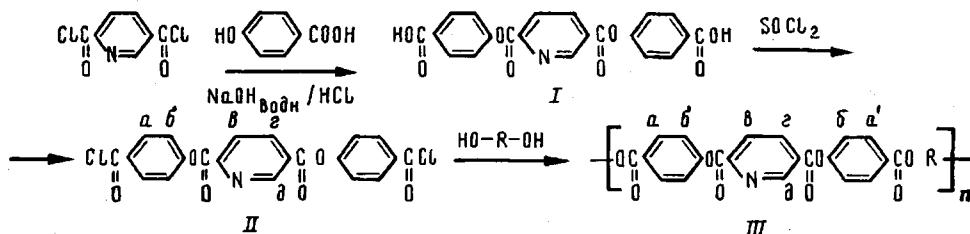


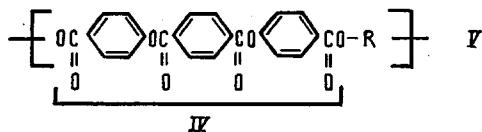
**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАЛКИЛЕН-
И ПОЛИОКСИАЛКИЛЕН-2,5-
ПИРИДИНОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОАТЫ**

Синтезированы полиалкилен- и полиоксиалкилен-2,5-пиридиноил-бис-4-оксibenзоаты. Показано, что введение в состав мезогенной группы атома азота обеспечивает рост межмолекулярных взаимодействий и приводит к стабилизации жидкокристаллического состояния.

При синтезе ЖК-полимеров и низкомолекулярных соединений существуют проблемы выбора между двумя принципиальными возможностями создания и стабилизации ЖК-состояния — то ли путем увеличения анизодиаметричности мезогенного фрагмента (за счет увеличения его длины связыванием большего числа жестких компонентов) [1], то ли путем усиления направленных межмолекулярных взаимодействий за счет введения в полимер или низкомолекулярное соединение функциональных групп, обеспечивающих образование структуры межмолекулярных связей, приводящей к мезоморфному состоянию, что позволяет вообще отказаться от мезогенного фрагмента в традиционном понимании [2]. Цель настоящей работы — изучить совместное действие двух указанных факторов. Для этого в такой хорошо изученный мезоген, как ароматическая триада — терефталоил-бис-4-оксibenзоат IV [3], был введен атом азота, обеспечивающий рост межмолекулярных взаимодействий, и синтезирован ряд полиалкилен и полиоксиалкилен-2,5-пиридиноил-бис-4-оксibenзоатов III, мезоморфогенная способность которых сравнивалась с соответствующими полиалкилен- и полиоксиалкилен-терефталоил-бис-4-оксibenзоатами V.



$R = -(CH_2)_{10} - a; -CH_2CH_2OCH_2CH_2 - b; -(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2 - \delta;$
ПЭГ-300г; ППГ-250г;



Характеристическую вязкость полимеров измеряли на вискозиметре типа Уббелоде. Температуры фазовых переходов определяли на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом «Боэтиус». Спектры ПМР записывали на приборе «Varian Gemini 200» (200 МГц). Полимеры и исходные, вновь синтезированные мономеры охарактеризовывали элементным анализом. Диолы перед использованием перегоняли и сушили над молекулярными ситами. Коммерческие олиго-

Свойства полизифиров III

Полимер	Выход, %	$[\eta]^*$, дл/г	$T_{пл}^{\circ}$	T_i°
а	96	0,17	185	256
б	95	0,18	155	250
в	95	0,17	120	250
г	96	0,16	135	218
д	94	0,16	145	225

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

* В $\text{CHCl}_3 : \text{CF}_3\text{COOH} = 9 : 1$ (по объему) при 25° .

мерные диолы (ПЭГ-300, ППГ-250) («Merck») использовали без очистки. 2,5-Пиридиндикарбоновую кислоту получали окислением 2,5-лутидина и по стандартной методике переводили в хлорангидрид [4]. 2,5-Пиридиноил-бис-4-оксибензойную кислоту и ее дихлорангидрид получали по методу [3].

2,5-Пиридиноил-бис-4-оксибензойную кислоту (I) получили с выходом 87% от теоретического. $T_{пл} > 300^{\circ}$ (с разл.).

Вычислено, %: С 62,23; Н 2,74; N 3,46. $C_{21}H_{14}O_8N$.

Найдено, %: С 61,54; Н 2,81; N 3,30.

Дихлорангидрид 2,5-пиридиноил-бис-4-оксибензойной кислоты (II) получали с выходом 93% от теоретического. $T_{пл} = 245^{\circ}$ (с разл.).

Вычислено, %: С 58,63; Н 2,58; N 3,26; Cl 16,48. $C_{21}H_{14}O_6NCl_2$.

Найдено, %: С 58,55; Н 2,66; N 3,41; Cl 16,46.

Спектр ПМР (в CDCl_3). δ, м. д.: а 8,34д(4Н); б 7,51д(4Н); в 8,56д(1Н); 8,77–8,83м(1Н); 9,67с(1Н).

Полимеры III синтезировали низкотемпературной поликонденсацией в растворе ДХ по методу [5]. Свойства полимеров приведены в таблице. Спектр ПМР полимера IIIб (в $\text{CDCl}_3 : \text{CF}_3\text{COOH} = 9 : 1$ по объему). δ, м. д.: а 8,26д(2Н), а 8,13д(2Н); б 7,41д(4Н); в 9,35д(1Н); г 8,87д(1Н); д 9,78с(1Н); е 4,67с(2Н); ж 4,15с(2Н).

Включение атома азота в центральное ароматическое кольцо мезогенной триады заметно не изменяет анизодиаметричность мезогенного фрагмента, в то же время существенно усиливает межмолекулярные взаимодействия. Это проявляется уже для исходного мономера — дихлорангидрида 2,5-пиридиноил-бис-4-оксибензойной кислоты II, $T_{пл}$ которого повышается в сравнении с дихлорангидридом на основе мезогена IV [3] по крайней мере на 20° (точному сравнению мешает разложение дихлорангидрида II при плавлении). Повышение температуры плавления связано с ростом межмолекулярных взаимодействий, так как снижение симметрии этого соединения, вызванное введением одного атома азота, должно приводить к обратному эффекту.

Невысокая термостабильность 2,5-пиридиноильного фрагмента способствует тому, что полимеры III разлагаются при температурах выше 250° . Кроме того, исключена возможность синтеза полимеров из мономера II методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в инертном растворителе, что обычно приводит к образованию полимеров со сравнительно высокой ММ [3]. Мономер II разлагается в столь жестких условиях. Тем не менее синтез полимеров III из мономера, содержащего в своем составе мезогенный фрагмент, даже в условиях низкотемпературной акцепторной поликонденсации дает несравненно луч-

шие результаты, чем метод, при котором мезогенный фрагмент получается непосредственно в процессе поликонденсации [6]. Так, полимер V с мезогеном IV и декаметиленгликоловой связью, синтезированный последним методом в работе [6], имеет $T_g=216^\circ$ (в работе [3] $T_g=298^\circ$). Причина этих различий, вероятно, лежит не только в том, что ММ полимера, синтезированного Джином с сотр., значительно ниже, но и в том, что выбранный ими метод синтеза приводит к полимерам, структура которых значительно отличается от желаемой авторами (полимеры охарактеризованы только данными ИК-спектроскопии). В пользу этого свидетельствует и то, что полимер V, синтезированный другими авторами также методом низкотемпературной поликонденсации в растворе и имеющий относительно невысокую ММ, имеет $T_g=267^\circ$ [7]. Столь же разительны различия в T_g полимера IIIa, синтезированного Джином и сотр. (211 и 217° [6]) и нами (256° с разл.). Причина, вероятно, в том, что полимер, синтезированный Джином и сотр., далек по своему строению от структуры IIIa.

Рост межмолекулярных взаимодействий в полимерах III приводит к значительно худшей растворимости в сравнении с аналогичными полимерами V (даже полимеры IIIg и IIId нерастворимы в хлороформе). Невысокая термостабильность полимеров III не позволяет сделать надежные выводы о величине стабилизации мезофазы за счет роста межмолекулярных взаимодействий, в то же время термостабильность мезофазы определенно растет (T_i полимера IIIg 218° , у соответствующего полимера V только 140° , T_i полимера IIId 225° , у полимера сравнения 160°).

Таким образом, введение в мезогенную группу фрагментов, вызывающих рост межмолекулярных взаимодействий, является одним из путей, ведущих к полимерам с высокостабильной мезофазой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А. И., Матвеева Г. И., Лукасов С. В., Пиранер О. Н., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 394.
2. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 5. С. 384.
3. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
4. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 404.
5. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
6. Jin J. I.; Choi H.-S., Choi E.-J., Yoon C.-J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1990. V. 28. № 4. P. 531.
7. Ober C., Jin J.-I., Lenz R. W. // Polymer J. 1982. V. 14. № 1. P. 9.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.05.91