

© 1990 г. М. В. Дьяченко, Я. С. Фрейдзон,
В. П. Шибаев, Д. Р. Тур

ПОЛИФОСФАЗЕНЫ С АЛКИЛКАРБОКСИФЕНОЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ – НОВЫЕ МЕЗОМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

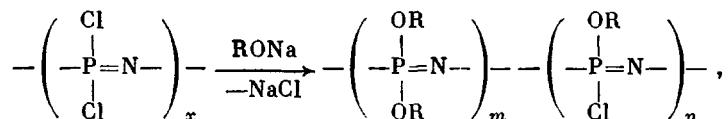
Конденсацией высокомолекулярного полидихлофосфазена с 4-алкилкарбоксифенолами осуществлен синтез новых полиорганофосфазенов и изучены некоторые закономерности процесса их образования. Определены характеристическая вязкость и ММ полученных полимеров, высокие значения которых указывают на незначительное протекание деструктивных процессов при замещении. Методами оптической поляризационной микроскопии и рентгенографии проведено изучение фазового состояния полученных полимеров, результаты которого указывают на реализацию в них мезоморфного состояния.

Наряду с органическими ЖК-полимерами, содержащими мезогенные группы в основных или боковых цепях и интенсивно изучаемыми в последние годы [1, 2], значительный интерес представляют мезоморфные элементоорганические полимеры, относящиеся в классу полиорганофосфазенов (ПФ) [3, 4]. Эти полимеры, представляющие собой гибкоденные высокомолекулярные соединения, не содержат мезогенных групп, наличие которых обычно предопределяет возможность реализации ЖК-состояния в макромолекулярных объектах. ПФ в отличие от мезогенных полимеров не образуют характеристических оптических текстур, которые дают возможность выявить структурный тип ЖК-упаковки – нематический, смектический или холестерический. Именно поэтому ПФ относят к мезоморфным полимерам (часто не отождествляя их с ЖК-полимерами), подчеркивая названием, что они могут образовывать лишь некоторый промежуточный между аморфным и кристаллическим структурный тип упорядочения.

Кроме того, особенностью мезоморфных ПФ является наличие широкого интервала проявления мезоморфных свойств и низких значений температур стеклования. Эти уникальные свойства ПФ привлекают широкое внимание исследователей к их изучению и требуют установления закономерностей между их молекулярным строением и проявляемыми мезоморфными свойствами.

Один из подходов к решению такой задачи заключается в синтезе гомологических рядов замещенных ПФ путем последовательного «наращивания» длины боковых метиленовых фрагментов. Это позволяет получать макромолекулы с варьируемым строением мономерных звеньев и создает хорошие предпосылки для установления корреляции между молекулярным строением ПФ и их мезоморфными свойствами.

В настоящей работе нами выбран ряд 4-алкилкарбоксифенольных производных линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена (ПХФ), которые получали в соответствии с реакцией



где R=4-*n*-C₄H₉OOCC₆H₄⁻, 4-*n*-C₅H₁₁OOCC₆H₄⁻, 4-*n*-C₁₀H₂₁OOCC₆H₄⁻.

Одна из главных задач работы заключалась в разработке условий синтеза образцов полимеромологов полиалкилкарбоксифеноксифосфазенов при сохранении молекулярно-массовых характеристик исходного ПХФ, а также в достижении высокой степени замещения, чтобы, по возможности, свести к минимуму число частично замещенных звеньев.



Оптическая микрофотография текстуры полимера
ПФ-IX

ПХФ ($[\eta]=3,88$ дл/г, толуол, 25°) получали термической полимеризацией гексахлорциклогексофосфазена ($T_{пл}=112,5-113^\circ$) в предварительно прогретой цельнопаянной системе из стекла «пирекс» при 250° в течение 50 ч по методике [5]. Выход ПХФ $\sim 80\%$.

4-Алкилкарбоксифенолы (АКФ) получали из калиевой соли *n*-гидроксибензойной кислоты и алкилбромидов в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА) по аналогии с синтезом сложных эфиров акриловой кислоты [6]. К суспензии 70,4 г (0,4 моля) *n*-гидроксибензоата калия в 200 мл ГМФА при комнатной температуре и энергичном перемешивании добавляли 0,2 моля алкилбромида. Продолжительность реакции $\sim 70-80$ ч. АКФ выделяли из реакционной среды экстракцией эфиром и перекристаллизовывали из пентана или гексана. Выход после перекристаллизации $\sim 60\%$. Характеристики АКФ приведены в табл. 1.

Синтез поли (бис-(4-алкилкарбоксифенокси) фосфазенов) осуществляли следующим образом. К раствору 4-алкилкарбоксифенолята натрия, полученного взаимодействием 0,011 моля АКФ и 0,010 моля NaN (содержащего 20% парафинового масла), в 8,4 мл ТГФ или диглима ($c=1,25$ моль/л) при заданной температуре (табл. 2) и энергичном перемешивании, в атмосфере сухого аргона за 10 мин прибавляли 0,2 г ПХФ в толуоле ($c=15,5$ г/л). Условия проведения реакции замещения указаны в табл. 2. Полимер высаждали в метанол, промывали метанолом, затем водой для удаления хлорид-ионов и до нейтральной реакции. Затем сушили до постоянного веса. Выход в большинстве случаев близок к количественному.

Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 в камерах с плоскими кассетами и с температурной приставкой. Расстояние образец — пленка составляло 39,5 мм.

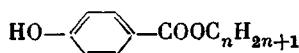
Поляризационно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа ПОЛАМ Р-211, оборудованного нагревательной системой METLER FP-800.

Согласно литературным данным [9], для достижения «глубокого» замещения атомов хлора в ПХФ на феноксигруппы требуются температура выше 100° и продолжительность реакции несколько суток, т. е. весьма жесткие условия.

Перенесение этих условий синтеза на реакцию ПХФ с алкилкарбоксифенолятами было бы недостаточно строгим, поскольку описанные в литературе полимеры получены для различных исходных ПХФ, отличающихся разветвленностью макромолекул, в то время как в настоящей работе был использован только линейный ПХФ. Поэтому при исследовании влияния различных факторов на синтез гребнеобразных ПФ (табл.

Таблица 1

Элементный состав и температуры плавления исходных фенолов



| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ | $T_{\text{пл}}$ | Элементный состав, % | | | |
|------------------------------|-----------------|----------------------|------|---------|------|
| | | вычислено | | найдено | |
| | | C | H | C | H |
| C_4H_9 | 68,5–69,5 * | 68,02 | 7,26 | 68,00 | 7,41 |
| C_5H_{11} | 35,6–36,5 | 69,21 | 7,74 | 69,31 | 7,85 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ | 45,8–46,8 | 73,34 | 9,41 | 73,00 | 9,57 |

* По литературным данным [7] $T_{\text{пл}} = 70^\circ$.

Таблица 2

Результаты синтеза ПФ (диглим – толуол, 110°)

| Полимер | Заместитель | Продолжительность замещения, ч | Найдено остаточного хлора, % | Конверсия атомов Cl, * мол. % | $[\eta]$ (ТГФ, 25°). дL/g |
|---------|---|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| ПФ-I | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCCH}_2\text{H}_4\text{O}$ | 3,5 ** | 3,17 | 83,0 | — |
| ПФ-II | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ | 3,0 ** | 7,60 | 80,2 | 3,83 |
| ПФ-III | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 5,0 | 0,19 | 98,9 | — |
| ПФ-IV | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 10,0 | 0,05 | 99,7 | — |
| ПФ-V | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ | 12,0 | 1,32 | 95,8 | 5,95 |
| ПФ-VI | $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 5,0 | 0,22 | 98,6 | — |
| ПФ-VII | $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 10,0 | 0,07 | 99,5 | 5,32 |
| ПФ-VIII | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 5,0 | 1,12 | 91,2 | 4,58 |
| ПФ-IX | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOCC}_6\text{H}_4\text{O}$ | 10,0 | 0,76 | 93,9 | 4,96 |

* Рассчитано из содержания остаточного хлора.

** ТГФ — толуол, 70° .

2) в ряде случаев для сравнения проводили также конденсацию ПХФ с фенолятом натрия.

Реакционная способность фенолята и 4-алкилкарбоксифенолятов натрия по отношению к ПХФ должна зависеть от их основности и стерических факторов. Исходя из этого можно ожидать, что замещение хлора на 4-алкилкарбоксифеноксигруппы будет протекать еще труднее, чем на феноксигруппы.

Однако оказалось, что уже при 70° в смеси ТГФ — толуол 4-бутилкарбоксифенолят по глубине замещения не уступает феноляту натрия. Результаты, полученные при проведении процесса замещения в смеси диглим — толуол и повышении температуры реакции до 110° , достаточно убедительно свидетельствуют о более высокой конверсии атомов хлора в случае 4-бутил- и 4-пентилкарбоксифенолятов по сравнению с фенолятом натрия.

Можно полагать, что наблюдаемые различия связаны с разным (обусловленным полярными эффектами) влиянием соседних уже прореагировавших групп на активность незамещенных атомов хлора в полифосфованом компоненте. Благодаря этому за 10 ч при 110° происходит замещение 99,5% атомов хлора на 4-бутил- и 4-амилкарбоксифенольные группы. В отличие от них степень замещения на значительно более объемные 4-декилкарбоксифеноксигруппы в аналогичных условиях не превышает 94%, так как превалируют стерические затруднения.

Таблица 3

**Гидродинамические свойства разбавленных растворов ПФ в ТГФ
и молекулярно-массовые характеристики ПФ**

| Полимер | Удельный парциальный объем *, см ³ /г | $S_0 \cdot 10^{12}$, см/с·дин | $\bar{M}_{S\eta} \cdot 10^{-8} **$ | $P_{S\eta} \cdot 10^{-3}$ |
|---------|---|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| ПФ-VII | 0,822 | 28,6 | 4,1 | 8,9 |
| ПФ-IX | 0,875 | 28,6 | 5,2 | 9,1 |

* Измерено пикнометрически.

** Рассчитано по уравнению Флори — Мандельберна [10].

Растворимость синтезированных ПФ в органических растворителях зависит от длины алкильных групп в боковых заместителях и содержания неполностью замещенных звеньев. После выделения из реакционного раствора не были найдены растворители или смеси растворителей для полимера ПФ-IV (табл. 2.) Однако после набухания в ТГФ ПФ-IV растворяется в тетрахлорэтане (ТХЭ) при 60°. ПФ-VII с 4-амилкарбоксиfenоксигруппами растворим в ТГФ ($c \leq 0,5$ г/дл) и в ТХЭ при 60°. Диапазон растворителей для ПФ-IX значительно шире (ТГФ, бензол, толуол, хлороформ, ТХЭ), что может быть обусловлено не только наличием длиной алкильной группы в его составе, но и остаточным содержанием ~6 мол. % незамещенных атомов хлора.

Для ПФ-VII и ПФ-IX в ТГФ (25°) были определены молекулярные массы $\bar{M}_{S\eta}$ и рассчитаны степени полимеризации $P_{S\eta}$ (табл. 3).

Найденное совпадение значений $P_{S\eta}$ для ПФ-VII и ПФ-IX, полученных на основе одного и того же исходного ПХФ, свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов. Вместе с тем оно не исключает возможность протекания побочной реакции гидролиза в процессе замещения с последующей деструкцией макромолекул по дефектным звеньям.

При сравнении степени полимеризации $P_{S\eta} \sim 9 \cdot 10^3$ для ПФ-VII и ПФ-IX с $\bar{P} = 43 \cdot 10^3$ для поли-*bis*-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)фосфазена ([η]_{ПХФ} = 3,88 дл/г) [11] наличие побочного деструктивного процесса становится очевидным. Исходя из этих данных, степень завершенности деструктивного процесса составляет $6 \cdot 10^{-3}\%$ (без поправки на изменение полидисперсности). Высокая чувствительность молекулярно-массовых характеристик ПФ к незначительному протеканию побочных реакций вызвана эффектом сверхвысокой ММ этих полимеров.

Предварительные исследования всех синтезированных полимеров с целью оценки их фазового состояния дали следующие результаты. При изучении образцов в скрещенных поляроидах оптического микроскопа при комнатной температуре было обнаружено двулучепреломление (рисунок), сохраняющееся до 80° для полимеров ПФ-VII и ПФ-IX с некоторыми изменениями наблюдаемой картины при температурах 55–60°. Характер двулучепреломления остальных образцов остается без видимых изменений вплоть до 260°.

Рентгенографические исследования показали, что рентгенограммы всех синтезированных полимеров характеризуются наличием диффузного аморфного рассеяния в больших углах, что в сочетании с обнаруженной оптической анизотропией полимеров свидетельствует об их мезоморфной структуре. Определение типа мезофазы, структуры и теплофизических свойств этих полимеров является предметом последующих исследований.

Авторы выражают благодарность Г. И. Тимофеевой за определение ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1980. 303 с.
2. Сокольская И. Б., Фрейдзон Я. С., Кочервинский В. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 300.
3. Kim Ch., Allcock H. R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1726.
4. Singler R. E., Willingham R. A., Lenz R. W., Furukawa A., Finkelmann H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1727.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. А. с. 761495 СССР // Б. И. 1980. № 33. С. 126.
6. Mousa A. M., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Plate N. A. // Polymer Bull. 1982. V. 6. № 8/9. P. 485.
7. Cavill V. // J. Soc. Chem. Industr., London. 1947. V. 66. P. 175.
8. Гордон А., Форд Д. Спутник химика. М., 1976. 541 с.
9. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S., Laliberte B. R., Sacher R. E., Matton R. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 433.
10. Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
11. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Гогудзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.07.89

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

УДК 541.64:539.2:547.565

© 1990 г. Н. В. Шубин, С. С. Скороходов

НОВЫЙ МОНОМЕР ДЛЯ СИНТЕЗА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ — 2',3'-ДИАЗА-n-ТЕРФЕНИЛ-4,4''-ДИОЛ (4,4'-(ПИРИДАЗИН-3,6-ДИИЛ)ДИФЕНОЛ)

Синтезирован новый гетероароматический мезогенный бисфенол — 2',3'-диаза-n-терфенил-4,4''-диол. Сложные полиэфиры на его основе обнаруживают жидкокристаллическое поведение при температурах >300°. Межфазной поликонденсацией по модифицированной методике получены простые полиэфиры нового бисфенола с полиэтиленгликолями, имеющие широкий (до 175°) интервал существования мезофазы при умеренных температурах.

Синтез полимеров, одновременно проявляющих жидкокристаллические и иные специальные свойства, требует использования новых мезогенных группировок. В литературе есть лишь несколько примеров синтеза термотропных жидкокристаллических полимеров, имеющих в составе мезогенного фрагмента донорные гетероциклические единицы. Между тем представляло значительный интерес синтезировать полимеры указанного типа с группами, способными к сильным донорно-акцепторным межмолекулярным взаимодействиям. Регулирование этих взаимодействий при их целесообразном выборе дает возможность соответственного варьирования оптических и электромагнитных свойств жидкокристаллических полимеров.

Цель настоящей работы — синтез нового мономера с донорным мезогенным фрагментом и его апробация в синтезе полимеров с чередованием гибких и жестких фрагментов.

При построении мезогенной группировки необходимая анизодиаметричность может быть достигнута двумя путями, такими, как: 1) сочленение простых молекул с помощью функциональных групп, 2) использование конструктивных реакций и реакций циклизации. Второй путь особенно удобен для включения в мезогенный фрагмент гетероциклического звена [1]; одновременно достигается жесткость мезогенного фрагмента.