

УДК 541.64:539.2

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. Т. Р. Дебердеев¹, А. И. Ахметшина¹, Л. К. Каримова¹, Э. К. Игнатьева¹,
Р. Я. Дебердеев^{1,*}, А. А. Берлин²

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: rudeberdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 16.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Систематизированы сведения о термостойких полимерных материалах с линейной и сетчатой топологией, содержащих в своей структуре мезогенные группы. Обсуждаются принципы макромолекулярного дизайна жидкокристаллических термопластичных полимеров, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики, а также их взаимосвязь с надмолекулярной организацией и условиями переработки. Рассмотрены методы получения ЖК-прекурсоров с реакционноспособными концевыми группами, отверждаемых с образованием трехмерных ЖК-сеток, и показано влияние химической природы терминальных групп на термическую стабильность получаемого материала.

DOI: 10.31857/S230811472002003X

ВВЕДЕНИЕ

С момента создания первого жидкокристаллического термотропного полимера на основе 4-гидроксibenзойной кислоты (ГБК), 4,4'-дигидрокси-1,1'-бифенила и терефталевой кислоты (1972 г.), предопределившего появление на мировом рынке ароматических полиэфиров типа Xudag, в литературе накоплен значительный объем сведений о принципах синтеза термотропных макромолекул, взаимосвязи их структуры с различными свойствами. В связи с этим авторы настоящего обзора, используя главным образом сведения, опубликованные в период с 2010 по 2020 гг., постарались отобразить наиболее актуальные тенденции по подбору структуры высокомолекулярных соединений, обеспечивающих их мезоморфизм в сочетании с высокими термическими и прочностными характеристиками.

ЖК-состояние (мезоморфное состояние, мезофаза) считается равновесным фазовым состоянием вещества, сочетающим в себе как текучесть изотропных жидкостей, так и упорядоченность, характерную для кристаллических тел. Возникновение ЖК-фазы связано с резкой асимметрией геометрических параметров молекулы, так называемой анизотрией, как, например, в случае стержнеобразных или дископодобных молекул. В

теории Флори [1], описывающей ориентационное упорядочение растворов жесткоцепных полимеров, показано, что изотропная фаза становится термодинамически неустойчивой, если отношение длины статистического сегмента линейной макромолекулы к ее диаметру превышает некое максимальное критическое значение. Для полимеров возможность проявления ЖК-свойств определяется анизотрией отрезка цепи макромолекулы, близкой по значению к длине статистического сегмента. Отличительными признаками существования мезофазы являются анизотропия физических свойств исследуемого материала и ориентационный порядок в расположении макромолекул при отсутствии внешних воздействий.

По способу перехода в ЖК-состояние различают два типа полимеров – термотропные и лиотропные. Термотропные полимеры представляют собой особый вид высокомолекулярных соединений, самопроизвольно формирующих ЖК-фазу в определенном температурном интервале. Кроме данного типа полимеров встречаются лиотропные соединения, переходящие в мезоморфное состояние в определенном концентрационном диапазоне при растворении.

Общая структурная особенность для всех ЖК-соединений – наличие жестких ароматических

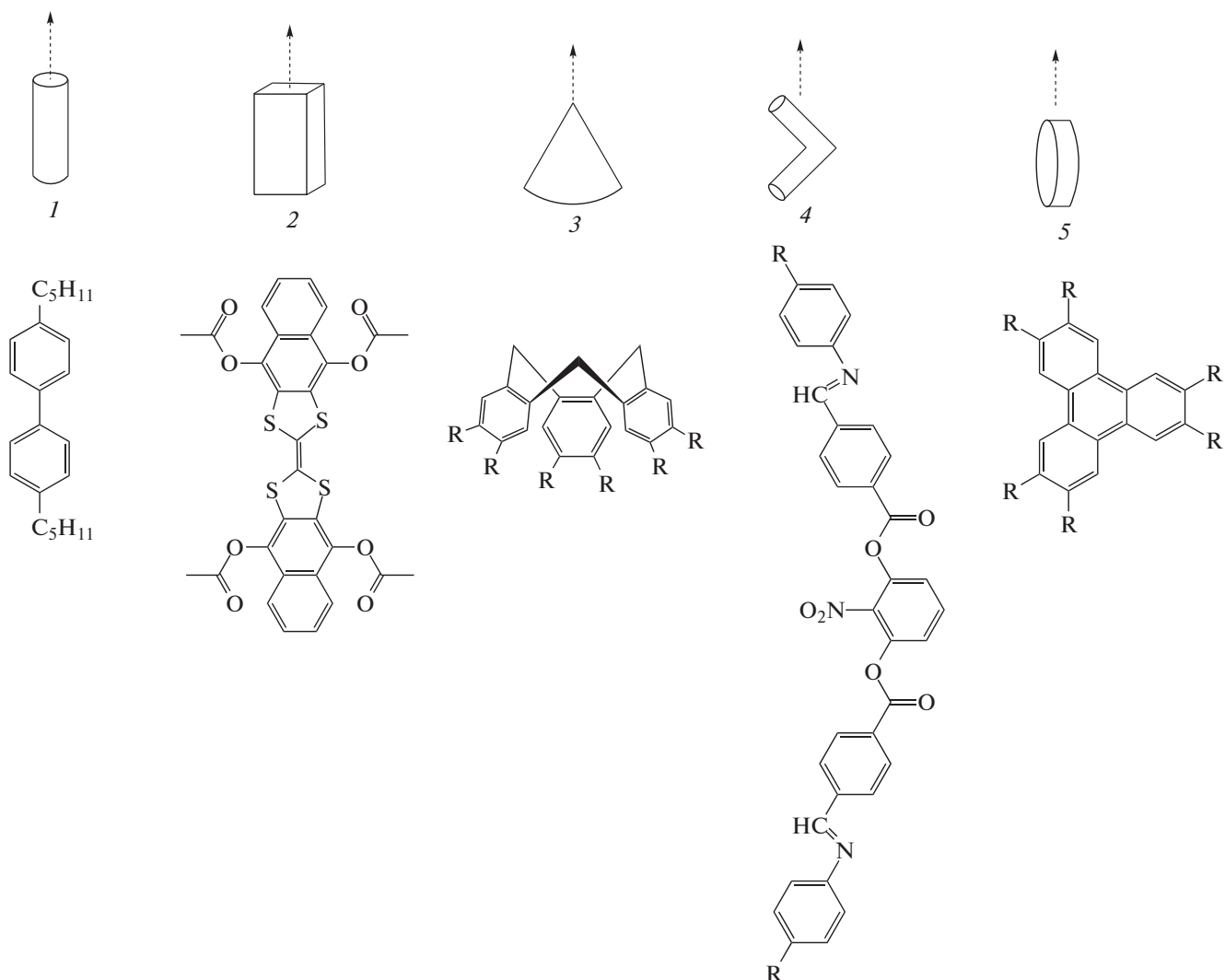


Рис. 1. Геометрическая форма мезогенов (стрелка – директор жидкого кристалла): 1 – стержнеобразные молекулы (каламитики), 2 – планкообразные молекулы (санидики), 3 – конические молекулы, 4 – бананообразные молекулы, 5 – дискообразные молекулы (дискотики) [6–8].

блоков (мезогенов), как показано на рис. 1, которые могут содержать, кроме того, карбоксильные, азометиновые, азо- и другие мостиковые группы с кратными связями [2–5].

Возможны различные вариации топологической структуры ЖК-макромолекул: линейные с мезогенными фрагментами в основной цепи, гребнеобразные с мезогенными боковыми группами, дендримеры с регулярными каскадно-разветвленными макроцепями, гиперразветвленные с дендритоподобной неоднородной топологической структурой, трехмерные сетчатые полимеры с поперечной сшивкой, образуемой за счет химических или лабильных водородных связей [9].

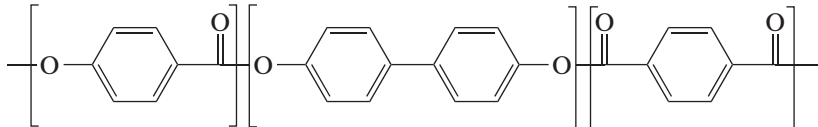
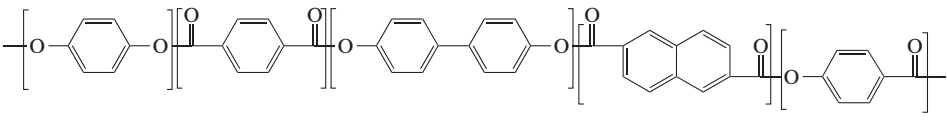
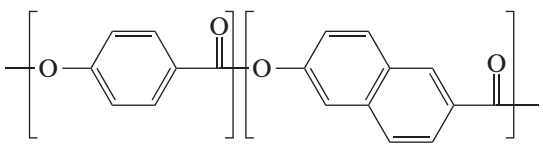
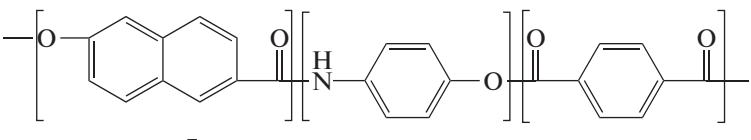
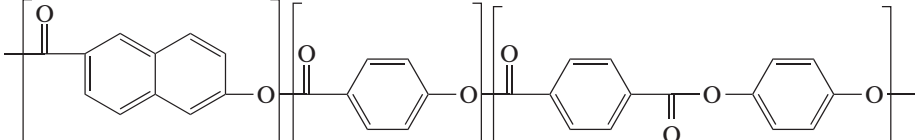
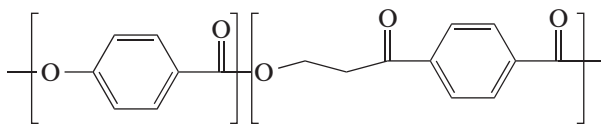
Для термотропных полимеров известно несколько основных типов мезофаз, а именно – нематическое упорядочение (N), для которого ха-

рактерен ориентационный порядок при отсутствии позиционного порядка; смектическое упорядочение (Sm) со слоевым расположением мезогенных блоков и отсутствием позиционного порядка; холестерическое упорядочение, образуемое хиральными молекулами, с одномерным ориентационным порядком в отдельном слое. Наиболее распространенной формой ЖК-состояния в полимерах является нематическая мезофаза.

Термотропные линейные полимеры

Впервые мезоморфные свойства полимеров были обнаружены в 1956 г. у концентрированных растворов полипептидов [10], формировавших стержневидную стабильную конформацию. В 1965 г. научная группа С. W. Stephens и S. L. Kwolek

Таблица 1. Коммерческие представители термостойких ЖК-полимеров

Химическая структура	Деформационная теплостойкость, °С	Торговое название материала
	250–350	Хыдар [®] , Sumikasu-per [®]
	240	Zenite [®]
	180–250	Vectra [®] A950, Laperos [®] A, Vectran [®]
	180–250	Vectra [®] B950
	180–250	Vectra [®] RD 501
	<210	Rodrun [®] , X7G [®]

синтезировала лиотропный поли-*n*-фенилтерефталамид, существующий в настоящее время под марками высокопрочных волокон Kevlar (“DuPont”) и Twaron (“TeijinAramid”) [11, 12]. Как было упомянуто ранее, началом отсчета истории термотропных макромолекул считается появление полимера, полученного из ГБК, 4,4-дигидрокси-1,1-бифенила и терефталевой кислоты с температурой плавления 395°С (коммерческое название Ekkcel, “SumitomoChemical”; Хыдар, “SolvayAdvancedPolymers”) [13]. В 1973 г. появились патенты на термотропные алифатико-ароматические сополиэфиры, синтезируемые из ГБК и полиэтилентерефталата (коммерческое название X7G, Eastman-KodakCo.) [14]. Революционным открытием с точки зрения коммерциализации стало появление в 1985 г. (табл. 1) ряда термотропных нематиков на основе ГБА и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты с исключительно высокой жесткостью и прочностью, получивших торговое название Vectra (“Celanese”), перерабатываемых стандартными для термопластов методами [15].

Существенный вклад в развитие фундаментальной науки о высокомолекулярных жидких кристаллах внесли российские ученые Н.А. Платэ, В.П. Шибаев, С.Я. Френкель, авторы цикла работ “Физическая химия синтетических жидкокристаллических полимеров” [16–18]. Изучению свойств низкомолекулярных ЖК-соединений и жесткоцепных мезоморфных полимеров посвящены публикации В.Н. Цветкова [19]. В работах В.Г. Куличихина были разработаны научные основы структурной реологии анизотропных полимерных систем и их переработки [20].

Синтез линейных термотропных полимеров осуществляется методами поликонденсации: в низкотемпературных условиях по реакции Шоттена–Баумана между хлорангидридами ароматических карбоновых кислот и ароматическими диолами [21–23] или путем обменной реакции между ароматическими диолами и фторсодержащими мономерами [24], при высоких температурах перэтерификацией в расплаве или в растворе [25–28]. В последнем случае в качестве мономеров применяются ацилированные бифункциональ-

ные фенолы или ароматические гидроксикислоты, бифункциональные ароматические кислоты, диметилловые эфиры карбоновых кислот ароматического ряда [25], фениловые эфиры карбоновых кислот [26, 27]. Для использования в лабораторных условиях предложено взаимодействие триметилсилоксипроизводных ароматических карбоновых кислот с ароматическими диолами [28] или реакция этерификации с участием бороновых ангидридов [29].

В соответствии с теорией Флори, наибольшая степень анизотрии возникнет в линейных ЖК-полимерах при минимально возможном значении диаметра макромолекулы, что соответствует отсутствию боковых заместителей и соединению мономерных звеньев через функциональные группы в *para*-положении. Примерами подобных полимеров могут служить поли-*n*-оксибензоат и поли-*n*-фенилентерефталат, не образующие, тем не менее, ЖК-фазу. Их плавление происходит при крайне высоких температурах (600 и 610°C соответственно) [30], тогда как термическая деструкция начинается в диапазоне 400–450°C, что свидетельствует о высокой стабильности кристаллической решетки. Приемами, препятствующими плотной упаковке макромолекул в кристаллические структуры, могут быть создание нерегулярного пространственного строения макромолекулы и введение объемных заместителей.

На практике первый подход реализуется путем введения в состав полимерной цепи сомономеров с разной длиной мезогенных фрагментов. При этом снижается температура плавления без негативного влияния на способность к формированию мезофазы, что продемонстрировано в работах [13, 31] на примере полимеров семейства Худаг и Vectra. В качестве сомономеров распространены многоядерные арены, например нафтильные [32], бифениленовые [33], *n*-кватерфениловые [24], фурановые [33–35] и 9,10-дифенилантраценовые [36] фрагменты (табл. 2). Термическая стойкость полимеров на их основе бывает достаточно высокой, поскольку кратные связи в ароматических циклах энергетически более прочны по сравнению с одинарной σ -связью.

Введение в структуру ароматических полиэфиров дополнительно к звеньям, связанным друг с другом в *para*-положении, геометрически изогнутых фрагментов, соединенных между собой через функциональные группы в *ortho*- или *meta*-положении [37, 38], затрудняет формирование регулярной кристаллической решетки и оказывает неоднозначное влияние на мезоморфизм. К тому же включение изогнутых фрагментов в макромолекулу меняет их конформационные характеристики и способствует увеличению гибкости цепи. При определенном содержании этих звеньев способность полимера к мезоморфизму

пропадает. В некоторых работах в полимерную композицию предлагается включать 3-гидроксибензойную кислоту совместно с ГБК [38]. К новым мономерам с высокой термостойкостью стоит отнести бифенил-3,4'-дикарбоновую [39] и 3-амино-4-гидроксибензойную кислоты [40].

Принято также вводить в структуру макромолекул гибкоцепные спейсеры для разделения мезогенных блоков, таких как алифатические, полиэфирные и полидиметилсилоксановые фрагменты. Недавно исследованы соединения, синтезированные из разнообразных ароматических мономеров с включением в структуру алифатических карбоновых кислот [23, 34, 41–43], триэтиленгликоля [44, 45], алифатических [46, 47] и ароматических диолов [48, 49]. Увеличение содержания в сополимерах ковалентных углерод-углеродных связей заметно снижает термическую стойкость, чего, однако, можно избежать, используя в качестве спейсеров различные бисфенолы.

Латеральные заместители, представляющие собой объемные структурные фрагменты, присоединенные к основной цепи полимера, способствуют снижению межмолекулярного взаимодействия и плотности упаковки макромолекул. Данный подход был реализован в работе [50], в которой синтезированы ароматические термотропные полиэферы с боковыми алкокси-группами из таких мономеров, как 2,5-диэтокситерефталат, 2,5-дибутокситерефталат и 2,5-дигексилотерефталат. В качестве мезогена с латеральными заместителями в структуру термотропных полимеров вводились галогензамещенные соединения, например бис-[4-гидроксибензоилокси]-2-хлоро-1,4-бензол [23]. Серия термотропных сополиэфиров, в которых боковой объемный заместитель представлял собой фосфорсодержащий гетероцикл, с высокой термической стабильностью (более 360°C) предложена в работах [51, 52]. Некомпланарный по своей структуре мономер 4,4'-(фенилфосфорил)дикарбоновая кислота включен в состав мезогенных блоков в работе [53].

Для прогнозирования реологического поведения термотропных полимеров при изготовлении изделий (методами литья под давлением и экструзией), необходимым условием является изучение кривых течения перерабатываемых материалов (рис. 2а). Наиболее детально исследованы реологические свойства ЖК-полимеров с нематической мезофазой [58]. Для них при достижении полимером температуры фазового перехода кристаллическая фаза–мезофаза уже в области относительно небольших скоростей сдвига наблюдается резкое снижение эффективной вязкости расплава, что указывает на ориентацию стержнеобразных макромолекул вдоль направления течения. Естественно предполагать, что переработка ЖК-полимеров в данном режиме тре-

Таблица 2. Мезоморфные и термические свойства статистических ЖК-сополимеров

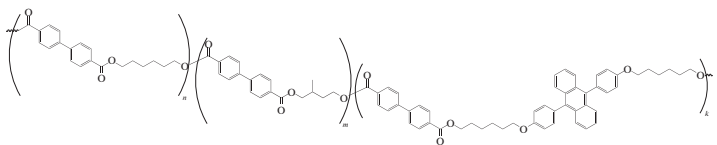
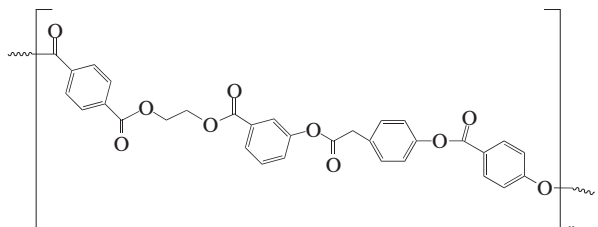
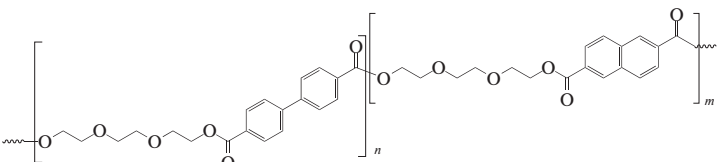
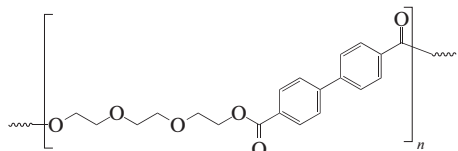
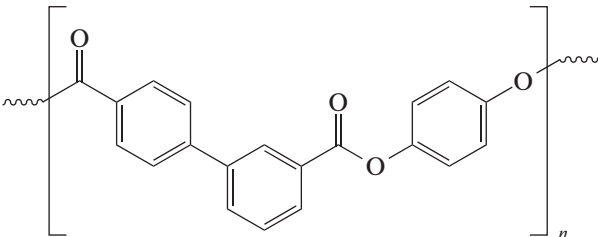
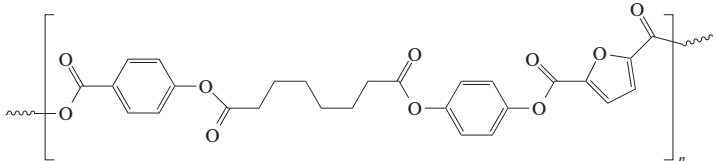
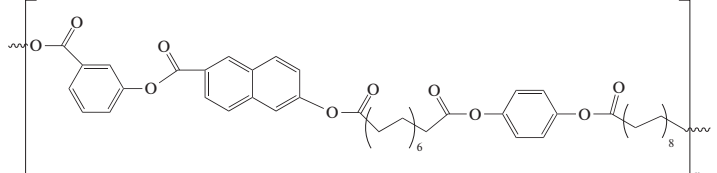
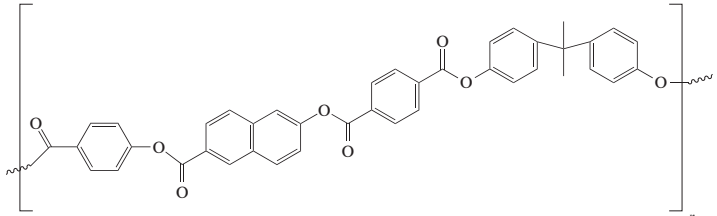
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{из.}, ^\circ\text{C}$	Мезо-фаза	$T_d, ^\circ\text{C}$	Литера-тура
Полиэфиры					
	137.4–142.7	224.8–360.0	Sm A, Sm C	–	[36]
	180–195	330–360	N	407–413	[38]
	50–75	70–95	Sm A	–	[45]
	40	110	Sm A, Sm C	–	[44]
	315	324	N	487	[39]
	150–300	–	N	370–412	[34]
	125–155	190–360	N	≈400	[54]
	220–232	>410	N	387–458	[49]

Таблица 2. Продолжение

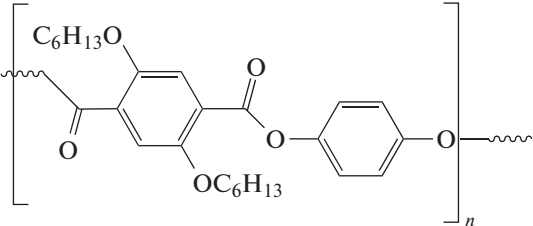
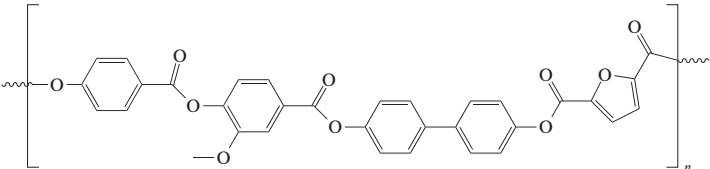
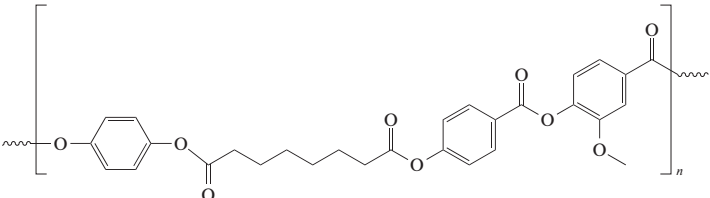
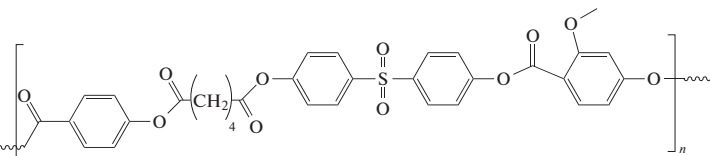
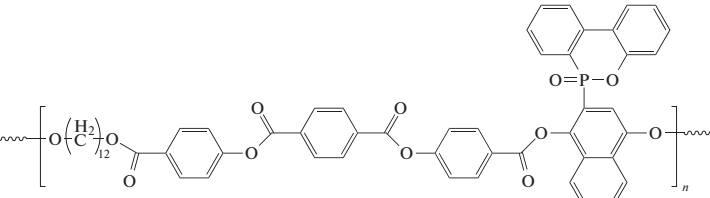
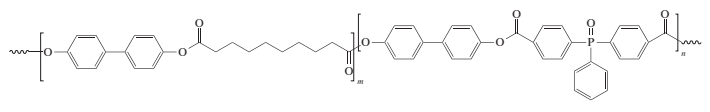
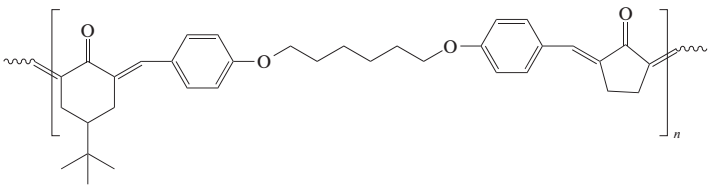
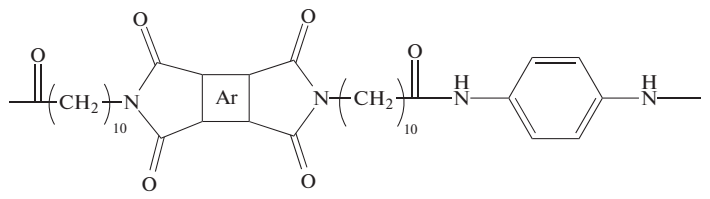
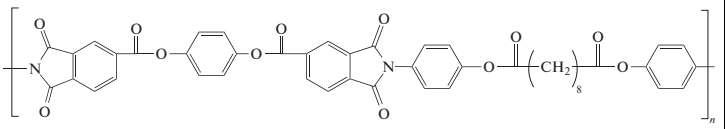
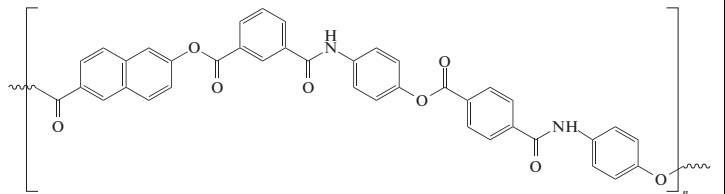
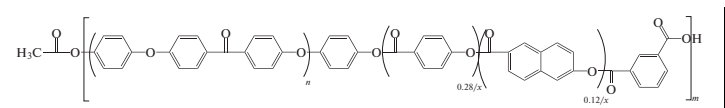
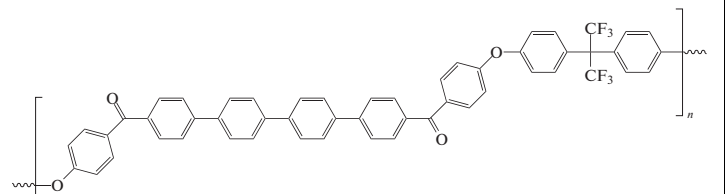
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{из.}, ^\circ\text{C}$	Мезо-фаза	$T_d, ^\circ\text{C}$	Литература
	164–282	200–329	N	342–362	[50]
	275	–	N	411	[33]
	127.1	–	N	–	[55]
	117–165	>300	N	–	[56]
	199–259	299–363	N, Sm	360–385	[51]
	192.2–208.0	238.2–268.5	Sm A	394.5–401.4	[53]
Поли(арилиденэфир)ы					
	81–197	87–210	N	361–370	[46]
Полиамидоимиды					
	215.3–316.1	223.4–360.2	N	389.2–421.3	[42]

Таблица 2. Продолжение

Химическая структура	$T_{ж.к}$, °C	$T_{из}$, °C	Мезо-фаза	T_d , °C	Литература
Полиэфиримиды					
	349–370	391–416	N	–	[43]
Полиэфирамиды					
	–	–	–	359–371	[57]
Поли(эфирэфиркетон)арилаты					
	307–328	–	–	400	[32]
Полиэфиркетоны					
	330	400	SmC	–	[24]

Примечание. $T_{ж.к}$ – температура плавления кристаллической фазы и образования мезофазы, $T_{из}$ – температура изотропизации, T_d – температура начала деструкции.

бует значительно меньших энергетических затрат по сравнению с более вязким изотропным состоянием. Рост скорости сдвига в данном случае при неизменности температуры приводит к тому, что некоторая часть макромолекул из нематической фазы может перейти в изотропную, увеличивая тем самым эффективную вязкость. В связи с этим выбор оптимальных условий переработки ЖК-полимеров крайне важен как для обеспечения энергоэффективности технологического процесса переработки, так и для получения готовых изделий с заданными свойствами.

Значимое влияние на процесс переработки ЖК-полимеров оказывают индивидуальные особенности мезофазы. Ориентация ЖК-макромолекул происходит под действием внешних сил (электромагнитного поля или механического воздействия), что является ключевым фактором, обуславливающим снижение вязкости расплава [59]. На рис. 2а представлены типичные кривые течения ЖК-полимера в анизотропном и изотропном состояниях.

Реология полимеров с мезоморфными свойствами носит неньютоновский характер и кардинально отличается от течения низкомолекулярных жидкостей и полимеров, поэтому законы вязкости Ньютона и Оствальда-де-Вила в данном случае не применимы. Теоретическая кривая течения линейного ЖК-полимера, предложенная S. Onogi и T. Asada [60], представлена на рис. 2б. На ней можно выделить три области течения: 1, 3 – участки с переменной вязкостью при низкой и высокой скоростях сдвига, 2 – плато с постоянным значением вязкости.

Для интерпретации характера изменения вязкостных характеристик мезоморфных веществ были разработаны теория Лесли–Эриксона [61, 62] и молекулярная модель Доя [63] в рамках механики сплошной среды. Дополнительные трудности в описании подобных систем вносят доменная надмолекулярная структура и наличие дефектов в упорядочении расплавов ЖК-полимеров. В то же время в области низких скоростей сдвига закономерности, предсказанные молекулярной теорией, хорошо согласуются с экспери-

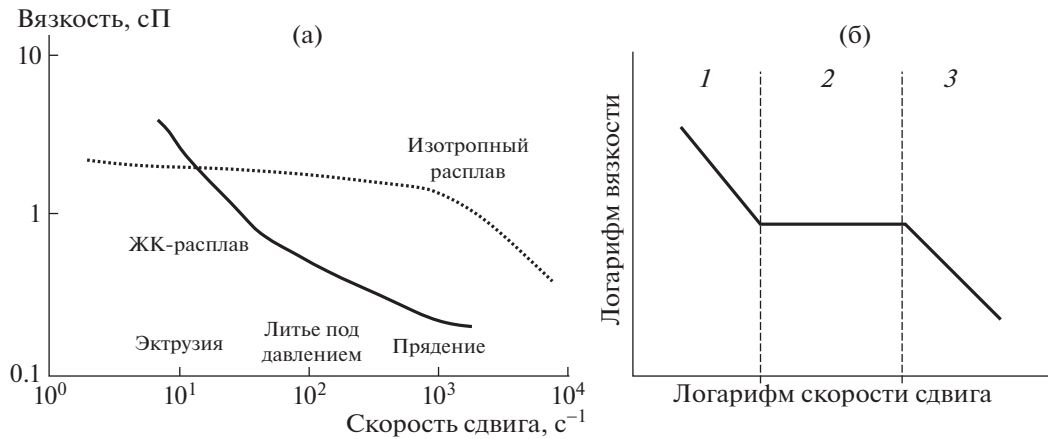


Рис. 2. Зависимость вязкости ЖК-полимеров и изотропных полимеров от скорости сдвига (а), реологическая кривая ЖК-полимера согласно гипотезе Оноги и Асада (б) [59].

ментальными данными. Согласно данной теории, молекулярная динамика стержнеобразных молекул может быть описана уравнением [64]

$$\tau = \eta_s \dot{\gamma} + \left(\frac{1}{L} \right) \{ K(\alpha_3 - \alpha_2) \dot{\gamma} \}^{1/2}, \quad (1)$$

где η_s – вязкость изотропной среды, L – длина стержнеобразной молекулы полимера, K – коэффициент упругости Франка, α_3 и α_2 – коэффициенты Лесли.

Влияние доменной структуры ЖК-полимеров учитывается в модифицированной молекулярной теории, предложенной в работе [65], применимой к областям 1 и 2 кривой течения.

Измерение динамических реологических характеристик позволяет исследовать переходы полимерной системы под действием деформации из твердого состояния в текучее. В условиях динамических испытаний в режиме осцилляции образец подвергается гармоническим сдвиговым колебаниям. Динамические свойства выражают с помощью комплексных динамических модулей упругости при сдвиге G' и потерь G'' . Результатом испытаний является релаксационный спектр, который описывает перестройку элементов структур полимерной системы в динамических условиях. Эволюцию морфологии ЖК-состояния во времени для полимеров можно отслеживать по показателю динамической комплексной вязкости. Примечательно, что для ЖК-расплавов было отмечено характерное увеличение вязкости с температурой [66]. Данная аномалия объясняется следующим образом. В случае монодисперсных ЖК-макромолекул следует ожидать резкого возрастания вязкости при переходе из мезофазы в изотропное состояние. Полидисперсное распределение ЖК-молекул предполагает наличие фракций с разной ММ, низкомолекулярная часть которых начинает переходить в изотропный рас-

плав при более низких температурах, чем остальные. Вследствие этого с повышением температуры в полидисперсных системах наблюдается постепенное нарастание вязкости (рис. 3).

Линейные ЖК-полимеры с мезогенами в основной цепи характеризуются уникальным сочетанием прочностных свойств, термической стабильности, технологичности переработки, химической стойкости, низким коэффициентом термического расширения и антифрикционными свойствами. В связи с этим в последние десятилетия заметен интерес к таким материалам со стороны исследовательских лабораторий и производителей электроники, авиационной техники, промышленного оборудования [59, 67–70].

От способа переработки ЖК-термопластов зависит анизотропия свойств материала, в том числе и физико-механических. В литьевых изделиях и волокнах наблюдается выраженная анизотропия прочностных свойств, что продемонстрировано в табл. 3 на примере X7G и рис. 4. Присутствие в полимерной матрице молекул растворителя может дополнительно снижать прочность благодаря эффекту пластификации.

Существование в объеме полимерного материала ориентированных жесткоцепных макромолекул, расположенных параллельно друг другу, совершенствует кристаллическую структуру материала, что повышает его прочность и упругость. Высокие прочностные характеристики линейных термотропных полимеров являются следствием иерархической надмолекулярной структуры, возникающей при переработке ориентированных макромолекул. Известно, что при температурах, превышающих температуру плавления материала, жесткоцепные фрагменты термотропных полимеров самоорганизуются в ЖК-домены. В целом в мезофазе полимера в состоянии покоя отсутствует единое направление ориентации отдель-

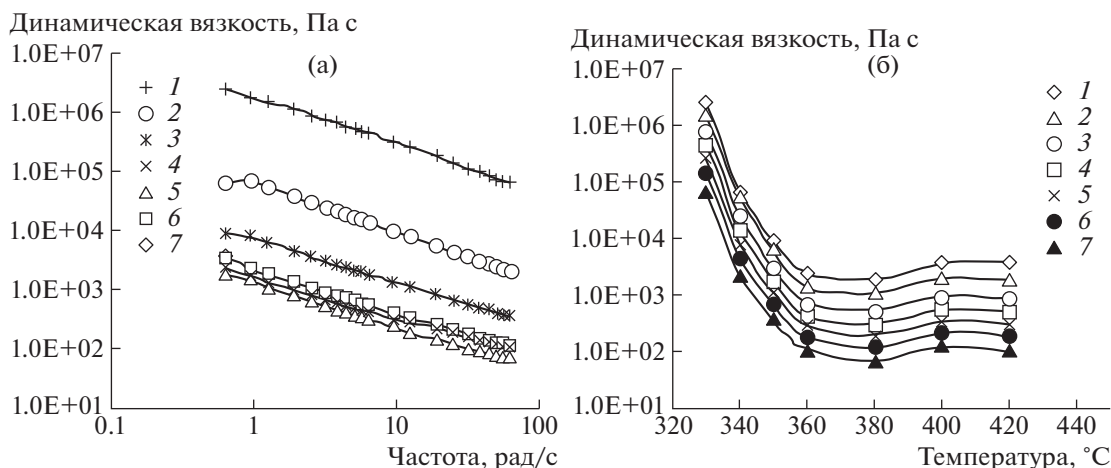


Рис. 3. Зависимость вязкости ЖК-полимеров от частоты осцилляции (а) и температуры (б) [66]. а: $T = 330$ (1), 340 (2), 350 (3), 360 (4), 380 (5), 400 (6) и 420°C (7); б: частота 0.628 (1), 1256 (2), 3.14 (3), 6.28 (4), 12.56 (5), 25.12 (6) и 62.8 (7).

ных доменов. Дальнейшее течение ЖК-расплава через технологическую оснастку при переработке под действием сдвиговых усилий выстраивает домены по направлению потока. Готовое полимерное изделие сразу после процесса формования подвергается значительному перепаду температур и резко охлаждается, что фиксирует ориентированную надмолекулярную организацию ЖК-расплава в объеме готового изделия.

Сказанное выше применимо и для новейших методов переработки, таких как 3D-печать [70, 71]. Следует отметить, что в литературных источниках вопрос выбора полимерной композиции для 3D-печати пока находится на начальной стадии проработки и требует формирования теоретических основ, выявляющих взаимосвязь технологических параметров со свойствами готовых изделий. В качестве перспективных рециклизуемых материалов для аддитивных методов переработки предложены смеси полилактид–ЖК-полимер и полифениленсульфид–ЖК-полимер [72], которые могут подвергаться многократной вторичной переработке с сохранением первоначальных прочностных характеристик [73, 74].

Жидкокристаллические связующие

Альтернативная концепция создания термостойких высокопрочных материалов предполагает использование не термопластов, а реакционноспособных ЖК-мономеров или олигомеров, превращающихся за счет реакций концевых групп в трехмерную сетчатую структуру. Отверждение ЖК-связующих проводится под воздействием повышенных температур после перехода вещества в мезофазное состояние, что позволяет зафиксировать упорядоченную мезоморфную надмолекулярную организацию в объеме полимерного сетчатого материала. В литературных ис-

точниках имеются сведения о реакционной способности термотропных соединений с различными концевыми группами – малеимидной и ее производными [75–78], этинил-замещенных [79–85], эпоксидов [86–96] и бензоксазинов [97–100]. Синтетические аспекты реакций получения данных соединений и их отверждения рассмотрены ниже.

Таблица 3. Прочностные свойства некоторых ЖК-полимеров [69]

Полимер	σ , МПа	ϵ , %	E , ГПа
Vectra A950	126.0	3.9	8.0
Vectra B950	126.0	1.0	15.0
X7G	109.0/30.0	8.0/10.0	–/–
I	35.0	300	–
II	50.8	7.38	1.22
III	42.0	8.3	1.90
IV*	29.7	12.6	1.90
IV**	157.0	2.46	8.75

Примечание. В числителе – вдоль волокна, в знаменателе – поперек волокна. I – сополиэфиры на основе триэтиленгликоля, диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты и диметилового эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (30 мол. %). [45]; II – сополиэфиры на основе 18 мол. % 1,6-гександикарбоновой кислоты, 32 мол. % гидрохинона, 17 мол. % 2,5-фурандикарбоновой кислоты, 33 мол. % 4,4'-диазетоксибифенила. [34]; III – сополиэфиры на основе 35 мол. % 4-гидроксибензойной кислоты, 35 мол. % 2,6-гидроксинафтойной кислоты, 30 мол. % гидрохинона и 15 мол. % 1,6-гександикарбоновой кислоты, 15 мол. % 1,8-октандикарбоновой кислоты [48]; IV – сополиэфиры на основе 30 мол. % 4-гидроксибензойной кислоты, 30 мол. % 1,6-гександикарбоновой кислоты, 30 мол. % гидрохинона и 10 мол. % 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты [55].

*Литье под давлением.
**Формование волокна.

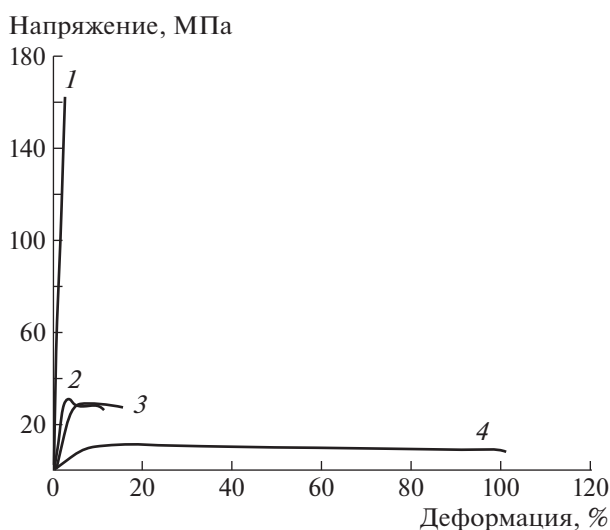
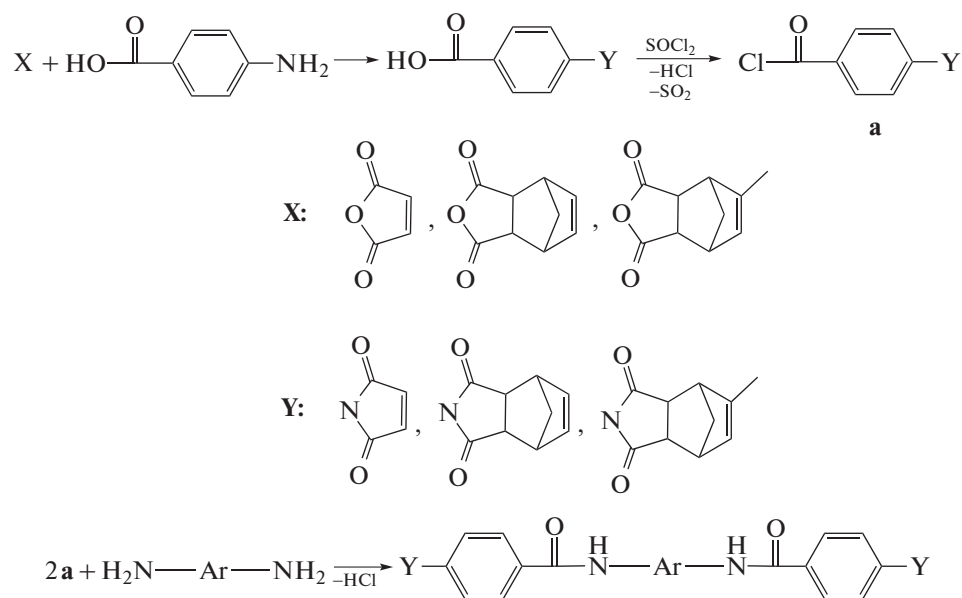


Рис. 4. Влияние метода переработки на прочностные свойства ЖК-полиэфиров: 1 – формирование волокон, 2 – литье под давлением, 3 – метод полива раствора (с последующей термической обработкой), 4 – метод полива раствора (без термической обработки) [55].

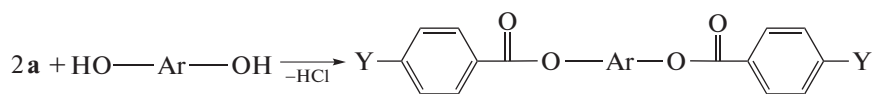
Получение ЖК-связующих с амидными группами в мезогене и малеимидными концевыми группами представлено в работе [58]. Процесс проводится следующим образом: отдельно синтезируют терминальные группы из ангидрида карбоновой кислоты (малеинового, надинового, метилэндикового) и 4-аминобен-

зойной кислоты, полученный аддукт переводят в хлорангидрид и смешивают с ароматическим диамином. В мономерах с амидными группами переход в мезофазу наблюдается при высоких температурах, что объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием амидных групп.



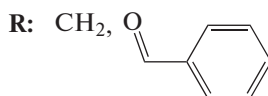
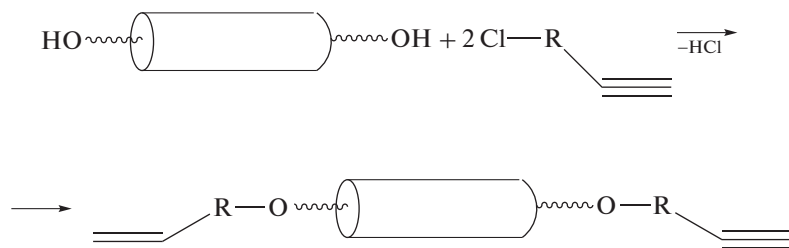
Более низкие температуры фазовых переходов наблюдаются для связующих со сложноэфирными мостиковыми группами. Последние получают взаимодействием одного эквивалента ароматиче-

ского диола с двумя эквивалентами хлорангидридов ароматических карбоновых кислот и последующей функционализацией малеимидными группами.



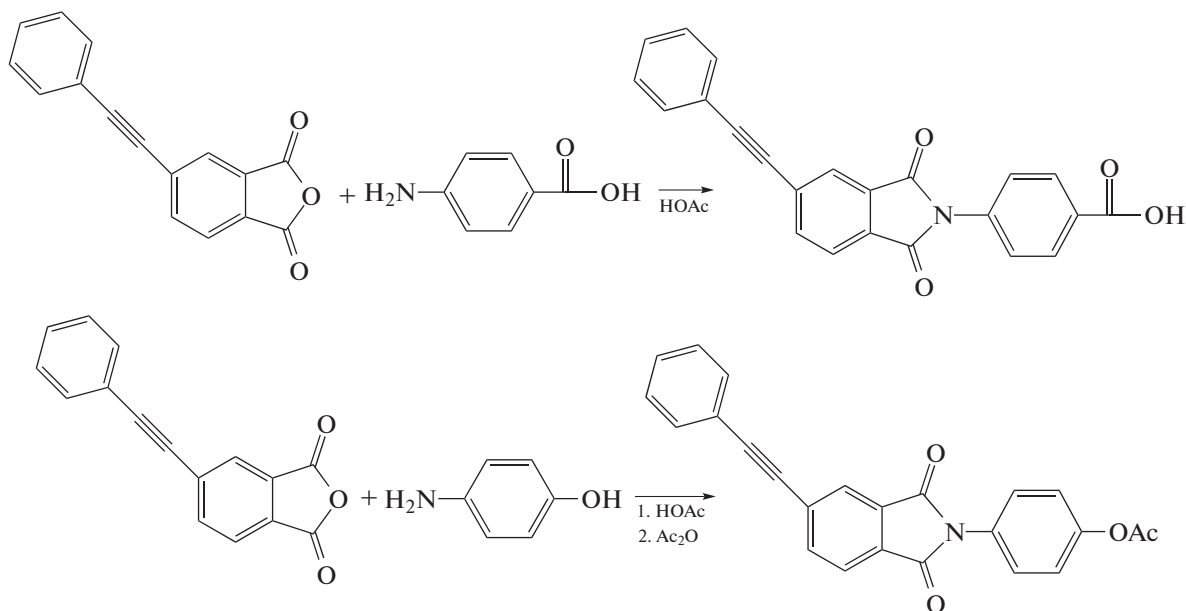
Этинилпроизводные ароматических олигоэфиров образуются при взаимодействии концевых карбоксильных групп мезогенного фрагмента с *n*-этинилбензоилхлоридом [101].

Пропаргилловые группы вводятся в состав макроцепи действием пропаргилхлорида на мезоген, функционализированный гидроксильными группами:



Синтез фенилэтинилпроизводных термотропных связующих проводят путем предварительного получения прекурсоров (4-фенилэтинилфталевого ангидрида) для концевых групп за счет взаимодействия 4-бромфталевого ангидрида с фенилацетиленом [102]. Соединение реагирует с аминофенолом или

аминобензойной кислотой, образуя N-(4-гидроксифенил)-4-фенилэтинилфталимид или N-(4-ацетоксифенил)-4-фенилэтинилфталимид соответственно. Полученный таким способом прекурсор добавляют в качестве сомономера в полимеробразующую систему в процессе синтеза [102].



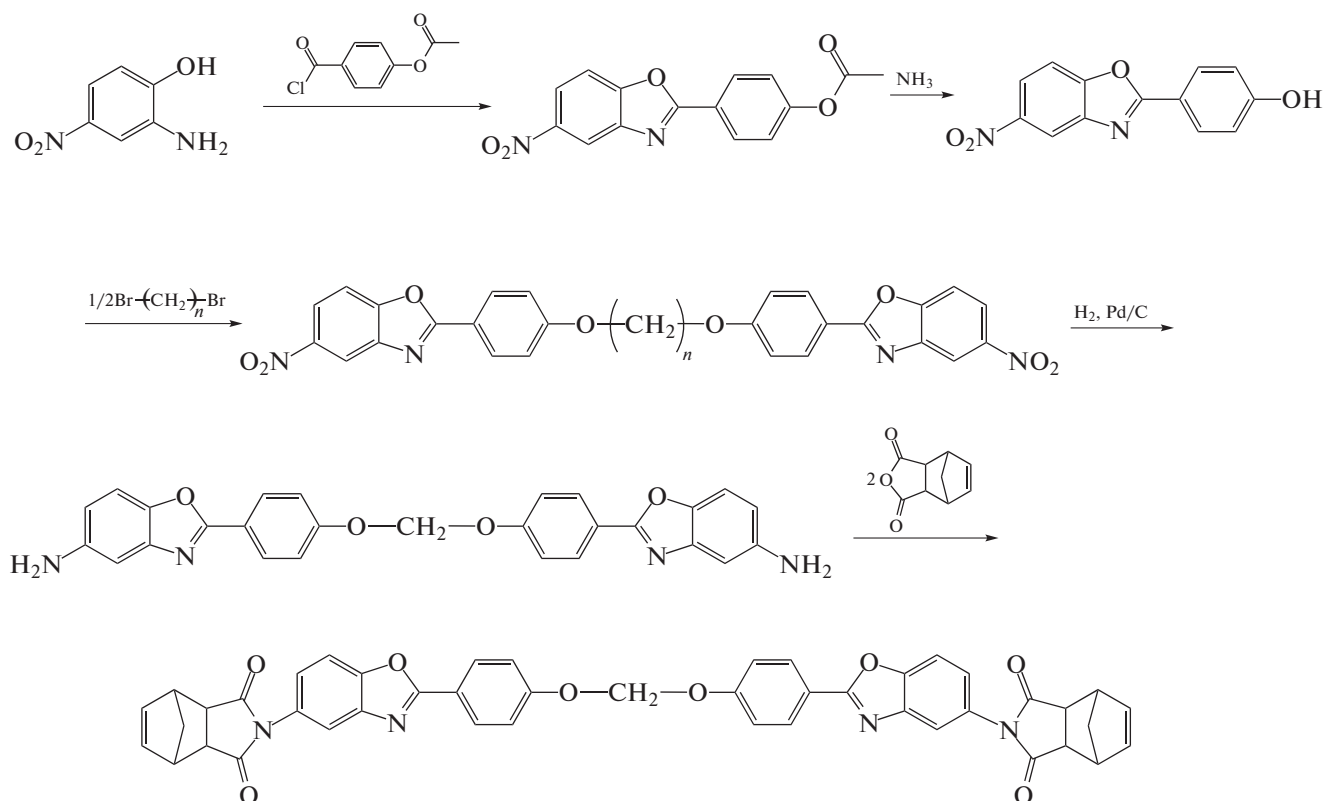
Отверждение термотропных связующих с концевыми группами, содержащими кратные связи, проводят

ся термически и сопровождается раскрытием кратных связей C=C с образованием сетчатого полимера.

Мезоморфные свойства, такие как температура перехода в ЖК-фазу, температура изотропизации и интервал существования мезофазы, определяются структурой мезогенного звена и химической природой терминальных групп. Любые боковые заместители у мезогенного фрагмента и у терминальной группы, дестабилизируя упорядоченную межмолекулярную организацию, снижают температуры фазовых переходов и сужают температурный интервал мезоморфного состояния.

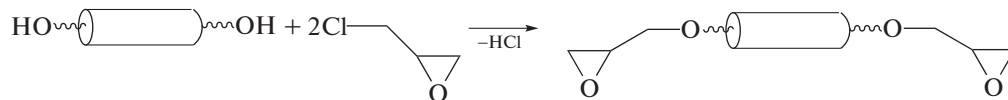
Аналогичный эффект оказывают спейсеры, например пропаргиловая группа. Введение концевых функциональных групп, как следует из табл. 4, значительно снижает температуру перехода в мезофазу, но не сказывается на термостойкости.

С точки зрения повышения термических свойств полимерных материалов интересным является введение в структуру ЖК-связующих гетероатомов, особенно гетероциклов, с высоким значением энергий связей углерод–гетероатом [78]:



Синтез жидкокристаллических эпоксидных связующих подробно рассмотрен в обзорной работе [2]. Такой тип связующих синтезируют из

ароматических диолов действием эпихлоргидрина и отверждают ароматическими диаминами или ангидридами:



Анализ литературных данных по эпоксидным термотропным связующим и используемым для их отверждения соединениям свидетельствует о зависимости кинетических параметров реакции от фазового состояния полимерной композиции. Общей тенденцией для жидкокристаллических эпоксидных материалов является снижение температуры начала отверждения с увеличением основности отверждающего агента [2].

Направленный дизайн макромолекулярной структуры связующих позволяет регулировать упруго-прочностные свойства и морфологию мезоморфного состояния сшитых полимеров. Так, увеличение протяженности гибкоцепного фрагмента снижает хрупкость материала, но одновременно уменьшает прочностные характеристики. Замена алкильных фрагментов на силоксановые приводит к уменьшению температуры перехода в

Таблица 4. Мезоморфные и термические свойства ЖК-связующих

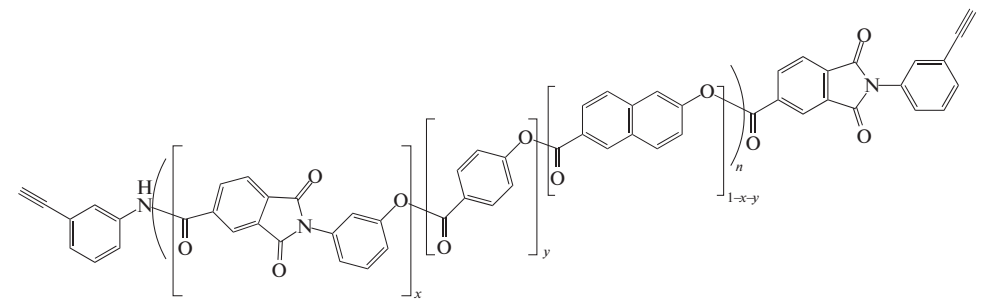
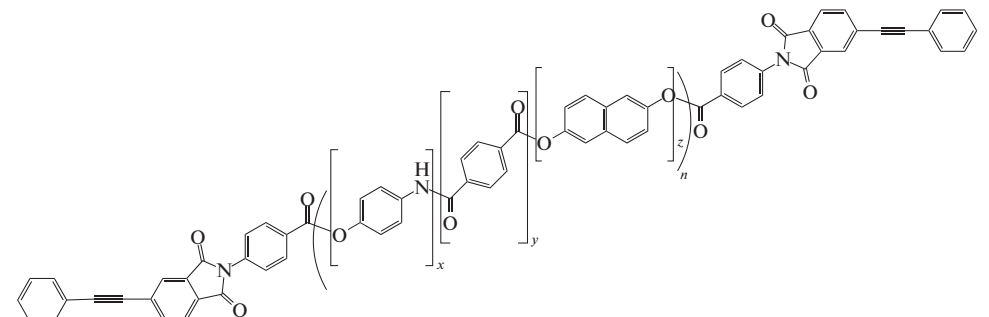
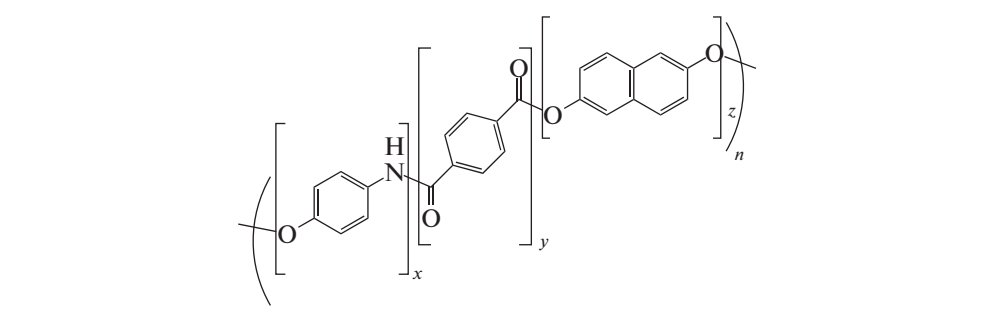
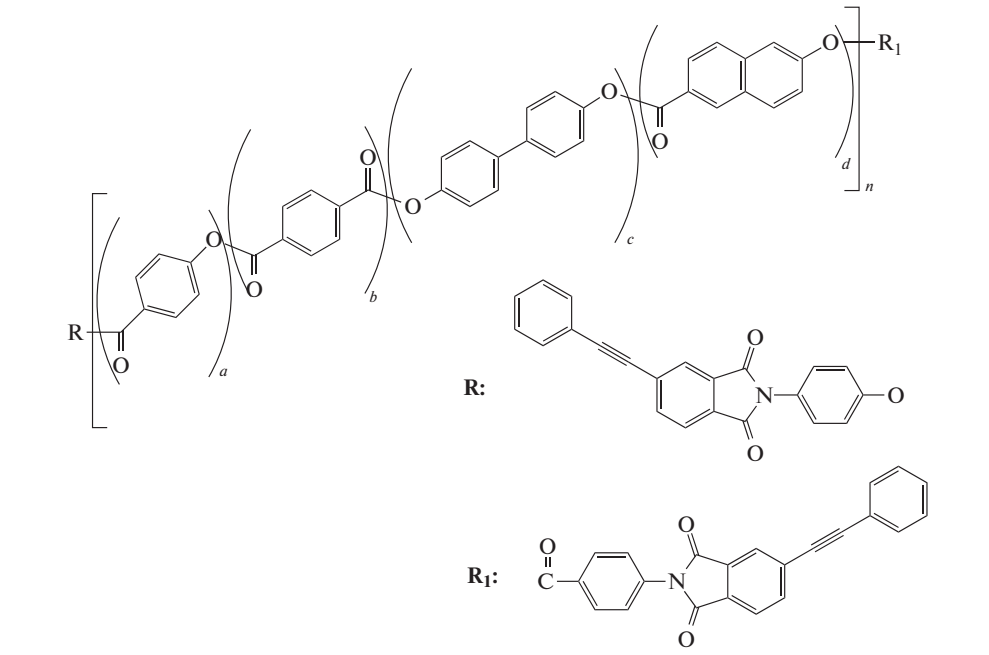
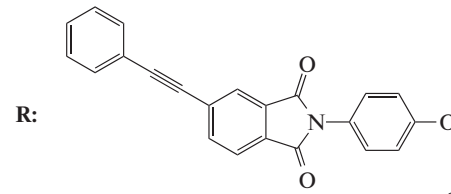
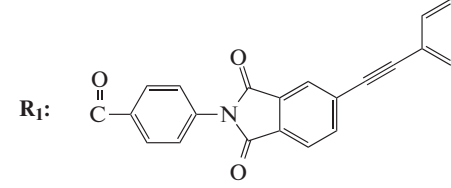
Химическая структура	$T_{ж.к}, ^\circ C$	$T_d, ^\circ C$	Литература
<p style="text-align: center;">Бисмалеимиды, этинил- и фенилэтинилпроизводные</p> 	200	460–473	[79]
	255	479	[80]
	316	474	[80]
 <p style="text-align: center;"> R:  R₁:  </p>	260	300	[81]

Таблица 4. Продолжение

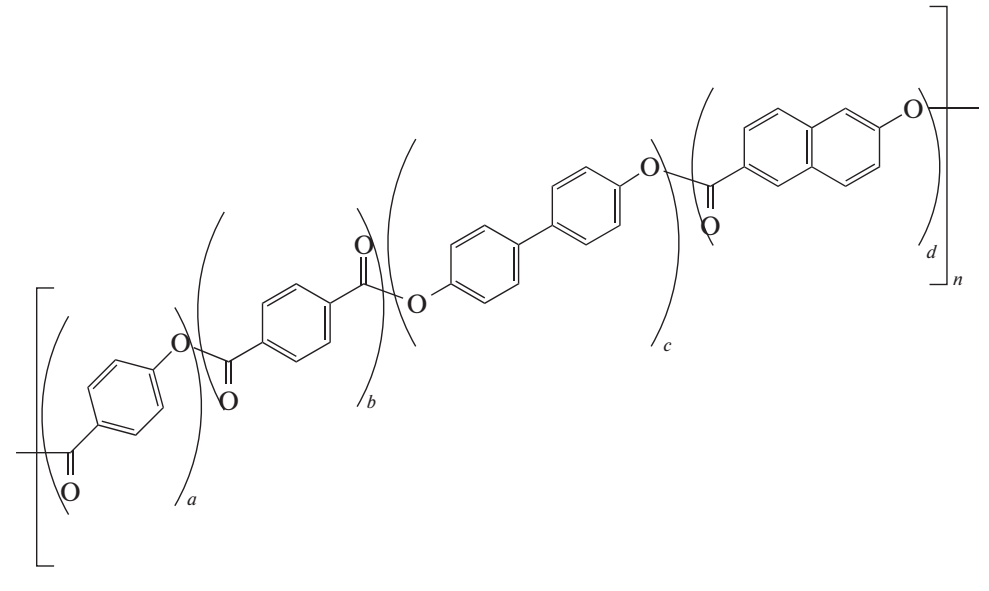
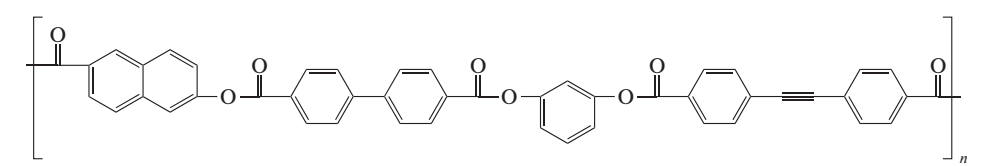
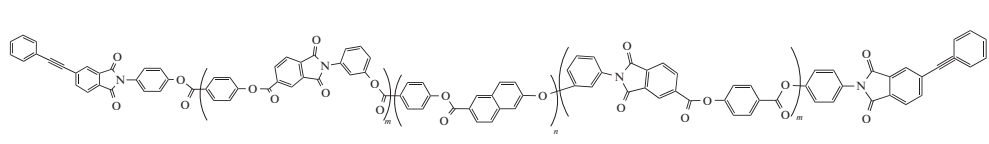
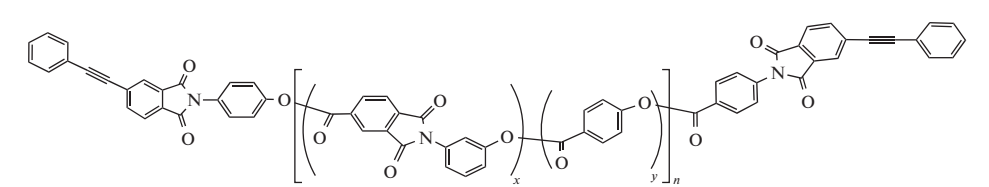
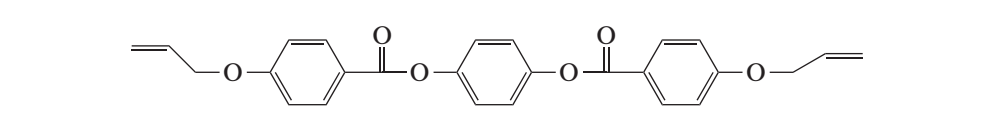
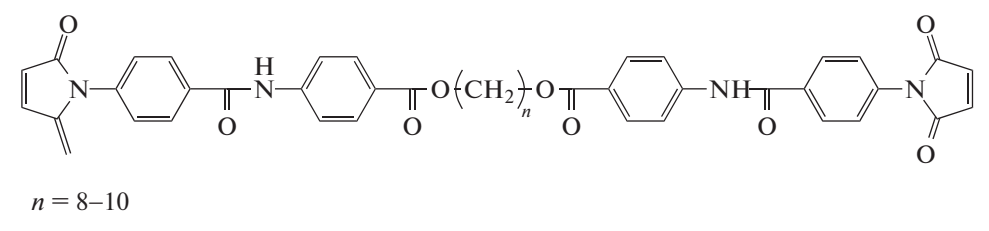
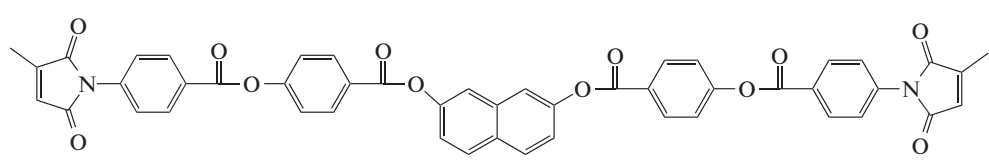
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{л.}, ^\circ\text{C}$	Литература
	270	—	[81]
	277	465	[82]
	270	458	[83]
	280	461	[84]
	165.8	438	[85]
 <p>$n = 8-10$</p>	165.2– 219.1	383–387	[75]
	238	426	[76]

Таблица 4. Продолжение

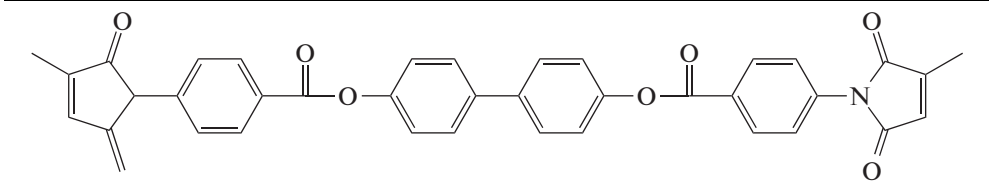
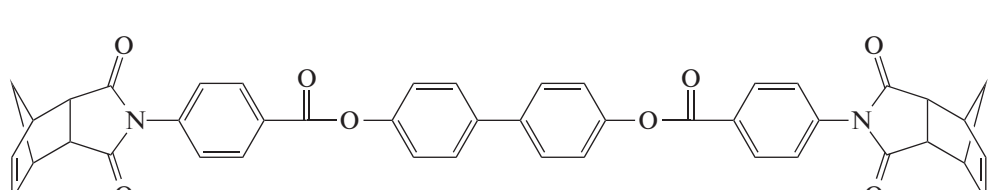
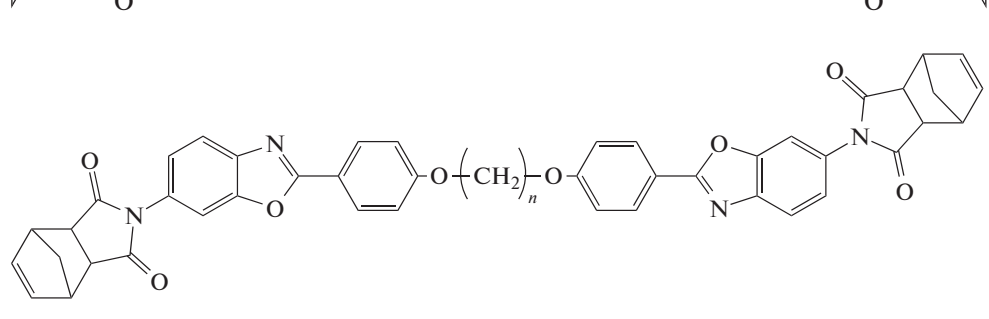
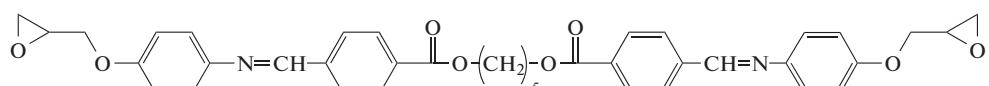
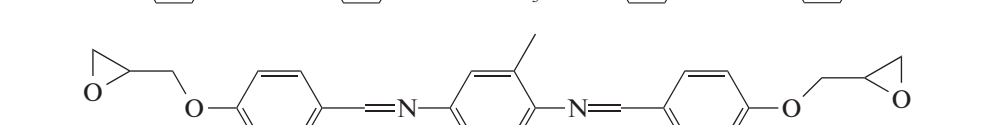
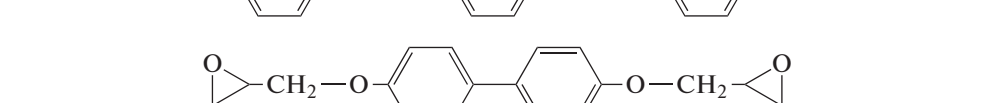
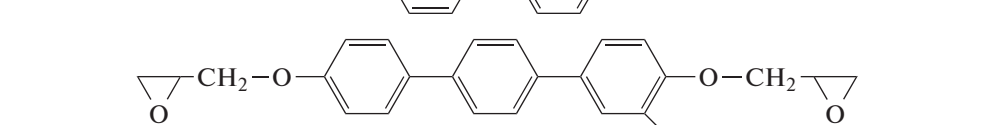
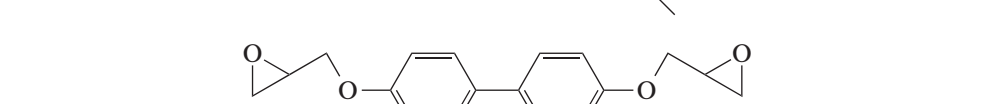
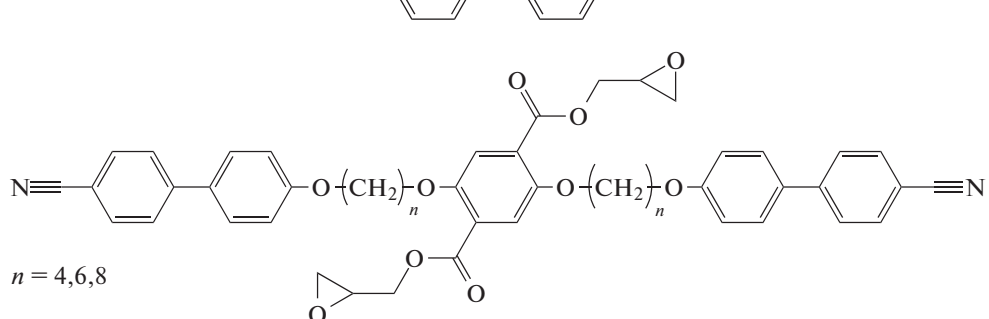
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{л.}, ^\circ\text{C}$	Литература
	227	—	[77]
	275	—	[77]
	226	—	[78]
Эпоксиды			
	309–340	—	[82]
	—	328	[86]
	128–153	306–309	[87]
	179	—	[88]
	130	—	[89]
 <p data-bbox="109 1877 217 1910">$n = 4, 6, 8$</p>	81–106	—	[90]

Таблица 4. Продолжение

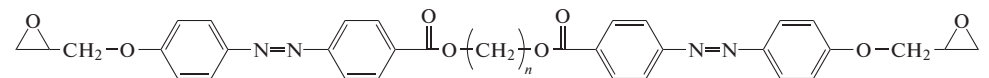
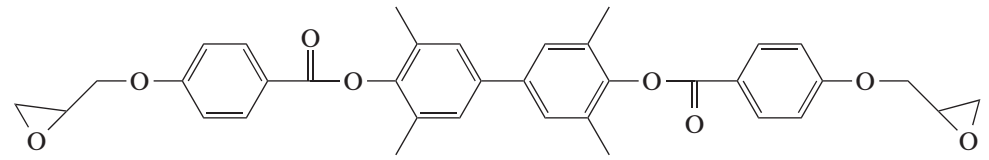
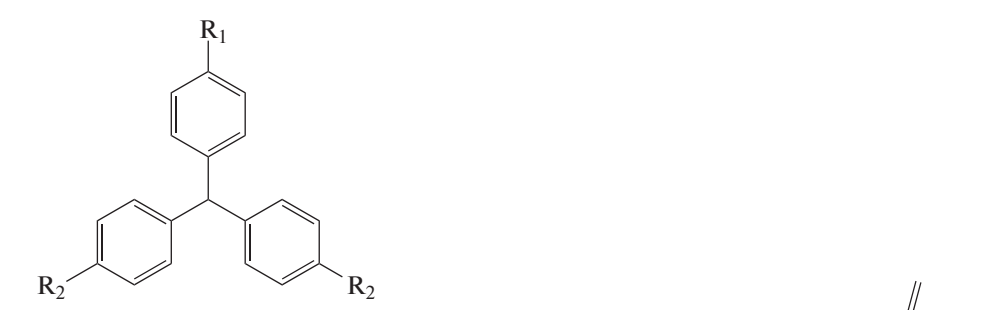
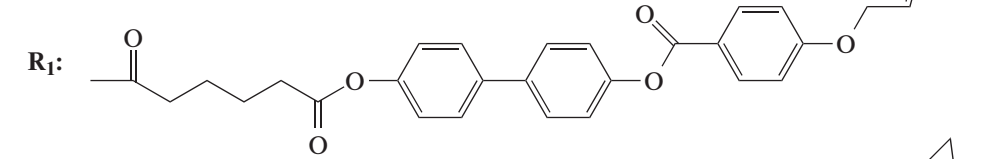
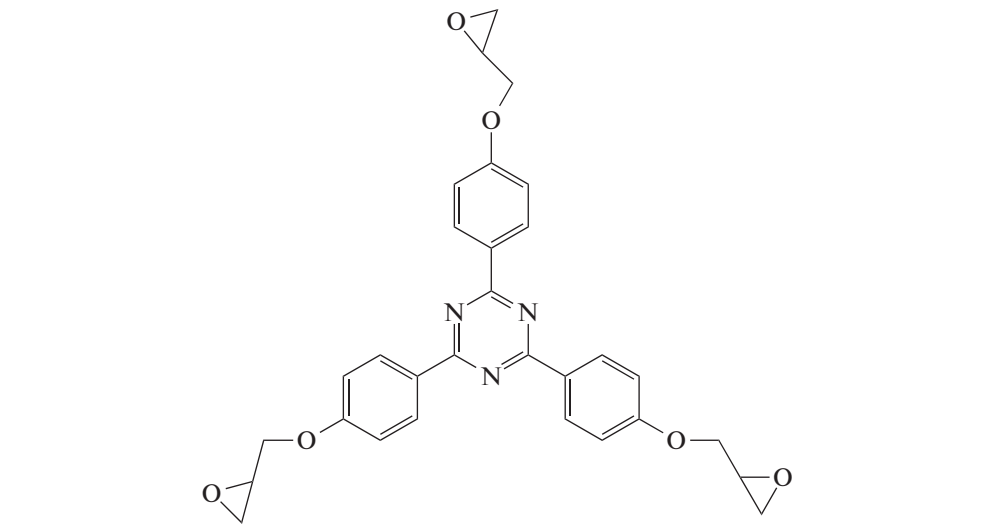
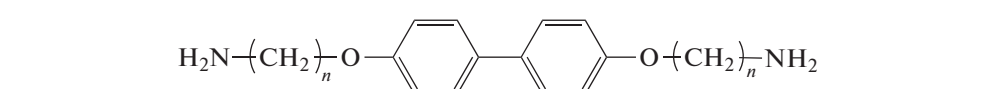
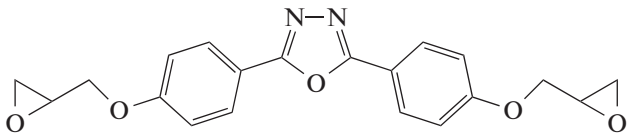
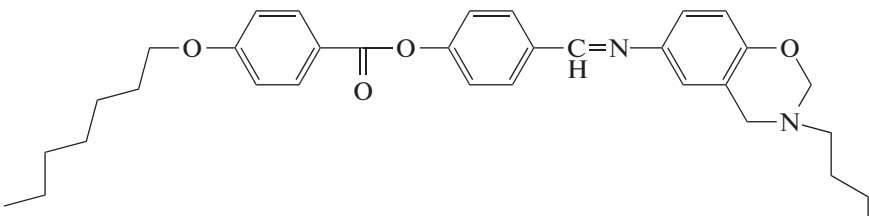
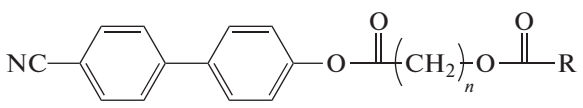
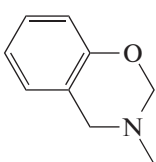
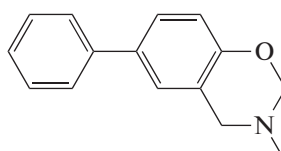
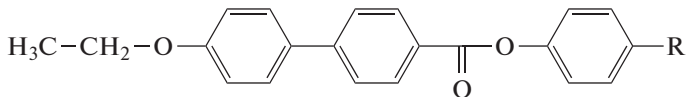

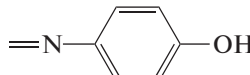
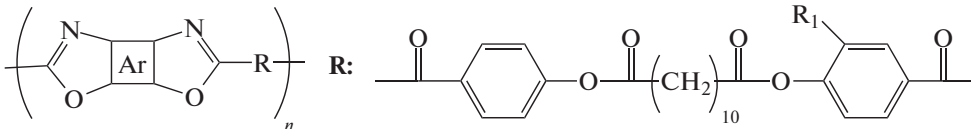
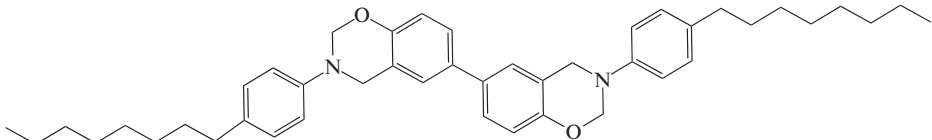
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{л.}, ^\circ\text{C}$	Литература
 <p>$n = 3-6$</p>	112–182	303	[91]
	245	363.4–394.5	[92]
	129.6	370.7	[93]
<p>R_1:</p> 			
<p>R_2:</p> 			
	130	—	[94]
 <p>$n = 0, 2, 4, 6$</p>	—	—	[95]

Таблица 4. Продолжение

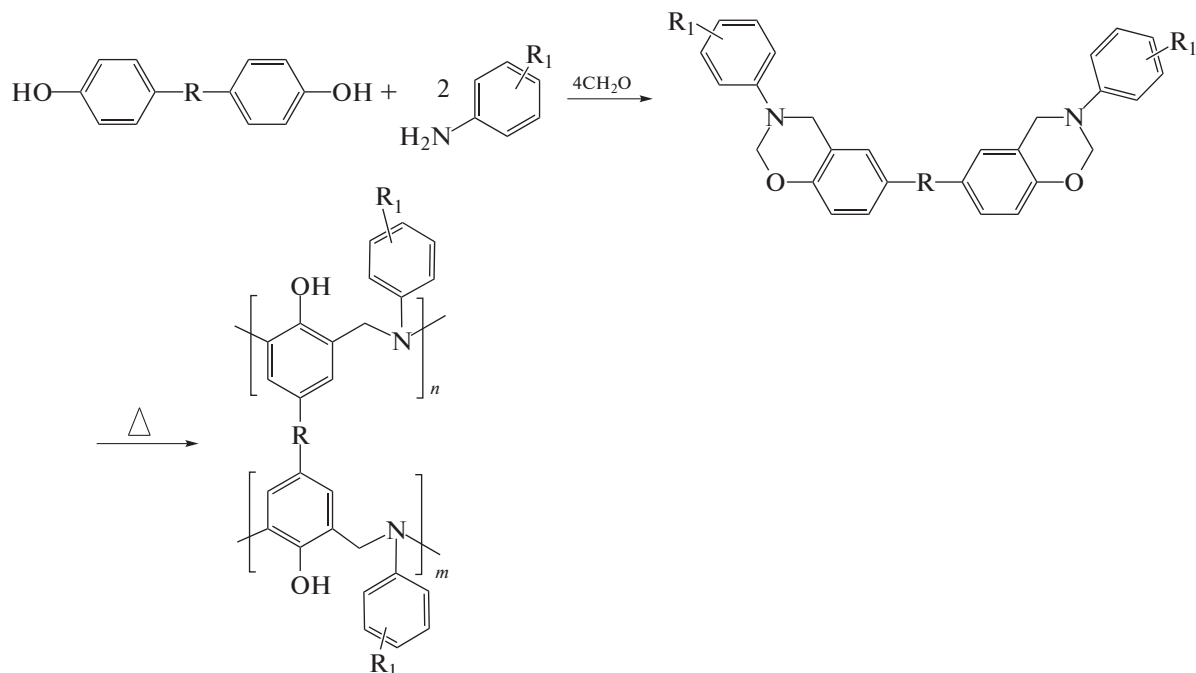
Химическая структура	$T_{ж.к.}, ^\circ\text{C}$	$T_{л.}, ^\circ\text{C}$	Литература
	187	321–514	[96]
<p style="text-align: center;">Бензоксазины</p> 	30–52	273	[97]
 <p style="margin-left: 400px;">R: </p> <p style="margin-left: 400px;"></p>	52–57	–	[98]
 <p style="margin-left: 400px;">R: </p> <p style="margin-left: 400px;"></p>	64–142	–	[99]
 <p style="margin-left: 400px;">R₁: H</p> <p style="margin-left: 400px;">OCH₃</p>	–	360	[100]
	118–119	–	[78]

ЖК-состояние и расширяет температурный интервал существования мезофазы [103]. Кроме того, появляется возможность управления степенью упорядоченности ЖК-доменов в связующем за счет действия внешних сил (механических, электромагнитных) [104].

Следует подчеркнуть важность минимальной разницы между температурой перехода в ЖК-фазу и температурой отверждения полимерной композиции для сохранения мезофазного состояния в готовых изделиях и придания им улучшенного комплекса свойств вне зависимости от выбранного вида связующего [77].

Бензоксазиновые связующие относятся к аминофенолформальдегидным смолам, методы получения которых основаны на при-

мере реакций производных фенола с первичными аминами в присутствии параформальдегида:



Полимеризация бензоксазиновых связующих осуществляется по механизму катионной полимеризации и сопровождается раскрытием бензоксазинового цикла. Бензоксазиновые системы по прочностным свойствам сопоставимы с эпоксидами, а по термическим — с *бис*-малеимидами, что позволяет рассматривать их как перспективную альтернативу наиболее распространенным термостойким реактопластам.

Рекомендуемый для большинства эпоксидных систем верхний предел температуры эксплуатации ограничен 80–110°C, а при 250–300°C такой материал теряет 10% массы [105]. В жидкокристаллических эпоксидных связующих температура начала термодеструкции возрастает с протяженностью мезогенного фрагмента и может достигать 350°C (табл. 4). Устранение такого недостатка эпоксидных полимерных композиций, как низкая огнестойкость, становится возможным, например, при введении фосфоросодержащих соединений в структуру макромолекул. Однако по термоустойчивости и комплексу механических свойств эпоксиды значительно уступают семейству термостойких термореактивных смол на основе *бис*-малеимидов. Последние способны выдерживать длительные механические нагрузки при 230–290°C. Создание упорядоченной мезоморфной надмолекулярной организации в *бис*-малеимидных системах не только увеличивает термостойкость, но и обеспечивает высокую энергию разрушения материала. Наконец,

бензоксазиновые связующие, являясь термически более устойчивыми по сравнению с эпоксидами и проявляя большую огнестойкость и изоляционные свойства, рассматриваются как перспективные термостойкие матрицы для композиционных материалов, применяемых в электронике, для углепластиков и в качестве высокотемпературных адгезивов. Придание им жидкокристаллических свойств, как и в случаях с другими типами реактопластов, положительно сказывается на деформационной устойчивости при нагревании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научный и прикладной интерес к жидкокристаллическим полимерным материалам конструкционного назначения остается стабильно высоким. Если пик публикационной активности по ЖК-термопластам пришелся на 70–80 гг. XX века, а в настоящее время несколько снизился, то тематика получения композиционных материалов на их основе продолжает динамично развиваться. Также новым направлением можно считать переработку ЖК-термопластов аддитивными методами, позволяющую изготавливать из них изделия со сложной геометрической формой для различных видов техники.

Термические свойства линейных ЖК-полимеров меняются симбатно с содержанием в макромолекулах химических связей с высокими энергиями диссоциации: ароматических фрагментов,

кратных связей и связей углерод–гетероатом. На мезоморфные свойства термотропных оказывают влияние такие факторы, как строение и протяженность мезогена, химическая природа и число латеральных заместителей, структура и линейные размеры гибкоцепных развязок, наличие водородных связей и другие. В качестве общих закономерностей для высокомолекулярных жидких кристаллов характерно увеличение стабильности кристаллической решетки с ростом протяженности мезогена и усилением межмолекулярных связей. Основными решениями по снижению температур фазовых переходов у ЖК-полимеров в приемлемом для переработки температурном интервале, препятствующими плотной упаковке макромолекул в кристаллические структуры, могут быть создание нерегулярного пространственного строения макромолекулы и введение объемных или полярных латеральных заместителей, отклонение от геометрически линейной формы макромолекул.

Иная ситуация наблюдается по отношению к жидкокристаллическим терморезистивным соединениям и полимерным сетчатым материалам на их основе. Стратегии подбора макромолекулярной структуры в данном случае кардинально отличаются от термопластичных полимеров. Если для последних наиболее важным условием для дальнейшего применения является достаточно высокая температура перехода в ЖК-состояние, намечающая верхний предел температурного режима эксплуатации материала, то для получения терморезистивных ЖК-связующих необходимо обеспечить условие равенства температур перехода в мезофазу и отверждения. Только в этом случае получаемый сшитый полимер сохранит в своей структуре мезоморфную упорядоченность и будет отличаться улучшенным комплексом свойств. Будущее терморезистивных ЖК-связующих связано с изготовлением термостойких композиционных материалов, клеев и адгезивов для высокотехнологичных областей промышленности, в которых предъявляются повышенные требования по отношению к стабильности свойств в широком температурном интервале и снижению массы готовых изделий. Для успешного развития этих направлений еще предстоит выполнить большой объем исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc.A. 1956. V. 234. № 1196. P. 73.
2. Kisiel M., Mossety-Leszczak B. // Eur. Polym. J. 2020. V. 124. P. 109507.
3. Ube T. // Polym. J. 2019. V. 51. № 10. P. 983.
4. Liquid Crystalline Polymers / Ed. by V.K., Thakur, M.R. Kessler. Cham: Springer, 2016.
5. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B. // Polym. J. 2018. V. 50. № 1. P. 149.
6. Шибеев В.П., Бобровский А.Ю. // Успехи химии. 2017. V. 86. № 11. P. 1024.
7. Kim D.-Y., Wang L., Cao Y., Yu X., Cheng S.Z.D., Kuo S.-W., Song D.-H., Lee S.H., Lee M.-H., Jeong K.-U. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 32. P. 16382.
8. Wang L., Huang D., Lam L., Cheng Z. // Liq. Cryst. Today. 2017. V. 26. № 4. P. 85.
9. Andrienko D. // J. Mol. Liq. 2018. V. 267. № 1. P. 520.
10. Robinson C. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 571.
11. Hoegger E.F., Schaeffgen J.R., Stephens C.W. Pat. 3575933 USA. 1971.
12. Kwolek S L. Pat. 3600350 USA. 1971.
13. Cottis S.G., Economy J., Nowak B.E. Pat. 3637595 USA. 1972.
14. Kuhfuss H.F., Jackson W.J., Jr. Pat. 3778410 USA. 1973.
15. Calundann G.W. Pat. 4161470 USA. 1979.
16. Шибеев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 923.
17. Plate N., Shibaev V. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York; London: Plenum Press, 1987.
18. Пашковский Е.Э., Библин А.Ю., Скороходов С.С., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.
19. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
20. Kulichikhin V.G., Plotnikova E.P., Tereshin A.K., Subbotin A.V., Tsamalashvili L.A. // Polymer Science C. 2000. V. 42. № 2. P. 129.
21. Ozden S., Charayev A.M., Shaov A.H., Bazheva R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 4. P. 2459.
22. Zhou S., Zhang M., Wang R., Ping J., Zhang X., Zhao N., Xu J., Shen Z., Fan X. // Polymer. 2017. V. 109. P. 49.
23. Manurkar N., More S., Mulani K., Ganjave N., Chavan N. // J. Chem. Sci. 2017. V. 129. № 9. P. 1461.
24. Oladoyinbo F.O., Lewis D.F., Blundell D.J., Colquhoun H.M. // Polym. Chem. 2020. T. 11. № 1. С. 75.
25. Uchimura M., Ishige R., Shigeta M., Arakawa Y., Niko Y., Watanabe J., Konishi G.-I. // Res. Chem. Intermediat. 2013. V. 39. № 1. P. 403.
26. Kaicker P.K., Tyagi S., Khanna S., Khan A.M. // Frontiers of Polymer Research. Dordrecht: Springer, 1991.
27. Economy J., Storm R.S., Matkovich V.I., Cottis S.G., Nowak B.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1976. V. 14. № 9. P. 2207.
28. Lieser G., Schwarz G., Kricheldorf H.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1983. V. 21. № 9. P. 1599.
29. Kihara M., Kohama S.-I., Umezono S., Wakabayashi K., Yamazaki S., Kimura K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. № 5. P. 1088.
30. Pegoretti A., Traina M. // Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres. Duxford; Cambridge; Kidlington: Woodhead Publ., 2018.
31. Cheng S.-X., Chung T.-S., Mullick S. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. № 5. P. 663.
32. Zeng L., Li R., Chen P., Xu J., Liu P. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 32. P. 43800.
33. Wilsens C.H.R.M., Noordover B.A.J., Rastogi S. // Polymer. 2014. V. 55. № 10. P. 2432.

34. *Wilsens C.H.R.M., Verhoeven J.M.G.A., Noordover B.A.J., Hansen M.R., Auhl D., Rastogi S.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 10. P. 3306.
35. *de Kort G., Leoné N., Stellamanns E., Auhl D., Wilsens C., Rastogi S.* // *Polymers*. 2018. V. 10. № 9. P. 935.
36. *Uchimura M., Ishige R., Shigeta M., Arakawa Y., Niko Y., Watanabe J., Konishi G.-I.* // *Res. Chem. Intermediat.* 2013. V. 39. № 1. P. 403.
37. *Heifferon K.V., Mondschein R.J., Talley S.J., Moore R.B., Turner S.R., Long T.E.* // *Polymer*. 2019. V. 163. P. 125.
38. *Babacan V., Aksoy S., Yerlikaya Z., Altinok H.* // *Polym. Int.* 2010. V. 59. № 6. P. 749.
39. *Heifferon K.V., Spiering G.A., Talley S.J., Hegde M., Moore R.B., Turner S.R., Long T.E.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 31. P. 4287.
40. *Ali M.A., Shimosegawa H., Nag A., Takada K., Kaneko T.* // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. № 12. P. 214.
41. *Bloom M.E., Vicentin J., Honeycutt D.S., Marsico J.M., Geraci T.S., Miri M.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 14. P. 1498.
42. *Wang Y., Lu G., Wang W., Cao Meng., Luo Z., Shao N., Wang B.* // *e-Polymers*. 2017. V. 17. № 2.
43. *Yao G., Gu Y.* // *Chinese Chem. Lett.* 2009. V. 20. № 12. P. 1510.
44. *Martínez-Gómez A., Pérez E., Bello A.* // *Colloid Polym. Sci.* 2010. V. 288. № 8. P. 859.
45. *Martínez-Gómez A., Pérez E., Bello A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2011. V. 212. № 18. P. 1971.
46. *Al-Muaiikel N.S., Aly K.I.* // *Open J. Org. Polym. Mater.* 2013. V. 3. № 1. P. 19.
47. *Aly K.I., Hussein M.A., Sayed M.M.* // *Liq. Cryst.* 2013. V. 40. № 11. P. 1570.
48. *Ruijter C.D., Boerstoeel J.B.H., Dingemans T.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 46. № 19. P. 6565.
49. *Wei P., Cakmak M., Chen Y., Wang X., Wang Y., Wang Y.J.* // *Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 13. P. 40487.
50. *Park G.T., Chang J.-H., Lim A.R.* // *Polymers*. 2009. V. 11. № 6. P. 992.
51. *Serbezeanu D., Vlad-Bubulac T., Hamciuc C., Aflori M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. № 13. P. 1460.
52. *Zhang X., Yang M., Shen Y., Wu H., Guuo S., Wang Y.* // *Liq. Cryst.* 2016. V. 43. № 7. P. 886.
53. *Yang R., Chen L., Jin R., Wang Y.-Z.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. № 2. P. 329.
54. *Wei P., Wang L., Wang X., Chen Y., Wang Y., Wang Y.* // *High Perform. Polym.* 2014. T. 26. № 8. C. 935.
55. *Wilsens C.H.R.M., Deshmukh Y.S., Liu W., Noordover B.A.J., Yao Y., Meijer H.E.H., Rastogi S.* // *Polymer*. 2015. V. 60. P. 198.
56. *de Oca H.M., Wilson J.E., Penrose A., Langton D.M., Dagger A.C., Melissa Anderson, Farrar D.F., Lovell C.S., Ries M.E., Ward I.M., Wilson A.D., Cowling S.J., Saez I.M., Goodby J.W.* // *Biomaterials*. 2010. V. 31. № 30. P. 7599.
57. *Nguyen Q.V., Bae J.Y., Le H.S.* // *Chem. Eng. Commun.* 2019. P. 1.
58. *Lusignea R.W.* // *Applications of High Temperature Polymers*. Boca Raton: CRC Press, 1997.
59. *Głowińska E., Parcheta P., Datta J.* // *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites. Theory, Modeling and Applications*. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier, 2020.
60. *Rheology* / Ed. by *G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais*. Boston: Springer, 1980.
61. *Ericksen J.L.* // *Arch. Rational Mech. An.* 1962. V. 9. № 1. P. 371.
62. *Leslie F.M.* // *Arch. Rational Mech. An.* 1968. V. 28. № 4. P. 265.
63. *Doi M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1981. V. 19. № 2. P. 229.
64. *Курсанов Е.А., Матвеев В.Н.* Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016.
65. *Kim K.M., Kim T.K., Kim S., Chung I.J.* // *Korean J. Chem. Eng.* 1997. V. 14. № 1. P. 8.
66. *Fan Y., Shaocong D., Tanner I.R.* // *Korea-Aust. Rheol. J.* 2003. V. 15. № 3. P. 109.
67. *High-Performance and Specialty Fibers* / Ed. by *Society of Fiber Science & Technology, Japan*. Springer Japan, 2016.
68. *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond* / Ed. by *E.T. Strom, S.C. Rasmussen*. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 2011.
69. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
70. *Gantenbein S., Masania K., Woigk W., Sesseg J.P.W., Tervoort T.A., Studart A.R.* // *Nature*. 2018. V. 561. № 7722. P. 226.
71. *Zhang C., Lu X., Fei G., Wang Z., Xia H., Zhao Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 47. P. 44774.
72. *Ansari M.Q., Bortner M.J., Baird D.G.* // *Addit. Manuf.* 2019. V. 29. P. 100814.
73. *de Kort G.W., Bouvrie L.H.C., Rastogi S., Wilsens C.H.R.M.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 1. P. 624.
74. *de Kort G.W., Rastogi S., Wilsens C.H.R.M.* // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 15. P. 6005.
75. *Fache B., Gallot B., Gelin M.P., Milano J.C., Pham Q.T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 5. P. 3798.
76. *Moon H.-G., Jung M.-S., Chang J.-H.* // *Macromol. Res.* 2011. V. 19. № 1. P. 2.
77. *Ahn Y.-H., Jung M.-S., Chang J.-H.* // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 123. № 1. P. 177.
78. *Hasegawa M., Shigeta K., Ishii J.* // *Polym. Adv. Technol.* 2019. V. 30. № 1. P. 128.
79. *Huang T., Guan Q., Yuan L., Liang G., Gu A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 21. P. 7090.
80. *Dai Y., Bi X., Dingemans T.J., Guan Q.* // *High Perform. Polym.* 2019. V. 31. № 6. P. 631.
81. *Tang Y., Yuan L., Liang G., Gu A.* // *Compos. B. Eng.* 2020. V. 181. P. 107554.
82. *Iqbal M., Picken S.J., Dingemans T.J.* // *High Perform. Polym.* 2014. V. 26. № 4. P. 381.
83. *Guan Q., Norder B., Chu L., Besseling N.A.M., Picken S.J., Dingemans T.J.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 22. P. 8549.
84. *Guan Q., Norder B., Dingemans T.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 18. P. 44774.

85. Wang K., Wang Y., Chen P., Xia L., Xiong X. // Adv. Polym. Tech. 2018. V. 37. № 1. P. 281–289.
86. Liu Y., Chen J., Zhang Y., Gao S., Lu Z., Xue Q. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2017. V. 55. № 24. P. 1830.
87. Li Y., Badrinarayanan P., Kessler M.R. // Polymer. 2013. V. 54. № 12. P. 3017.
88. Harada M., Ando J., Yamaki M., Ochi M. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 1. P. 41296.
89. Kawamoto S., Fujiwara H., Nishimura S. // Int. J. Hydrogen Energ. 2016. V. 41. № 18. P. 7500.
90. Jeong I., Kim C.B., Kang D.-G., Jeong K.-U., Jang S.G., You N.-H., Ahn S., Lee D.-S., Goh M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2019. V. 57. № 6. P. 708.
91. Zhou D.-W., Liang L.-Y., Lu M.-G. // Polym. Bull. 2011. V. 66. № 8. P. 1111.
92. Liu Y.-L., Cai Z.-Q., Wang W.-C., Wen X., Pi P., Zheng D., Cheng J., Yang Z. // Macromol. Mater. Eng. 2011. V. 296. № 1. P. 83.
93. Lin Z., Cong Y., Zhang B., Huang H. // Liq. Cryst. 2019. V. 46. № 10. P. 1467.
94. Pin J.-M., Sbirrazzuoli N., Sacarescu L., Mija A. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 6. P. 1221.
95. Wang H., Zhang Y., Zhu L., Du Z., Zhang B., Zhang Y. // Thermochim. Acta. 2011. V. 521. № 1–2. P. 18.
96. Balamurugan R., Kannan P. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 5. P. 1321.
97. Kawauchi T., Murai Y., Hashimoto K., Ito M., Sakajiri K., Takeichi T. // Polymer. 2011. V. 52. № 10. P. 2150.
98. Velez-Herrera P., Ishida H. // J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2009. V. 47. № 21. P. 5871.
99. Ito M., Kawauchi T., Sakajiri K., Takeichi T. // React. Funct. Polym. 2013. V. 73. № 9. P. 1223.
100. Hasegawa M., Suyama N., Shimoyama N., Aoki H., Nunokawa T., Kimura T. // Polym. Int. 2011. V. 60. № 8. P. 1240.
101. Langlois D.A., Benicewicz B.C., Douglas E.P. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 11. P. 3393.
102. Knijnenberg A., Weiser E.S., StClair T.L., Mendes E., Dingemans T.J. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 6939.
103. Harada M., Hirotani M., Ochi M. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 34. P. 47891.
104. Shen W., Wang L., Zhong T., Chen G., Li C., Chen M., Zhang C., Zhang L., Li K., Yang Z., Yang H. // Polymer. 2019. V. 160. P. 53.
105. High Performance Polymers and Engineering Plastics / Ed. by Mittal V. Massachusetts: Scrivener Publ. LLC, 2011.