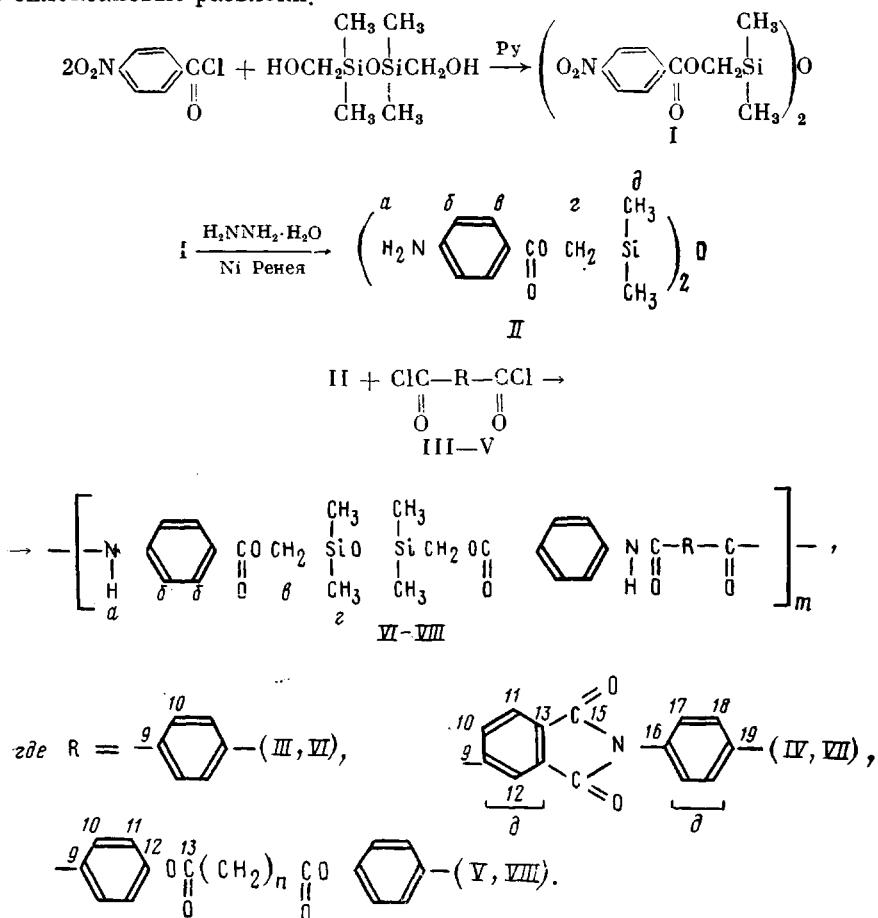


ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ С ГИБКИМИ СИЛОКСАННЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Зуев В. В., Смирнова Г. С., Скороходов С. С.

Цель настоящей работы — синтез ЖК-полимеров, содержащих амидные связи в составе мезогенных фрагментов. Введение амидной группировки, способствующей межмолекулярным взаимодействиям, должно значительно усложнять наблюдаемые типы мезофаз. До сих пор было известно лишь несколько подобных ЖК-полимеров [1], так как полиэфироамиды с мезогенными группами в основной цепи и гибкими полиметиленовыми связями имеют температуры плавления, лежащие вблизи или превышающие температуру деструкции.

Нами были синтезированы полиэфироамиды VI–VIII, имеющие гибкие силоксановые развязки.



Полимеры VI–VIII получали поликонденсацией в растворе N-метил-2-пирролидона по методике [2] и характеризовали данными элементного анализа, ИК-, ^{13}C НМР- и УМР-спектроскопии (табл. 1). Свойства полимеров VI–VIII приведены в табл. 2. Дихлорангидриды V получали по методике [3]. Остальные вещества перед использованием очищали перегонкой или перекристаллизацией.

1,3-бис-(4-нитробензоилоксис)метил-1,1',3,3'-тетраметилдисилоксан.
 (0,1 моля) 1,3-гидроксиметил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, 30,17 г (0,22 моля) *n*-нитробензоилхлорида и 18 мл пиридина растворяли в 70 мл хлороформа и перемешивали при 50° в течение 5 ч. Затем растворитель упаривали и остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход продукта 39,3 г (80%); $T_{\text{пл}} = 114-120^{\circ}$.

Таблица 1

Химические сдвиги атомов полимеров VI–VIII
 (Растворитель ДМФА- d_7)

Полимер	Данные ПМР («Jeol C60L»)					
	значения хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>g</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
VI	10,47 c	7,79 c	3,78 c	0,01 c	7,92 c	—
VII *	10,42 c	7,79 c	3,78 c	0,01 c	7,45–8,40 m	—
VIII (n=3)	10,32 c	7,79 c	3,78 c	0,01 c	7,87 θ	7,13 θ

* Сигнал *a*(19) — 10,72 c .

Полимер	Данные УМР (VI и VII — «Bruker AM-500»; VIII — «Bruker CXP-100»)												
	значения хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VI	166,56	165,76	125,59	119,92	130,44	137,97	58,09	-1,13	144,09	128,19	—	—	—
VII	166,54	165,71	125,58	119,93	130,44	140,78	58,15	-1,13	144,21	127,03	124,94	122,79	134,81
VIII (n=3)	166,53	165,71	125,22	120,07	130,36	144,06	58,13	-0,89	128,66	129,73	122,24	153,77	171,07

Полимер	Данные УМР (VI и VII — «Bruker AM-500»; VIII — Bruker CXP-100»)						
	значения хим.сдвигов (δ , м.д.) для атомов						
	14	15	16	17	18	19	
VI	—	—	—	—	—	—	
VII	134,51	—	166,59	—	—	—	
VIII (n=3)	—	—	125,81	120,15	128,72	—	143,89

Таблица 2

Свойства полимеров VI–VIII

Полимер	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	T_i°	$[\eta]_{\text{ДМФА}, 25^{\circ}}, \text{дл/г}$
VI	268	300	0,21
VII	195–200	340	0,16
VIII			
$n=2$	185	275	0,20
$n=3$	155	270	0,21
$n=4$	130	240	0,20
$n=5$	125	—	0,18
$n=6$	165–170	190	0,21

Примечание. $T_{\text{пл}}$ и T_i — температуры плавления и изотропизации соответственно.

Найдено, %: C 48,55; H 5,45; N 5,14; Si 12,30. $C_{20}H_{24}O_9N_2Si_2$. Вычислено, %: C 48,78; H 4,88; N 5,69; Si 11,38.

1,3-бис-(4-аминобензоилокси)метил-1,1',3,3'-тетраметилдисилоксан. При перемешивании в токе сухого аргона в течение 15 мин добавляли к смеси 2,46 г (5 ммолей) соединения I, 10 мл метанола и небольшого количества никеля Ренея, 2,25 мл гидразингидрата. После этого раствор фильтровали и упаривали. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Получено 1,85 г (85%). $T_{\text{пл}}=144–149^{\circ}$. Спектр ПМР в ДМФА-д₇ с тетраметилсилоаном в качестве внешнего стандарта (δ , м. д.): α 5,70 с (4H); β 6,45 д (4H); γ 7,49 д (4H); δ 3,34 с (4H); δ 0,03 с (12H).

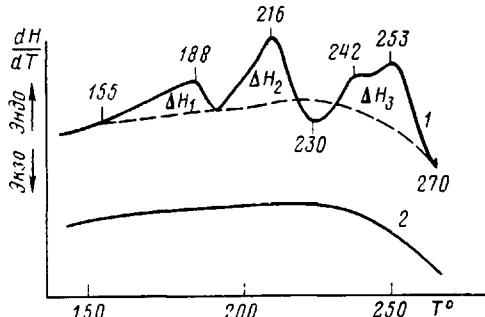
Найдено, %: C 55,55; H 6,96; N 6,32; Si 14,17. $C_{20}H_{28}N_2Si_2$. Вычислено, %: C 55,50; H 6,48; N 6,48; Si 12,96.

Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре типа Уббелоде, температуры фазовых переходов — на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом «Боэтиус» и микрокалориметре ДСМ-2М. ИК-спектры записывали на приборе UR-20, ПМР- и УМР-спектры — на приборах «Jeol C60L» (60 МГц) и «Bruker CXP-100» (25,144 МГц), «Bruker AM-500» (125 МГц) соответственно.

Полученные полиэфирамиды VI–VIII хорошо растворимы в обычных амидных растворителях, а соединение VII с нечетным числом n — также и в ДМСО. Синтезированные полимеры проявляют ЖК-поведение в достаточно широком интервале температур (табл. 2). Введение в состав мезогенного фрагмента амидной группировки приводит к значительному повышению термической стабильности мезофазы по сравнению с соответствующими полиэфирами. Так, T_i полиэфирамида VI на 75° выше, чем у полиэфира с мезогенным фрагментом — терефталоил-бис-4-оксибензоатом и такой же гибкой связью.

Наблюдаемые текстуры полимеров VI–VIII в ЖК-состоянии являются нехарактеристическими, обычными для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи. При этом текстура полимера VIII ($n=6$) характеризуется слабым двулучепреломлением и ровной окраской, характерной для планарной текстуры.

Интересно поведение полимера VIII ($n=3$) при наблюдении в поляризационном микроскопе. Как показывает сравнение с результатами калориметрических измерений, температура 155° соответствует началу пика плавления на термограмме. Аналогичный результат получен для других поли-



Термограмма полимера VIII ($n=3$). 1 — нагревание, 2 — охлаждение. Скорость сканирования 8 К/мин. $\Delta H_1=5,4$, $\Delta H_2=7,4$ и $\Delta H_3=9,4$ Дж/г

ми, обычными для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи. При этом текстура полимера VIII ($n=6$) характеризуется слабым двулучепреломлением и ровной окраской, характерной для планарной текстуры.

Интересно поведение полимера VIII ($n=3$) при наблюдении в поляризационном микроскопе. Как показывает сравнение с результатами калориметрических измерений, температура 155° соответствует началу пика плавления на термограмме. Аналогичный результат получен для других поли-

меров (VI–VIII): имеет место плавление полимера, причем образуется типичная полимерная текстура. Она сохраняется до 216°, после чего происходит кажущаяся изотропизация, образуется ровная темная текстура. Выше 250° вновь возникает обычная полимерная текстура, которая и сохраняется до 270°, после чего происходит изотропизация. Термограмма полимера VIII ($n=3$) приведена на рисунке. В соответствии с данными наблюдения в поляризационном микроскопе первый пик можно отнести к плавлению полимера, второй, возможно, соответствует фазовому переходу в пределах ЖК-состояния, а третий связан с изотропизацией. Выше 275° происходит частичная деструкция полимера (что соответствует результатам, полученным для других исследованных полимеров этой серии. При охлаждении наблюдавшиеся пики не воспроизводятся.

Возникает вопрос, что происходит с полимером в интервале температур 216–250°. Возможно, образуется гомеотропная текстура. Однако при сдвиге покровного стекла в скрещенных поляроидах оптического микроскопа не наблюдается заметного просветления, что является обычным для гомеотропной текстуры. Можно предположить, что в данном случае образуется оптически изотропная смектическая D-фаза, характеризующаяся кубическим типом упаковки. Поведение полимера VIII ($n=3$) в поляризационном микроскопе вполне соответствует описанию поведения низкомолекулярных ЖК-соединений, имеющих этот тип мезофазы [4]. Известно всего несколько соединений, имеющих S_b тип мезофазы, причем все они имеют группы, способствующие сильным межмолекулярным взаимодействиям (циано-, нитро-, карбоксильные), и, что особенно интересно, подобный тип мезофазы известен и для 1, 2-бис-(4-n-алкоксибензоил) гидразинов, т. е. у соединений с группировками типа амидной.

Можно предположить, что у полимера VIII ($n=3$) в интервале температур 216–250° образуется смектическая D-фаза. Подобного поведения ни один другой из синтезированных нами полимеров не проявляет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vora R. A., Patel R. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1984. V. 110. № 1–4. P. 109.
2. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов И. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. № 10. С. 2354.
3. Bilibin A. Yu., Tencovtsev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
4. Gray G. W., Goody J. W. Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures. Glasgow, 1984. P. 68.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22.VII.1988

УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ГИДРОКСИФАЛИМИДНЫМИ ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТ

Назарова О. В., Соловский М. В., Денисов В. М.,
Панарин Е. Ф., Панасюк Е. М.

Сополимеры N-винилпирролидона (ВП), содержащие различные реакционноспособные группы, широко используются для модификации биологически активных веществ. Значительный интерес представляют сополимеры ВП с активированными эфирами непредельных карбоновых кислот, способные в мягких условиях присоединять амины, аминокислоты, пептиды, белки к полимеру амидной связью. Известны сополимеры ВП