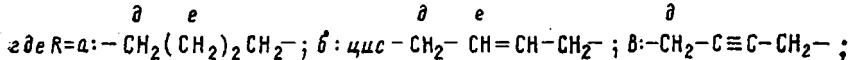
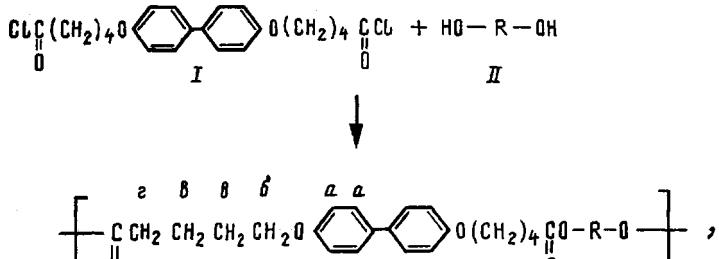


© 1992 г. В. В. Зуев, С. С. Скороходов

**ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОГО ФРАГМЕНТА В РАЗВЯЗКЕ
НА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭФИРОВ**

Синтезирован ряд ЖК-полиэфиров, в развязку которых введен ряд жестких и полярных элементов (кратные связи, фенильные и алициклические фрагменты) и изучено влияние этих фрагментов на термостабильность мезофазы. Показано, что ограничение конформационной и вращательной свободы в развязке стабилизирует ЖК-состояние.

Интенсивное изучение взаимосвязи структура — свойства в области ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи (влияние строения мезогенного фрагмента, его длины, а также вида гибкой развязки) позволило как значительно расширить круг изученных объектов, так и углубить понимание этой проблемы [1]. В то же время практически не уделялось внимание возможности ввести в развязку фрагменты, отличные по типу связей и атомов от остальной части развязки, что позволило бы как значительно расширить круг ЖК-полимеров, так и целенаправленно изменять их свойства, придавая им новые, необычные качества, например способность к «шиванию» с образованием трехмерных сеток или способность к обработке и хранению информации на молекулярном уровне. В качестве примера подобных исследований можно рассматривать создание комбинированных ЖК-полимеров, имеющих мезогенные фрагменты как в основной, так и в боковой цепи [2]. Примеры введения в развязку иных структурных элементов единичны и не носят систематического характера [3]. Цель настоящей работы — изучение влияния введения в гибкую развязку жестких и полярных фрагментов на ЖК-свойства полимеров. С этой целью нами были синтезированы полиэфиры III, у которых в гибкую развязку между карбонильными группами введен фрагмент, отделяющий карбонильные группы друг от друга на расстояние, соответствующее четырем связям углерод — углерод



Свойства полиэфиров III

Полимер	$[\eta]$, (ТФУК, 25°), дл/г	$T_{\text{пл}}$	T_i°	Спектр ПМР (шкала δ, м.д.)	
				д	е
а	0,22	120	158	3,50—4,0	1,60—1,80
б	0,25	125	167	4,55—4,93	5,52—5,80
в	0,24	140	210	4,60—4,80	—
г	0,22	165	235	0,95—1,05	—
д	0,26	155	185	3,50—4,0	1,50—2,0
е	Нерастворим	200	>330	Нерастворим	—
ж	0,33	120	260	6,60—7,60	—

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

Дихлорангидрид I синтезировали по методу [4]. Диолы IIa, e, ж («Союзреактив»), IIб, в, д («Merck»), IIг (Б. А. Трофимов, Институт органической химии СО АН СССР, Иркутск) перед использованием перегоняли или возгоняли. Полимеры III получали по методу [5]. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Убелоде. Температуру фазовых переходов определяли на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом «Боэтиус». Полимеры охарактеризовывали данными элементного анализа и спектроскопии ПМР. Спектры ПМР записывали на приборе «Jeol C60HL» (60 МГц) для 5—10%-ных растворов полимеров в трифтторуксусной кислоте (ТФУК) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта; шкала δ, м.д.: а 6,60—7,60 м; б 3,80—4,25 м; в 2,0—2,40 м; г 2,40—2,80 м (м — мультиплет). Свойства полимеров приведены в таблице.

Влияние фрагмента, введенного в развязку, на ЖК-свойства синтезированных полиэфиров III прослеживается достаточно четко. Принимая в качестве исходного полимера для сравнения полиэфир IIIa (полиметиленовый центральный фрагмент), можно видеть, что ограничение конформационной и вращательной свободы в развязке приводит к росту термостабильности ЖК-состояния соответствующих полиэфиров (IIIб, д), причем обеспечение линейности связей в развязке также ведет к росту термостабильности мезофазы (IIIв). Ограничение вращательной свободы в центре развязки за счет введения объемных заместителей (IIIг), что обеспечивает повышение барьера вращения вокруг соответствующих связей, при сохранении линейности ведет к дальнейшему повышению температуры просветления соответствующего полиэфира. Однако максимальная термостабильность мезофазы наблюдается для полиэфира IIIa, у которого вращательная свобода в центре развязки отсутствует. Вдобавок, вероятно, термостабильность мезофазы повышается также вследствие роста межмолекулярных взаимодействий, обусловленных введением в развязку бензольного кольца. Эффект стабилизации мезофазы, связанный с возможным ростом межмолекулярных взаимодействий, не является надежно определенным, так как сравнение термостабильности мезофазы для полиэфиров IIIв и IIIг показывает, что возможное ослабление межмолекулярных взаимодействий, обусловленное экранирующим действием метильных заместителей по отношению к кратной связи, не оказывается определенным образом на температуре изотропизации. Введение заместителей в бензольное кольцо в развязке понижает термостабильность мезофазы (IIIж), т. е. эффект аналогичен введению заместителей в фениловые кольца мезогенного фрагмента [1].

Таким образом, ограничение конформационной и вращательной свободы в развязке алкиленароматических полиэфиров повышает термостабильность ЖК-состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорогодов С. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 161.
2. Reck B., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
3. Kricheldorf H. R., Pakull R., Bucher S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1929.
4. Krone V. Dissertation. Universität Mainz. 1988. S. 165.
5. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
08.07.91

УДК 541.64:532.72

© 1992 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, С. М. Батурин

ДИФФУЗИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ОЛИГОИЗОЦИАНУРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Исследована диффузия 1,6-гексаметилендиизоцианата в олигоизоцианурах, полученных на его основе при поликлотримеризации в присутствии катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида. Установлено влияние температуры в интервале 293–353 К и состава систем на относительный коэффициент диффузии 1,6-гексаметилендиизоцианата для различных стадий превращения реакции по группам NCO. Показано, что подвижность диизоцианата линейно уменьшается в полулогарифмических координатах: коэффициент диффузии – степень превращения. Получено соотношение, устанавливающее взаимосвязь относительного коэффициента диффузии 1,6-гексаметилендиизоцианата в олигоизоциануратных системах при $T=\text{const}$ с его коэффициентом самодиффузии и степенью конверсии групп NCO.

Знание закономерностей массопереноса и абсолютных значений диффузионных констант мономеров в полимеризующихся матрицах на их основе необходимы при описании процесса полимеризации на различных стадиях превращения [1, 2]. Для полимеров, получаемых на основе изоцианатов, такие сведения практически полностью отсутствуют. Нет их и для одного из важных представителей этого класса полимеров – полизоцианурата, несмотря на то, что он представляет очевидный практический интерес вследствие высокого уровня термо-, тепло-, износостойкости и т. д. [3]. В настоящей работе изучена диффузия 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в олигоизоциануратах с различной степенью конверсии, полученных на основе указанного диизоцианата при его поликлотримеризации.

Образцы олигоизоциануратов получали поликлотримеризацией ГМДИ в присутствии 1,2 мас. % катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида (ГБСО) при 353 К. Компоненты для реакции готовили в соответствии с ранее описанными условиями [4]. О степени превращения реакции судили по исчезновению в ИК-спектре полосы группы NCO при $\nu = 2285 \text{ см}^{-1}$, которую фиксировали при помощи спектрометра UR-20 [5].

Диффузию ГМДИ изучали интерференционным микрометодом [6]. Исследования проводили в интервале температур 293–353 К с точностью