

---

## СЕКЦИЯ 3. АЭРОКОСМИЧЕСКИЕ И ЯДЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 620.22-036.6

**Т.Р. Дебердеев, А.И. Ахметшина,  
Л.К. Каримова, С.В. Гришин**  
Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

### **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

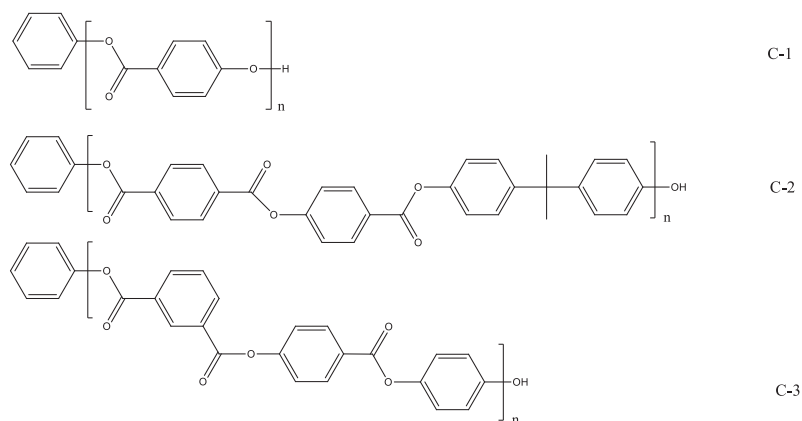
**Аннотация.** Синтезированы три вида термотропных жидкокристаллических полиэфиров, содержащих в своей структуре 4-оксибензойное звено. Рассмотрена взаимосвязь структуры термотропных полиэфиров, их мезоморфных свойств и термической стабильности.

Жидкокристаллические (ЖК) линейные полимеры известны как класс высокомолекулярных соединений с суперконструкционными свойствами, высокой термической стабильностью, чрезвычайно низкой газопроницаемостью, низким коэффициентом термического расширения и химической стойкостью к действию агрессивных сред. Уникальный комплекс свойств обуславливает применимость данных материалов в качестве армирующих наполнителей в композиционных материалах, в высокобарьерных упаковочных материалах, в микроэлектронике [1]. Перспективными направлениями исследования ЖК полимеров считаются материалы для хранения газов в условиях высоких давлений и изготовление филаментов для аддитивных технологий.

В настоящей работе методом высокотемпературной растворной поликонденсации синтезированы три вида термотропных ЖК полиэфиров, содержащих в своей структуре 4-оксибензойное звено. Структурные формулы полученных ароматических полиэфиров представлены на рис. 1.

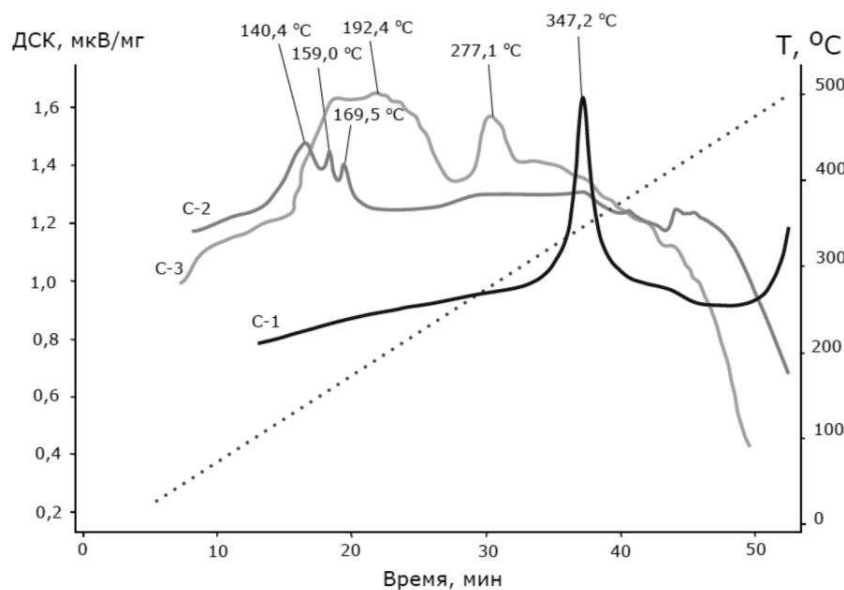
Мезоморфные свойства полимеров изучались с использованием методов ДСК (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) и оптической поляризационной микроскопии (Полам Р-312). Термическая стабильность

образцов определялась методом термогравиметрического анализа на дериватографе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo).



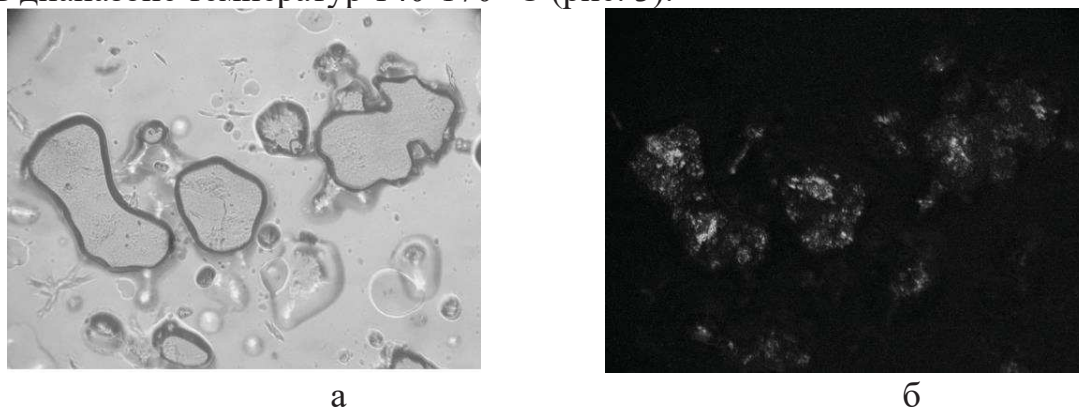
**Рис. 1 - Структурные формулы ароматических полиэфиров, исследованных в данной работе.**

Фазовое поведение ароматических полиэфиров при различных температурах, исследуемое методом ДСК, представлено на рис. 2. Для поли(*n*-оксибензоила) обнаружен единственный экзотермический пик, сопровождающийся изменением орторомбической кристаллической модификации на псевдогексагональную упаковку макромолекул при температурах свыше 330-335 °С [2]. На термограмме ДСК для С-2 отчетливо проявляются три экзотермических пика с максимумами при 140,4 °С, 159,0 °С и 169,5 °С, отвечающих за плавление кристаллической фазы и образование мезофазы, изменение типа ЖК-упорядочивания (предположительно) и процесс изотропизации, соответственно.



**Рис. 2 - Кривые ДСК ароматических полиэфиров, исследованных в данной работе.**

Данные, полученные методом оптической поляризационной микроскопии, подтверждают наличие оптической активности образца С-2 в диапазоне температур 140-170 °С (рис. 3).



**Рис. 3 - Изображения образца С-2 при температуре 140 °С в обычном (а) и поляризованном свете (б).**

Для термограммы сополиэфира С-3, в составе которого присутствует бисфенол А со гипкоцепной спейсерной развязкой, характерны две эндотермы – широкий пик в температурном интервале 130-250 °С и пик при 277,1 °С. В процессе нагрева С-3 вначале претерпевает процесс плавления кристаллической фазы и формирования мезофазы в достаточно широком диапазоне температур, что указывает на

значительную неоднородность макромолекул по размерам. Согласно данным исследования оптических свойств, просветление образца С-3 происходит при 250 °С, а температурный интервал существования мезофазы приходится на 140 – 250 °С.

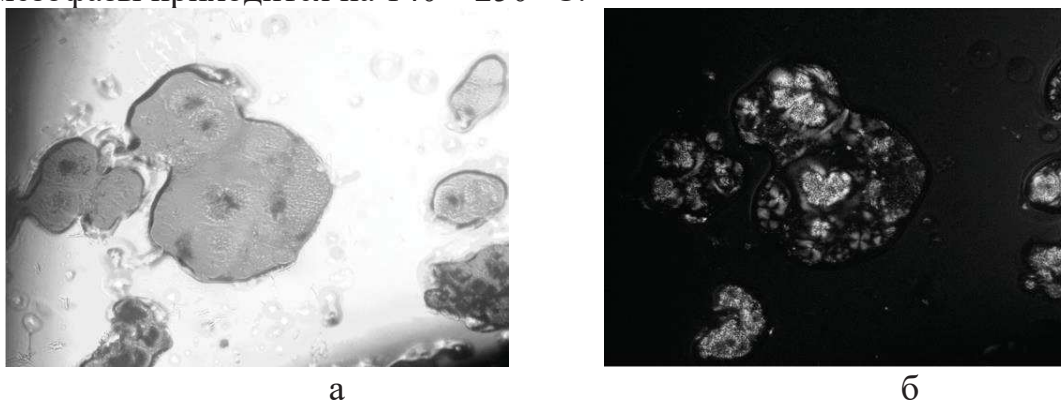
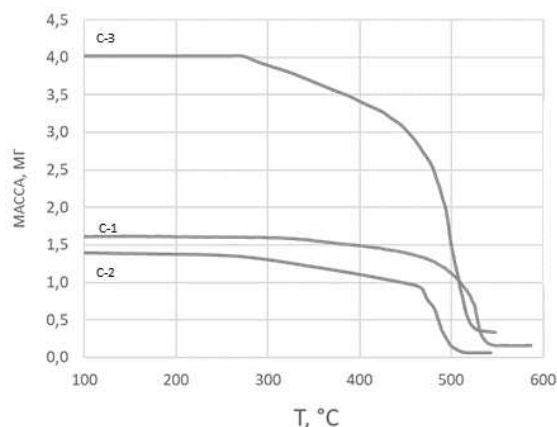


Рис. 4 - Изображения образца С-3 при температуре 170 °С в обычном (а) и поляризованном свете (б).

Термические свойства полимерных материалов взаимосвязаны с их химической структурой. Так, термическая стабильность материала значительно повышается при наличии в полимере кратных связей. Так, в структуре поли(*n*-оксибензоил)а чередуются ароматические фрагменты и сложноэфирные группы, что позволяет ожидать высокой термической стабильности данного материала.

Термическая стабильность ароматических полиэфиров была исследована методом термогравиметрического анализа, результаты которого приведены на рис. 5. По кривым ТГА были определены следующие показатели: температура начала деструкции  $T_0$ , температура максимальной скорости потери массы  $T_{dm}$  и энергия активации термодеструкции  $E_a$ . Температура начала термической деструкции  $T_0$  составила 323, 250 и 272 °С для С-1, С-2 и С-3, соответственно.



**Рис. 5 - ТГ- кривые для ароматических полиэфиров, полученных в данной работе.**

Предполагалось, что процесс термического распада макромолекул обусловлен реакцией первого порядка, поэтому расчеты кинетических параметров термодеструкции проводили по методу Горовица-Метгера [3]. Согласно данному методу энергию активации термодеструкции определяют по следующей формуле:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_t \theta}{RT_{dm}^2},$$

где  $\alpha$ -потеря массы, мг;

$E_t$  – энергия активации термодеструкции, кДж/моль;

$T_{dm}$  - температура максимальной скорости потери массы, °С;

$\theta = T - T_{dm}$ ;

$R$ - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль К).

Энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  от  $\theta$  и приведена в таблице 1.

**Таблица 1 - Термические свойства ароматических полиэфиров**

Образец	Молекулярная масса, г/моль	$E_t$ , кДж/моль	$T_0$ , °С	$T_{dm}$ , °С
С-1	1100	341	323	528
С-2	9100	253	250	485
С-3	3400	289	272	496

Из данных таблицы 1 видно, что энергия активации термической деструкции, температура начала термодеструкции и температура максимальной скорости термодеструкции снижаются в ряду С-1>С-3>С-2, что коррелирует с химической структурой синтезированных образцов [4]. Таким образом, поли(*n*-оксибензоил) проявляет максимальную среди прочих образцов стойкость к воздействию высоких температур. Однако, следует отметить, что он не перерабатывается стандартными для термопластов методами, что нужно учитывать при выборе материала для изготовления конкретного вида изделий. Термотропные полиэфиры С-2 и С-3 перерабатываются при температурах существования ЖК-фазы, то есть при 140-170 °С и 140-250 °С. Наибольшая термостойкость из них характерна для С-3, имеющего в своем составе большее содержание ароматических фрагментов.

#### Список использованных источников

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
2. Kricheldorf H.R., Schwarz G. Phase transitions and melting of poly(4-hydroxybenzoate) // Polymer, 1990, vol.31. P. 481–485.
3. Kim J.Y. Carbon Nanotube-Reinforced Thermotropic Liquid Crystal Polymer Nanocomposites // Materials, 2009, vol. 2. P. 1955-1974.
4. Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К., Игнатьева Э.К., Дебердеев Р.Я., Берлин А.А. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений // Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2020, Т.62. №2. С.145-165.