

разделения) при введении минерального наполнителя может быть асимметричность взаимодействий [22, 23], т. е. существенное различие во взаимодействиях ПС – аэросил и ПБМА – аэросил. Свидетельством различия во взаимодействиях ПС – аэросил и ПБМА – аэросил является селективная адсорбция ПБМА на поверхности аэросила [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Шифрин В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 833.
2. DiPaola-Baranyi G. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 2. P. 214.
3. DiPaola-Baranyi G., Degré P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1454.
4. Hughes L. J., Britt G. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 347.
5. Zeman L., Patterson D. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 513.
6. Bobard A., Patterson D. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 706.
7. Kyu T., Saldaña J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1988. V. 26. № 1. P. 33.
8. Chiou J. S., Barlow J. W., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 7. P. 1459.
9. Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнєв А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1312.
10. Cardlund Z. G. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 258.
11. Kunori T., Geil P. H. // J. Macromol. Sci. B. 1980. V. 18. № 1. P. 93, 135.
12. Bank M., Leffingwell J., Thies C. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 43.
13. Krause S. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. № 12. P. 1553.
14. Bosma M., ten Brinke G., Ellis T. S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1465.
15. Braun D., Kohl P. R., Hellmann G. P. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1671.
16. Несторов А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев, 1988. С. 183.
17. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 300.
18. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев, 1987. С. 168.
19. Несторов А. Е., Горичко В. В., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 656.
20. Reich S., Cohen Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
21. Galin M., Rupprecht M. C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 506.
22. Paul D. R., Barlow J. W. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 487.
23. Su A. C., Fried J. R. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1657.
24. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гудима Н. П., Храмова Т. С. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 11. С. 44.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
13.02.89

УДК 541.64 : 539.2

**В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, И. Н. Тарасова,
С. С. Скороходов**

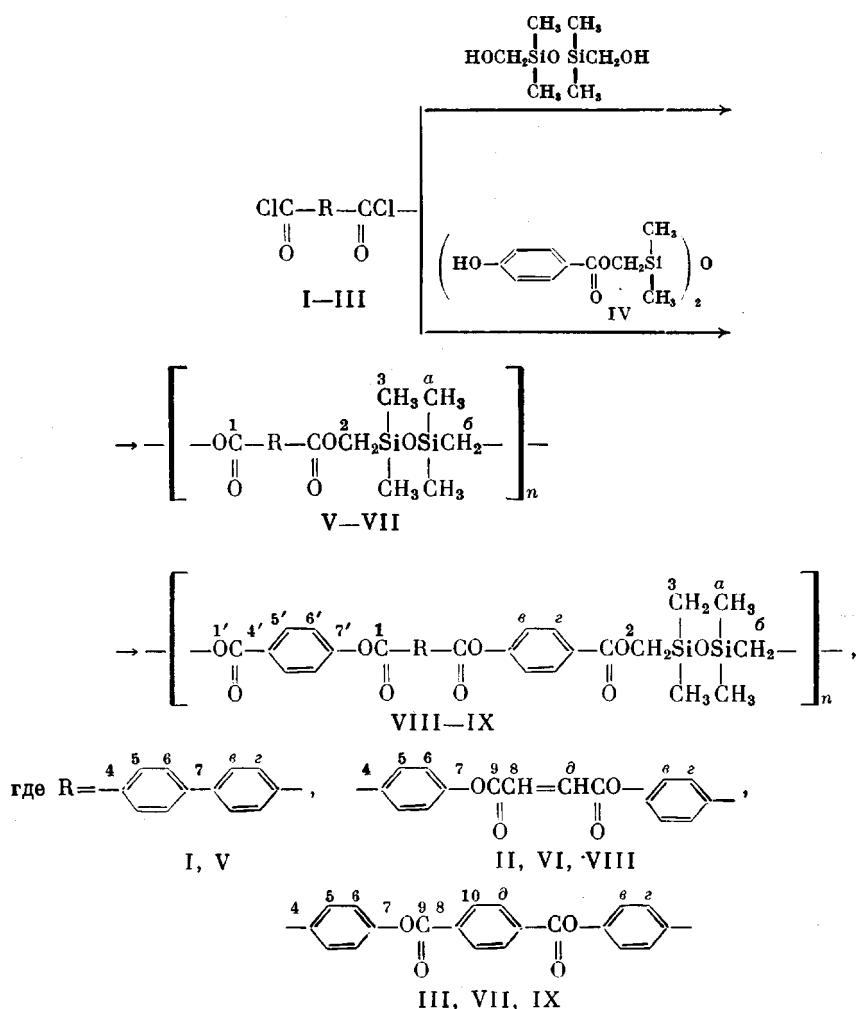
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С ГИБКИМИ СИЛОКСАНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Описан синтез полизифиров с силоксановыми гибкими развязками и изучено строение полимеров методом ЯМР. Встраивание в молекулы полизифиров гибких силоксановых группировок позволяет получить ряд новых полимеров, проявляющих ЖК-свойства при комнатной температуре.

Одной из важных задач в области синтеза полимеров с мезогенными группами в основной цепи является синтез полимеров с относительно низкотемпературной областью существования ЖК-состояния (до 100°), что делает такие ЖК-полимеры удобными объектами для физических исследований. Возможным путем решения этой задачи является синтез полизифиров с силоксановыми гибкими развязками [1]. Кроме того, использо-

вание силоксановых гибких развязок позволяет получить ЖК-полиэфиры с удлиненным мезогенным фрагментом, температуры плавления которых лежат вдали от температуры деструкции.

Нами были синтезированы полиэфиры V–IX:



Дихлорангидриды I–III синтезировали по методикам [2–4], диол IV и полимеры V–IX – по методикам [5, 6]. Полимеры характеризовали методами элементного анализа и с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 1). Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Убелоде. \bar{M}_n находили методом ИТЭК на приборе «Perkin – Elmer – Hitachi» (модель 115) в хлороформе. Температуру фазовых переходов измеряли на столике для определения температур плавления «Боэтиус» с поляризационным микроскопом. Температуру стеклования полиэфиров V и VI находили методом диэлектрической релаксации. Свойства полиэфиров приведены в табл. 2.

Все синтезированные нами полиэфиры (за исключением V) проявляют ЖК-поведение. Они легко растворимы в хлороформе (исключая IX), ДХ, 1,1,2,2-тетрахлорэтане, а полимеры V и VI также в бензоле, толуоле и в ацетоне. Полимеры VII–IX, обладающие достаточно протяженным мезогенным фрагментом, частично кристалличны [7] и поэтому имеют достаточно высокую температуру плавления, причем температура изотропизации полиэфиров VIII и IX превышает 300° и не наблюдается до разложения полимеров.

Таблица 1

**Химические сдвиги атомов полизифиров V—VIII
(Растворитель CDCl_3)**

Полимер	Данные ПМР («Jeol C60HL», 60 МГц)				
	значения хим. сдвигов (δ , м.д.), для атомов				
	а	б	в	г	д
V	0,41с	4,21с	7,89д	8,31д	—
VI	0,38с	4,14с	7,28д	8,28д	7,43с
VII	0,38с	4,06с	7,20д	8,10д	8,20с
VIII	0,38с	4,09с	7,26—7,51м	8,07—8,45с	—

Примечание. Внешний стандарт — тетраметилсиликон в ДХ. Мультиплетность сигналов: с — синглет, д — дуплет, м — мультиплет.

Полимер	Данные УМР («Bruker AC-200», 50,3 МГц)									
	значения хим. сдвигов * (δ , м.д.) для атомов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V	167,4	59,0	-1,0	130,2	130,8	128,0	144,9	—	—	—
VI	166,1	58,2	-1,1	128,2	130,9	121,1	153,4	134,2	162,1	—
VII	166,2	58,3	-1,1	128,2	131,5	121,5	154,0	131,1	163,5	130,2
VIII	166,2	58,2	-1,0	127,0	131,9	121,5	154,2	134,3	162,1	—

Примечание. Внутренний стандарт CDCl_3 .

* Хим. сдвиги атомов 4'-123,0 и 5'-131,0.

Таблица 2

Свойства полизифиров V—IX

Полимер	Выход, %	$[\eta]$ (CHCl_3 , 20°), дл/г	M_n	T_c °	$T_{\text{пл}}$ °	T_i °
V	78	0,14	4020	4	—	—
VI	65	0,11	2560	-2	—	55—65
VII	66	0,24	6920	Не определялась	180	236
VIII	73	0,25	3790	То же	135	335
IX	55	0,15 *	—	»	170	360

Примечание. Полимер V ЖК-фазу не образует.

* Оценка для опалесцирующего раствора.

Следует отметить, что в УМР-спектре полизифира VIII (табл. 1) сигналы карбонильных групп 1 и 1' неразрешены. УМР-спектроскопия используется для определения регулярности строения полизифиров, полученных высокотемпературными методами, содержащих фрагменты *n*-оксибензойной кислоты [8]. Сбои регулярности приводят к возникновению блоков из остатков *n*-оксибензойной кислоты, что может проявляться в ЯМР спектре в виде дополнительных сигналов карбонильных групп. В данном случае блок *n*-оксибензоил — *n*-оксибензоил заведомо имеется, однако дополнительных сигналов в УМР-спектре нет. Поэтому для подтверждения регулярности строения полизифиров, полученных высокотемпературными методами, следует использовать наряду с УМР-спектроскопией и другие независимые методы, как это сделано в работе [9].

Укорачивание мезогенного фрагмента (полизифир VI) при той же длине гибкой развязки способствует получению некристаллических полимеров, обладающих низкотемпературной ($T_c = -2^\circ$, $T_{\text{пл}} = -55 \dots -65^\circ$) ЖК-фазой. Вероятно, низкотемпературную ЖК-фазу для данного типа поли-

меров (с мезогенными группами в основной цепи) можно получить только в случае аморфных полимеров. К сходным выводам пришли Рингсдорф и Шнеллер [1]. Дальнейшее укорачивание мезогенного фрагмента при той же длине гибкой связки приводит к утрате мезоморфных свойств (полиэфир V).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringsdorf H., Schneller A. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 43.
2. Meurisse P., Noel C., Monneri L., Fayolle B. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 55.
3. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Sehwan G., Alberts H., Kricheldorf H. R. // Ann. 1981. B. 1981. № 7. S. 1257.
6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Смирнова Г. С., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
7. Цукрук В. В., Шилов В. В., Лохоня О. А., Скороходов С. С. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 3. Чернигов, 1988. С. 418.
8. Nicely V. A., Dougherty J. T., Renfrol L. W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 573.
9. Skorokhodov S. S., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Bilibin A. Yu. // Тез. VIII. Conf. «The synthesis of polymer and polymer liquid crystals». Lachti, 1986. Р. 48.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.02.89

УДК 541.64 : 542.954

И. И. Воинцева, И. И. Евстифеева, А. П. Супрун,
А. А. Аскадский, И. А. Барановская, Н. В. Дьяконова

ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены вторичные реакции парных полимеров, образующихся при межцепном химическом взаимодействии в растворе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с ПС в присутствии AlCl_3 . Показано отличие процесса образования парных полимеров от процесса получения спиральных полимеров. На основании исследования ММ парных полимеров доказана возможность взаимодействия функциональных групп в пределах одной пары разнородных макромолекулярных клубков. Установлена принципиальная возможность получения модифицированных полимеров (парных и тройных) через парные взаимодействия разнородных макромолекул.

В процессе химического взаимодействия в растворе двух разнородных полимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы вдоль цепи, первичной реакцией является межмолекулярное взаимодействие разнородных макромолекулярных клубков, приводящее к образованию между ними небольшого количества ($\sim 1\%$ [1]) химических связей в зоне контакта (рис. 1). Образующийся при этом парный полимер (фракция А) содержит $\sim 99\%$ функциональных групп каждого вида, не затронутых первичной реакцией, благодаря чему он может вступать во вторичные взаимодействия.

Последующее развитие процесса, определяющее топологическую структуру и свойства полимеров, зависит от условий реакции. В жестких условиях (концентрированный раствор или расплав, повышенная температура) развивается межмолекулярное химическое взаимодействие функцио-