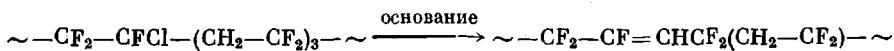


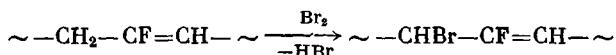
Электрофильный характер реакции подтверждается тем, что она легко про текает в темноте.

Полосы области  $1620 \text{ см}^{-1}$ – $1640 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) обычно относят к обра зующимся в цепи сополимера при дегидрогалогенировании цепочкам со пряженных двойных связей [6].

В ИК-спектрах дегидрогалогенированного сополимера ВФ и ТФХЭ наблюдалась одна основная полоса  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая связи  $-\text{CF}=\text{CH}-$  (рис. 3), которая образуется в сополимере за счет отщепле ния  $\text{HCl}$  или  $\text{HF}$ , например:



При обработке ненасыщенного сополимера ВФ и ТФХЭ бромом в ИК спектре бромированного продукта интенсивность полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  сохра няется. Поглощение брома, видимо, идет за счет реакции замещения атома водорода в группах  $\text{CH}_2$ , находящихся в аллильном положении по отно шению к образующимся двойным связям



Подобное замещение, видимо, протекает и при обработке избытком бро ма сополимера ВФ и ГФП. Количество поглощенного брома в этом случае превышает расчетное количество двойных связей типа  $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-$ .

Нами было исследовано влияние количества введенной в реакцию гид рокиси калия на характеристическую вязкость сополимера ВФ и ГФП.

[КОН], г/100 г сополимера	0	28	50	67	90	112
[\(\eta\)], дл/г	1,12	1,02	0,90	0,56	0,40	0,34

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с увеличением коли чества вводимого в реакцию основания наблюдается падение характери стической вязкости сополимера ВФ и ГФП, что скорее всего связано с его частичной деструкцией.

Для определения величины характеристической вязкости был исполь зован вискозиметр типа Уббелоде с «висящим» уровнем. Характеристич ескую вязкость определяли при  $25^\circ$  в ацетоне. Использованная методика не позволила определить характеристическую вязкость сополимера ВФ и ТФХЭ, так как в данных условиях он не дает истинных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пирожная Л. Н., Максимов В. Н., Тарутина Л. И., Мадорская Л. Я. Журн. прикл. химии, т. 55, № 12, с. 2758.
2. Кирошко П. Б., Лундстрем А. М., Гринблат М. П., Сасс В. П. Каучук и резина, 1975, № 3, с. 11.
3. Gallagher G. A. Pat. 3016368 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1963, 9Т 485П.
4. Мищенко Г. Л., Вацуро К. В. Синтетические методы органической химии. М.: Химия, 1982, с. 158.
5. Smith R. D., Fawcett F. S., Coffman D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1962, № 84, р. 4285.
6. Галил-оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966, с. 97.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
27.III.1984

УДК 541.64:539.2

#### ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В ПОЛИОКТИЛИЗОЦИАНАТЕ

Волченк Б. З., Медведева Д. А., Пуркина А. В.

Известно, что полиалкилизоцианаты (бутил-, октил-, гексил-) — жест коцепные полимеры, размер сегмента Кона  $A$  которых составляет  $\sim 600$  звеньев [1]. Высокая равновесная жесткость этих полимеров пред

определяет возможность образования ими жидкокристаллического порядка в концентрированных растворах. Однако получению жидкокристаллических растворов препятствует ограниченная растворимость рассматриваемых полимеров в большинстве органических растворителей. Кроме того, затруднена и фиксация возникновения жидкокристаллического порядка в растворах этих полимеров методом поляризационной микроскопии<sup>1</sup> из-за сложности отделения эффектов, связанных с частичной растворимостью образца и образованием жидкокристаллического порядка. В связи с этим необходимо с достаточной осторожностью подходить к имеющимся в настоящее время данным [2–4] по образованию и особенно количественным характеристикам фазовых равновесий в растворах этого класса полимеров. Так как гибкость полиизоцианатов связана с поворотно-изомерным механизмом [5], жидкокристаллические системы на основе таких полимеров могут быть использованы как модельные для определения фазовых равновесий и ориентационных характеристик жидкокристаллических растворов полимеров с таким механизмом гибкости.

Исследовали образцы полиоктилизоцианата (ПОИЦ) с  $M=2\cdot10^5$ . Образование жидкокристаллического порядка фиксировали методами поляризационной микроскопии (микроскоп типа «Боэцус, VEB Analytik»). ИК-спектры растворов и расплавов ПОИЦ регистрировали на приборе «Perkin – Elmer 580 В».

Первая попытка обойти трудности, связанные с плохой растворимостью полиалкилизоцианатов, заключалась в исследовании образования жидкокристаллического порядка в тройных системах, содержащих два полимера различной химической природы (поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат (ПБГ) с  $M=2\cdot10^5$  и полибутилизоцианат (ПБИЦ) с  $M=2\cdot10^5$ ) и растворитель (хлороформ) [6]. Однако сложный характер фазовых диаграмм тройных систем [7] и незначительная концентрация полиизоцианата в жидкокристаллическом растворе ( $\sim 2$  вес. %) позволили сделать вывод лишь о возможности образования смешанной анизотропной фазы в рассматриваемых системах.

В настоящей работе для увеличения растворимости ПОИЦ был использован смешанный растворитель — четыреххлористый углерод — пентафторфенол (ПФФ). ПФФ образует достаточно сильную водородную связь с полиалкилизоцианатами [5] и поэтому существенно улучшает их растворимость. Однако присутствие ПФФ в растворе уменьшает жесткость полимерной цепи [8], т. е. приводит к уменьшению асимметрии  $r$  макромолекулы ПОИЦ и, следовательно, к увеличению концентрации образования анизотропной фазы. Из-за возможной деструкции ПОИЦ в присутствии ПФФ (его концентрация не должна превышать 40%) нам удалось подойти лишь к первой концентрационной границе образования жидкого кристалла (переход из изотропного в двухфазный раствор). При этом концентрация ПФФ в растворе 34, а ПОИЦ — 39 %. При таком содержании ПФФ в растворе система остается стабильной в течение трех дней, что свидетельствует об отсутствии деструкции образца. Изменение конформационного набора в полиалкилизоцианатах при изменении температуры или диэлектрической постоянной может быть прослежено по изменению параметров полосы валентных колебаний групп C=O [5].

На примере ПБИЦ было показано, что соотношение поворотно-изомерных форм в полимерной цепи можно связать с размером сегмента Куна [5]. Предполагая, что равновесная жесткость ПБИЦ и ПОИЦ и ее изменения при вариации полярности растворителя одинаковы, по установленной для ПБИЦ корреляции между соотношением поворотно-изомерных форм и размером сегмента Куна (рис. 1) можно определить размер сегмента ПОИЦ в исследуемой нами системе. Соотношение поворотно-изомерных форм определяется отношением оптических плотностей полос валентных колебаний  $v_{CO}$  соответствующих изомеров [5]. При этом  $v_{CO}$  изомера, соответствующего спирали 8/3,  $1695 \text{ см}^{-1}$ ,  $v_{CO}$  второго, более свернутого по сравнению со спиралью 8/3 изомера,  $1707 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 приведен спектр пробы, отобранный из анизотропной фазы

<sup>1</sup> Блочный образец полиалкилизоцианата обладает двойным лучепреломлением.

полученного нами двухфазного раствора ПОИЦ в смешанном растворителе. Отношение оптических плотностей полос  $1695$  и  $1707 \text{ см}^{-1}$ , полученное в результате деления контура  $\nu_{\text{CO}}$  на составляющие, равняется  $5,5$ , что соответствует размеру сегмента Куна  $480$  звеньев. Учитывая, что размер мономерного звена в спирали  $8/3=2 \text{ \AA}$ , а диаметр спирали полиалкилизоцианата  $\sim 10 \text{ \AA}$  [9], получаем, что асимметрия жесткого участка равна  $48$ . Как известно, именно эта величина определяет границу перехода полимера в анизотропное состояние. На основании существующих теорий образования жидкокристаллического порядка в растворах полужестких молекул [10, 11] по концентрационной границе перехода системы из изотроп-

Рис. 1. Корреляционный график, показывающий взаимосвязь между размером сегмента Куна  $A$  и соотношением поворотно-изомерных форм для полибутилизоцианата

Рис. 2. ИК-спектры растворов ПОИЦ в смеси ПФФ – четыреххлористый углерод: 1 – проба из анизотропной фазы, 2 – проба из анизотропной фазы двухфазного раствора, 3 – разбавленный раствор при соотношении ПФФ : четыреххлористый углерод как в анизотропном растворе

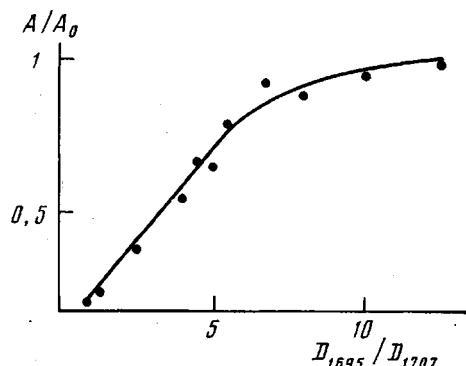


Рис. 1

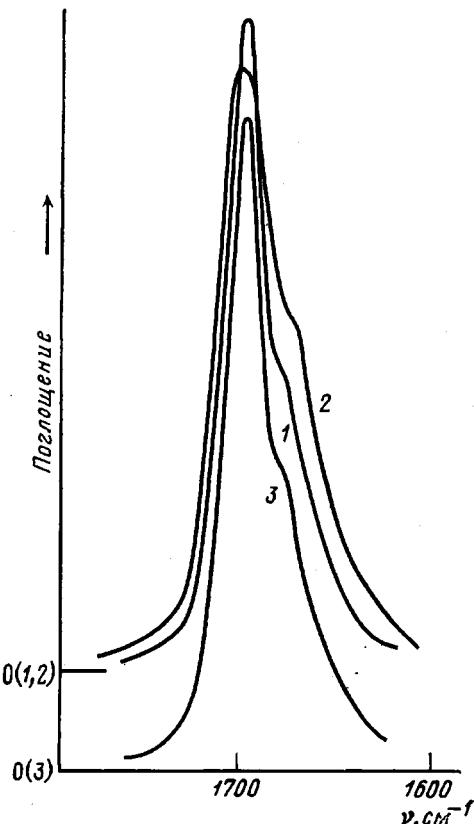


Рис. 2

ного в анизотропное состояние, определенной экспериментально, можно рассчитать величину  $p$ , т. е. асимметрию молекулы ПОИЦ, которая в соответствии с работами [10] и [11] равна  $44,5$  и  $57$  соответственно. Видно, что значения асимметрии ПОИЦ, полученные как «прямыми» измерениями, так и по границе фазового перехода в смешанном растворителе, близки между собой.

Интересен вопрос о влиянии образования жидкокристаллического порядка на соотношение поворотно-изомерных форм в цепях макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости, образующих жидкий кристалл.

Из рис. 2 видно, что полуширина полосы  $\nu_{\text{CO}}$  в спектре концентрированного изотропного раствора (кривая 2) больше соответствующей величины для анизотропного раствора (кривая 1). Это обусловлено увеличением интенсивности водородной связи ПФФ – ПОИЦ за счет увеличения по нашим оценкам в  $1,4$  раза соотношения ПФФ : ПОИЦ в изотропном растворе из-за меньшей концентрации ПОИЦ в изотропной фазе; с другой стороны, параметры полосы  $\nu_{\text{CO}}$  в спектрах 1 и 3 практически одинаковы. Это означает, что поворотно-изомерный состав ПОИЦ в жидкокристалли-

ческом состоянии практически не изменяется по сравнению с изотропным раствором в соответствующих условиях.

Как было показано в работе [12] методом поляризационной микроскопии, в определенном температурном интервале ПОИЦ может существовать в нематической фазе, переход которой в изотропное состояние происходит ниже температуры термического разложения полимера ( $195^\circ$ ). Методом поляризационной микроскопии нами было установлено, что интервал существования термотропного жидкого кристалла в ПОИЦ  $147-175^\circ$ .

Анализ контура полосы  $\nu_{CO}$  в спектрах пленок ПОИЦ при  $20-170^\circ$  (рис. 3) показал, что в указанном температурном интервале значительных конформационных изменений в образце не наблюдается. По-видимо-

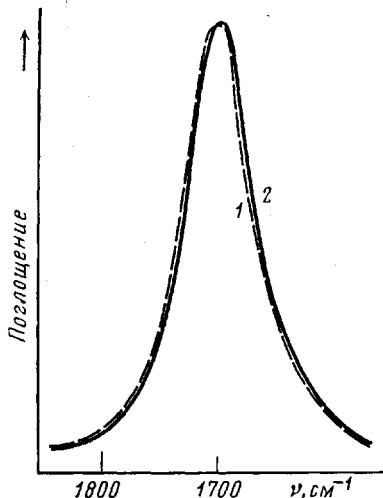


Рис. 3

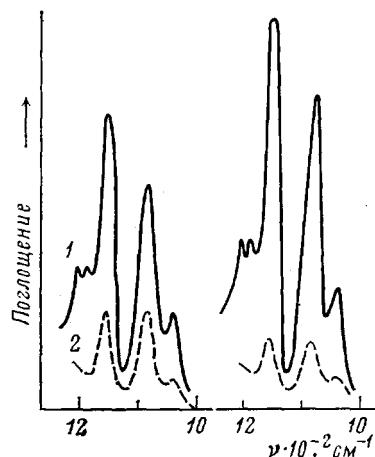


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектр ориентированного ПОИЦ в блоке при 20 (1) и  $150^\circ$  (2)

Рис. 4. Поляризованные ИК-спектры ориентированного ПОИЦ при 20 (a) и  $160^\circ$  (b): 1 – электрический вектор параллелен направлению ориентации; 2 – электрический вектор перпендикулярен направлению ориентации

му, и до перехода в жидкокристаллическое состояние молекулярные цепи ПОИЦ располагаются упорядоченно относительно друг друга, образуя «жидкокристаллический порядок» в блоке. Изменение межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемом температурном интервале не вызывает изменений конформационного набора ПОИЦ.

Важной характеристикой жидкокристаллического состояния является параметр ориентационного порядка  $S = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ . Для определения этого параметра в жидкокристаллическом расплаве ПОИЦ проводили ориентацию расплава путем «причесывания» его шпателем при  $150^\circ$  на подложках, прозрачных в ИК-области спектра. При таком способе ориентации, по-видимому, ориентируются не отдельные макромолекулы, а жидкокристаллические домены. При вторичном нагревании ориентированного образца в жидкокристаллическом состоянии при  $150^\circ$  наблюдается существенное возрастание дихроизма полос  $1180$  и  $1095 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\nu_{CN}$ ) (рис. 4). Высокое значение дихроизма сохраняется вплоть до  $175^\circ$ , при этой температуре дихроизм рассматриваемых полос полностью исчезает. Эту температуру можно считать соответствующей переходу системы в изотропное состояние. Вычисленный на основании данных поляризованных ИК-спектров<sup>2</sup> параметр порядка  $S$  в термотропном жидкокристаллическом расплаве оказался равным 0,82, т. е. весьма близким к значению  $S=0,8$  в лиотропном жидкокристаллическом растворе [6]. Отметим, что полученное значение  $S > S_0$ , где  $S_0$  – равновесное значение параметра

<sup>2</sup> Расчет  $S$  проводили в предположении, что момент перехода колебания  $\nu_{CN}$  составляет  $20^\circ$  с осью цепи ПОИЦ [6].

ориентации. Согласно теоретическим предсказаниям [11], в атермическом приближении значение  $S_0$  для полимеров с поворотно-изомерным механизмом гибкости должно быть значительно ниже. Такое расхождение может быть связано с тем, что поворотно-изомерные формы для полиалкилизоцианатов по геометрическим параметрам близки между собой [5].

Таким образом, переход ПОИЦ из изотропного в жидкокристаллическое состояние (как лиотропное, так и термотропное) не сопровождается значительными изменениями поворотно-изомерного состава полимерной цепи, что обусловлено достаточно большими размерами жесткого участка в цепях этого класса полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsvetkov V. N., Rjumtsev E. I., Aliev F. M., Shtennikova I. N. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 1, p. 55.
2. Aharoni S. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 94.
3. Aharoni S. M., Walsh E. K. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 271.
4. Aharoni S. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 3, p. 537.
5. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Никитин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2572.
6. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Овсянникова Л. А., Власов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, p. 1037.
7. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Овсянникова Л. А., Власов Г. П. В кн.: Тез. докл. IV конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
8. Рюмцев Е. И., Штеникова И. Н., Погодина Н. В., Пекер Т. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 743.
9. Shmueli U., Traub W., Rosenheck A. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, p. 515.
10. Flory P., Ronca G. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 54, № 3-4, p. 299.
11. Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.
12. Aharoni S. M. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1303.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.IV.1984

УДК 541.64:952.953

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-*o*-АКРИЛОИЛОСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С АЛКАНОЛАМИНАМИ

Анненкова В. З., Анненкова В. М., Абзаева Е. А.,  
Скоробогатова В. И., Воронков М. Г.

Реакции взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями позволяют получать новые полимеры с заданными свойствами. Особый интерес представляют полимеры с наличием реакционноспособных групп. В этой связи нами изучена реакция взаимодействия поли-*o*-акрилоилосибензойной кислоты (ПАОБК) сmono-, ди- и три-этаноламином (МЭА, ДЭА, ТЭА). Изучено влияние мольного соотношения реагентов в реакционной смеси и продолжительности реакции на степень превращения полимера и карбоксильных групп в нем, а также влияние температуры и растворителя.

ПАОБК получали полимеризацией *o*-акрилоилосибензойной кислоты [1] в диоксане при 60° в присутствии 1% динизида. Полимер очищали высаживанием пентаном. Использовали свежеперегнанные алканоламины. Степень очистки контролировали по показателю преломления.

Реакцию ПАОБК с алканоламинами проводили в стакане емкостью 50 мл при 20–25° в течение 1–8 ч. К 10%-ному раствору полимера (0,0262 моля) в ацетоне медленно приливали при перемешивании 0,0262 моля алканоламина. Получающийся аддукт выпадает в осадок, который промывали ацетоном, эфиром и высушивали в вакууме без нагревания.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, ПМР-спектры – на спектрометре «Tesla BS-587с» с рабочей частотой 80 мГц. В качестве растворителя использовали дейтерированый ДМСО, внутренний эталон – ГМДС.