

© 1990 г. В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, Н. А. Никонорова,
Т. И. Борисова, С. С. Скороходов

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ
ПОЛИМЕРА — НОВЫЙ ПУТЬ К ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
ПОЛИЭФИРАМ С ПРОТЯЖЕННЫМ СИЛОКСАНОВЫМ
ФРАГМЕНТОМ**

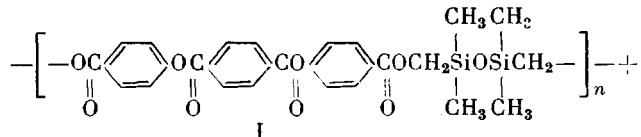
Описан новый способ получения ЖК-полиэфиров с удлиненными силоксановыми связями путем взаимодействия исходного полиэфира с дисилоксановой связью с октаметилтетрасилоксаном в растворе в хлороформе и сульфокатионитом КУ-23 в качестве катализатора. Полученные ЖК-полиэфиры исследовали диэлектрическим методом и сделали заключения о влиянии их строения на ЖК-свойства.

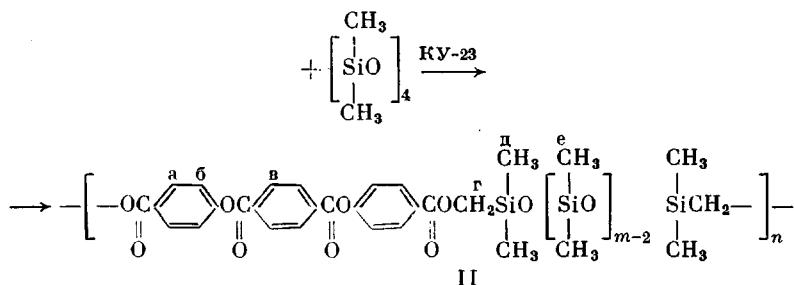
ЖК-полиэфиры с мезогенными группами в основной цепи и силоксановыми связями привлекают к себе повышенное внимание вследствие способности давать низкотемпературную мезофазу с широким интервалом существования. Для них характерна сравнительно легкая растворимость в обычных неагрессивных растворителях. Помимо этих преимуществ следует отметить следующее: такие полимеры представляют собой удобные модельные объекты для исследования общих закономерностей образования и свойств ЖК-состояния в полимерах [1, 2].

Обычным способом синтеза подобных полимеров являются реакции поликонденсации с использованием готовых соответствующих диолов и дихлорангидридов, причем получение новых полимеров с удлиненной силоксановой связью предусматривает использование новых исходных мономеров, что значительно увеличивает трудоемкость синтеза. Классическим способом получения карбофункциональных соединений силоксанового ряда (диолов, дикислотов, диаминов и т. д.) является взаимодействие циклосилоксанов с бис-(ω, ω' -окси-, карбокси- или аминоалкил-) тетраалкилсилоксанами в присутствии катализатора [3]. Недостатком этого метода является то, что он приводит к смеси продуктов с различной длиной силоксановых последовательностей, разделение которых весьма затруднительно и обычно не производится. Получаемые при использовании этих карбофункциональных соединений полимеры являются полидисперсными по длине силоксановых связей, что обычно обуславливает их низкую кристалличность или полное ее отсутствие [2, 4].

Нами предложен простой метод удлинения силоксановой связи в уже готовом полимере с использованием доступных реагентов. К его преимуществам по сравнению с ранее использовавшимися традиционными способами относятся следующие: использование для получения серии полимеров с различными силоксановыми связями одного исходного полимера позволяет с меньшими затратами оптимизировать его свойства (например, достичь большей ММ за счет особо тщательной очистки исходных компонентов) и тем самым оптимизировать свойства получаемой серии полимеров. Кроме того, в случае сложных сополимеров, предлагаемый метод позволяет избирательно увеличивать длину только силоксановых связей, не нарушая распределения других звеньев по цепи.

Полиэфиры II с удлиненным силоксановым фрагментом получали путем взаимодействия исходного полимера I с октаметилтетрасилоксаном в присутствии сульфокатионита КУ-23 в качестве катализатора в растворе хлороформа





Синтез полимера I был описан ранее [1]. Октацетилтетрасилоксан получали по известной методике [5].

Полимеры II синтезировали следующим образом: 1 г исходного полимера I растворяли в 50 мл хлороформа, добавляли соответствующее количество октацетилтетрасилоксана и 100 мг смолы КУ-23. Смесь перемешивали в кипящем хлороформе в токе сухого аргона. Реакция продолжалась 5–6 ч. За ходом реакции следили методом ГЖХ, наблюдая уменьшение пика октацетилтетрасилоксана. Затем отфильтровывали смолу КУ-23 и высаждали полимер II в метанол. Состав полимера II характеризовали элементным анализом и спектроскопией ПМР (прибор «Jeol C60L» (60 МГц) для 5–10% растворов полимеров II в CDCl_3). Спектр ПМР полимера II (δ -шкала, м. д.), $\Delta\chi$ — внешний стандарт: а 8, 10 д; б 7,20 д; в 8,20 с; г 4,06 с; д 0,38 с; е 0,22 с. Состав полимера определяли по соотношению сигналов д и е.

Хроматографические исследования проводили на приборе ЛМХ-8 МД, колонка длиной 2 м, диаметром 2 мм, носитель хромосорб W , неподвижная фаза SE-30, газ-носитель — гелий, детектор — каторометр.

Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Уббелоде. M_n находили методом ИТЭК на приборе «Hitachi — Perkin — Elmer» (модель 115) в хлороформе. Температуры фазовых переходов определяли на столике для определения температур плавления «Боэтиус» с поляризационным микроскопом и диэлектрическим методом.

Диэлектрические измерения выполняли с помощью моста проводимости и емкости ТР-9701. Температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и емкости получали в интервале температур от -100° до 250° и частот от 0,1 до 300 кГц. В качестве образцов для измерений использовали пленки толщиной 30–100 мкм и диаметром 1–2 см. Электродами служила алюминиевая фольга.

Температуру стеклования определяли обычным для диэлектрического метода способом — экстраполяцией зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ где f_m — частота максимума $\tan \delta$ при данной температуре, к $\lg f_m = 0$. При этом рассматривали область релаксации дипольной поляризации, сопровождающую стеклование, т. е. α -переход. Значения энергии активации дипольной поляризации, отражающей кажущиеся барьеры торможения сегментального движения макроцепей, рассчитывали по тангенсу угла наклона этой зависимости.

Свойства полимеров II приведены в таблице. Как видно из таблицы, полимер с $m = 8$ переходит в изотропное состояние при 30° , а в полимере с $m = 10$ структурные переходы не обнаружены.

Разработанный способ химической модификации полиэфиров I приводит не только к удлинению гибкого силоксанового фрагмента, но и к нарушению регулярности строения полиэфиров II, так как удлиняется не каждая развязка, а получается полимер с набором развязок из 2, 6, 10 и т. д. $2 + 4n$ (n — целое число) силоксановых звеньев, так что величина m показывает среднечисленную длину развязки в полиэфире II.

Исследование полиэфиров II с помощью поляризационного микроскопа показывает, что в интервале m от 3 до 8 можно получить термотропные

Свойства полиэфиров II

<i>m</i>	<i>T_c</i> °	<i>T_i</i> °	[η] (хлороформ, 25°), дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	<i>U_{дип}</i> , кДж/моль
2 *	17	237	0,24	6,0	300
3	— **	200	0,20	— **	— **
3,4	— 9	150	0,20	7,0	225
5,5	— 26	100	0,19	— **	205
8	— 32	30	0,18	9,5	200
10	— 42	Не ЖК	0,18	9,6	165

* $T_{пл} = 180^\circ$.

** Характеристики не определяли.

некристаллизующиеся полимеры, которые выше T_c , т. е. в высокоэластическом состоянии обладают ЖК-свойствами. Дальнейшее удлинение сиоксановой связки приводит к потере термотропных свойств.

Вывод о том, что полиэфиры II некристалличны, сделан нами и в результате диэлектрических исследований, так как пик диэлектрических потерь, связанный с плавлением, у этих полимеров отсутствует. Таким образом, в пределах точности метода можно утверждать, что полиэфиры II некристалличны.

Наблюдаемые в поляризационном микроскопе текстуры полиэфиров II не позволяют сделать надежного вывода о типе имеющихся мезофаз. В то же время полиэфир I вблизи температуры изотропизации образует шлирен-текстуру, характерную для нематической мезофазы.

Основной задачей исследования сиоксанодержащих термотропных полиэфиров диэлектрическим методом явилось изучение влияния длины гибкого сиоксанового блока на молекулярную подвижность макромолекул, на температурное положение структурных переходов и возможность существования жидкокристаллической фазы.

На рис. 1 представлены зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры при 100 кГц для полимеров с $m = 2; 3,4; 8$ и 10 . Видно, что в исследованном интервале температур имеются области, где $\text{tg } \delta$ проходит через максимум. Для всех изученных в данной работе систем температурно-частотные координаты области релаксации дипольной поляризации, которая на рис. 1 соответствует пикам диэлектрического поглощения вблизи $0-50^\circ$, представлены на рис. 2. Значения энергии активации $U_{\text{дип}}$ и T_c для этого процесса приведены в таблице. Рассматриваемый релаксационный переход можно соотнести с α -переходом, обусловленным сегментальной подвижностью макроцепей. На это указывают высокие значения энергии активации, характерные для кооперативного α -перехода, а также тот факт, что при температурах ниже этого перехода полимер теряет способность к течению.

При удлинении сиоксановой связки увеличивается гибкость полимерной цепи. При этом времена релаксации, а следовательно, и температура α -перехода и T_c уменьшаются. Действительно, как видно из таблицы и рис. 3, при увеличении m от 2 до 10 T_c снижается с $+19$ до -42° . Данную зависимость можно рассматривать как корреляционную, по которой можно определить T_c для полиэфиров II в пределах от $m = 2$ до 10.

Кроме α -перехода, для термотропных полимеров на температурной зависимости $\text{tg } \alpha$ наблюдаются структурные переходы, не зависящие от частоты. Сопоставление с данными таблицы позволяет связать первый структурный переход для полимера с $m = 2$ при 180° с плавлением кристаллической фазы, а пики $\text{tg } \delta$ при 237 и 150° для полимеров с $m = 2$ и $3,4$ соответственно с разрушением мезофазы. Диэлектрическим методом для полимера с $m = 2$ обнаружен также пик при 210° , т. е. в пределах мезофазы.

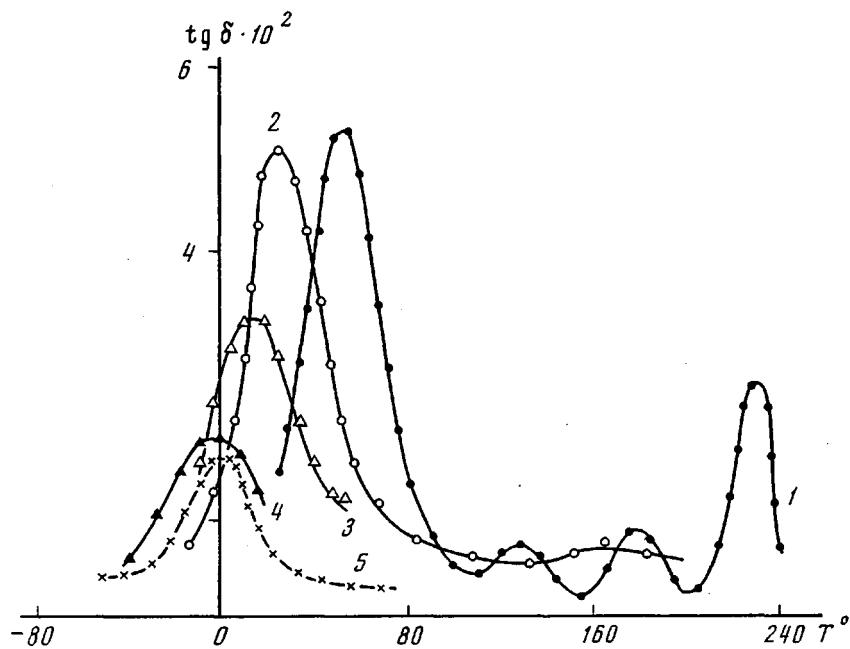


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ полизифиров II при частоте 100 кГц.
Здесь и на рис. 2 $m = 2$ (1); 3,4 (2); 5,5 (3); 8 (4) и 10 (5)

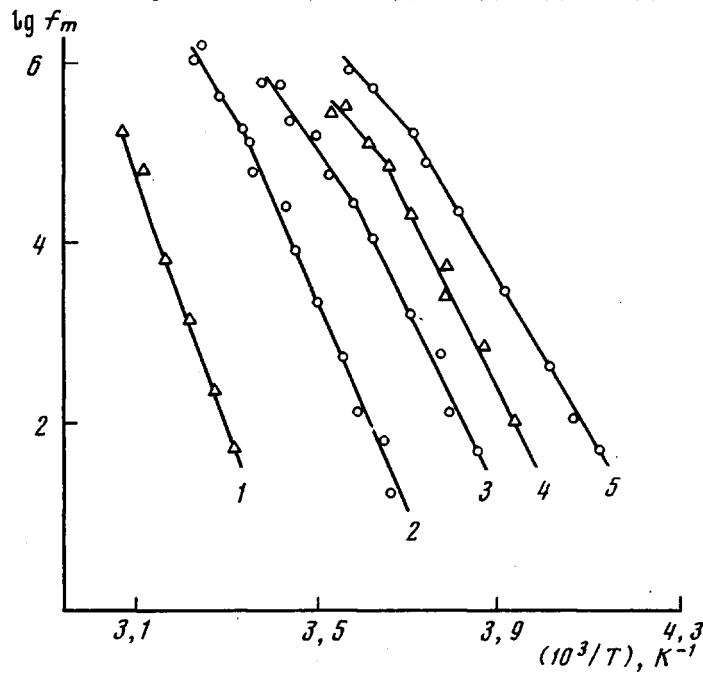


Рис. 2. Зависимость $\lg f_m$ от обратной температуры полизифиров II

Полиэфиры II теряют способность кристаллизоваться уже при относительно небольшом увеличении доли силоксановых фрагментов ($m = 3$), что приводит к резкому увеличению интервала существования мезофазы. Можно предположить, что на утрату способности кристаллизоваться и понижение температуры изотропизации оказывает влияние нарушение регулярности в структуре макромолекулы, о котором говорилось выше. При одинаковой средней длине гибкой связки сходные по строению по-

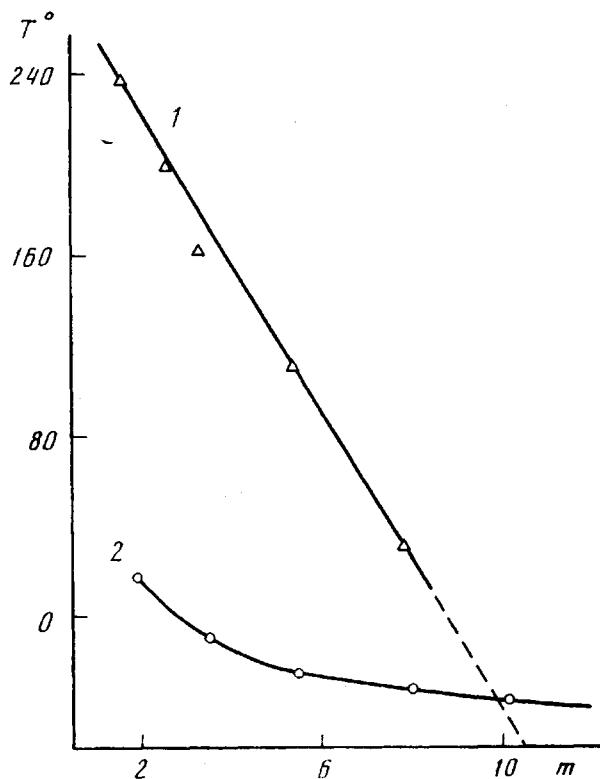


Рис. 3. Зависимость температур изотропизации (1) и стеклования (2) полиэфиров II от числа m

лиэфиры, полученные традиционным способом [4], имеют близкие к полиэфирам II значения температур фазовых переходов. При $m = 10$ полиэфир II перестает быть термотропным. С целью анализа этого явления была прорешена зависимость температуры изотропизации изученных систем от количества атомов кремния в развязке (рис. 3). Оказалось, что эта зависимость носит линейный характер и потому может быть легко экстраполирована к $m = 10$. Полученное при этом значение составляет -48° , т. е. ниже, чем температура стеклования данного полимера. Линейная зависимость температуры изотропизации ЖК-сополиэфиров от состава наблюдалась и ранее [6].

Таким образом, с помощью нового способа химической модификации полиэфира I получены полиэфиры II с различной длиной силоксановой последовательности. При определении влияния строения подобных полиэфиров на температурный интервал существования мезофазы следует учитывать не только эффект уменьшения массовой доли мезогенных групп при удлинении развязки. Не менее, а вероятно и более важным, является учет кинетического фактора, т. е. наличие достаточной внутримолекулярной подвижности в полимере, обеспечивающей переход в ЖК-состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зуев В. В., Смирнова Г. С., Тарасова И. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 784.
- Ringsdorf H., Schneller A. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 43.
- Гольдин Г. С., Музиченко Т. А., Авербах К. О., Федотов Н. С., Миронов В. Ф. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 11. С. 2451.
- Aguilera C., Bartulin J., Hisgen B., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 2. S. 253.
- Воронков М. Г., Чудесова Л. М. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 7. С. 1534.
- Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 504.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.03.90