

© 1991 г. В. В. Зуев, С. С. Скороходов

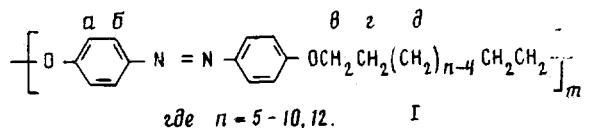
ЛИНЕЙНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С АЗОГРУППОЙ

Синтезирован и изучен ряд полимерных простых ЖК-эфиров с азофенольной группой в качестве мезогенного фрагмента. Сделаны заключения о влиянии межмолекулярных взаимодействий на температуры фазовых переходов.

Важнейшей проблемой в области синтеза ЖК-полимеров остается изучение взаимосвязи их строения с ЖК-свойствами. Исторически сложилось так, что первостепенное значение в синтезе и низкомолекулярных и полимерных жидкокристаллов придавалось геометрическим факторам, однако в последнее время все большее внимание стало уделяться вкладу межмолекулярных взаимодействий. Понятно, что оба эти фактора взаимосвязаны, поскольку изменение геометрии мезогенного фрагмента приводит к изменению поля межмолекулярных сил, а внешнее по отношению к данной молекуле поле межмолекулярных взаимодействий, например, в ЖК-фазе, — к доминированию лишь определенных конформаций. Поэтому важной проблемой остается изучение взаимосвязи этих двух факторов. Данную проблему можно решить, например, вводя в состав ЖК-соединений различные гетероатомы, которые мало изменяют геометрию, но заметно влияют на межмолекулярные взаимодействия. Кроме того, введение гетероатомов в ЖК-полимеры позволяет целенаправленно изменять их фотохромные, электромагнитные и другие свойства.

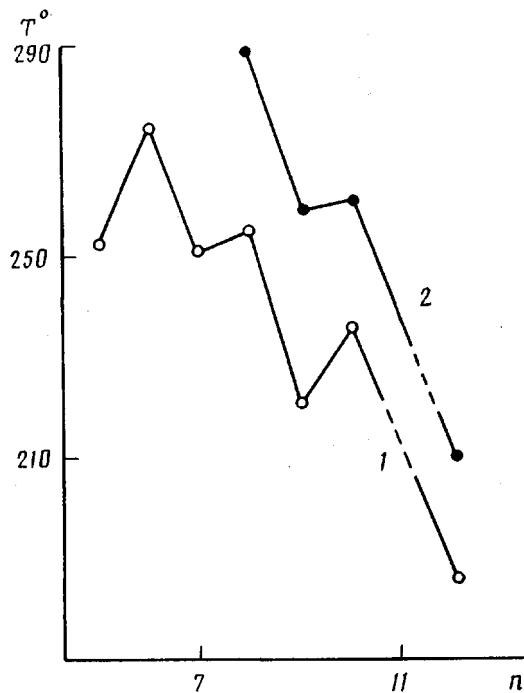
Большинство из синтезированных до сих пор термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи являются сложными эфирами [1]. В то же время полимеры, в которых мезогенный фрагмент и развязка связаны простой эфирной связью, имеют обычно относительно невысокие температуры фазовых переходов и растворимы в неагрессивных растворителях, что делает их более удобными объектами для исследований [2]. Однако число таких полимеров невелико, что связано с более сложным синтезом в сравнении со сложными эфирами.

Нами синтезирован ряд ЖК-полиэфиров I, содержащих в качестве мезогенного фрагмента остаток транс-азофенола.



Мономеры 4,4'-азофенол (перекристаллизован перед использованием из толуола, $T_{пл}=216^\circ$) и дибромалканы (перед использованием перегонялись в вакууме), а также дibenzo-18-краун-6 (перекристаллизован из бензола, $T_{пл}=162^\circ$), использовавшийся в качестве катализатора межфазного переноса, получены от Союзреактива.

Синтез осуществляли следующим образом. Эквимольные количества азофенола, дибромалкана и дibenzo-18-краун-6 (по 1 ммоль), 3 ммоль K_2CO_3 в 5 мл дифенилосида помещали в пробирку для поликонденса-



Температуры фазовых переходов полизифиров I.
1 – $T_{\text{пл}}$, 2 – \hat{T}_i (температура изотропизации)

ции и в токе аргона нагревали 2 ч при 200°. Затем горячий раствор сливали с нерастворившегося осадка и высаждали в толуол. Полимер сушили в вакууме. Растворимые в трифторуксусной кислоте (ТФУК) полизифиры I с $n=9$ и 12 переосаждали в метанол, нерастворимые полимеры I (все остальные) в течение трех дней отмывали в экстракторе ацетоном.

Полимеры были охарактеризованы данными элементного анализа в ИК-спектроскопии (в таблетках KBr, прибор «Perkin – Elmer» (модель 580В).

Для растворимых полимеров I записаны спектры ПМР (прибор «Bruker AC-200» (200 МГц)) для 5%-ных растворов в хлороформе-д₇-ТФУК (1 : 1 по объему) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Спектр ПМР полизифира I ($n=9$), δ (м. д.): а 7,22 (д, 4Н); б 8,08 (д, 4Н); в 4,28 (т, 4Н); г 1,96 (т, 4Н); д 1,25–1,55 (м, 10Н) (д – дублет, т – триплет, м – мультиплет). Характеристическая вязкость полизифиров I с $n=9$ и 12, равная 0,70 и 0,86 дL/g соответственно, была определена на вискозиметре типа Уббеледе в ТФУК при 25°. Температуры фазовых переходов (рисунок) были определены на нагревательном столике с поляризационным микроскопом «Боэтилус».

Синтезированные полизифиры I имеют достаточно высокие ММ ($[\eta] > 0,5$ дL/g), так что их температуры фазовых переходов лежат вне области зависимости от ММ [3]. По данным спектроскопии ПМР азогруппа в полимерах I имеет *транс*-конфигурацию. Температуры изотропизации полизифиров I с $n \leq 7$ лежат выше 320°, т. е. в области разложения этих полимеров. Температуры фазовых переходов проявляют эффект четности (рисунок).

Особенностью азотсодержащих полимерных простых эфиров по сравнению с аналогами, не содержащими атомов азота, является значительно более высокая температура плавления и низкая растворимость, что сви-

действует о росте межмолекулярных взаимодействий. Это было недавно обнаружено Блюмштейном с сотр. [4]. Следует отметить, что полимерные простые и сложные эфиры (мезогенный фрагмент выступает в качестве диольной компоненты) имеют в этом случае близкие температуры фазовых переходов [4], в нашем случае для полиэфиров I с $n=10$, $T_{\text{пп}}=-235^\circ$, $T_a=260^\circ$, для сложного эфира $T_{\text{пп}}=225^\circ$, $T_a=245^\circ$ [1], т. е. на температуры фазовых переходов влияет в первую очередь поле межмолекулярных взаимодействий мезогенного фрагмента и его ближайшего окружения. Данный вывод согласуется с ранее сделанными нами заключениями [5, 6]. В связи с этим становятся понятными существенные различия в температурах фазовых переходов и растворимости простых и сложных полиэфиров, не содержащих иных гетероатомов, кроме кислорода [1, 2]. Эти различия можно отнести на счет разницы вклада простых и сложно-эфирных групп на концах мезогенного фрагмента в межмолекулярное взаимодействие. На фоне более слабых взаимодействий малополярных стиленовых фрагментов вклад концевых групп существен. Азофенольные фрагменты обеспечивают более сильные межмолекулярные взаимодействия, влияние различий в концевых группах на температурах фазовых переходов оказывается мало.

Наблюдаемые в поляризационном микроскопе текстуры не позволяют однозначно определить тип мезофазы полиэфиров I. Исследования по определению типа мезофаз будут продолжены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ober C. K., Jin J.-I., Lenz R. W. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.
2. Shaffer T. D., Percec V. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 1. S. 97.
3. Билибин А. Ю., Зуев В. В., Пиранер О. Н. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Иваново, 1985. Т. 2. Ч. 1. С. 109.
4. Lin C. H., Maeda M., Tayebi A., Blumstein A. // Polymer Preprints. 1989. V. 30. № 2. P. 458.
5. Зуев В. В., Елкин А. Ю., Грибанов А. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 780.
6. Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1056.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.08.90