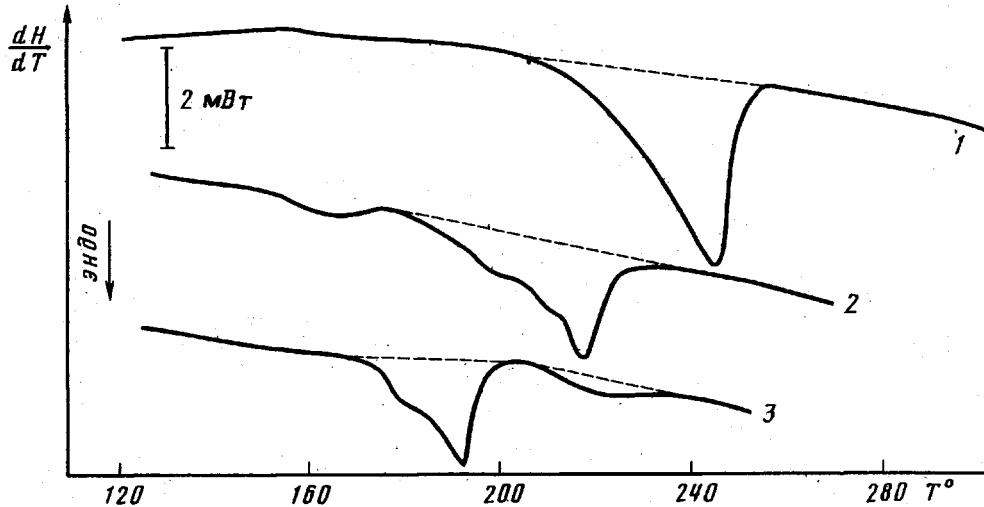


Рис. 1. Кривые ДСК полимеров I (1), II (2) и III (3) при одном сканировании

лексы с $d=4,6; 3,9; 3,2 \text{ \AA}$ (рис. 2, б; табл. 1). Величины d , связанные с размерами повторяющихся участков цепей, для полимера II не изменяются при повышении температуры до 220° , а для полимера III возрастают от $30,1 \text{ \AA}$ (20°) до $33,9 \text{ \AA}$ (225°). Эти величины значительно меньше $d=42,5 \text{ \AA}$ для II и $41,8 \text{ \AA}$ для III, рассчитанных для полностью вытянутых конформаций макромолекул.

Такие изменения на кривых ДСК и рентгенограммах можно объяснить переходом полимеров I, II и III при этих температурах из частично кристаллического состояния K в упорядоченную наклонную смектическую фазу $S_{\text{упор}}$. При этом температуры и теплоты переходов поникаются при увеличении размеров гибких связей. При 280 и 230° для полимеров I и II все рефлексы исчезают и на рентгенограммах возникает гало с $d=-4,6 \text{ \AA}$ (рис. 2, б). Под поляризационным микроскопом наблюдается яр-

Таблица 2

Мезоморфные свойства полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с различными гибкими развязками R

R	Последовательность и температуры фазовых переходов
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	$\text{K} \xrightarrow{220-250^\circ} S_{\text{упор}} \xrightarrow{280^\circ} N \xrightarrow{360^\circ} I$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-$	$\text{K} \xrightarrow{180-220^\circ} S_{\text{упор}} \xrightarrow{230^\circ} N \xrightarrow{330^\circ} I$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{K} \xrightarrow{-170-200^\circ} S_{\text{упор}} \xrightarrow{330^\circ} I$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$	$\text{K} \xrightarrow{170^\circ} S_{\text{упор}} \xrightarrow{190^\circ} S_{\text{неупор}} \xrightarrow{345^\circ} I$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7-9}$	$\text{K} \xrightarrow{170^\circ} S_{\text{упор}} \xrightarrow{190^\circ} S_{\text{неупор}} \xrightarrow{250^\circ} N \xrightarrow{300^\circ} I$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{11-14}$	$\text{K} \xrightarrow{120-190^\circ} N \xrightarrow{260^\circ} I$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15-17}$	$\text{K} \xrightarrow{120-190^\circ} N \xrightarrow{195^\circ} I$

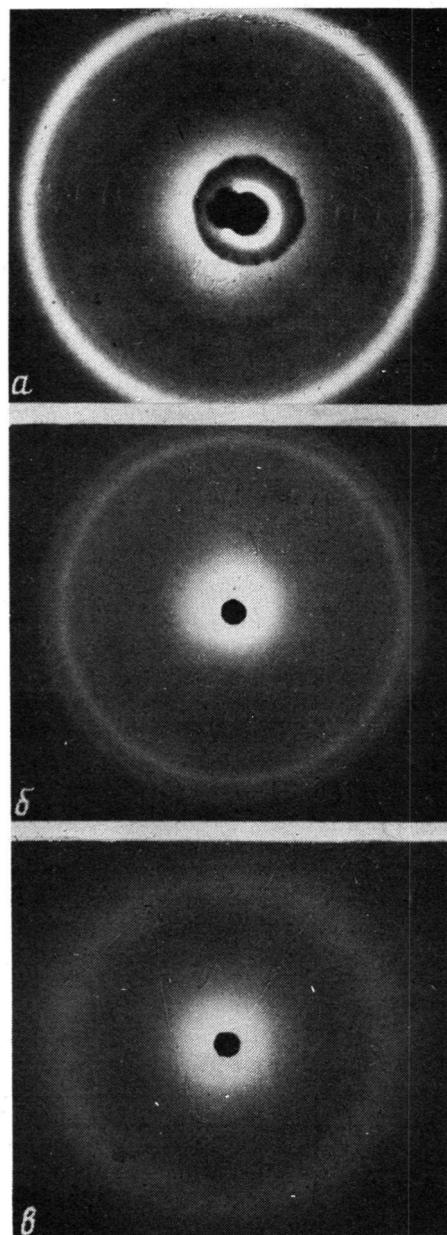


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров II при 20°
(*a*), III при 255° (*b*) и I при 280° (*c*)

кая анизотропная картина, которая пропадает при 360 и 330° для полимеров I и II соответственно. Это означает, что в полимерах I и II при 280 и 230° происходит переход из $S_{\text{упор}}$ ЖК-состояния в нематическое N-состояние, а при 360 и 330° – в изотропное I. У полимера III рефлексы под большими углами сохраняются вплоть до температуры перехода в изотропное состояние при 330° . В табл. 2 представлены обобщенные результаты исследования мезоморфных свойств полимеров на основе терефталоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с гибкими развязками разных размеров на основании результатов настоящей работы и работ

[1, 2]. Можно отметить, что характерной особенностью этих полимеров является образование ими при плавлении упорядоченной смектической фазы. Только при очень протяженных гибких развязках, содержащих 12–14 оксиэтиленовых звеньев и более, при плавлении полимеров осуществляется переход из частично кристаллического состояния непосредственно в нематическую фазу. У полимеров с ди- и триэтиленгликолевыми развязками вслед за $S_{упор}$ наблюдается переход в N-фазу, а у полимеров с более протяженными развязками за $S_{упор}$ следует неупорядоченная смектическая фаза $S_{неупор}$, а затем N-фаза. Изменение химического строения гибких развязок путем замены группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ на $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ приводит к переходу $S_{упор}$ непосредственно в изотропную I-фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Пиранер О. Н., Лукасов С. В., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991, Т. 33, № 6. С. 1301.
2. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Skorokhodov S. S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, V. 10, № 9. P. 249.
3. Зуб В. В., Смирнова Г. С., Тарасова И. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989, Т. 31, № 10. С. 784.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.02.92

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. Р. Ц. Черкезова

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОФИЛИЗОВАННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

В результате взаимодействия щелочи, амиака или органических аминов с ненасыщенной полиэфирной смолой получены гидрофильные полиэфирные олигомеры, способные совмещаться с водорастворимыми карбамидными и другими смолами с образованием новых продуктов с улучшенными свойствами.

Известно, что ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) гидрофобны и разбавляются органическими растворителями [1], а также стиролом [2], метилметакрилатом и другими мономерами [3, 4]. Поэтому и нане-