

УДК 541.64:536.7

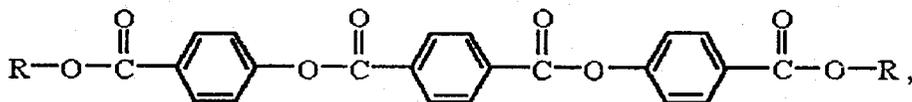
© 1992 г. Л. Л. Гурьева, Г. П. Белов, Г. Н. Бойко,  
П. П. Куш, Б. А. Розенберг

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИЭПОКСИДНОГО МОНОМЕРА**

Описан синтез диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксibenзойной кислоты). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и рентгенографического анализа показана зависимость фазовых превращений указанного соединения от способов его выделения.

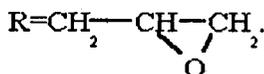
Жидкокристаллические полимеры имеют большой потенциал для создания новых материалов, имеющих заданные физические и механические свойства. Волокна, пленки, пластмассы, полученные из полимеров в ЖК-состоянии, обладают выдающимися физическими и механическими свойствами [1—3]. Логическим развитием исследований в области ЖК-полимеров являются все увеличивающиеся попытки получения сетчатых ЖК-полимеров, главным образом путем сшивания уже готовых линейных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные и реакционноспособные группы в боковых цепях [4—7]. Один из возможных путей получения сетчатых ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи включает синтез новых мономеров, состоящих из жестких, стержнеобразных центральных мезогенных звеньев с хорошо известными сшивающимися группами на обоих концах [8, 9]. Подобные мономеры представляют большой интерес в качестве связующих для композитов.

Нами был впервые синтезирован термотропный ЖК-диэпоксидный мономер на основе терефталоил-бис-(4-гидроксibenзойной кислоты) и охарактеризованы его ЖК-свойства. Предварительные результаты этой работы опубликованы ранее [10, 11]. В настоящей публикации сообщается о дополнительных особенностях синтеза, идентификации и фазовых превращений диглицидилового эфира терефталоил-бис-(4-гидроксibenзойной кислоты)



где

I





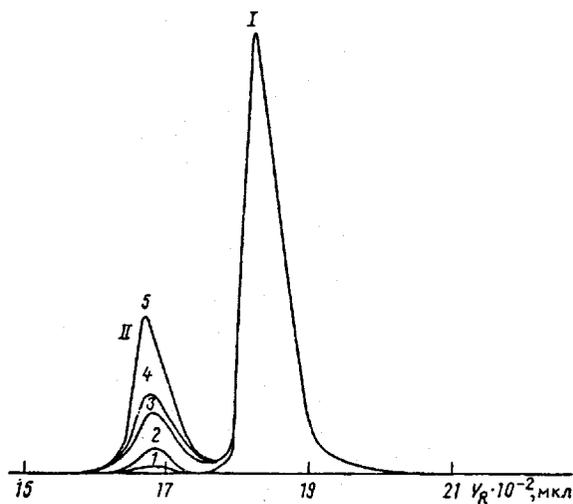


Рис. 1. Гель-хроматограмма продуктов реакции соединения III с глицидолом при 292 (1), 294 (2), 296 (3), 298 (4) и 300–303 К (5)

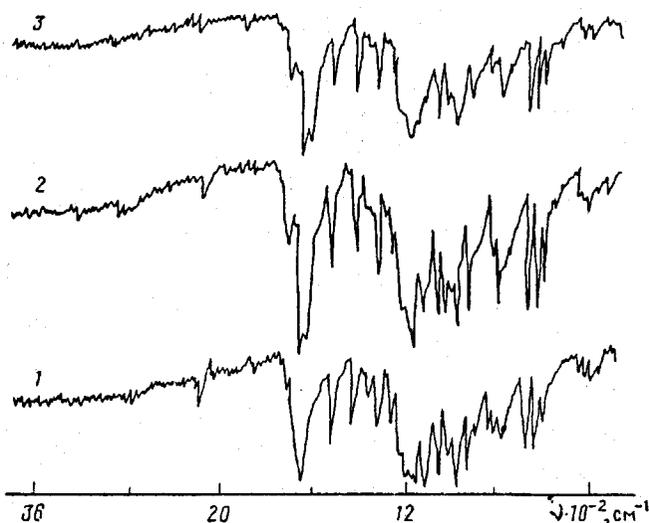
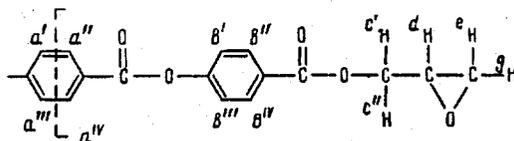


Рис. 2. ИК-спектры образцов соединения I (таблетки KBr), осажденного метанолом (1), водой (2) и предварительно просканированного до 413 К (3)

64,80; Н 4,18), можно считать, что побочное вещество является димером, тем более что его ММ равна удвоенной ММ соединения I.

ИК-спектроскопический анализ соединения I обнаружил наличие полос 1605, 1730 и 910  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям бензольной, карбонильной и эпоксидной групп (рис. 2). Структура соединения I также подтверждается ЯМР-спектроскопией. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  приведен на рис. 3 и имеет следующие параметры:



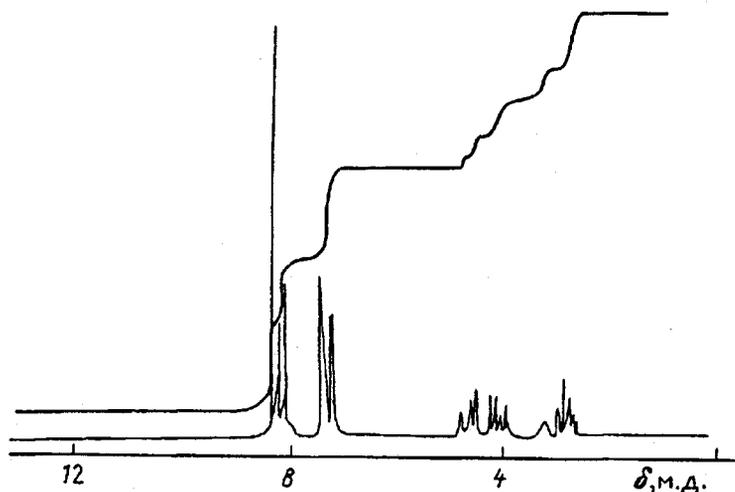
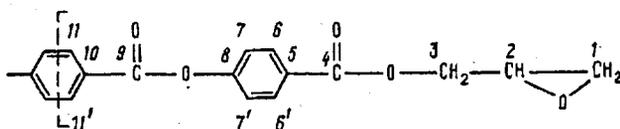


Рис. 3. Спектр ПМР соединения I

$\delta^I - \delta^{IV} - \text{H} - 8,27(4\text{H}), s$ ;  $\delta^I - \delta^{III} \text{H} - 8,11 (4\text{H}, d (I = 8,9))$ ;  $\delta^{II} - \delta^{IV} \text{H} - 7,29(4\text{H}), d (I = 8,9)$ ;  $\delta^I \text{H} - 4,63(2\text{H}), dd (I = 12,2 \text{ и } 3,1)$ ;  $\delta^{II} \text{H} - 4,11(2\text{H}), dd (I = 12,2 \text{ и } 6,1)$ ;  $\delta^I \text{H} - 3,27(2\text{H}), m (I = 2,7; 3,1; 4,1; 6,1)$ ;  $\delta^I \text{H} - 2,84(2\text{H}), dd (I = 4,8 \text{ и } 4,1)$ ;  $\delta^I \text{H} - 2,67(2\text{H}), dd (I = 4,8 \text{ и } 2,7)$ .

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеет следующие параметры:



$\delta - 44,5(^{\circ}\text{C}), t$ ;  $49,3(^{\circ}\text{C}), d$ ;  $65,5(^{\circ}\text{C}), t$ ;  $121,5(^{\circ}\text{C}, ^{\circ}\text{C}), dd (I = 161,7; ^2I = 5,3)$ ;  $127,5(^{\circ}\text{C}), t (^2I = 8,5)$ ;  $130,3(^{\circ}\text{C}, ^{11}\text{C}), d (I = 167,3)$ ;  $131,3(^{\circ}\text{C}, ^{13}\text{C}), dd (I = 173,6; ^2I = 7,3)$ ;  $133,6(^{\circ}\text{C}), t (^2I = 3,9)$ ;  $154,4(^{\circ}\text{C}), S$ ;  $163,4(^{\circ}\text{C}), S$ ;  $165,2(^{\circ}\text{C})$ . (Хим. сдвиги  $\delta$  указаны в м.д. относительно ТМС, константы спин-спинового взаимодействия ( $I$ ) — в Гц;  $s, d, t, m, dd$  обозначают соответственно: синглет, дублет, триплет, мультиплет, дублет дублетов.)

Исследование термических свойств соединения I методом ПОМ показало, что при  $T \geq 431 \text{ K}$  он проявляет способность к текучести при сохранении оптической анизотропии. На термограммах этого соединения при 431 K наблюдается эндотермический пик (II) (рис. 4.). Наличие эндотермического пика на термограмме при одновременном проявлении текучести с сохранением оптической анизотропии свидетельствует о фазовом переходе в ЖК-состояние, подтвержденное ранее данными рентгеновского анализа [17].

Однако на термограммах соединения I при нагревании, кроме пика II, соответствующего  $T_{\text{жк}} = 431 \text{ K}$ , наблюдается эндотермический пик I при 393—400 K (рис. 4). Можно было бы предположить, что эндотермический пик I отражает плавление димерной примеси, присутствующей в образцах продукта I в количестве от 5 до 25% (рис. 1). Однако оптической микроскопией не зарегистрировано процесса плавления при 393—400 K. Не обнаружено также какой-либо корреляции между величиной пика I и количеством димера в образцах (рис. 1 и 4). Это означает, что эндотермический пик I не имеет отношения к плавлению димерной примеси.

Наличие, форма и температура эндотермического пика I на термограммах соединения I меняются при варьировании системы растворитель — осадитель, применяемой при выделении продуктов реакции (рис. 4, кривые 1—3).

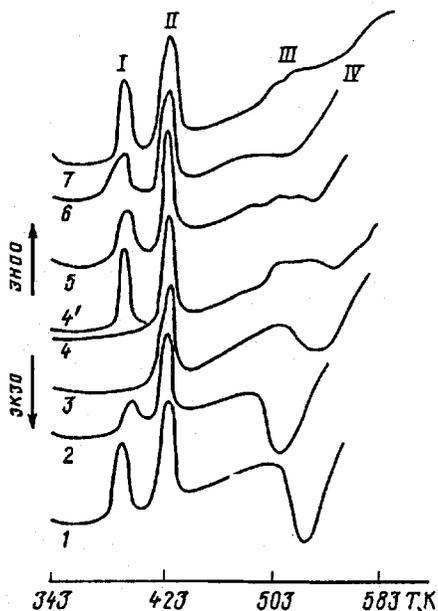


Рис. 4

Рис. 4. Термограммы образцов соединения I, осажденных разными осадителями и обработанных прогретием; скорость нагревания 16 град/мин; навески 0,01 г: 1—ТГФ → метанол; 2—ТГФ → гексан; 3—ТГФ → H<sub>2</sub>O; 4— после предварительного сканирования (кривая 4') образца I; 5— образец 4, повторно осажденный из ТГФ в метанол; 6— образец 3, повторно осажденный из ТГФ в метанол; 7— особо чистый образец ТГФ

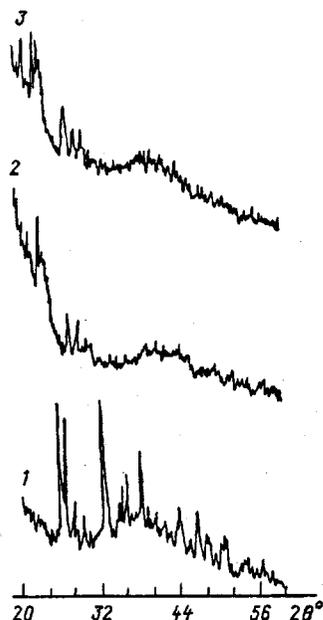


Рис. 5

Рис. 5. Рентгенограммы порошков соединения I, осажденного метанолом (1), водой (2) и предварительно просканированного до 413 К (3)

Исчезает пик I и после предварительного сканирования образца до 413 К (рис. 4, кривые 4 и 4'). Как видно из гель-хроматограмм (таблица), содержание мономера и димера и молекулярные массы образцов, выделенных при использовании различных растворителей и осадителей, а также образца, предварительно прогретого до 413 К одинаковы. Это означает, что при указанных способах обработки образцов не происходит какой-либо химической реакции.

Предположение, что эндотермический пик I связан с наличием сольватированных кристаллов в образцах, осажденных метанолом  $\text{CH}_3 - \text{OH} \cdots \text{O} = \text{C} \rightleftharpoons$ , которые разрушаются при нагревании и не образуются в воде, не подтверждается ИК-спектроскопией — отсутствует полоса поглощения водородной связи (рис. 2).

Следующее предположение состоит в том, что эндотермический пик I соответствует фазовому переходу кристалл — кристалл. ИК-спектры прогретого образца I по сравнению с исходным (рис. 2, кривые 1, 2) показали небольшой сдвиг полос поглощения в широкой области спектра от 1700 до 700  $\text{см}^{-1}$ . При этом ИК-спектр образца, осажденного водой, идентичен спектру прогретого до 413 К образца (рис. 2, кривые 2 и 3). Сдвиг полос поглощения в области 1700—700  $\text{см}^{-1}$  может быть связан с переходом во время прогревания от исходной метастабильной структуры кристалла в стабильную структуру, идентичную структуре кристалла, образовавшегося высаждением раствора соединения I в воду. Рентгенографический анализ подтверждает это предположение, показывая переход структуры исходного осажденного метанолом образца I при кратковременном прогревании (рис. 5, кривые 1, 3) в структуру, аналогичную структуре образца, осажденного

Данные гель-хроматографического анализа образцов соединения I, полученных при варьировании системы растворитель — осадитель

Система растворитель — осадитель	Объем удерживания димера $V_{R_1}$ , мкл	Содержание димера, %	Объем удерживания мономера $V_{R_2}$ , мкл	Содержание мономера, %
ТГФ — метанол	1674	12,2	1830	87,2
ТГФ — метанол*	1675	11,7	1830	88,3
ТГФ — гексан	1674	12,0	1831	88,0
ТГФ — вода	1673	14,4	1828	85,6
Диоксан — метанол	1667	13,6	1821	87,4
Диоксан — вода	1679	14,4	1833	85,6

\* Образец просканирован до 413 К со скоростью 16 град/мин и охлажден.

водой (рис. 5, кривые 2, 3). Из перечисленных фактов следует, что фазовый переход I является переходом типа кристалл — кристалл. Аналогичный переход при первом сканировании сшивающихся ЖК-полимеров наблюдался в работе [18].

Как видно из термограмм и из данных ПОМ, ЖК-фаза существует в широком температурном интервале до перехода в изотропное состояние при  $T_m = 513$  К (рис. 4, пик III). Однако фазовый переход в изотропное состояние, которое удается достичь в особо чистых образцах, сопровождается широким множественным пиком III (рис. 4, кривые 4, 5, 7), отражающим сложность происходящих при  $T_m$  процессов: переход в изотропное состояние соединения I и, возможно, плавление димера, присутствующего в качестве примеси изначально, а также, вероятно, плавление продуктов, как будет показано ниже, успевших образоваться в процессе сканирования после  $T_{жк}$ .

Из термограмм видно, что нагревание соединения I до 473—573 К ведет к появлению экзотермического пика IV, сопровождающегося превращением жидкого кристалла в твердое нерастворимое состояние. В большинстве образцов экзотермический пик IV появляется при  $T < T_m$ , и тогда в отвержденном продукте сохраняется оптически анизотропная текстура. Если же отверждение происходит при  $T \geq T_m$ , отвержденные образцы изотропны. Очевидно, что в условиях проведения эксперимента отверждение диэпоксидного мономера носит неконтролируемый характер, что можно объяснить высокой реакционной способностью эпоксидных групп, которые могут сшиваться в присутствии каталитических количеств примесей. Изотермической калориметрией показано, что при  $T_{жк}$  сшивка соединения I идет с заметной скоростью, а добавки побочного продукта IV ускоряют процесс раскрытия эпоксидного кольца, что на термограммах ДСК смещает экзотермический пик в область более низких температур (463—473 К). Кроме того, как показали недавние исследования [19], эпоксигруппы способны реагировать со сложноэфирными группами с раскрытием эпоксидного кольца и введением его по связи С—О в сложноэфирной группе. Таким образом, синтезированный диэпоксидный мономер при высоких температурах подвергается «самополимеризации», приводящей к образованию сетчатого полимера, в котором, как было показано ранее [17], фиксируется ЖК-структура исходного мономера. Реакция полимеризации соединения I является предметом дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панков С. П. // Химические волокна. 1981. № 4. С.13.
2. Prevorsek D. C. Polymer Liquid Crystals/Ed by Ciferri A. N. Y., 1982.
3. Kwolek S. L., Morgan P. W., Schaeffgen J. R. // Encycl. Polym. Sci. Eng. 1987. V. 9. P. 1.

4. Губина Т. И., Тальрозе Р. В., Дакин В. И., Шмакова Н. А., Шибяев В. П., Сухов Ф. Ф., Платэ Н. А. //Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 912.
5. Kock H. J., Finkelmann H., Gleim W., Rehage G. //Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1989. V. 24. № 2, P. 300.
6. Bualek S., Jentel R. //Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 4.S. 791.
7. Peter K. Ratzsch M. //Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 5. S. 1021.
8. Broer D. J., Boven J., Mol G. N. //Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 9. S. 2255.
9. Broer D. J., Hikmet R. A., Challa G. //Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 12. S. 3201.
10. Серебрякова И. И., Гурьева Л. Л., Цукрук В. В., Шилов В. В., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н., Розенберг Б. А. А. с. 1541209 СССР//Б. И. 1989. № 5.
11. Цукрук В. В., Гурьева Л. Л., Тарасов В. П., Шилов В. В., Ерофеев Л. Н., Розенберг Б. А. //Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 168.
12. Билибин А. Ю., Тенькоцев А. В., Пирагер О. Н., Скороходов С. С. //Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
13. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. С. 15.
14. Эстрин Я. И., Рабец В. С., Грицук А. А. //Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара по автоматизации химических исследований. Тбилиси, 1988. С. 106.
15. Наканиси Т. Заявка № 61-2680 Япония. 1986.
16. Пат. 2865897 США. 1953.
17. Цукрук В. В., Гурьева Л. Л., Тарасов В. П., Шилов В. В., Ерофеев Л. Н., Розенберг Б. А. //Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 168.
18. Suzuki M., Lim J. C., Szegusa T. //Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1574.
19. Комарова Л. И., Салазкин С. П., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. //Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.

Институт химической физики в Черноголовке  
Российской академии наук

Поступила в редакцию  
16.08.91

L. L. Gureva, G. P. Belov, G. N. Boiko, P. P. Kushch,  
B. A. Rozenberg

#### FEATURES OF SYNTHESIS AND PHASE TRANSFORMATIONS OF THE LIQUID CRYSTALLINE DIEPOXIDE MONOMER

##### S u m m a r y

Synthesis of diglycidyl ester of terephthaloyl-bis-(4-hydroxybenzoic acid) is described. The dependence of phase transformations of this compound on the ways of its separation is shown by DSC, IR-spectroscopy, GPC and X-ray analysis methods.