

6. Лебедев Е. В., Базилюк Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 793.
7. Крузе С. // Полимерные смеси. Ч. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 39.
8. McMaster L. P. // Copolymers, Polyblends and Composites. Washington, 1975. Р. 43.
9. Natio K., Johanson G. E., Allara D. L., Kwei T. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. Р. 1260.
10. Casper R., Morbitzer L. // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. B. 58/59. S. 1.
11. Amrani F., Hung Ju Ming, Morawetz H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. Р. 649.
12. Jelenic J., Kriste R. G., Oberthur R. G., Schmitt-Strecker S. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. № 1. S. 129.
13. Лебедев Е. В., Базилюк Т. Н. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 130.
14. Johnston N. W. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1976. V. 14. № 2. Р. 215.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
21.IV.1988

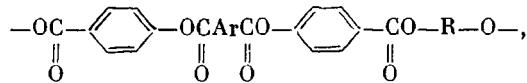
УДК 541.64:542.954

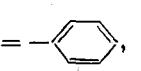
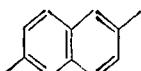
СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППЫ В МЕЗОГЕННОМ ЗВЕНЕ

Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Степанова А. Р.

Способность полимеров существовать в ЖК-состоянии, как известно [1], определяется их составом и структурой. Одной из главных проблем, возникающих при исследовании этого класса полимеров, является проблема установления корреляций между их строением и свойствами. Плодотворным подходом к решению данного вопроса является синтез и исследование полимеров регулярного строения, содержащих чередующиеся гибкие и жесткие фрагменты, причем структура и тех и других должна варьироваться в достаточно широких пределах.

В течение последних лет нами разрабатываются методы синтеза и исследуются ЖК-свойства полиэфиров, содержащих ароил-бис-4-оксибензоатные фрагменты [2, 3]

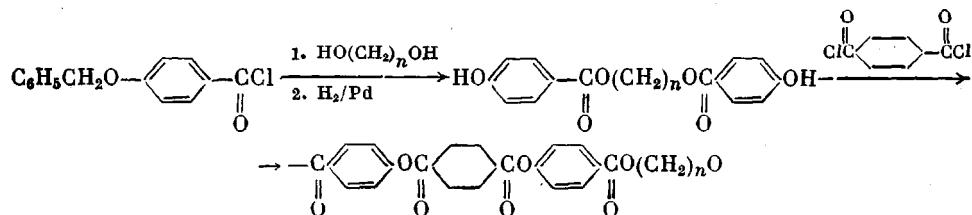


где Ar = ; ; R = -Alk-, -Ar'-.

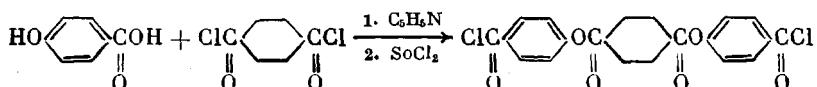
Предложенный подход к синтезу ЖК-полиэфиров такого типа, основанный на предварительном синтезе сложных мономеров, позволяет в широких пределах варьировать структуру центрального звена мезогенной триады, что в свою очередь позволяет оценить влияние этого элемента на мезоморфные свойства полимеров.

Настоящая работа посвящена синтезу полиэфиров, содержащих в качестве центрального звена мезогенной триады остаток *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты. Полиарилаты, содержащие циклогексановые звенья, были получены и переработаны в высокопрочные изделия [4]. Регулярные алкиленароматические полиэфиры с мезогенной группой, состоящей из остатков *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 4-ок-

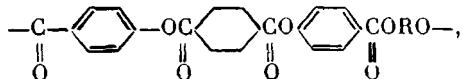
сibenзойной кислоты, синтезированы недавно Копсом [5] по схеме



Как видно, выбранный автором путь требует синтеза собственного мономера при получении каждого полимера, а также процедуры блокирования — деблокирования, что, на наш взгляд, является нерациональным. Более простым подходом к синтезу полимеров такого строения является подход, основанный на предварительном синтезе мономера, представляющего собой мезогенную группу будущего полиэфира — *транс*-1,4-циклогександикарбонилокси-бис-4'-оксибензоилхлорида. Этот мономер был получен дами по схеме



Как было показано ранее [3], наиболее высокомолекулярные продукты при синтезе ЖК-полиэфиров с использованием сложных мономеров, удается получать при проведении реакции поликонденсации при повышенной температуре в среде высококипящего растворителя. С использованием этой методики были синтезированы полиэфиры следующего строения:



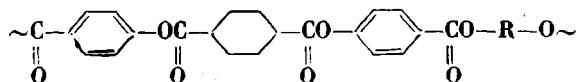
где $R = -(CH_2)_6-$; $-(CH_2)_{10}-$; ; ; ; ; $-(CH_2CH_2O)_n-$; $-(CH_2CH(CH_3)O)_n-$. Свойства полученных

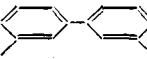
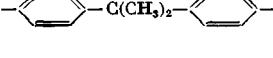
Как видно из сравнения свойств полимеров, полученных Копсом [5] и описываемых в настоящей работе, в последнем случае интервал существования мезофазы значительно шире, что является следствием различия ММ синтезированных полимеров. Интересно отметить, что увеличение интервала существования мезофазы происходит за счет увеличения температуры просветления, которая, по-видимому, более чувствительна к ММ образца. Температуры плавления образцов, описанных Копсом [5] и нами, практически совпадают (небольшие различия связаны с тем, что в работе [5] температуры фазовых переходов определялись методом ДСК, в то время как температуры, приведенные в таблице,— методом поляризационно-оптической микроскопии).

Кроме возможности получения высокомолекулярных продуктов, предложенный метод синтеза позволяет значительно расширить круг синтезируемых объектов. Он, в частности, дает возможность получать полиэфиры, содержащие остатки полиалкиленгликолов, синтез бис-4-оксибензольных производных которых крайне затруднителен [6], что в сочетании с простотой позволяет рассматривать его как универсальный метод.

Сравнение данных по температурам фазовых переходов в рядах полимеров, содержащих в качестве центрального звена мезогенной триады остатки *транс*-1,4-циклогександикарбоновой и терефталевой кислот, пока-

**Свойства полимеров на основе
транс-1,4-циклогександикарбонилокси-бис-4'-оксибензойной кислоты**



R	$T_{\text{пл}}^0$	$T_{\text{и}}^0$	$[\eta]^*$, дл/г
$-(\text{CH}_2)_6-$	176 (274)	300 (355)	0,82 (т)
$-(\text{CH}_2)_8-$ **	186	279	0,31
$-(\text{CH}_2)_{10}-$	180 (223)	245 (290)	0,71 (т)
$-(\text{CH}_2)_{10}-$ **	188	219	0,31
$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4,1}-$ (ПЭГ-200)	35	130	0,37 (х)
$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_{5,1}-$ (ППГ-200) CH ₃	30 (110)	83 (195)	0,30 (х)
	180 (340)	290 (400)	1,73 (т, х)
	200 (380)	370 (400)	0,80 (т, х)
	255 (375)	— *** (400)	0,94 (т, х)

* Вязкость измерена в трифторуксусной кислоте (т), хлороформе (х) и в смеси трифторуксусной кислоты и хлороформа в соотношении 3 : 2.

** Данные работы [5].

*** Полимер не образует анизотропного расплава.

Примечание. В скобках приведены температуры фазовых переходов аналогичных полимеров, содержащих остатки терефталевой кислоты вместо остатков 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. Данные работы [3].

зывает, что замена ароматического фрагмента на циклоалифатический приводит к значительному снижению температур фазовых переходов при незначительном сужении интервала существования мезофазы. При этом удается получить полимеры, способные к существованию в анизотропном расплаве при температуре, близкой к комнатной. Интересно отметить, что температуры фазовых переходов полимеров, содержащих алифатические фрагменты, при замене остатка терефталевой кислоты на остаток *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты изменяются в значительно меньшей степени по сравнению с полимерами, содержащими нелинейные ароматические фрагменты. Это связано с тем, что вклад циклогексановых звеньев в общую жесткость макромолекул алкиленароматических и ароматических полиэфиров различен: в первом случае жесткость макромолекулы определяется в основном конформационной подвижностью алифатического фрагмента, в то время как во втором возрастает относительный вклад циклогексанового звена.

Интересно отметить, что введение неиспользовавшегося ранее при конструировании ЖК-полиэфиров 3,3'-бифениленового звена позволяет получать полимеры с очень широким интервалом существования мезофазы, что связано с конформационной лабильностью данного фрагмента, способного выступать в роли как шарнирного элемента (3,3'-конформер), так и части мезогенного звена (3,5'-конформер).

Транс-1,4-циклогександикарбонил-бис-4'-оксибензоилхлорид получали следующим образом. К раствору 14 г безводной 4-оксибензойной кислоты в 150 мл абсолютного ТГФ добавляли 10 мл абсолютного пиридина и охлаждали смесь до 5°. К полученному раствору при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом в течение 20 мин добавляли 10 г дихлорангидрида *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты [5] в 20 мл абсолютного ТГФ. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч и оставляли на ночь. ТГФ отгоняли, к остатку добавляли 200 мл 5%-ной HCl, выпавший осадок отделяли и сушили. Полученную *транс*-1,4-циклогександикарбонил-бис-4'-оксибензойную кислоту (16 г) без дополнительной очистки в течение 2 ч

обрабатывали 100 мл кипящего хлористого тионила. Полученный раствор охлаждали льдом, выпавший продукт отделяли и перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 13 г (58%, считая на дихлорангидрид *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты), т. пл. 200°. Найдено, %: С 58,74; Н 4,00; Cl 15,81. $C_{22}H_{18}O_6Cl_2$. Вычислено, %: С 58,81; Н 4,03; Cl 15,78.

Полимеры синтезировали методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе (3 ч, 200°, растворитель дифенилоксид, суммарная концентрация мономеров 30 вес.%) по методике, описанной ранее [3]. Структура полизифиров подтверждена данными элементного анализа, ИК- и ЯМР- ^{13}C -спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers/Ed. by Chapoy L. L., N. Y., 1985.
2. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 1570.
3. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 185. № 8. S. 1575.
4. Kwolek S. L., Luise R. R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1789.
5. Clausen K., Kops J., Rasmussen K., Sonne J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2260.
6. Ober C., Jin J. L., Lenz R. W. // Polymer J. 1982. V. 14. № 1. P. 9.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.IV.1988

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА НА ХАРАКТЕР ЕГО ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Уkolova E. M., Shmatok E. A., Yarysheva L. M.,
Volynskiy A. L., Kozlov P. B., Bakeev N. F.

Деформация полимеров в жидких средах переводит их в высокодисперсное ориентированное состояние [1, 2]. Полимеры, подвергнутые холодной вытяжке в жидких средах, приобретают целый ряд новых свойств, что делает их весьма перспективными с точки зрения практического использования. Целый ряд параметров, таких как степень вытяжки полимера, скорость деформации, масштабный фактор образца, природа жидкой среды и полимеров, влияет на их структуру и свойства и позволяет получить широкий спектр материалов. В частности, показано [3], что в случае кристаллического полимера (ПА-6) изменение природы жидкой среды, в которой проводят деформацию, коренным образом изменяет как механизм ее проникновения в полимер, так и структуру и свойства образующихся материалов.

Можно ожидать, что изменение структуры исходной полимерной пленки также повлияет на процесс ее деформации в жидкой среде. Одним из наиболее распространенных методов регулирования структуры и свойств полимеров является их пластификация. В настоящей работе на примере поликапроамида (ПА-6) исследовано влияние пластификации на характер его деформации в жидких средах различной природы (адсорбционно-активных и объемно-набухающих).

В работе использовали промышленную неориентированную пленку ПА-6 марки ПК-4 толщиной 80 мкм; $M=2,3 \cdot 10^4$. Образцы ПА-6 предварительно выдерживали в эксикаторе с нулевой относительной влажностью. Набухание ПА-6 в глицерине осуществляли при 80°, затем образцы полимера высушивали над фосфорным ангидрилом. Степень набухания ПА-6 в глицерине контролировали весовым методом. Образцы ПА-6 для механических испытаний вырубали в виде двусторонних лопаток с рабочей частью $4,2 \times 10$ мм. Механические испытания проводили на динамометре модели «Инстрон» в режиме одноосного растяжения со скоростью 5 мм/мин. Измерение