

## ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 348 с.
2. Кучанов С. И., Кештев М. Л., Васнев В. А., Халатур П. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
3. Игнатов В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1985. 220 с.
4. Вайсбергер А., Проксайдэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 520 с.
5. Игнатов В. Н., Чепик С. Д., Бузланова М. М., Васнев В. А. М., 1985. 8 с. — Деп. в ВИНТИИ 22.02.85, № 594-85.
6. Cotts D. B., Berry G. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 930.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.XII.1986

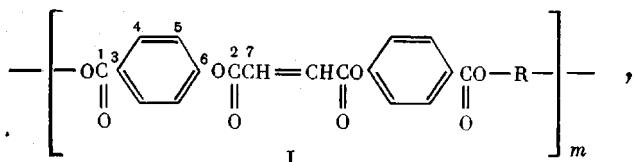
УДК 541.64:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}\text{C}$ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ. ЭФФЕКТ ЧЕТНОСТИ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

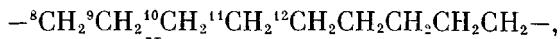
Зуев В. В., Ёлкин А. Ю., Грибанов А. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развивается исследование полимеров методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Успехи в определении структур макромолекул позволяют лучше понять, как молекулярные структурные факторы влияют на физические свойства полимера [1].

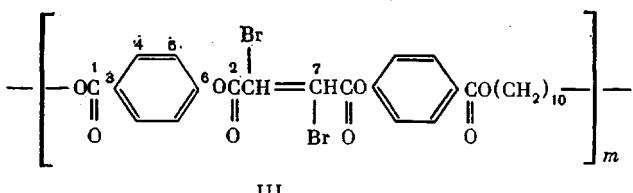
Нами изучен ряд ЖК-полиалкилен-фумароил-бис-4-оксибензоатов-1-2, а также полученный в результате их химической модификации полиалкилен- $\alpha,\beta$ -дигромускенил-бис-4-оксибензоат, синтез которых был описан ранее [2]. Полимеры проявляют нематический тип мезофазы.



где R=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n=2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 10 (е).



где R=<sup>a</sup>CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sub>2</sub>O<sup>c</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—.



Спектры ЯМР получены для 15%-ных растворов в смеси 3 : 2 по объему CF<sub>3</sub>COOH : CDCl<sub>3</sub> с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта на приборе «Bruker CXP-100» (25.176 МГц) (таблица).

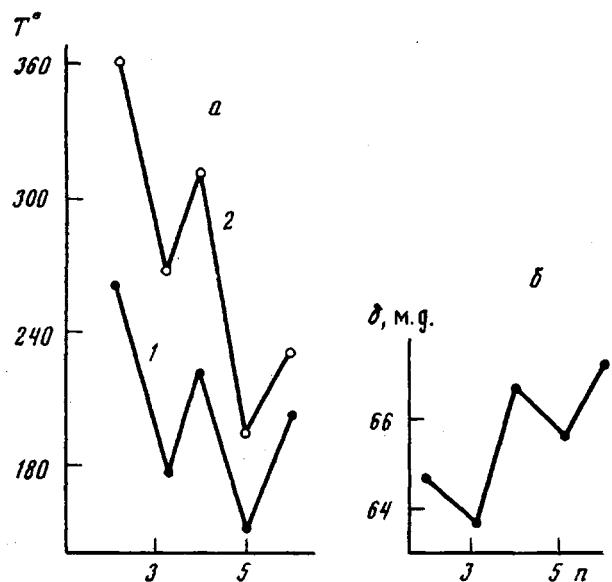
Хим. сдвиги атомов углерода полимеров I-3

Полимер	Хим. сдвиг $\delta$ (м. д.) атома углерода					
	1	2	3	4	5	6
Ia	169,3	165,5	128,0	132,6	122,2	155,1
Iб	169,3	165,4	128,0	132,0	122,2	155,1
Iв	169,3	165,4	128,1	132,4	122,0	155,0
Iг	169,3	165,5	128,0	132,5	122,0	155,1
Iд	169,2	165,3	128,1	132,3	122,0	155,0
Iе	169,4	165,3	128,2	132,2	121,9	154,9
II	168,4	164,9	127,5	132,1	122,0	154,9
III	169,4	166,4	128,2	132,1	121,9	154,9

Полимер	Хим. сдвиг $\delta$ (м. д.) атома углерода					
	7	8	9	10	11	12
Ia	135,3	64,7	—	—	—	—
Iб	135,2	63,8	27,6	—	—	—
Iв	135,2	66,8	25,4	—	—	—
Iг	135,2	65,7	25,7	28,4	—	—
Iд	135,1	67,3	25,8	28,5	—	—
Iе	135,1	67,7	25,9	28,5	29,3	29,5
II	135,1	69,5	70,3	65,0	—	—
III	40,8	67,7	26,0	28,5	29,3	29,5

При исследовании полимеров, полученных методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации неизбежно возникает вопрос о регулярности их строения. Для подтверждения регулярности строения полимеров I использован метод определения микроблочности, предложенный Нейсли для сополимеров этилентерефталат — *n*-оксибензойная кислота [3]. Нарушение регулярности могут вызывать реакции переэтерификации и межцепного обмена, которые неизбежно приводят к образованию диад типа *n*-оксибензоил-*n*-оксибензоил. Сигналы, соответствующие этим диадам, в спектрах полимеров I отсутствуют.



Зависимость температур фазовых переходов (а) и хим. сдвигов (б) концевых атомов метиленовой развязки от числа метиленовых групп в развязке: 1 и 2 — температуры плавления и просветления

Таким образом, с точностью до приборной ошибки можно утверждать, что в полимерах I отсутствуют нарушения регулярности. Тем самым подтверждается ранее сделанный вывод о том, что использование высокотемпературной безакцепторной поликонденсации с применением в качестве мономеров дихлорангидридов ароматических эфириксилов позволяет получать регулярные полиэфиры заданного строения [4].

Хорошо известен эффект четности температур фазовых переходов для ЖК-полимеров. Обычно его связывают с изменениями молекулярной поляризуемости [5]. Нами показано (рисунок), что сходная зависимость наблюдается для хим. сдвигов углеродных атомов метиленового гибкого фрагмента, непосредственно связанных с карбонильной группой. Известно, что хим. сдвиг этих атомов прямо связан с частичным зарядом на них ( $\delta = A - Bq$ , где  $A$  и  $B$  – постоянные, а  $q$  – заряд на атоме углерода [6]).

Таким образом, можно предположить, что эффект четности температур фазовых переходов обусловлен зарядом на концевых углеродных атомах метиленовой связки, подтверждая активную роль связки в формировании мезофазы.

Это предположение в какой-то мере подтверждает спектр ЯМР полимера II (таблица). Известно, что замена метиленовой связки на оксиэтиленовую вызывает не только снижение температур фазовых переходов, но и значительные изменения в типе мезофазы, иногда более существенные, чем при варьировании самого мезогенного звена [5]. Действительно, введение подобной связки вызывает смещение хим. сдвига концевой карбонильной группы мезогенного фрагмента на  $\sim 1$  м. д. в сильные поля, в то время как замена центрального фумароильного звена на  $\alpha,\beta$ -дибромсукцильное (полимер III), терефталоильное, изофталоильное или фталоильное [4] не вызывает практически изменения хим. сдвига этой группы.

Авторы благодарят А. И. Кольцова за помощь в осуществлении данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. NMR and Macromolecules / Ed. by Randall J. S. Washington, 1984. V. 247.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Repid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
3. McFarlane F. E., Nicely V. A., Davis T. G. // Contemporary Topics Polymer Chem. Florida. N. Y.–L., 1977. P. 109.
4. Skorokhodov S. S., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Bilibin A. Yu. // VIII Conf. «The Synthesis of Polymers and Polymer Liquid Crystals». Lahti, 1986. P. 48.
5. Ober Ch. K., Jin J.-I., Lenz R. B. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.
6. Swadesh J. K., Parier J. C. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 92. № 9. P. 119.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.XII.1986

УДК 541.64:132.77:539.199

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С НЕПОСРЕДСТВЕННЫМ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ МЕЗОГЕННОГО ФРАГМЕНТА К ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П.,  
Константинов И. И., Америк Ю. Б.

Изучение природы ЖК-состояния полимеров связано с исследованием механизмов подвижности и роли кинетического фактора в процессах образования упорядоченных структур. В настоящее время имеется ряд ра-