

УДК 541.64:539.2

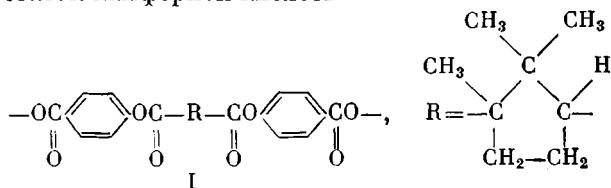
**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
ФРАГМЕНТЫ КАМФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С.

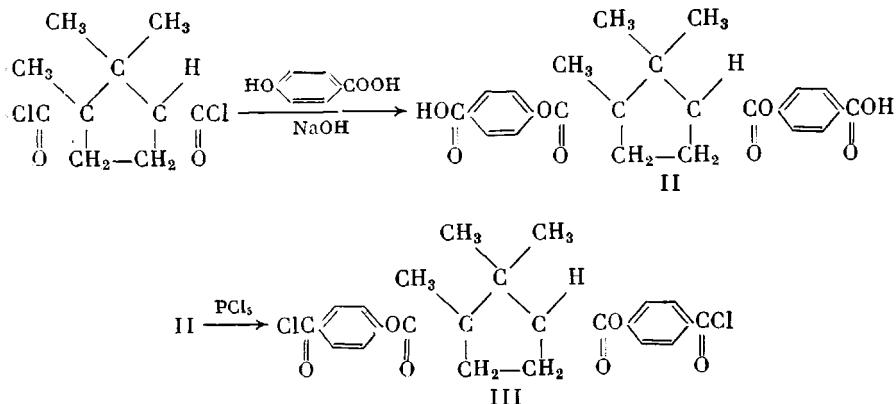
Описан синтез ряда ЖК-полиэфиров, содержащих фрагменты камфорной кислоты, и сделаны заключения о влиянии состава на мезоморфные свойства полученных полимеров. Наличие в камфорном цикле хирального центра позволило получить полимеры, имеющие холестерический тип мезофазы. Методом кругового дихроизма показано, что конформация полимерной цепи в растворе определяется как параметрами самой цепи, так и свойствами растворителя. Изменения кругового дихроизма при переходе от одного растворителя к другому имеют конформационную природу.

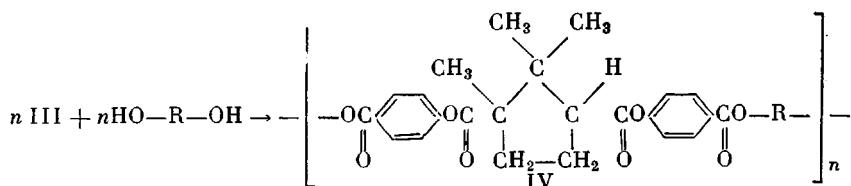
В последние годы проявляется особый интерес к введению в ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи различных алифатических циклов [1], что позволяет значительно улучшить их растворимость в удобных растворителях и понизить температуры фазовых переходов. В эти циклы могут быть включены хиральные центры. Тогда появится возможность получения оптически активных полимеров, холестериков или хиральных смектиков.

Продолжая ранее начатые нами исследования мезогенных свойств фрагмента типа I [2], содержащего варьируемое центральное ядро R и боковые 4-оксибензоатные группы, мы решили в качестве центрального ядра ввести остаток камфорной кислоты



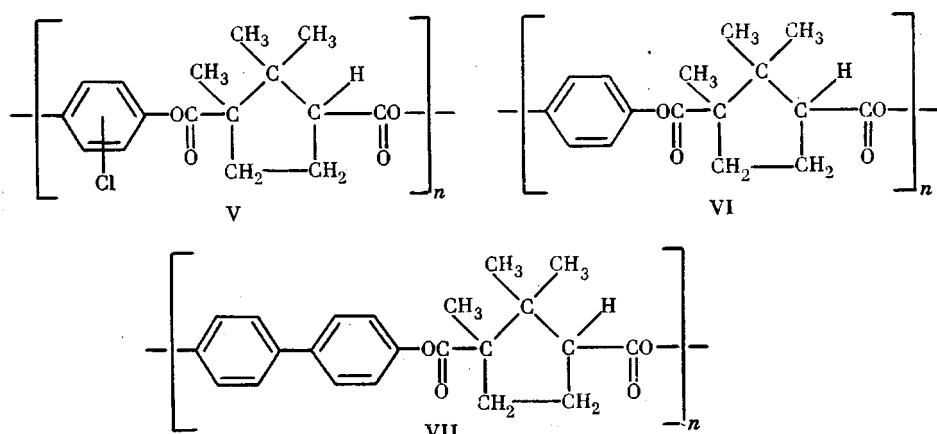
Ранее было показано, что использование как мономеров дихлорангидридов, структура которых соответствует структуре мезогенного фрагмента, позволяет получать методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации широкий набор ЖК-полиэфиров высокой ММ [2]





Условия синтеза полимеров отрабатывали на рацемических производных. Дихлорангидрид III был получен в условиях, аналогичных условиям получения камфороилхлорида [3]. Поликонденсацией III с гексаметиленгликолем-1,6, декаметиленгликолем-1,10, хлоргидрохиноном и гидрохиноном были получены соответствующие полизэфиры IVa-г. За исключением поли(*n*-фенилен-камфороил-бис-4-оксибензоата) IVг, который нелавится до температуры деструкции, все они имеют низкие температуры размягчения и не обладают ЖК-свойствами (табл. 1).

Поликонденсация камфороилхлорида с хлоргидрохиноном, гидрохиноном и 4,4'-диоксидифенилом также привела к получению полимеров V—VII, не обладающего ЖК-свойствами (табл. 1).



То обстоятельство, что на основе 4,4'-диоксидифенила и различных алифатических кислот Кригбаум с сотр. получил широкий набор ЖК-полизэфиров [4], позволяло надеяться получить ЖК-сополизэфир сополиконденсацией 4,4'-диоксидифенила, камфороилхлорида и соответствующего алифатического дихлорангидрида. Нами был выбран дихлорангидрид пимелиновой кислоты, так как было известно, что его гомополимер с 4,4'-диоксидифенилом образует нематический тип мезофазы. Следовательно, при введении хиральной добавки можно было получить холестерический тип мезофазы [5]. В качестве хирального компонента нами был

Таблица 1
Свойства полимеров IV—VII

Полимер	[η] [*] , дл/г	\bar{M}_n	T_g° пл	Вычислено, %			Найдено, %			Брутто-формула
				C	H	Cl	C	H	Cl	
IVa	0,18	—	20	69,48	5,83	—	69,72	5,88	—	$C_{30}H_{30}O_8$
IVб	0,17	—	40	71,06	6,66	—	70,77	6,54	—	$C_{34}H_{38}O_8$
IVв	0,25	—	160	66,12	3,88	6,50	65,92	3,81	6,97	$C_{30}H_{24}O_8Cl$
IVг	—	—	—	70,58	4,34	—	70,86	4,45	—	$C_{30}H_{22}O_8$
V	0,17	8100	180	62,24	5,55	11,48	62,79	5,50	11,25	$C_{16}H_{17}O_4Cl$
VI	0,16	3200	210	70,05	6,61	—	70,36	6,92	—	$C_{16}H_{18}O_4$
VII	0,28	—	280	75,40	6,33	—	75,44	6,38	—	$C_{22}H_{22}O_4$

* CHCl_3 ; 20°.

Рис. 1. Зависимость температур фазовых переходов от состава сополиэфиров VIII: 1 и 2 — температуры плавления и изотропизации

Рис. 2. Спектр кругового дихроизма пленки сополиэфира VIII-10

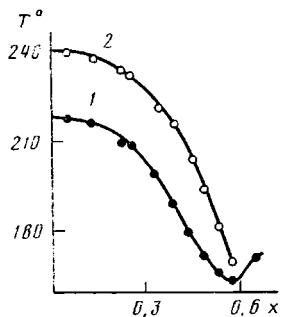


Рис. 1

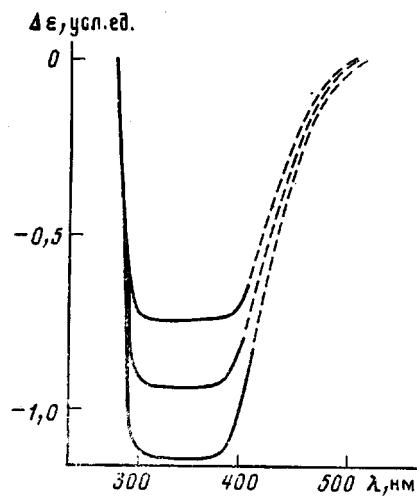
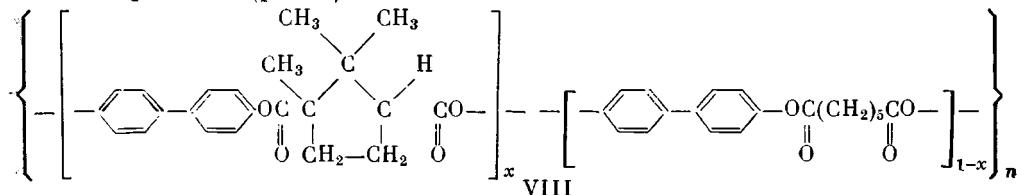


Рис. 2

использовал L-камфороилхлорид и в результате получен набор ЖК-сополимеров VIII (рис. 1).



Все сополиэфиры VIII, обладающие ЖК-свойствами, при охлаждении из изотропного расплава образуют планарную текстуру, которую удается «заморозить» в пленке при быстром охлаждении. Планарная текстура сополиэфиров VIII с $x > 0,5$ отражает свет в видимой области (голубой), что часто наблюдается у низкомолекулярных холестеринов [6]. Нами были сняты спектры кругового дихроизма (КД) полученных пленок (рис. 2). Эти спектры по форме аналогичны полученным Кригбаумом и Ватанабе для пленок сополиэфиров 4,4'-диоксидифенила, 3-метиладипиновой кислоты и алифатических дикарбоновых кислот [7].

Мы полагаем, однако, что следует с осторожностью связывать наблюдаемый спектр только с круговым дихроизмом, вызванным (закрученной) холестерической структурой пленок, так как сама планарная текстура является двулучепреломляющей и обладает свойствами двуосного кристалла. Об этом свидетельствует изменение кругового дихроизма при повторном снятии спектра одной и той же пленки. В то же время постоянство длины волны максимума спектра КД свидетельствует о том, что основ-

Таблица 2

Свойства сополимеров VIII

Опыт, №	$\alpha, \%$	$[\text{M}]_D^{22} *$	$[\eta] **, \text{дл/г}$	\bar{M}_n	Опыт, №	$\alpha, \%$	$[\text{M}]_D^{22} *$	$[\eta] **, \text{дл/г}$	\bar{M}_n
1	5	4,65	0,37	—	7	38	7,0	0,30	—
2	13	7,53	0,42	4040	8	43	12,44	0,41	5500
3	17	7,08	0,25	—	9	48	10,8	0,41	—
4	23	9,58	0,30	5000	10	52	12,54	0,18	3700
5	24	11,0	0,37	—	11	55	10,5	0,25	—
6	33	12,6	0,31	—	12	65	18,6	0,25	—

* $[\text{M}]_D = \frac{[\alpha]_D}{100} \{x \cdot 350 + (1 - x) \cdot 286\} (-1); \text{CF}_3\text{COOH}.$

** $\text{CF}_3\text{COOH}; 20^\circ.$

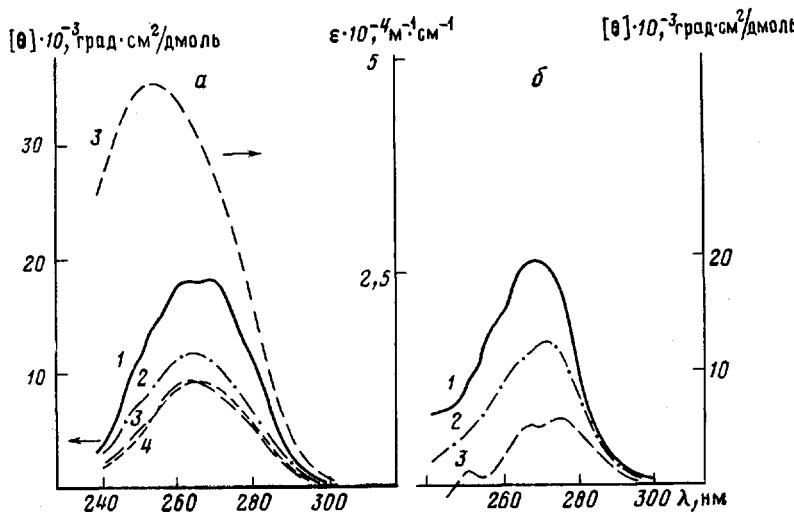


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения и кругового дихроизма растворов полимеров VII (1), VIII-11 (2), VIII-10 (3) и VIII-4 (4) в хлороформе (а) и диоксане (б)

Рис. 4. Спектры кругового дихроизма полимера VIII-10 в различных растворителях: 1 – 100%-ный хлороформ; 2 – 50% хлороформа + 50% диоксана; 3 – 22% хлороформа + 78% диоксана; 4 – 100% диоксана

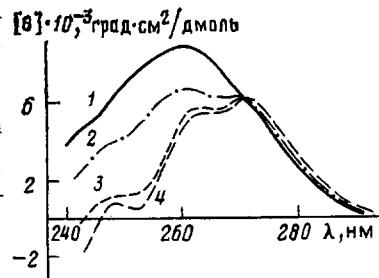


Рис. 4

ной вклад в явление кругового дихроизма вносит планарная холестерическая текстура.

Нами были исследованы хироптические свойства сополиэфиров VIII в растворе (табл. 2). Нелинейная зависимость величины мольного оптического вращения от состава, вероятно, определяется различной ММ этих сополиэфиров [8]. Спектры КД растворов сополиэфиров VIII приведены на рис. 3. Обращает на себя внимание сильное влияние растворителя. Для подобных алкиленароматических полизифиров хлороформ – более хороший растворитель, чем диоксан [9]. В то же время фрагмент камфорной кислоты, как об этом можно судить на основании величин характеристической вязкости и ММ (табл. 2), является более «гибкой» развязкой, чем фрагмент пимелиновой кислоты. Величина КД в случае сополимеров VIII с большим содержанием фрагментов камфорной кислоты ($\geq 55\%$) не зависит от растворителя и прямо пропорциональна содержанию этих фрагментов. Вероятно, она определяется в основном дисимметричным окружением бифенильного хромофора. Резкое изменение величины КД происходит при переходе от хлороформа к диоксану для сополимера VII-10 с $x=0,52$, что, вероятно, обусловлено изменением конформации полимера, вызванного ухудшением качества растворителя. Эти изменения происходят в широком диапазоне соотношений хлороформ – диоксан (рис. 4) и отражают усредненное влияние растворителя на конформацию макромолекул. Сополимер, содержащий 23% камфорной кислоты, растворяется в диоксане настолько плохо, что нам не удалось получить его истинный спектр КД (опалесцирующие растворы этого полимера проявляют аномальный КД, характерный для агрегирующих систем [10]).

Таким образом, конформация макромолекулы с мезогенными группами в основной цепи определяется соотношением качества растворителя и «гибкости» развязки и может изменяться от статического клубка [11] до конформации упорядоченной [12].

Вязкость полученных полимеров измеряли на вискозиметре типа Уббелоде. M_n находили методом ИТЭК на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer» модели 115 в хлорформе. Температуры фазовых переходов определяли на столике для определения температуры плавления «Боэтиус» с поляризационным микроскопом. Спектры ПМР снимали на приборах «JEOL C60L» (60 МГц) и «Tesla BS-497» (100 МГц). Оптическое вращение определяли на спектрополяриметре «Pepol-60» (Великобритания) для растворов концентрацией 0,1–0,5 мг/мл в CF_3COOH . Спектры УФ и КД записывали на приборах «Specord UV-VIS» и «Mark III» (Франция) для растворов с концентрацией 0,01–0,05 мг/мл в диоксане.

Камфороил-бис-4-оксибензойную кислоту (II) получали следующим образом. К раствору 72,5 г (0,53 моля) *n*-оксибензойной кислоты в 600 мл 1 н. NaOH в течение 30 мин при перемешивании при капывали раствор 60 г (0,25 моля) камфороил хлорида в 200 мл четыреххлористого углерода. Затем при комнатной температуре раствор перемешивали еще 5 ч, следя за тем, чтобы pH не опускался ниже 8. Затем раствор подкисливали HCl до pH 5 и отфильтровывали выпавший осадок. Его дважды перекристаллизовывали из воды и высушивали. Полученный продукт представлял собой кристаллогидрат II с одной молекулой воды. Выход 12,5 г (11%); $T_{пл}=177$ –178°. Спектр ПМР (100 МГц) в ацетоне- d_6 . δ, м. д.: α – 8,06 (4Н); δ – 7,18 (4Н); ϵ – 1,19–1,09 (6Н); ε – 0,76 (3Н); ϑ – 3,45–4,0 (5Н).

Вычислено, %: С 63,43; Н 4,88. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Найдено, %: С 63,37; Н 4,82.

Дихлорангидрид камфороил-бис-4-оксибензойной кислоты (III) получали следующим образом. 12,5 г (0,027 моля), 11,8 г (0,20 моля) PCl_5 в 50 мл абс. петролейного эфира нагревали при 40° 3 ч до прекращения выделения газа. Затем отгоняли эфир в хлоркись фосфора. Оставшаяся прозрачная желтовая жидкость представляла собой искомый продукт. Выход 10,4 г (81%). Спектр ПМР (100 МГц) в CDCl_3 δ (м. д.): α – 8,08 (3Н); δ – 7,20 (4Н); ϵ – 1,19; 1,09 (6Н); ε – 0,86 (3Н); ϑ – 3,15–1,0 (5Н).

Вычислено, %: С 60,90; Н 3,83; Cl 14,98. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Cl}_2$. Найдено, %: С 60,45; Н 3,99; Cl 15,08.

Для поликонденсации в пробирку помещали эквимольные количества диола и дихлорангидрида (по 0,002 моля) в 4 мл дифенилоксида, в течение 15 мин продували аргоном, помещали в маслянную баню, нагретую до 160°, и в токе аргона нагревали в течение 2,5 ч. Затем полимер высаждали в толуол, фильтровали и дважды пересаждали из хлороформа или смеси $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3$ (1:1 по объему) в метанол. Выход полимеров 95–98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polk M., Nandu M. // J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 8. P. 1923.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 9. S. 601.
3. Bredt J. // Ber. 1912. B. 45. № 1. S. 1419.
4. Krigbaum W. R., Watanabe J., Ishikawa T. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1271.
5. Shibaev V. P., Plate N. A. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 173.
6. Беляков В. А., Сонин А. С. // Оптика холестерических жидкких кристаллов. М., 1982. С. 360.
7. Watanabe J., Krigbaum W. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 565.
8. Chiellini E., Solaro R., Galli G., Ledwith A. // Advances Polymer Sci. 1985. V. 62. P. 143.
9. Lenz R. W. // Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers/Ed. by Chapoy L. L. L.; N. Y., 1985. P. 3.
10. Keller D., Bustamante C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 6. P. 2981.
11. Blumstein A., Maret G., Vilasugra S. // Macromolecules. 1984. V. 14. № 8. P. 1543.
12. Chiellini E., Galli G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. № 16. P. 1.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.III.1987

LIQUID CRYSTALLINE POLYESTERS CONTAINING CAMPHORIC ACID FRAGMENTS

Zuev V. V., Denisov I. G., Skorokhodov S. S.

Summary

Synthesis of some LC polyesters containing the camphoric acid fragments is described and composition effect on mesomorphic properties of obtained polyesters is concluded. The presence of the chiral centre in the camphoric cycle permits to obtain the polymers having the cholesteric type of mesophase. It has been shown by circle dichroism method that the conformation of the polymer chain in solution depends both on parameters of the chain and solvent properties. The circle dichroism changes when transition from one solvent to another have the conformational nature.