

6. *McKinney E., Goldstain M.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand. A.* 1974, V. 78, № 3. P. 331.
 7. *Мансимов С. А., Керимов М. К., Гезалов Х. Е., Коварский А. Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986, Т. 28, № 9. С. 1996.
 8. *Коварский А. Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986, Т. 28, № 7. С. 1347.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
04.07.89

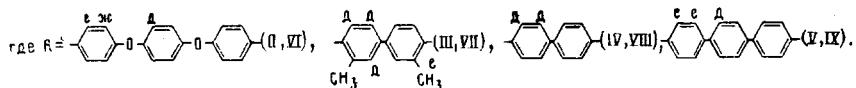
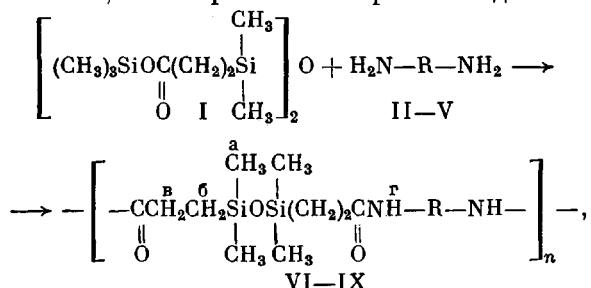
УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, Т. И. Жукова,
С. С. Скороходов

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ С СИЛОКСАНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Методом поликонденсации в расплаве с использованием *bis*-силиловых эфиров получены термотропные жидкокристаллические ПА с гибкими силоксановыми развязками, содержащие мезогенные группы в основной цепи.

В последнее время обозначился известный интерес к синтезу термотропных жидкокристаллических ПА [1], причем особое внимание к получению таких полимеров вызвали работы Арони, синтезировавшего полизэфироамиды, которые вообще не содержат мезогенного фрагмента в традиционном понимании. Попытка ввести в данные системы фрагменты, содержащие несколько бензольных колец, соединенных в *para*-положение, привела к утрате ЖК-свойств [2]. В то же время известны жидкокристаллические ПУ с мезогенными группами в основной цепи [3]. Однако в связи с тем, что использование в качестве развязок полиметиленовых звеньев приводит к неплавким и нерастворимым ПА, в качестве развязок мы выбрали силоксанодержащие фрагменты [4]. В результате получены ПА VI-IX, некоторые из которых обладают ЖК-свойствами.



Диамины II-IV получали от Союзреактива. Диамин V синтезировали по методике [5].

Bis-триметилсилоловый эфир, 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонан-1,9-ди карбоновой кислоты I синтезировали по следующей методике: 27,8 г 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонан-1,9-ди карбоновой кислоты (синтезирована по методике, описанной в работе [7]) нагревали 1 ч в токе сухого аргона в избытке (50 мл) кипящего гексаметилдисилазана. После этого реакционную смесь перегоняли. Выход продукта количественный. $T_{\text{кип}}=117^\circ$ (0,1 мм рт. ст.). Константы соединения I совпадают с описанными в работе [6].

Для получения ПА VI-IX эквимоляльные количества диамина и соединения I помещали в пробирку для поликонденсации и нагревали 1 ч в токе сухого аргона при 200° , затем еще 1 ч в вакууме (1 мм рт. ст.). После этого реакционную смесь охлаждали, растворяли в ДМФА и высаживали в метанол. Затем полимер отфильтровывали, сушили в вакууме и еще раз переосаждали из ДМФА в метанол. Выход полиамидов VI-IX составил более 90% от теоретического.

Таблица 1
Свойства полимеров VI–IX

Полимер	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	T_i°	$[\eta]$ (ДМФА, 25°), дл/г
VI	135	Не жидкокристаллический	0,13
VII	155	195	0,14
VIII	225	250	0,15
IX	275	>360	0,17

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

Таблица 2
Химические сдвиги атомов полимеров VI–IX
(Растворитель ДМФА-d₇)

Полимер	Данные ПМР («Jeol C60HL»)			
	значения хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов			
	а	б	в	г
VI	0,17 с (12H)	0,94т (4H)	2,49т (4H)	10,12с (2H)
VII	0,14с (12H)	0,94т (4H)	2,46т (4H)	9,34с (2H)
VIII	0,14с (12H)	1,04т (4H)	2,46т (4H)	10,07с (2H)
IX	0,14с (12H)	0,94т (4H)	2,41т (4H)	9,32с (2H)

Полимер	Данные ПМР («Jeol C60HL»)		
	значения хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов		
	д	е	ж
VI	7,15с (4H)	7,87д (4H)	6,95д (4H)
VII	7,32–8,07м (6H)	2,36с (6H)	
VIII	7,49–80,7м (8H)		
IX	7,62с (4H)	7,24–7,89м (8H)	

Свойства полимеров приведены в табл. 1. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Уббелоде при 25° в ДМФА. Температуры фазовых переходов определяли на столике для определения температур плавления «Боэтиус» с поляризационным микроскопом. Спектры ПМР записывали на приборе «Jeol C60HL» (60 МГц) для 5–10% растворов в ДМФА-d₇, (табл. 2).

Как видно из табл. 1, ПА VII–IX обладают ЖК-поведением, причем общие закономерности, характерные для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи, наблюдаются и для этого ряда полимеров. Так, с увеличением длины мезогенного фрагмента термостабильность ЖК-фазы растет, а введение заместителей в мезогенный фрагмент приводит к ее снижению. Введение в мезогенный фрагмент шарнира — атома кислорода (ПА VI) приводит к утрате мезоморфных свойств. Полимеры VII–IX образуют в анизотропном расплаве нехарактеристические текстуры, так что сделать на их основании вывод о типе наблюдаемых мезофаз не представляется возможным.

Таким образом, синтезированные нами жидкокристаллические ПА VII–IX оказались типичными представителями класса ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи, тогда как синтезированные Арони полиэфироамиды, мезоморфное упорядочение которых обусловлено межцепными водородными связями [2], принадлежат скорее к классу мезоморфных гибкоцепных полимеров, подобных полиорганоfosфазенам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballauff M., Schmidt G. F. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1987. В. 8. № 2. С. 93.
2. Ahroni S. M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
3. Iimura K., Koide N., Tanabe H., Takeda M. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182. № 10. С. 2569.
4. Зуев В. В., Смирнова Г. С., Жукова Т. И., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 368.
5. Sawicki E., Ray F. E. // J. Organ. Chem. 1954. V. 19. № 9. P. 1903.
6. Смирнова Г. С., Андреев Д. Н., Лобанова Е. С. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 4. С. 782.
7. Андреев Д. Н., Кухарская Э. В. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 5. С. 1353.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.07.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. И. Григорьев, Г. Н. Матвеева, С. В. Лукасов,
О. Н. Пиранер, А. Ю. Билибин, А. В. Сидорович

О МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-1000-ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОИЛ- бис-4'-ОКСИБЕНЗОИЛ-бис-4''-ОКСИБЕНЗОАТА

Полиэтиленгликоль-1000-терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4' - оксибензоил-бис-4''-оксибензоат образует в расплаве специфический тип ЖК-состояния, которое реализуется путем плавления слоев, включающих гибкие оксиэтиленовые связывки при сохранении упорядоченности в поперечном направлении между мезогенными группами.

Известно, что полимеры с мезогенными группами и гибкими связывками в основной цепи могут образовывать термотропные системы смектического и нематического типа [1]. В случае смектического ЖК-состояния на рентгенограммах наблюдаются «внутренние» кольца, связанные с длиной повторяющегося участка цепи, и «наружное» гало, характеризующее жидкостной характер упаковки макромолекул. Во втором случае «внутренние» кольца отсутствуют, а наблюдается только «наружное» гало [2].

Нами в полиэтиленгликоль-1000-терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4''-оксибензоате (ПЭГ-ОБ) обнаружен температурный переход из кристаллического в мезоморфное состояние, которое не может быть идентифицировано на основании рентгеновских дифракционных картин, описанных выше.

Полимер ПЭГ-ОБ

