ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI 1984 № 12

УДК 541.64:542.954:532.2

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО МЕЗОГЕННОГО МОНОМЕРА

Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С.

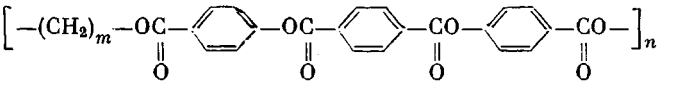
Предложена схема синтеза высокомолекулярных алкилен-ароматических полиэфиров, способных образовывать жидкокристаллические расплавы. Впервые выделен и охарактеризован мезогенный дихлорангидрид – терефталоил-*бис*-(4-оксибензоилхлорид). Поликонденсацией его с различными алифатическими и оксиалифатическими диолами получены полимеры, имеющие температуры перехода в жидкокристаллическое состояние от 40 до 360°. На примере синтеза одного полимера – полидекаметилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоата) выбраны способ и условия проведения поликонденсации. Для этого полимера изучена зависимость температур фазовых переходов от ММ.

В настоящее время в работах по синтезу термотропных жидкокристаллических полимеров, мезоморфизм которых обусловлен строением основной цепи, определились две тенденции: синтез ароматических сополиэфиров, состоящих в основном из 1,4-фениленовых или 2,6-нафтиленовых звеньев, и синтез термотропных полимеров, имеющих в основной цепи мезогенные группировки, аналогичные используемым при конструировании низкомолекулярных жидких кристаллов, и достаточно длинные гибкие развязки между ними. Несколькими группами исследователей синтезированы термотропные жидкокристаллические полимеры с чередованием жестких мезогенных групп и гибких развязок. Описаны полимеры с бензалазиновыми [1], азо- и азоксигруппами [2], азометиновыми [3] и терфенильными мезогенными группировками [4]. Однако наибольшее внимание исследователей привлекают полимеры с мезогенными группами сложноэфирного типа. Это определяется возможными перспективами практического использования термотропных полиэфиров и возможностью сопоставления свойств полимеров со свойствами хорошо изученных низкомолекулярных жидких кристаллов со сложноэфирными связями [5].

Последнее время в синтезе жидкокристаллических полиэфиров широко используют мезогенную группировку, представляющую собой ароматическую триаду 1,4-фениленовых звеньев, соединенных между собой сложноэфирными связями. Полимеры с комбинацией простых и сложноэфирных связей описаны Либером и Стржелецки [6]. Несколько серий термотропных алкилен-ароматических полиэфиров с ароматическими триадами описал Ленц с сотр. [7]. Нами описан синтез [8] и приведены рентгеноструктурные данные [9] по ориентации в магнитном поле поли-1,4-фенилен-*бис*-(4′-оксибензоил)алканоатов. Для большинства описанных в этих публикациях полимеров значения характеристической вязкости не превышали 0,5 дл/г (если авторам удавалось подобрать растворитель для измерения вязкости). При таких невысоких значениях вязкости полиэфиры такого типа представляют собой порошкообразные продукты, не обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами. Это существенно сужает возможности и информативность их изучения.

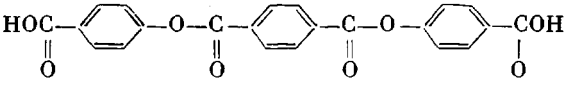
Мы поставили целью настоящей работы создать простой и удобный способ синтеза, позволяющий получать высокомолекулярные алкилен-ароматические жидкокристаллические полиэфиры регулярной структуры

в препаративных количествах для изучения их молекулярно-массовых характеристик, структуры и свойств различными методами. В настоящей работе описан синтез ряда термотропных полиэфиров с «инвертированной» по отношению к полимерам описанного ранее ряда [8] системой сложноэфирных связей — полиалкилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоатов) (**ПАТОБ**) [10] общей формулы

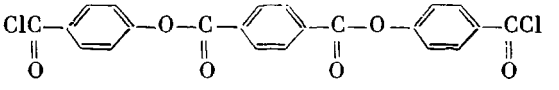


Синтез полиэфиров выбранного нами класса с мезогенными триадами может быть проведен, как минимум, в две стадии с последовательным созданием «внешней» (по отношению к мезогенному звену) и «внутренней» систем эфирных связей. Большинство описанных полимеров с ароматическими триадами синтезировано с получением на первой стадии внешней системы связей и созданием самого мезогенного звена на второй стадии — в процессе поликонденсации. При такой последовательности получение каждого полимера требует синтеза специального мономера, часто весьма трудоемкого [7].

Более целесообразной представляется альтернативная последовательность создания двух систем эфирных связей в полимерах с триадами — получение мезогенного мономера на первой стадии синтеза и целого ряда различных мезоморфных полимеров на его основе на второй стадии. Нами получены и предложены в качестве таких мезогенных мономеров терефталоил-*бис*-(4-оксибензойная) кислота (**ТОБК**)



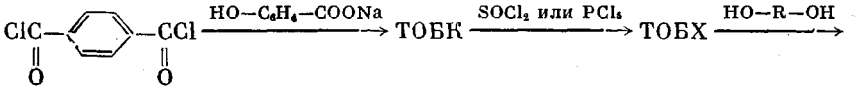
и ее дихлорангидрид — терефталоил-*бис*-(4-оксибензоилхлорид) (**ТОБХ**) [10]

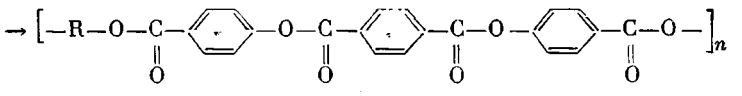


Эти соединения в течение ряда лет широко используют в нашей лаборатории для синтеза различных высокомолекулярных жидкокристаллических полиэфиров [11].

Совсем недавно появилось сообщение о попытке синтеза такого дихлорангидрида группой Ленца [12]. Однако авторам не удалось выделить его из реакционной смеси и охарактеризовать, поэтому они использовали в поликонденсации продукт неопределенного строения и состава. Известно, какое большое влияние в процессах поликонденсации оказывает на качество полимера чистота исходных мономеров [13]. Этим объясняются чрезвычайно низкие значения характеристических вязкостей продуктов поликонденсации неочищенного дихлорангидрида с диолами (0,08—0,28 дл/г). В связи с этим к данным авторов о свойствах таких продуктов поликонденсации [12] следует относиться с известной осторожностью.

По предложенному нами способу ТОБК получают с количественным выходом межфазной конденсацией терефталоилхлорида с солями 4-оксибензойной кислоты. ТОБК не растворяется в испробованных растворителях и не плавится при температурах выше 400°. Дихлорангидрид из ТОБК удается получить взаимодействием с хлористым тионилом или пятихлористым фосфором. Поликонденсацией ТОБХ с различными алифатическими и оксиалифатическими диолами нами был получен широкий круг высокомолекулярных термотропных жидкокристаллических полиэфиров [10]

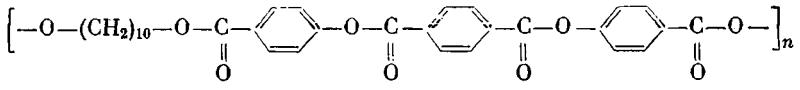




Аналогичные полимеры описаны Ленцем с сотр. [7, 12]. Наши данные для многих полимеров существенно отличаются от данных этих авторов прежде всего по значениям характеристической вязкости полимеров, а также по температурам фазовых переходов и растворимости. Объяснить это можно тем, что авторам работ [7, 12] не удалось выделить исходные продукты для синтеза полимеров и подобрать оптимальные условия поликонденсации.

Известно, какое большое значение для результатов процесса поликонденсации имеет правильный выбор способа ее проведения [14]. Низкотемпературные процессы синтеза полимеров по предлагаемой схеме осложняются, с одной стороны, невысокой растворимостью исходного ТОБХ в растворителях, подходящих для синтеза, а с другой — выпадением из реакционной смеси олигомеров на начальных стадиях процесса. Это обстоятельство является фактором, определяющим прекращение роста цепи.

Выбор способа проведения поликонденсации и подбор оптимальных условий ее проведения были осуществлены нами на примере синтеза полидекаметилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоата) (**ПДТОБ**)



Этот полимер — наиболее подходящий объект как для изучения процесса поликонденсации ТОБХ с алифатическими диолами, так и для изучения основных общих свойств жидкокристаллических высокомолекулярных ПАТОБ. Интервал существования его в жидкокристаллическом состоянии (230—290°) расположен ниже температуры его термической деструкции. ПДТОБ получается с максимальным (по сравнению с другими полимерами ряда ПАТОБ) значениями характеристической вязкости (до 3,0 дл/г в трифторуксусной кислоте при 25°).

Для синтеза ПДТОБ были испробованы различные способы проведения поликонденсации. Результаты оценивали по характеристической вязкости продукта в трифторуксусной кислоте. Отсутствие ацидолиза сложноэфирных связей при комнатной температуре было доказано тем, что вязкость раствора ПДТОБ в трифторуксусной кислоте оставалась постоянной в течение длительного промежутка времени (рис. 1).

В табл. 1 приведены результаты поликонденсации ТОБХ с 1,10-декандиолом в различных условиях, а в табл. 2 и 3 — свойства полимеров, полученных в сопоставимых условиях, т. е. из одной для каждой таблицы партии ТОБХ.

Из данных табл. 1 видно, что лучшие результаты дает высокотемпературная безакцепторная поликонденсация в высококипящем растворителе с током инертного газа. Такой способ проведения поликонденсации детально изучен в работах В. В. Коршака и сотр. [15]. Для большинства синтезированных таким способом полимеров выход близок к 100%.

Для ПДТОБ была определена зависимость термических свойств от ММ. Для этого была синтезирована серия образцов ПДТОБ различных ММ, что достигалось введением реагентов в поликонденсацию в не эквимольных соотношениях. Зависимость характеристической вязкости ПДТОБ от соотношения реагентов представлена на рис. 2. Температуры фазовых переходов для всех образцов были определены методом поляризационной оптической микроскопии. Данные, полученные этим методом, хорошо соответствуют данным, полученным другими методами (дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, рентгена). На рис. 3 представлена зависимость температур фазовых переходов ПДТОБ от значений характеристической вязкости.

На микрофотографиях расплавов этих полимеров в скрещенных поляроидах видно, что при меньших чем 0,30 дл/г значениях характристиче-

Таблица 1

Зависимость характеристической вязкости ПДТОБ от условий его получения

Растворитель	Акцептор HCl	$T°$	Время, ч	$[\eta]$, дл/г (CF_3COOH, 25°)
Бензилбензоат	–	200	2,0	0,10
о-Дихлорбензол	–	150	2,0	0,37
Тетраглим	–	200	2,0	0,15
Дифенилметан	–	200	2,0	0,68
Дифенилоксид	–	200	2,0	0,98
Тетрахлорэтан	–	150	2,0	0,35
»	Пиридин	25	20,0	0,34
»	Триэтиламин	25	20,0	0,29
ТГФ	Пиридин	25	20,0	0,18
Без растворителя	–	250	1,5	0,59 *

* Полимер слегка окрашен.

Таблица 2

Свойства полиалкилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоатов)

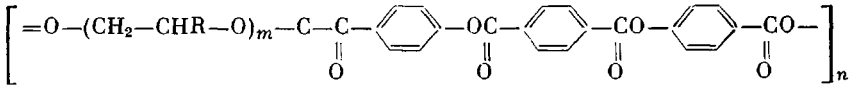
Алифатический фрагмент	$[\eta]$, дл/г (CF_3COOH, 25°)	$T°_{пл}$	$T°_{и}$	Растворитель для синтеза
$-(CH_2)_2-$	Нерастворим	360 *	–	1-Хлорнафталин
$-(CH_2)_4-$	0,40	285	360 *	»
$-(CH_2)_5-$	0,71	205	320	»
$-(CH_2)_6-$	0,75	274	355 *	»
$-(CH_2)_6-$	1,20	295	365 *	Дифенилоксид
$-(CH_2)_{10}-$	3,00	230	290	»

* Определение температуры перехода осложняется термодеструкцией образца.

Примечание. $T_и$ —температура образования изотропной жидкости.

Таблица 3

Свойства поли-(оксиалкилен)-терефталоил-*бис*-(4-оксибензоатов)



R	$m_{ср}$ (диол)	$[\eta]$, дл/г ($CHCl_3$, 25°)	$T_т°$	$T_и°$
–H	2 (диэтиленгликоль)	0,60 *	200	350
–H	3 (триэтиленгликоль)	0,88	175	225
–H	6,8 (ПЭГ-300)	0,47	100	130
–H	8,6 (ПЭГ-400)	0,45	90	–
$-CH_3$	2 (дипропиленгликоль)	0,63	110	185
$-CH_3$	3,1 (ППГ-200)	0,48	110	195
$-CH_3$	4,0 (ППГ-250)	0,44	80	160
$-CH_3$	4,9 (ППГ-300) **	0,40	65	130
$-CH_3$	5,7 (ППГ-350) **	0,39	45	85
$-CH_3$	6,2 (ППГ-375) **	0,45	35	60
$-CH_3$	7,0 (ППГ-425)	0,45	30	–

* Вязкость измерена в CF_3COOH.

** Приготовлены из коммерческих ППГ-200 и ППГ-425, смешанных в определенных пропорциях.

ской вязкости, образуются текстуры, подобные текстурам низкомолекулярных жидких кристаллов (рис. 4, *а*, *б*). При больших значениях вязкости образуется характерная для термотропных жидкокристаллических полимеров текстура (рис. 4, *в*, *г*). При значениях характеристической вязкости выше 0,7 дл/г при сдвиге покровного стекла видна сохраняющаяся длительное время (более 10 мин) ориентированная текстура расплава (рис. 4, *д*, *е*).

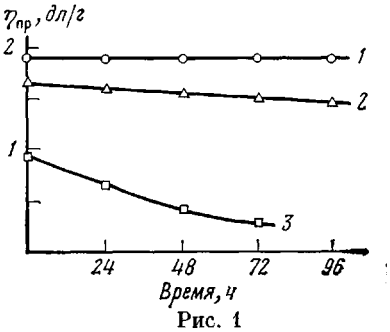


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от времени приведенной вязкости растворов полимеров ПДТОБ (*1*), ПЭТФ (*2*) и поли-1,4-фениленсебацил-*бис*-(4′-оксибензоата (*3*) [8] в трифторуксусной кислоте (c=0,5%, 25°)

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости ПДТОБ от соотношения реагентов в поликонденсации ТОБХ и 1,10-декандиола (CF_3COOH, 25°)

Рис. 3. Зависимость $T_{пл}$ (*1*) и $T_к$ (*2*) ПДТОБ от характеристической вязкости в CF_3COOH (25°)

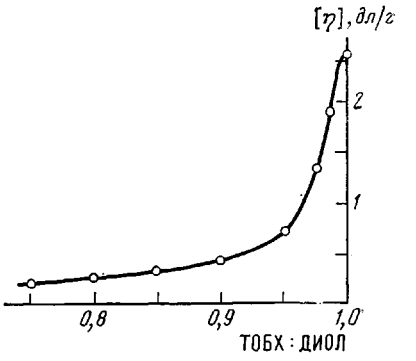


Рис. 2

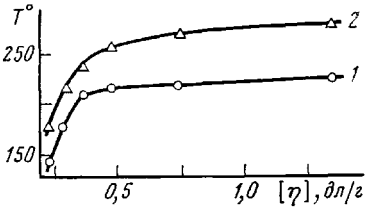


Рис. 3

В условиях, отработанных при синтезе ПДТОБ (растворитель — дифенилоксид, 200°, ток инертного газа), были синтезированы полимеры с другими алифатическими диолами. Для полимеров с числом метиленовых групп в развязке меньше пяти был необходим другой растворитель, так как из дифенилоксида они выпадали на начальных стадиях синтеза даже при температурах, превышающих 200°. Для синтеза таких полимеров в качестве растворителя использовали 1-хлорнафталин.

В табл. 2 приведены характеристики полиалкилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоатов).

В работе [8] было показано, что введение олигоэтиленоксидной развязки вместо олигометиленовой приводит к существенному снижению температур фазовых переходов полимеров. Аналогичные данные сообщали другие авторы [4]. Использование ТОБХ высокой степени чистоты позволило нам получить два ряда достаточно высокомолекулярных жидкокристаллических полимеров на основе полиэтиленгликолей и полипропиленгликолей. При этом максимальные значения характеристической вязкости полимеров определялись чистотой и функциональностью коммерческих гликолей, использованных в синтезе. Точное соответствие эквивалента ТОБХ расчетному было показано поликонденсацией его с индивидуальными диолами (рис. 2). Это позволяло использовать его для определения эквивалентов диолов неопределенного состава. Для этого ТОБХ вводили в поликонденсацию с определяемым диолом в различных соотношениях. По положению максимума на кривой зависимости характеристической вязкости продуктов поликонденсации от соотношения реагентов определяли эквивалент испытуемого диола (рис. 5). Для большинства испытанных таким способом диолов полученные данные соответствовали данным фирм.

В табл. 3 приведены характеристики полимеров, полученных поликонденсацией ТОБХ с полиэтиленгликолями и полипропиленгликолями различных ММ.

Видно, что с ростом длины развязки температуры переходов в обоих рядах полимеров закономерно снижаются. По достижении длины развязки в ~20 атомов полимеры обоих рядов утрачивают способность к реализации жидкокристаллического состояния.

В настоящее время изучаются различные физические, в том числе волокнообразующие свойства полимеров.

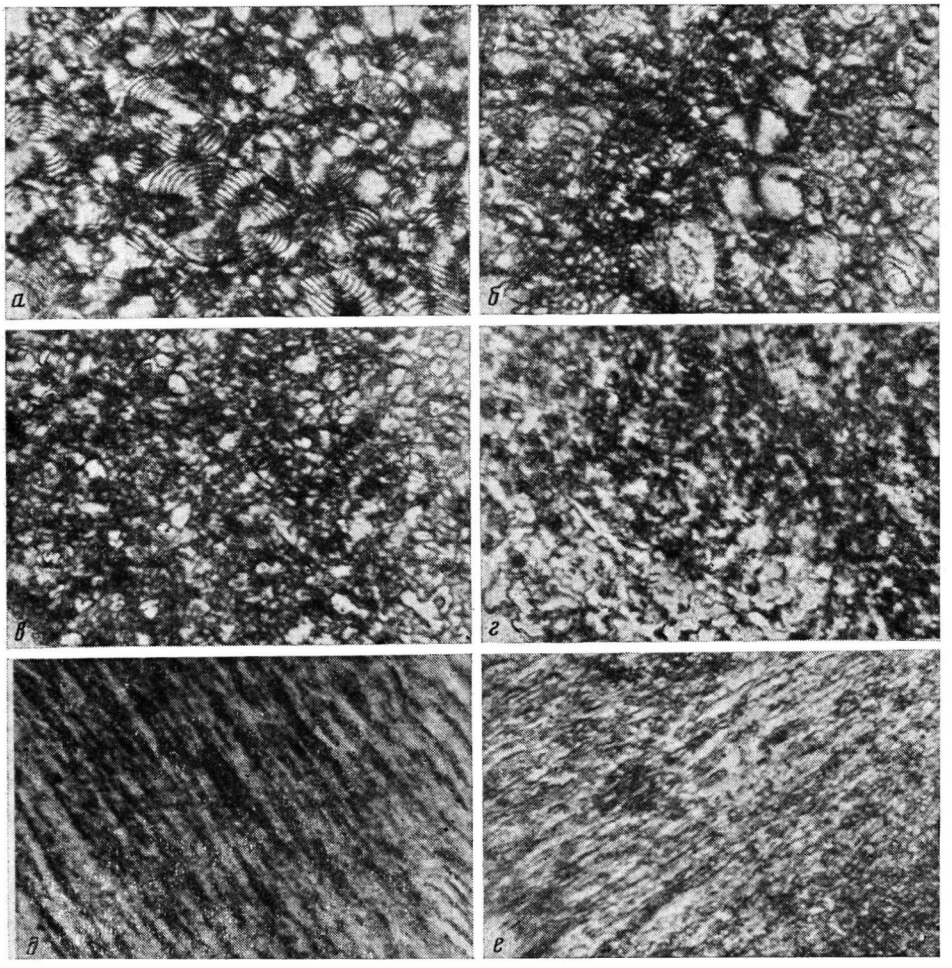


Рис. 4. Микрофотографии образцов ПДТОБ с характеристической вязкостью 0,23 (*а*); 0,28 (*б*); 0,36 (*в*); 0,47 (*г*); 0,74 (*д*) и 1,30 дл/г (*е*) при 160 (*а*), 195 (*б*), 215 (*в*), 220 (*г*) и 250° (*д*, *е*) (*д* и *е* — покровные стекла сдвинуты). Вязкость измерена в CF_3COOH; 25°, ×250

Для определения характеристических вязкостей полимеров использовали вискозиметр Уббелоде. Определение температур фазовых переходов и фотографирование расплавов полимеров в скрещенных поляроидах проводили на нагревательном столике для определения температур плавления «Боэтиус» (VEB «Analytik», Dresden, DDR). Диолы и растворители перед синтезом перегоняли. Использовали коммерческие полиэтиленгликоли фирмы «Merk-Schuchardt» и полипропиленгликоли фирмы «Ferak-Berlin».

Получение терефталоил-*бис*-(4-оксибензойной) кислоты. К раствору 166 г 4-оксибензойной кислоты в 2,5 л 0,5 н. водного раствора NaOH при интенсивном перемешивании при комнатной температуре приливали в течение 10 мин раствор 102 г

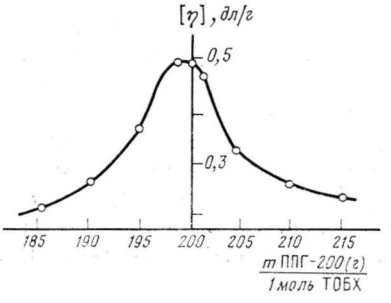


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости полимера от массовой доли ППГ-200, введенной в поликонденсацию на 1 моль ТОБХ

терефталоилхлорида в 1 л четыреххлористого углерода и 1 л 1 н. водного раствора NaOH. Перемешивание продолжали еще 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили, измельчали, переносили в стакан и в течение 1 ч перемешивали с 1,5 л 0,5 н. соляной кислоты. Продукт отфильтровывали, промывали водой и сушили.

Выход 190 г. (93%). Найдено, %: С 65,41; Н 3,61. $C_{22}H_{14}O_8$. Вычислено, %: С 65,03; Н 3,47.

Анализ ТОБК выполнен на образце, полученном гидролизом ТОБХ.

Получение терефталоил-*бис*-(4-оксибензоилхлорида). 20 г ТОБК кипятили с обратным холодильником в 300 мл хлористого тионила. По окончании выделения хлористого водорода и растворения основной массы осадка горячий раствор отфильтровывали и охлаждали до 0°. Выпавший осадок фильтровали, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из хлороформа.

Выход 15,4 г (71%). $T_{пл}$=226°. Найдено, %: С 59,87; Н 2,61; Cl 15,99. $C_{22}H_{16}O_6Cl_2$. Вычислено, %: С 59,61; Н 2,73; Cl 16,00.

Получение полидекаметилентерефталоил-*бис*-(4-оксибензоата) (типичная методика поликонденсации). В пробирку для поликонденсации емкостью 20 мл помещали 0,887 г ТОБХ, 0,348 г 1,10-декандиола, 5 мл дифенилоксида. Смесь в течение 15 мин продували сухим аргоном при комнатной температуре, а затем не прекращая тока газа, помещали в баню с высокотемпературным теплоносителем. Поликонденсацию вели в течение 2 ч при 200°. По завершении процесса горячий вязкий раствор выливали в 50 мл толуола. Полимер отфильтровывали и сушили в вакууме.

Выход 1,080 г (99%). Найдено, %: С 70,44; Н 5,81. $C_{32}H_{32}O_8$. Вычислено, %: С 70,57; Н 5,92.

По аналогичным методикам были получены все описанные полимеры. Элементный анализ всех полимеров соответствует расчетному. Состав полимеров подтвержден ИК-спектрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Roviello A., Sirigu A.* Polymer Letters, 1975, v. 13, № 8, p. 455.
2. *Iimura K., Koide N., Ohta R., Takeda M.* Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 10, S. 2563.
3. *Guison D., Skulios A.* Molec. Cryst. Liq. Cryst. Letters, 1978, v. 49, № 3, p. 119.
4. *Meurisse P., Noel C., Monnerie L., Fayolle B.* Brit. Polymer J., 1981, v. 13, № 2, p. 55.
5. *Dewar M. J. S., Riddle R. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 23, p. 6658.
6. *Luyen D., Strzelecki L.* Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 4, p. 303.
7. *Ober C., Jin J. I., Lenz R. W.* Polymer J., 1982, v. 14, № 1, p. 9.
8. *Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я., Скороходов С. С.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 739.
9. *Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 891.
10. *Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скороходов С. С.* А. с. 792834 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1982, № 12, с. 284.
11. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.* В кн.: Теа. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 154.
12. *Galli G., Chiellini E., Ober C. K., Lenz R. W.* Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 11, S. 2693.
13. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 118.
14. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 11.
15. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 137.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 13.V.1983

SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR LIQUID-CRYSTALLINE POLYESTERS ON THE BASIS OF POLYCONDENSATIONAL MESOGENIC MONOMER

Bilibin A. Yu., Ten'kovtsev A. V., Piraner O. N., Skorokhodov S. S.

Summary

The scheme of synthesis of high-molecular alkylene-aromatic polyesters being capable to form liquid-crystalline melts is proposed. Mesogenic dichloride – terephthaloyl-*bis*-(4-oxybenzoyl chloride) – has been firstly separated and characterized. By its polycondensation with various aliphatic and oxyaliphatic diols the polymers having the temperatures of transition into the liquid-crystalline state from 40 up to 360° were obtained. For polydecamethylene terephthaloyl-*bis*-(4-oxybenzoate) the method and conditions of polycondensation were choosen. For this polymer the dependence of temperatures of phase transitions on MM was studied.