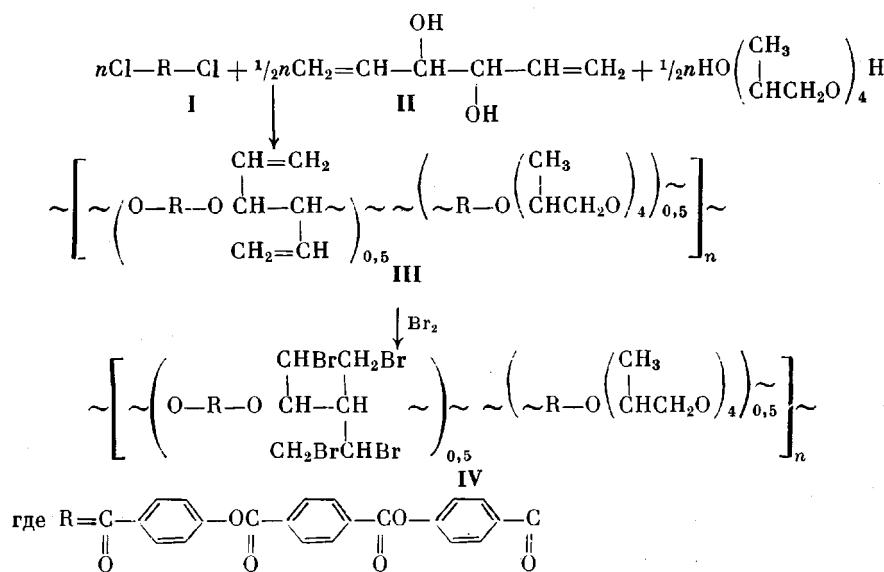


## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С.

В последнее время значительное внимание уделяют изучению оптически активных ЖК-полимеров. При этом важное место отводят исследованию влияния хирального фрагмента на оптические свойства мезофазы подобных полимеров. В то же время сильное влияние на эти свойства оказывают ММ изучаемых полимеров [1], а также их композиционная однородность. Исключить влияние данных факторов, т. е. получить полимеры, не отличающиеся друг от друга степенью полимеризации и распределением в цепи хиральных фрагментов, можно используя метод полимер-аналогичных превращений.

Нами были получены оптически активные ЖК-полиэфиры III и IV с мезогенными группами в основной цепи, имеющие один и тот же мезогенный фрагмент, и отличающиеся друг от друга строением хирального фрагмента



*D*- $\alpha,\alpha'$ -дивинилгликоль II ( $[\alpha]_D^{20}=+82,6^\circ$  в этаноле) синтезировали из *D*-манината по методу [2], дихлорангидрид терефталоил-бис-4-оксибензойной кислоты I – по методу [3]; использовали также олигомер полипропиленгликоля с  $M=250$  (Ferak). Полимер III получали методом акцепторной поликонденсации в растворе по методике [4] с выходом 91 %. Полимер IV синтезировали бромированием полиэфира III. Для этого 500 мг полимера III растворяли в 20 мл хлороформа с добавкой 1 мл  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (ТФУК) и, прибавив 0,5 мл брома, перемешивали при комнатной температуре 20 мин. Затем полимер высаждали в 200 мл этанола, отфильтровывали и высушивали. Эту процедуру повторили дважды. Выход количественный.

Полимеры были охарактеризованы данными элементного анализа. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Уббелоде в ТФУК при  $25^\circ$ . Температуры фазовых переходов определяли на столике «Боэтиус» с поляризационным микроскопом; оптическое вращение растворов полимеров в смеси хлороформ – ТФУК (9 : 1) – на спектрополяриметре «Репол-60» для растворов концентрацией 9,4 (III) и 2,7 мг/мл (IV). УФ-спектры и спектры кругового дихроизма (КД) получали для растворов с концентрацией 0,3883 (III) и 0,2111 мг/мл (IV) в хлороформе на спектрофотометре «Specord UV-VIS» и дихромографе «Mark-II» соответственно. На последнем приборе записывали спектры КД пленок с замороженной планарной текстурой полимеров. Полимер III:  $[\eta]=0,165$  дL/g,  $T_{\text{пп}}=115-120^\circ$ ,  $T_{\text{и}}=190^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22}=+2,55^\circ$  ( $T_{\text{и}}$  –

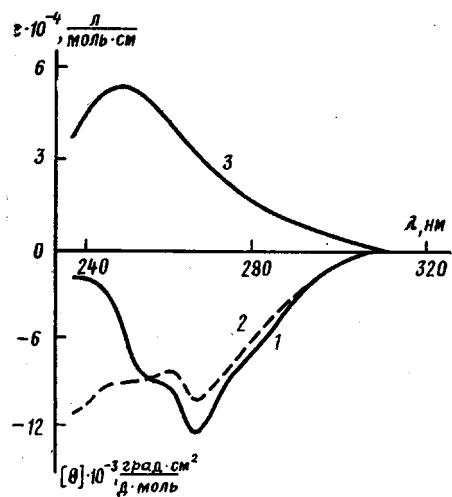


Рис. 1. Спектры КД растворов полимеров III (1) и IV (2), а также УФ-спектр раствора полимера III (3) в хлороформе

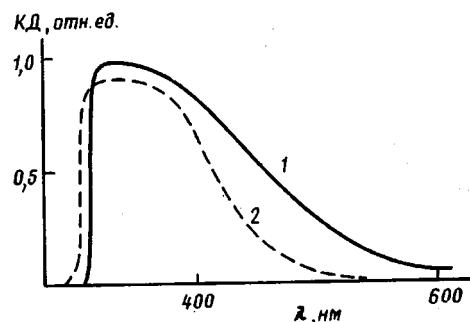


Рис. 2. Спектры КД пленок полимеров III (1) и IV (2)

температура изотропизации). Найдено, %: С 70,67; Н 5,21.  $C_{34}H_{28}O_8$ . Вычислено, %: С 70,44; Н 5,34. Полимер IV:  $[\eta]=0,15$  дL/g,  $T_{пл}=110^\circ$ ,  $T_u=240^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22}=-5,93^\circ$ . Найдено, %: С 53,81; Н 3,88; Br 23,47.  $C_{31}H_{28}O_8Br_2$ . Вычислено, %: С 54,09; Н 4,10; Br 23,21.

Полученные полимеры III и IV после плавления образуют ЖК-фазу с планарной текстурой, характерной для холестерического типа мезофазы, которую удается «заморозить» в пленке. Некоторое увеличение интервала существования ЖК-состояния для полимера IV по сравнению с соединением III можно связывать с введением в развязку легко поляризующихся атомов брома, которые приводят к усилению боковых взаимодействий, мало изменяющих, однако, геометрию развязки.

Химическая модификация хирального фрагмента вызывает смену знака оптического вращения полимера в растворе, в то же время мало сказываясь на КД полимера в растворе (рис. 1), т. е. при таком изменении хирального фрагмента практически не изменяется электронная структура мезогенного фрагмента.

Оптические свойства мезофазы определяются в значительной степени шагом холестерической спирали  $P$ . На величину  $P$  влияет как геометрия хирального фрагмента, так и значение удельного вращения  $[\alpha]$  оптически активной добавки [5]. Что является определяющим, до сих пор не выяснено. Кроме того, важны свойства и самих мезоморфных соединений, так как у разных ЖК-соединений одна и та же оптически активная добавка может индуцировать спираль разного знака [5].

Нами были получены спектры КД пленок с замороженной планарной текстурой полимеров III и IV (рис. 2). Знак, величина и длина волны максимума КД этих пленок определяется структурой мезофазы. Хотя спектры КД характеризуются значительной шириной, что связано с дефектами структуры пленок [6], все же можно сказать, что длина волны максимума спектра КД, связанная с селективным отражением, меняется незначительно.

Таким образом, можно сделать вывод, что для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи оптические свойства холестерической мезофазы в значительной степени определяются строением мезогенного фрагмента и на них относительно мало влияет изменение геометрии хирального фрагмента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Бойко Н. И. // Тез. докл. обл. науч. конф. «Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии». Куйбышев, 1987. С. 9.
  2. Criegee R., Hoger E., Huber G., Kruck P., Marctscheffel F., Schlenberger H. // Ann. 1956. B. 599. № 2. S. 81.
  3. Билибин А. Б., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
  4. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
  5. Чилая Г. С. Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой. Тбилиси, 1985. 87 с.
  6. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982. С. 136.

# Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VI.1988

УДК 541.64:543.422.(23+4)

# ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛАМИНОВ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ЯМР $^{13}\text{C}$ , КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

**Кудайбергенов С. Е., Сигитов В. Б., Бектуров Е. А.,  
Кетц И., Филипп Б.**

Известно [1–5], что амфотерные сополимеры способны в широких пределах изменять гидродинамические размеры, конформационные и молекулярные параметры. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния природы входящих в их состав функциональных групп и pH среды на физико-химическое поведение растворов полиамфолитов. Использование наряду с традиционными методами исследования полиамфолитов (вискозиметрия, светорассеяние, седиментация и др.) современных спектроскопических методов может дать ценную информацию о состоянии амфотерных макромолекул в растворе.

В настоящей работе методами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , комбинационного рассеяния (КР) и ИК-спектроскопии изучены новые полиамфолиты на основе первичного, вторичного, третичного и четвертичного аллиламинов и малеиновой кислоты в водном растворе.

Исследовали сополимеры малеиновой кислоты (МК) с аллиламином (А-МК), диаллиламином (ДА-МК), N-метилдиаллиламином (МДА-МК) и N,N-диметилдиаллиламмонием (ДМДА-МК).

