

УДК 541.64:536.7:547.1'128

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СМЕСИ ДВУХ МЕЗОМОРФНЫХ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОВМЕСТИМЫХ В ИЗОТРОПНОМ РАСПЛАВЕ¹

© 1999 г. И. А. Волегова*, Е. В. Конюхова*, Ю. К. Годовский*,
А. Е. Чалых**, В. К. Герасимов**, Ф. А. Авгонова**

* Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

** Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 09.06.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

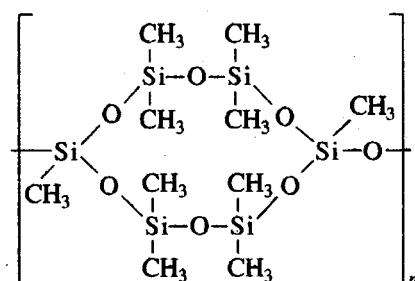
Методами ДСК, оптической микроскопии и оптической интерферометрии исследовано фазовое состояние смесей двух мезоморфных циклолинейных полиорганосилоксанов различного строения. Обнаружено, что в смесях, полученных смешением через общий растворитель, оба полимера образуют мезофазы, характерные для них в чистом состоянии. При охлаждении смесей из области изотропного расплава, т.е. выше температуры изотропизации наиболее высокотемпературной мезофазы, где полимеры полностью совместимы, наблюдается резкое понижение способности обоих полимеров к формированию мезофаз, особенно в области средних составов. Длительная выдержка таких смесей при комнатной температуре приводит, по-видимому, к образованию смешанной мезофазы.

Известно [1], что некоторые смеси кристаллических полимеров способны кристаллизоваться из растворов или расплавов с образованием общей кристаллической решетки. Основные условия образования смешанных кристаллов – близость химического строения полимерных цепей и подобие кристаллических структур кристаллов, образуемых полимерами в чистом состоянии. Например, макромолекулы ПВФ и ПВДФ сокристаллизуются с образованием кристалла, параметры решетки которого являются промежуточными между параметрами решеток их индивидуальных кристаллов [2]. Эти гомополимеры имеют одинаковые конформации цепей и кристаллизуются в одинаковой пространственной группе $c_{\text{m}}2_{\text{m}}$. Они образуют смешанные кристаллы в широком интервале составов, при этом степень кристалличности остается постоянной (~70%).

Мезоморфное состояние полимеров в отличие от кристаллического характеризуется как правило меньшей степенью упорядочения и, следовательно, большей степенью свободы полимерных цепей. Од-

нако образование смешанных мезоморфных состояний для полимеров – явление довольно редкое. Так, для некоторых пар термотропных полностью ароматических ЖК-полиэфиров отмечена полная совместимость их нематических расплавов [3–5], но сведения о смешанных мезоморфных или ЖК-состояниях других типов на сегодняшний день отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование температурных переходов в смеси двух термотропных мезоморфных полимеров, принадлежащих к классу циклолинейных полиорганосилоксанов

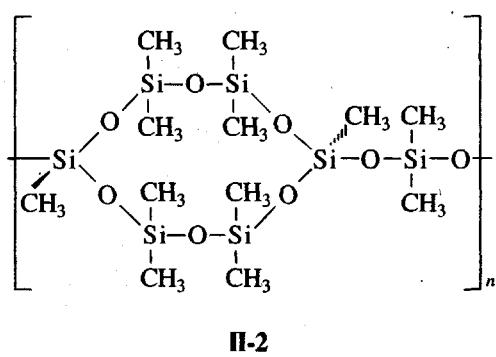


П-1

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32497).

Характеристики температурных переходов исходных полимеров

Поли- мер	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	$Q_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$Q_{кр}$, Дж/г	T_u , °C	Интервал изо- тропизации, °C	Q_u , Дж/г	Интервал образования мезофазы, °C
П-1	-90	-	-	-	-	230	160–250	2.5	150–235
П-2	-90	10	19	-14	18	93	60–110	3.0	50–95



где $n = 32$ (П-1), 100 (П-2).

Наличие шестичленного органосилоксанового цикла в этих полимерах играет определяющую роль в формировании их мезофазы и определяет тип ее структуры, которую авторы [6] относят к *ML*-мезофазе. Введение гибкой диметилсилоксновой связки между циклами приводит только к снижению температуры изотропизации T_u П-2 по сравнению с T_u П-1 [7]. Таким образом, близость химического строения и одинаковый тип мезофаз П-1 и П-2 позволяют предположить возможность образования ими смешанной мезофазы с T_u , имеющей промежуточное значение между значениями T_u индивидуальных мезофаз П-1 и П-2.

Образование смешанной мезофазы является лишь одним из возможных процессов в сложной системе фазовых превращений в смеси двух мезоморфных полимеров, один из которых (П-2) способен кристаллизоваться. В связи с этим также представляют интерес на основе данных о температурных переходах охарактеризовать фазовое состояние исследованных смесей в зависимости от состава и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза и основные свойства П-1 и П-2 описаны в работах² [7–9].

² Полимеры синтезированы Н.Н. Макаровой в ИНЭОС РАН.

П-1 – полимер атактического строения (степень поликонденсации $n = 32$, $M_w = 17\ 000$, $M_w/M_n = 3.7$) выше температуры стеклования ($T_c = -90^\circ\text{C}$) и до температуры изотропизации ($T_u = 230^\circ\text{C}$) находится в мезоморфном состоянии.

П-2 – полимер *транс*-тактического строения (содержание *транс*-формы более 95%, $n = 100$, $M_w = 51\ 000$, $M_w/M_n = 2.1$, $T_c = -90^\circ\text{C}$) выше температуры плавления кристаллитов ($T_{пл} = 10^\circ\text{C}$) и до $T_u = 93^\circ\text{C}$ находится в мезоморфном состоянии (таблица).

Смеси П-1–П-2 трех составов (30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 мас. %) готовили растворением полимеров в хлороформе с последующей сушкой при комнатной температуре и атмосферном давлении до постоянной массы.

Температурные переходы исследованных смесей определяли с помощью прибора ДСК-7 "Perkin-Elmer". Условия проведения эксперимента для всех образцов были одинаковы: охлаждение полимерной навески смеси массой ~10 мг от 25 до -150°C со скоростью 200 град/мин; первое нагревание от -150 до 280°C (температуры, превышающей T_u П-1 на 50°C) со скоростью 20 град/мин; отжиг при 280°C в течение 40 мин; охлаждение от 280 до -150°C со скоростью 200 град/мин; повторное нагревание от -150 до 280°C со скоростью 20 град/мин.

Структуру образцов изучали на поляризационном микроскопе МИН-8 с использованием нагревательного столика FP-82 "Mettler". Толщина образца, помещенного между покровными стеклами, составляла ~100 мкм. Интенсивность проходящего света в скрещенных поляроидах измеряли в интервале 25–300°C при скорости нагревания и охлаждения 5 град/мин.

Совместимость П-1 и П-2 исследовали методами оптической интерферометрии [10]. Методики проведения экспериментов описаны ранее [11]. П-1 и П-2 приводили в контакт между собой в плоском капилляре ячейки оптического диффузионного ОДА-2 при комнатной температуре [12]. Измерения температурных зависимостей составов существующих фаз, которые определяли

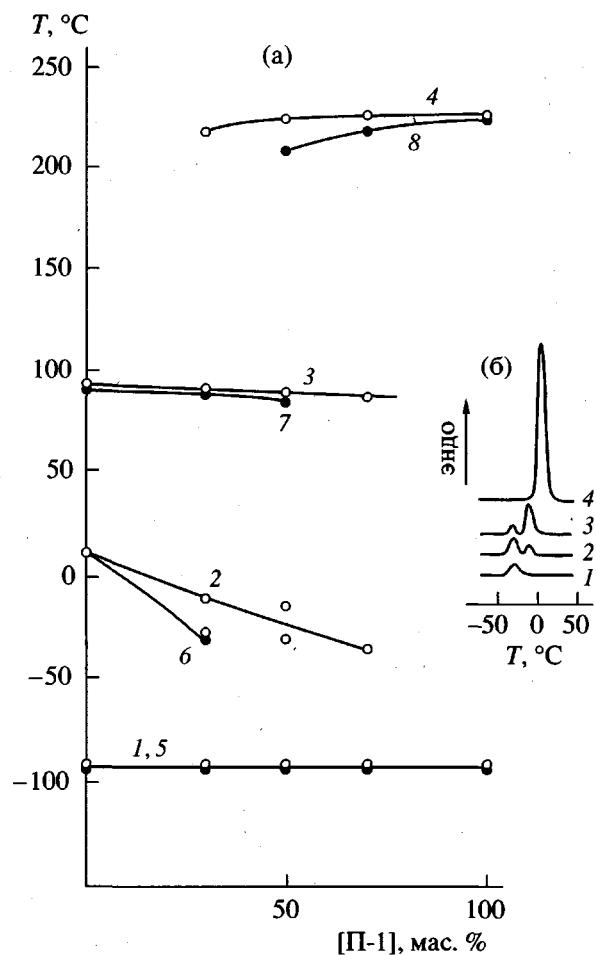


Рис. 1. Зависимости температурных переходов T_c (1, 5), T_{pl} кристаллитов П-2 (2, 6), T_i П-2 (3, 7), T_i П-1 (4, 8) от состава смеси П-1-П-2 при первом нагревании (1–4) и после отжига в изотропном расплаве при 280°C в течение 40 мин (5–8) (а), а также ДСК-термограммы первого нагревания в области плавления П-2 для смесей П-1-П-2 при содержании П-2 30 (1), 50 (2), 70 мас. % (3) и чистого П-2 (4) (б).

по скачкам концентраций, устанавливающимся на фазовой границе раздела сопряженных фаз, проводили в режимах ступенчатого (через 5–10°C) нагревания и охлаждения. Поскольку при формировании зоны сопряжения находящихся в мезоморфном состоянии исследованных полимеров происходила некоторая ориентация мезофаз обоих полимеров, в работе особое внимание уделяли экспериментальному доказательству равновесности составов существующих фаз. Для этого все измерения проводили на одинаковых и тех же системах в режимах подъема и понижения температуры, варьируя скорость охлаждения и нагревания.

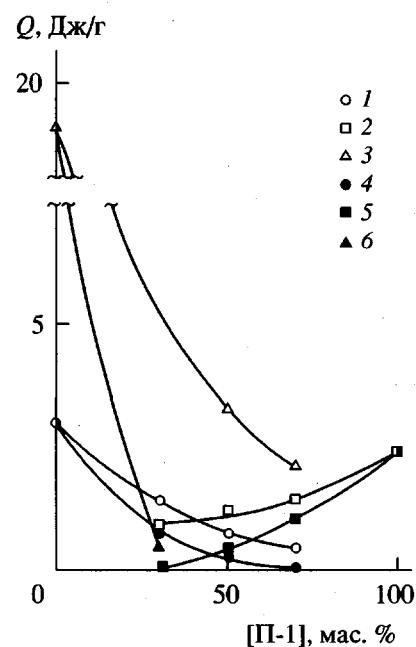


Рис. 2. Зависимости теплот изотропизации мезофаз П-2 (1, 4) и П-1 (2, 5) теплот плавления кристаллитов П-2 (3, 6) от состава смеси П-1-П-2 при первом нагревании (1–3) и после отжига в изотропном расплаве при 280°C в течение 40 мин (4–6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены зависимости полученных методом ДСК температурных переходов от состава для смесей П-1-П-2 при первом их нагревании (кривые 1–4) и после отжига при 280°C в течение 40 мин (кривые 5–8). Значения теплот плавления Q_{pl} и изотропизации Q_i , соответствующих этим переходам, приведены на рис. 2 (кривые 1–3 и 4–6).

Как следует из кривых 1–4 на рис. 1а, на ДСК-термограммах первого нагревания смесей П-1-П-2 всех исследованных составов наблюдаются температурные переходы, характерные для обоих чистых полимеров (таблица): стеклование (кривая 1) (П-1 и П-2 в чистом состоянии имеют одинаковую T_c , равную –90°C), плавление кристаллитов П-2 (кривая 2), изотропизация П-2 (кривая 3) и П-1 (кривая 4). Наличие в смеси двух T_i , практически не отличающихся от T_i П-1 и П-2 в чистом состоянии, свидетельствует о том, что при получении смесей исследованных полимеров через растворение в общем растворителе с последующим его испарением при комнатной температуре происходит расслоение с образованием каждым полимером своей мезофазы. Однако значения Q_i

этих мезофаз понижаются при увеличении содержания другого полимера (рис. 2, кривые 1 и 2), что указывает на наличие взаимного влияния полимеров в исследованных смесях, проявляющееся в некотором уменьшении способности каждого из них к формированию мезофазы.

О взаимном влиянии полимеров в смеси свидетельствует также и резкое понижение способности П-2 к кристаллизации. На рис. 1б приведены ДСК-термограммы первого нагревания смесей П-1-П-2 (кривые 1-3) и чистого П-2 (кривая 4) в области плавления П-2. Как следует из рис. 1б, в смесях с П-1 плавление П-2 проявляется в виде двух эндотермических пиков с более низкой $T_{\text{пл}}$, чем $T_{\text{пл}}$ кристаллитов в чистом П-2. С увеличением содержания П-1 в смеси соотношение $Q_{\text{пл}}$ этих пиков сдвигается в сторону более низкотемпературного, при этом общая $Q_{\text{пл}}$ кристаллитов П-2 резко понижается (рис. 2, кривая 3).

Уменьшение способности обоих полимеров к формированию мезофазы, а П-2 также и к кристаллизации, позволяет предположить возможность совместимости полимеров в области изотропного расплава (выше T_i П-1). Действительно, ДСК-термограммы смесей при всех последующих после первого нагреваниях тем сильнее отличаются от полученных при первом нагревании, чем длительнее время их отжига в области изотропного расплава. Ситуация стабилизируется при увеличении длительности отжига до 40 мин. Именно для этой длительности отжига приведены на рис. 1а зависимости температурных переходов (кривые 5-8), а на рис. 2 – зависимости соответствующих им $Q_{\text{пл}}$ и Q_i от состава смеси П-1-П-2 (кривые 4-6).

В отожженных смесях (при условии охлаждения расплава со скоростью 200 град/мин) каждый полимер прекращает образовывать мезофазу при содержании второго полимера выше 70 мас. % (рис. 2, кривые 4, 5), а П-2 перестает кристаллизоваться уже при содержании П-1 выше 30 мас. % (рис. 2, кривая 6). Таким образом, отжиг исследованных смесей в области изотропного расплава приводит к еще более значительному понижению способности обоих полимеров к формированию мезофазы и кристаллизации.

Данные ДСК хорошо согласуются с оптико-микроскопическими наблюдениями. На рис. 3 приведены температурные зависимости интенсивности пропускания света в скрещенных поляроидах для смеси П-1-П-2 (содержание П-2 равно 50 мас. %) при первом нагревании (кривая 1) и после отжига при 280°C в течение 40 мин (кривая 2). Оптическая прозрачность этой смеси в скрещен-

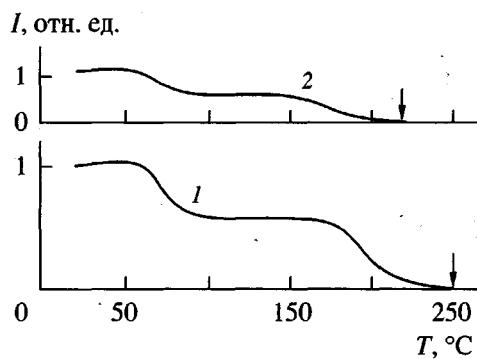


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности пропускания света в скрещенных поляроидах для смеси П-1-П-2 (50 : 50) при первом нагревании (1) и после отжига при 280°C в течение 40 мин (2).

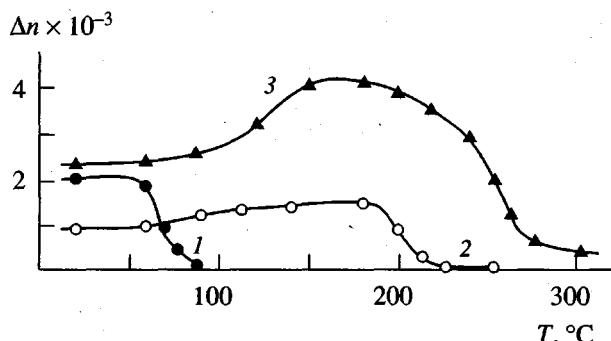


Рис. 4. Температурные зависимости двойного лучепреломления в фазе П-2 (1), в объеме фазы П-1 (2) и в поверхностном слое П-1 (3).

ных поляроидах в первом случае выше за счет большего содержания мезофаз П-1 и П-2. В интервалах температур, совпадающих с полученными методом ДСК областями изотропизации мезофаз П-2 и П-1, происходит уменьшение оптической прозрачности смеси сначала за счет изотропизации мезофазы П-2, а затем – мезофазы П-1. Стрелками на рис. 3 обозначены температуры (250 и 220°C соответственно), выше которых под оптическим микроскопом для исходной и отожженной смесей наблюдается только однородное темное поле.

Таким образом, на основании данных ДСК и оптической микроскопии можно сделать предположение о возможной совместимости исследованных полимеров в области изотропного расплава, в результате чего резко понижается способность полимеров к формированию мезофазы. Однозначно

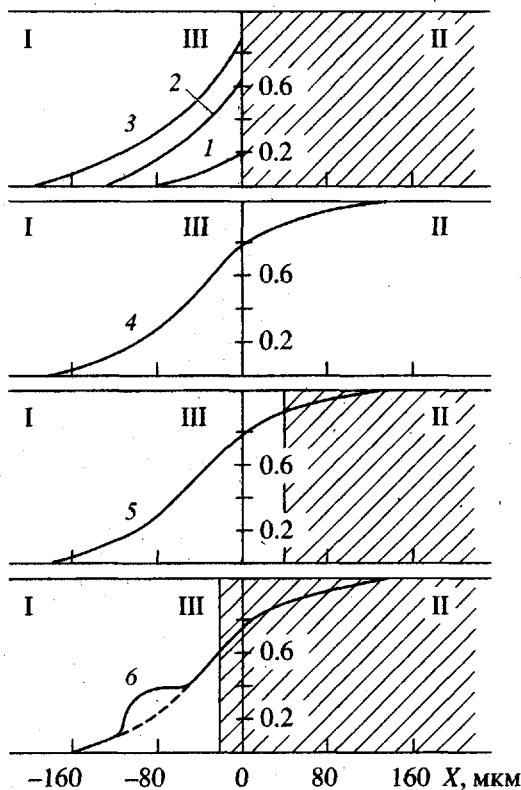


Рис. 5. Концентрационные профили в диффузионной зоне (III), возникающие при взаимодиффузии компонентов П-1 (II) и П-2 (I), при 160 (1), 220 (2, 5), 224 (3), 260 (4) и 120°C (6). Кривые 1–4 получены в режиме подъема температуры, кривые 5, 6 – в режиме ее понижения. Штриховой линией на кривой 6 показан идеальный участок профиля. Заштрихованная область соответствует мезоморфному состоянию фазы П-1. X – координата диффузии.

ответить на этот вопрос может построение фазовых диаграмм методом оптической интерферометрии.

Специфика системы П-1–П-2 в отличие от смесей аморфных и кристаллических полимеров заключается в том, что на стадии формирования оптического контакта и зоны сопряжения мезоморфных полимеров в процессе течения происходит некоторая ориентация их мезофаз, которая проявляется в расщеплении интерференционных полос. На рис. 4 приведены температурные изменения величин двойного лучепреломления, наблюдавшегося при этом в обеих мезофазах. Оценки показывают, что при комнатной температуре величина двойного лучепреломления в фазе П-2 составляет 2.2×10^{-3} (кривая 1), а в фазе П-1 – 1.3×10^{-3} (кривая 2). Наибольшие изменения происходят в поверхностном слое П-1: наблюдается значи-

тельное двойное лучепреломление на фоне общего роста показателя преломления П-1 – 4×10^{-3} (кривая 3). Последнее можно трактовать как уплотнение поверхностного слоя толщиной до 20–50 мкм. Как следует из рис. 4, с повышением температуры интенсивность двойного лучепреломления в фазах П-1 и П-2 понижается в области температуры, совпадающей с областями изотропизации, полученными методом ДСК для соответствующих полимеров. Несколько иное поведение характерно для структуры поверхностного слоя фазы П-1. Во-первых, при температурах выше 120°C ориентационный порядок в слое увеличивается, при этом двойное лучепреломление возрастает в ~2 раза. Во-вторых, изотропизация ориентированной мезофазы П-1 в поверхностном слое происходит при более высокой температуре, чем в ее объеме. Следует отметить, что для чистых образцов другого мезоморфного полимера (гибкоцепного полидиэтилсилоxана) при определенной степени растяжения наблюдается образование ориентированной мезофазы, изотропизация которой в растянутом образце с закрепленными концами смещается в сторону более высоких температур по сравнению с мезофазой изотропного образца [13].

При последующем охлаждении исследованной системы образуются иглоподобные мезоморфные структуры, характерные для чистых П-1 и П-2, однако двойное лучепреломление больше не возникает.

На рис. 5 (кривые 1–3) показаны концентрационные профили, самопроизвольно формирующиеся в переходной зоне при первом нагревании исследованной системы. Как следует из кривой 1 на рис. 5, при температуре 160°C, совпадающей с началом изотропизации П-1 (П-2 при этом находится в расплавленном изотропном состоянии), макромолекулы П-1 односторонне растворяются в фазе П-2. Этому состоянию системы соответствует интерферограмма *a* на рис. 6. При дальнейшем повышении температуры изоконцентрационные плоскости перемещаются линейно в координатах $X - t^{1/2}$, что свидетельствует о диффузионном механизме смешения компонентов, а концентрация, устанавливающаяся на границе раздела и соответствующая насыщенному раствору П-1 в фазе П-2, неизменна во времени при изотермическом проведении процесса и изменяется только с температурой. Эта концентрация использована при построении диаграмм фазового состояния смеси П-1–П-2, которые представлены на рис. 7

(кривые 1, 2, 5, 6) вместе с полученными методом ДСК зависимостями T_i П-1 от состава смеси (кривые 3, 4).

При температуре выше верхней границы изотропизации П-1 (250°C) на интерферограмме системы (рис. 6б) наблюдается полная совместимость компонентов. Концентрационный профиль при этой температуре определен во всей области составов от П-1 до П-2 (рис. 5, кривая 4). Дальнейшее повышение температуры до 320°C не приводит к каким-либо указаниям о существовании нижней критической температуры смешения в системе.

При понижении температуры происходит обратное течение процесса фазового распада в полном соответствии с диаграммами фазового состояния (рис. 7, кривая 5). При температуре, соответствующей началу образования мезофазы П-1 (235°C), формируются анизодиаметрические мезоморфные структуры, хаотически расположенные в объеме П-1. С понижением температуры фронт структурного превращения постепенно сдвигается в глубь концентрационного профиля. Положение этого фронта при каждой температуре фиксируется в той области концентраций, которая соответствует насыщенному раствору П-1 в П-2. В этой области, как и в области чистого компонента, образуются хаотически расположенные анизодиаметрические мезоморфные структуры П-1. Особо следует отметить, что на фронте образования мезофазы в концентрационном градиенте не наблюдается искажения распределения концентраций в области истинных растворов, примыкающей к границе мезоморфного перехода. При том на интерферограмме (рис. 6в) в зоне переходного слоя просматривается полный концентрационный профиль. Это означает, что скорость образования мезофазы П-1 в исследованных условиях превышает скорость взаимодиффузии макромолекул и мезоморфные образования П-1 распределены в сосуществующем с ними совмещенном изотропном расплаве.

Следует отметить, что ниже 120°C в средней области концентрационного профиля скачкообразно образуется достаточно протяженная область с аномальным поведением показателя преломления расплава (рис. 5, кривая 6). Оценки показывают, что превышение показателя преломления по отношению к профилю без аномалий (показан штриховой линией) достигает $1.5-2.0 \times 10^{-3}$, что соответствует

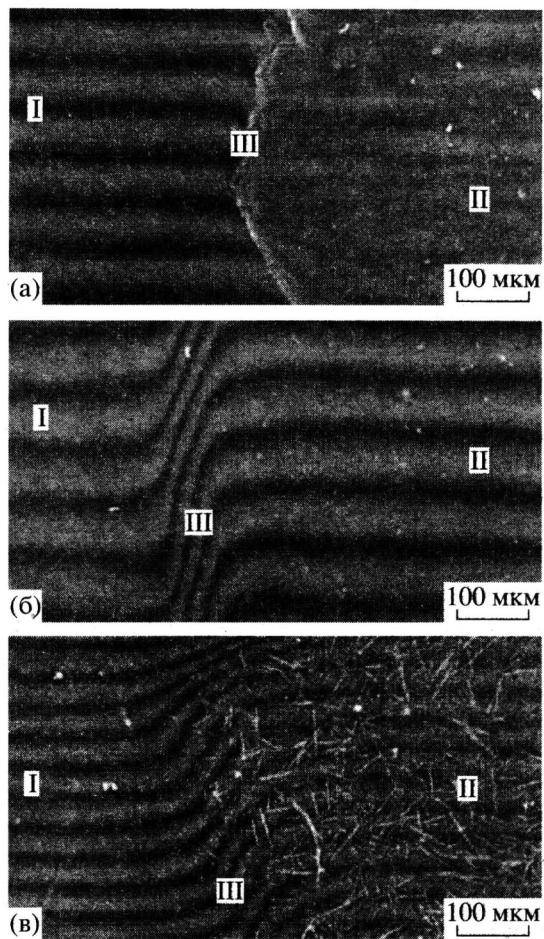


Рис. 6. Интерферограммы зон взаимодиффузии системы П-1 (III)-П-2 (I) при 120 (а), 260 (б) и 224°C (в). Интерферограммы а, б получены в режиме подъема температуры, в – в режиме ее понижения. III – диффузионная зона.

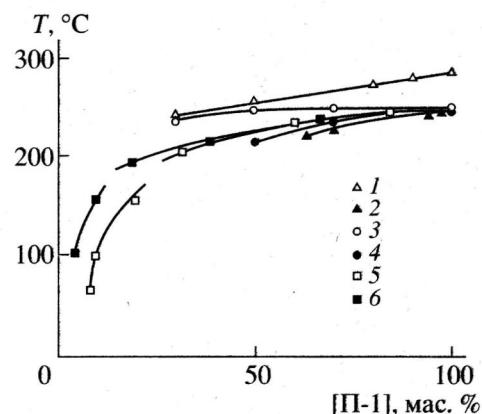


Рис. 7. Зависимости T_i П-1 от состава смеси П-1-П-2 при первом нагревании в поверхностном слое П-1 (1) и в объеме П-1 (2, 3), после отжига в изотропном расплаве при 280°C в течение 40 мин (4), при охлаждении изотропного расплава (5) и повторном нагревании (6). Данные оптической интерферометрии (1, 2, 5, 6) и ДСК (3, 4).

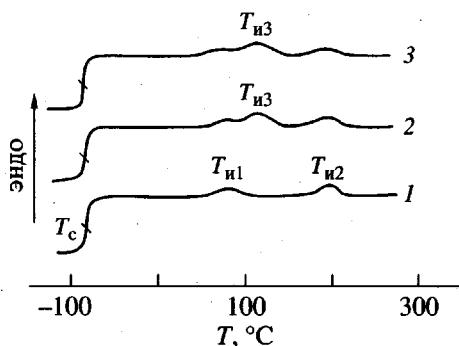


Рис. 8. ДСК-термограммы нагревания отожженной в изотропном расплаве при 280°C в течение 40 мин смеси П-1-П-2 (50 : 50) сразу после отжига (1) и после длительной выдержки при комнатной температуре (2, 3).

увеличению плотности расплава примерно на 2%. Ниже температуры начала образования мезофазы П-2 (95°C) формируются анизодиаметричные структуры, хаотически расположенные в объеме П-2. Фронт образования мезофазы П-2 также движется в глубь диффузионного профиля.

При охлаждении до комнатной температуры средняя область концентрационного профиля с описанной выше аномалией в поведении показателя преломления остается прозрачным однородным расплавом. Следует отметить, что при длительной выдержке (свыше 2 недель) при комнатной температуре и в этой области происходит образование мезофазы, что подтверждается также и данными ДСК.

На рис. 8 приведены ДСК-термограммы нагревания отожженной в течение 40 мин в изотропном расплаве смеси П-1-П-2 (содержание П-2 50 мас. %) сразу после отжига (кривая 1) и после длительной выдержки при комнатной температуре в течение месяца на ДСК-термограмме смеси появляется эндотермический пик T_{i3} в области температур, находящейся между областями изотропизации мезофаз П-2 (T_{i2}) и П-1 (T_{i1}). С увеличением длительности выдержки до 1 года его теплота возрастает с 0.5 до 1.1 Дж/г. Следует отметить, что эти изменения на ДСК-термограмме смеси при повторном нагревании отсутствуют и восстанавливаются вновь лишь после длительной выдержки при комнатной температуре. Трудно предположить, что в данном случае в отожженной смеси образуется мезофаза

П-2 с более высокой T_{i3} , чем для П-2 в чистом состоянии. Вероятнее всего, при длительной выдержке при комнатной температуре, при которой отожженная смесь П-1-П-2 представляет собой практически жидкий изотропный расплав со следами мезофаз П-1 и П-2, происходит кинетически замедленное образование смешанной мезофазы обоих полимеров, T_{i3} которой имеет промежуточное значение между значениями T_{i1} и T_{i2} чистых мезофаз П-1 и П-2. Однозначно на этот вопрос могут ответить рентгенографические исследования таких систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
2. Natta G., Allegra G., Bassi I.W. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 12. P. 4263.
3. Lee W.C., DiBenedetto A.T. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 2. P. 400.
4. DeMeuse M.T., Jaffe M. // Polym. Adv. Technol. 1991. V. 1. № 1. P. 81.
5. DeMeuse M.T., Jaffe M. // Mol. Crys. Liq. Cryst. 1988. V. 157. № 4. P. 535.
6. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 1001.
7. Волегова И.А., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Berghmans H. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1492.
8. Макарова Н.Н., Петрова Е.М., Лаврухин Б.Д., Годовский Ю.К., Жданова А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
9. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 243.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость. Методы исследования. М.: Химия, 1979.
11. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Королев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 60.
12. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М., 1996. 36 с. (Препринт ИФХ РАН 3d-96).
13. Годовский Ю.К., Волегова И.А., Валецкая Л.А., Ребров А.В., Новинская Л.А., Ротенберг С.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 359.

Phase Transformations in a Mixture of Two Mesomorphic Cyclolinear Siloxane Polymers Miscible in Isotropic Melt¹

I. A. Volegova*, E. V. Konyukhova*, Yu. K. Godovsky*, A. E. Chakykh**,
V. K. Gerasimov**, and F. A. Avgonova**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia*

Abstract—The phase state of mixtures of two mesomorphic cyclolinear polyorganosiloxanes with different structures was studied by the DSC, optical microscopy, and optical interferometry methods. In the mixtures prepared by mixing using a common solvent, both polymers were found to produce mesophases, which were typical of these polymers in a pure state. When the mixtures were cooled from the isotropic melt; that is, at temperatures above the isotropization temperature of the highest temperature mesophase, when the polymers are completely miscible, the ability of both polymers to develop mesophases dramatically decreases, especially in the region of intermediate compositions. On prolonged existence at room temperature, the above mixtures are likely to develop a mixed mesophase.