

УДК 541.64.542.954.543.422.4

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-2-ГИДРОКСИ-4,4'-ДИОКСИБЕНЗОФЕНОНТЕРЕФТАЛАТА

© 1995 г. В. Л. Ходжаева, В. Г. Заикин, И. И. Константинов, Н. Ю. Лукин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 20.08.94 г.

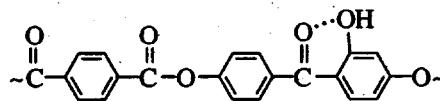
Синтезирован новый мезоморфный сополиэфир – поли-2-гидрокси-4,4'-диоксифенонтерефталат с внутримолекулярными водородными связями и поли-4,4'-диоксифенонтерефталат. Методом ИК-спектроскопии проведена оценка энергии водородных связей (36 кДж/моль) и установлено, что аморфный образец поли-2-гидрокси-4,4'-диоксифенонтерефталата претерпевает ряд конформационных превращений, связанных с внутренним вращением в сложноэфирной группе, которые предшествуют и сопутствуют переходу в конформационно разупорядоченное анизотропное состояние. Сопоставление температурного поведения двух сополиэфиров позволило установить, что увеличение жесткости бензофенонового фрагмента за счет хелатного цикла принципиально не влияет на конформационные превращения, способствующие переходу в анизотропное состояние, существенно снижая при этом температуру размягчения полимера.

Одним из распространенных способов регулирования температур релаксационных и фазовых переходов в термопроточных линейных ЖК-полиэфирах является использование в определенных пропорциях *пара*- и *мета*-изомеров различных ароматических диолов, дикарбоновых кислот и гидроксикислот. В некоторых случаях жесткость макромолекул регулируется введением в цепь 4,4'-дизамещенных бензофенонов [1, 2]. Применение в качестве сомономеров соединений этого класса представляется интересным и по другим причинам. Дело в том, что в сополиэфирах, содержащих 2-гидроксифеноновый фрагмент, возможно образование внутримолекулярной Н-связи (BBC), приводящей к формированию хелатного цикла. В этом случае мы подходим к иному способу регулирования температур переходов, а именно к формированию объемных заместителей непосредственно в *пара*-ориентированных структурах.

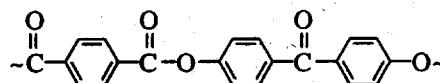
Наличие BBC в низкомолекулярных мезоморфных соединениях вызывает изменение их оптико-физических и мезоморфных свойств, что, в частности, наблюдали на примере азометинов [3] и *n*-пропионилфениловых эфиров *n*-*n*-алкоксифенозойных кислот [4] при введении гидрокси-группы в *ортого*-положение фенильного кольца, обеспечивающей образование хелатного цикла. Включение такого элемента структуры в полимерную цепь представляет интерес как для понимания соотношения между структурой и свойствами, так и для практических целей, благодаря его светостабилизирующему свойствам [5, 6].

Однако ключевым вопросом остается проблема надежной регистрации BBC и ее стабильности во взаимосвязи с конформационными характери-

стиками макромолекул. В связи с этим цель настоящей работы – синтез и сравнительное изучение методом ИК-спектроскопии двух полностью ароматических сополиэфиров с BBC и без нее – поли-2-гидрокси-4,4'-диоксифенонтерефталата (ПГБФ)



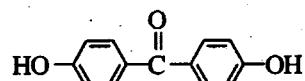
и поли-4,4'-диоксифенонтерефталата (ПДБФ)



Такой выбор объектов исследования позволяет четко выявить спектральные признаки водородной связи, определить ее характер и прочность, а также исследовать термическое поведение полностью ароматических полиэфиров.

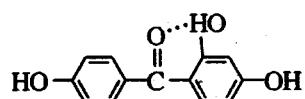
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Дигидроксифенон



получали по методике [7]. Продукт представляет собой кристаллы белого цвета с $T_{\text{пп}} = 217^{\circ}\text{C}$, выход 85%.

Синтез 2,4,4'-тригидроксифенона



осуществляли по методике, описанной в работе [8]. Продукт представляет собой светло-желтые кристаллы с $T_{пл} = 203^{\circ}\text{C}$, выход 47%.

2,4,4'-Тригидроксибензофенон содержит три различные по активности относительно ацилирующего агента гидроксильные группы. Группа OH в положении 4 является слабым нуклеофилом по сравнению с группой OH в положении 4', так как электронная пара кислорода первой в большей степени включена в систему сопряжения. Группа OH в положении 2 участвует в образовании BBC, что подтверждается методом ЯМР, а также присутствием в ИК-спектре раствора 2,4,4'-тригидроксибензофенона в диоксане полосы $\nu(\text{C=O})$ с частотой 1626 см^{-1} , постоянной в интервале концентраций 0.5 - 5.0%. Эта гидроксильная группа устойчива к ацилирующему агенту в кислой или нейтральной среде. В основной среде происходит разрушение BBC, что подтверждается спектрами ЯМР.

Для подбора оптимальных условий получения полиэфира на основе 2,4,4'-тригидроксибензофенона и хлорангидрида терефталевой кислоты с сохранением BBC в полизэфире провели ряд экспериментов в различных растворителях в присутствии и без акцепторов HCl (оснований) при эквимольном соотношении мономеров с суммарной концентрацией 0.8 моль/л. При проведении поликонденсации в качестве акцепторов использовали пирдин, триэтиламин и дициклогексилэтиламин, в качестве растворителей - диоксан и метилендихлорид. Акцепторы HCl брали в эквимольном количестве на две группы OH и добавляли к раствору мономеров при температуре реакции. Температуру поликонденсации варьировали от комнатной до 80°C в зависимости от взятого растворителя. Во всех случаях продукт поликонденсации выпадал в осадок, его при интенсивном перемешивании разбавляли метанолом, собирали на фильтре, экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом и сушили в вакууме.

Было установлено, что при акцепторной поликонденсации образуются нерастворимые неплавкие продукты, которые по данным ИК-спектроскопии содержат большое количество спиртовых структур, образующихся при раскрытии BBC.

В качестве растворителей при проведении поликонденсации в отсутствие акцептора HCl использовали диоксан, ДМАА, ДМФА, 1-метил-2-пирролидон, гексаметилфосфортиамид. Поликонденсацию проводили в интервале $80 - 110^{\circ}\text{C}$ с продувкой аргоном для удаления образующегося HCl. Оптимальным вариантом оказался процесс поликонденсации в диоксане при 80°C в течение 60 ч. В результате получили ПТБФ в виде белого порошка с выходом 60%; приведенная вязкость 0.5 г/дл раствора в ДМФА при 21°C $\eta_{sp} = 0.17 \text{ дL/g}$. Полимер растворим в ДМФА, ДМАА, ДМСО,

1-метил-2-пирролидоне. По данным рентгеноструктурного анализа полимер является аморфным. Этот полиэфир использовали для дальнейших исследований.

По той же методике синтезировали ПДБФ с выходом 35%. Приведенная вязкость в тех же условиях составляет 0.10 дL/g.

Оптические исследования осуществляли на поляризационном микроскопе Бютиус (Германия). При нагревании образца ПТБФ со скоростью 4 - 6 град/мин в области 180°C появляется анизотропия в виде совокупности светящихся точек, площадь которых увеличивается при термостатировании и при дальнейшем нагревании; одновременно наблюдали размягчение этого полиэфира. В случае ПДБФ оптическая анизотропия, характерная для кристаллического порошка, видоизменяется при 180°C без размягчения образца. При охлаждении образцов обоих полиэфиров анизотропия сохраняется.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили на приборе УИП-70 со скоростью нагревания 2.5 град/мин при нагрузке 25 г и диаметре пуансона 1 мм. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах "Specord M-80" и "Perkin-Elmer" (модель 577) в термостатируемой вакуумируемой кювете в интервале 25 - 220°C . Образцы готовили в виде таблеток, запрессованных с KBr, растворов, слоев между пластинками KBr. Отжиг образцов проводили при $180 - 190^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч; закаленные образцы получали быстрым охлаждением от максимальной температуры измерения. Спектральные параметры измеряли при скорости изменения температуры 1 град/мин. Для определения влияния специфических межмолекулярных взаимодействий на параметры структурно-чувствительных полос получали спектры комплексов: 2%-ных растворов ПТБФ и ПДБФ в смеси пентафторметана с хлороформом (1 : 1, по массе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры ПТБФ и ПДБФ. Видно, что полоса $\nu(\text{C=O})$ бензофенонового фрагмента, имеющая частоту 1644 см^{-1} в спектре ПДБФ, смешена до 1628 см^{-1} в спектре ПТБФ; в области $\nu(\text{OH})$ наблюдается диффузное поглощение, охватывающее интервал от 3500 до 2000 см^{-1} , с рядом слабых максимумов. Такая картина спектра в области $\nu(\text{OH})$, величина смещения полосы $\nu(\text{C=O})$ под влиянием H-связи, а также отсутствие температурной и концентрационной зависимости положения этой полосы подтверждают данные ЯМР о наличии хелатного цикла, включающего BBC.

Один из методов приближенной оценки прочности H-связи основан на измерении смещения

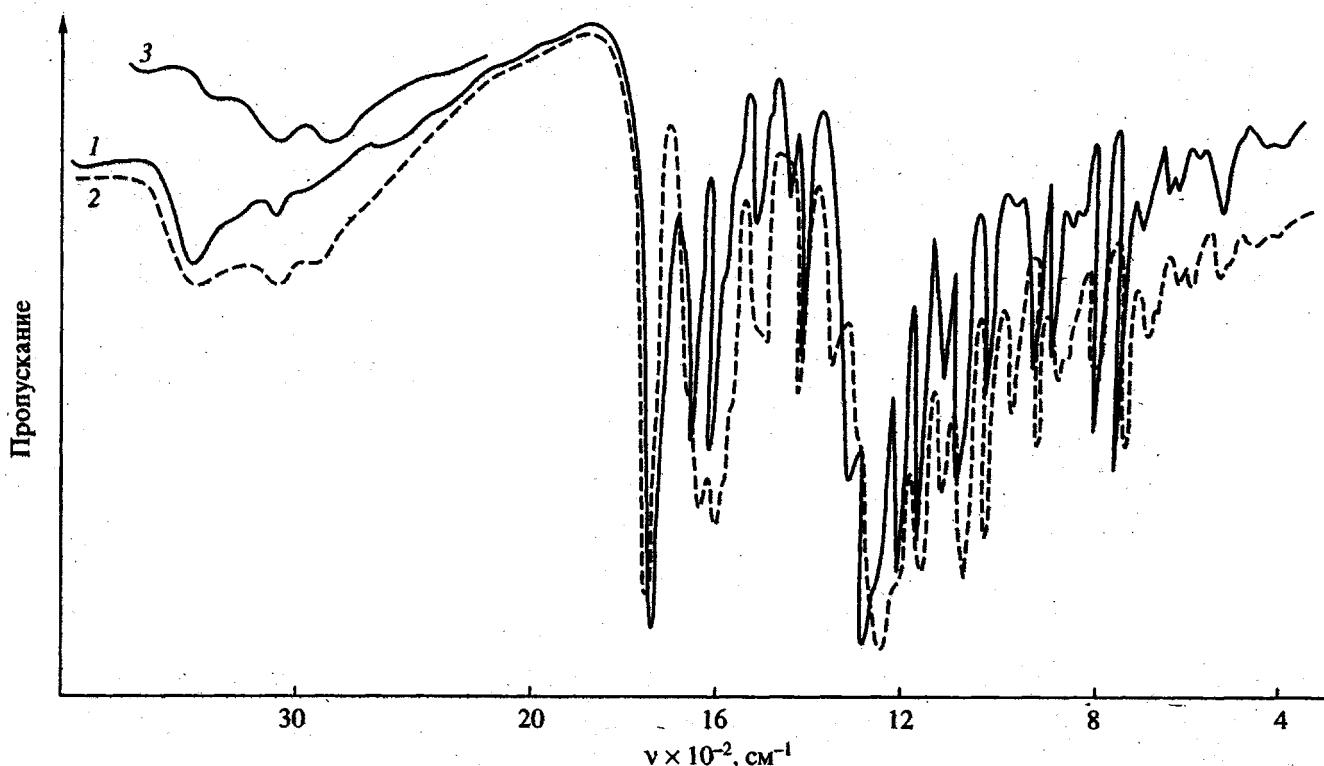


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ПТБФ, 2 – ПДБФ, 3 – разностный спектр ПТБФ с образцом ПДБФ в луче сравнения.

частоты $\nu(\text{OH})$ гидроксила (от значения частоты в спектре фенола в газовой фазе, равного 3630 см^{-1}). Обычно применению этого простого метода препятствуют трудности определения $\Delta\nu(\text{OH})$ из-за чрезмерной размытости полосы до полного слияния с фоновым поглощением и перекрыванием ее полосами $\nu(\text{CH})$. Для более точного определения $\Delta\nu(\text{OH})$ был получен разностный спектр ПТБФ с образцом ПДБФ в канале сравнения (рис. 1), что позволило исключить наложение полос $\nu(\text{CH})$ ароматических колец, полосы обертона $\nu(\text{C=O})$ и концевых гидроксильных групп полимерной цепи. Сдвиг полосы $\nu(\text{OH})$ к низким частотам под влиянием H-связи приводит как правило к ее усложнению и расширению, что, согласно данным работы [9], связано с ферми-резонансным возмущением. В соответствии с рекомендациями указанной работы значение частоты $\nu(\text{OH})$, смещенной под влиянием H-связи, определяли как центр тяжести сложной полосы; это исключает зависимость определяемой частоты от ферми-резонансного перераспределения интенсивности по компонентам полосы. Данное значение оказалось равным 2940 см^{-1} . Сдвиг полосы на 640 см^{-1} , согласно работе [9], соответствует энталпии образования ВВС, которая составляет 36 кДж/моль .

Таким образом, гидроксибензофеноновый фрагмент ПТБФ характеризуется сильной H-связью, включенной в хелатный цикл и сохраняющейся вплоть до максимальной температуры измерения (230°C).

Для определения особенностей температурного поведения полизэфира с ВВС были измерены спектральные параметры полос поглощения в зависимости от температуры и режимов обработки образцов. На рис. 2 представлены полосы в спектрах ПТБФ и ПДБФ, параметры которых зависят от температуры и предыстории образцов.

Наблюдаются три области температур, в которых происходят изменения структурно-чувствительных полос: 120 , 155 и 180°C . При этих температурах происходит перераспределение интенсивностей полос 1110 и 1104 см^{-1} , обусловленных колебаниями $\nu(\text{C-O})$ и $\beta(\text{CH})$ фенильных колец [10, 11], полос 1212 и 1204 см^{-1} , относящихся к различным конформерам сложноэфирной группы [12], и полос в области колебаний $\delta(\text{CCO})$ и $\beta(\text{CH})$ с частотами 872 , 876 и 882 см^{-1} . В трех указанных группах полос наблюдается усиление высокочастотных компонент при отжиге образцов.

На рис. 3 представлена температурная зависимость интенсивности полосы 1148 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\nu(\text{C}_\text{ap}-\text{C})$, $\beta(\text{CCN})$, $\delta(\text{OH})$ [13], в спектрах ПТБФ при нагревании и охлаждении образцов, а также термомеханические кривые образцов холодного и горячего прессования. Как видно, интервалы температур, в которых происходят существенные изменения интенсивности полосы 1148 см^{-1} , как и изменения параметров других структурно-чувствительных полос, соответствуют данным термомеханического анализа.

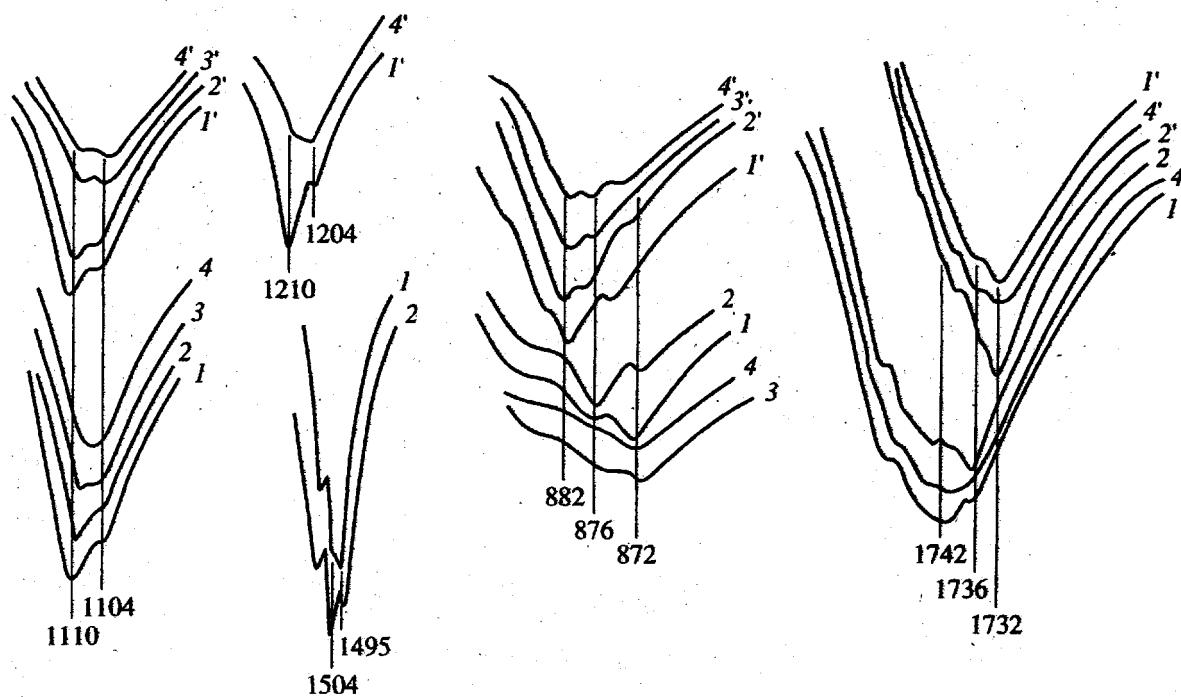


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров ПТБФ (1 - 4) и ПДБФ (1' - 4'). 1, 1' – исходные образцы; 2, 2', 3, 3', 4, 4' – отожженные образцы при 25 (2, 2'), 155 (3, 3') и 220°C (4, 4'). На кривых указаны частоты в см^{-1} .

Наличие двух предпереходных температурных областей, в которых происходят изменения в трех группах конформационно-чувствительных полос, можно объяснить либо различной чувствительностью разных колебаний к изменению торсионных углов, либо постадийным размораживанием внутреннего вращения вокруг связей С–О и С–С. Очевидно, последнее объяснение следует предпочесть, учитывая соответствие температур спектральных изменений (120 и 155°C) с данными термомеханического анализа.

При температуре около 180°C, соответствующей появлению оптической анизотропии в образце исходного аморфного ПТБФ, происходят изменения в спектре в области колебаний сложноэфирной группы и скелетных колебаний бензольных колец. Как видно из рис. 2, полоса $\nu(\text{C=O})$ в области 1730 см^{-1} имеет сложный контур в спектрах обоих полимеров. При охлаждении образцов интенсивность низкочастотного максимума возрастает. Одновременно наблюдается высокочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{C=O})$ сложноэфирной группы в области 1060 см^{-1} на 4 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 1504 см^{-1} , относящейся к скелетному колебанию бензольного кольца в терефталатной группе.

Перераспределение интенсивностей этих полос, наблюдаемое в спектрах ПТБФ при переходе в анизотропное состояние и последующем охлаждении, может быть связано как с конформационными превращениями в сложноэфирной группе, так и с межмолекулярными взаимодействиями

при возникновении упорядоченности в анизотропной фазе и ее переохлаждением.

Влияние специфических взаимодействий с участием сложноэфирной группы исследуемых полиэфиров на частоты структурно-чувствительных полос прослежено на примере их Н-комплексов с пентафторфенолом в растворе хлороформа.

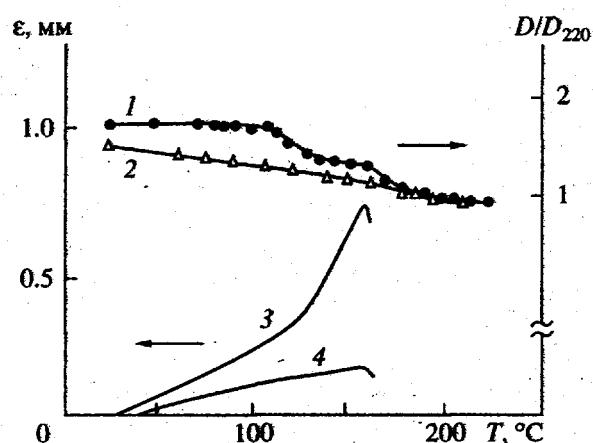


Рис. 3. Зависимость отношения оптической плотности полосы 1148 см^{-1} к оптической плотности той же полосы при 220°C от температуры при нагревании (1) и охлаждении (2) аморфного образца ПТБФ, а также термомеханические кривые образцов холодного (3) и горячего (при 180°C) прессования (4).

Частоты структурно-чувствительных полос (см^{-1}) в спектрах ПТБФ и ПДБФ в блоке и в комплексах полиэфир–пентафторфенол–хлороформ

Колебание	ПТБФ			ПДБФ		
	закаленный образец	отожженный образец	комплекс	закаленный образец	отожженный образец	комплекс
$\nu(\text{C=O})$	1740	1740–	–	1740	1740–	–
	1736	1736+	1730	1736	1736–	–
$\nu(\text{C-O})$	1060	1064	1070	1070	1074	1080
$\nu(\text{C-O})$	1110	1110+	1110	1110	1110+	1110
$\beta(\text{СCH})$	1104	1104–	–	1104	1104–	–

Примечание. Знаками “+” и “–” обозначено повышение и понижение интенсивности полос при отжиге; ν – валентные, β – плоскостные деформационные колебания.

Образование сильной межмолекулярной Н-связи сложноэфирной группы полиэфиров с группой ОН пентафторфенола было установлено по смещению полосы $\nu(\text{OH})$ пентафторфенола на 430 см^{-1} , что соответствует энергии Н-связи $\sim 25 \text{ кДж/моль}$.

Смещение частот сложноэфирной группы полиэфиров в комплексах полиэфир–пентафторфенол–хлороформ под влиянием Н-связи сопоставлены с изменениями частот при отжиге образцов. Как видно из таблицы, в спектрах комплексов наряду с низкочастотным сдвигом полосы $\nu(\text{C=O})$, характерным для связанный Н-связью карбонильной группы, наблюдаются смещения частот колебаний $\nu(\text{C-O})$ сложноэфирной группы. Направления смещения частот колебаний ассоциированной сложноэфирной группы соответствуют смещениям при отжиге образцов. Однако величины смещений не превышают 10 см^{-1} при сопоставлении со спектрами закаленных образцов. Н-комплекс полиэфир–пентафторфенол–хлороформ представляет собой предельный случай сильного межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, более слабые взаимодействия не могут вызвать сравнимые по величине смещения частот, наблюдаемые при переходе в анизотропное состояние. Не следует исключать и возможное влияние изомерного фактора на спектральные характеристики комплекса. Так, наличие в спектрах комплексов одиночной полосы $\nu(\text{C-O})$ с частотой 1110 см^{-1} вместо двух конформационно-чувствительных полос 1110 и 1104 см^{-1} в спектрах ПТБФ и ПДБФ в блоке может быть связано со стабилизацией соответствующего изомера межмолекулярной Н-связью в комплексе.

В соответствии с результатами теоретического конформационного анализа замещенных фенилбензоатов [14] минимуму энергии соответствует конформер, в котором группа С=О находится в плоскости соседнего бензольного кольца при угле поворота второго кольца относительно пер-

вого на $\sim 60^\circ$; при этом возможен ряд существенно различающихся конформаций с близкими значениями энергий [14, 15].

В свете изложенного выше, множественность полос $\nu(\text{C=O})$ в спектрах исследуемых полиэфиров можно объяснить конформационной неоднородностью сложноэфирной группы. Очевидно, низкочастотная компонента полосы $\nu(\text{C=O})$, усиливающаяся при отжиге образцов, отвечает конформеру с наименьшим углом выхода карбонильной группы из плоскости кольца. Максимальная степень сопряжения группы С=О с π -электронной системой кольца в отожженных образцах проявляется и в виде повышения интенсивности полосы скелетного колебания кольца на 1504 см^{-1} , что соответствует известному факту увеличения интенсивности этой полосы при сопряжении кольца с группой С=О [16]. Отожженные образцы отличаются от закаленных большей конформационной однородностью и это отличие определяет все или по крайне мере большинство наблюдаемых в спектрах изменений.

Сопоставление температурного поведения ПТБФ и ПДБФ показывает, что увеличение жесткости бензофенонового фрагмента за счет хелатного цикла и приближение его структуры к плоской принципиально не влияет на цепь конформационных превращений, способствующих переходу в анизотропное состояние, существенно снижая при этом температуру размягчения полимера.

Переход в конформационно разупорядоченное анизотропное состояние через ряд конформационных превращений в исследуемых полимерах представляет собой достаточно распространенное явление для ароматических полиэфиров и такой переход обнаружен, в частности, методами ЯМР [17], реологии и РСА [18].

Авторы выражают искреннюю благодарность В.Г. Куличихину за ценные советы и замечания, высказанные в ходе подготовки статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 23.
2. Скороходов С.С. // Жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1988. С. 161.
3. Бахшиев Н.Г., Болотин Б.М., Ковшик А.П., Свердлова О.В., Томилин М.Г., Этлиген Н.Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 3. С. 429.
4. Константинов И.И., Чуранов С.С., Америк Ю.Б. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 61. № 9. С. 2389.
5. Bentley P., McKeller J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 5. P. 1145.
6. Pasch H., Shuhaiar K.F., Attari S. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 1. P. 263.
7. Houben-Weil. 1973. B. 7/2a. S. 301.
8. Komarowsky A., Kostanecki St.V. // Berichte der Deutsch. Chemischen Gesels. 1984. B. 2. S. 1997.
9. Иогансен А.В. // Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981. С. 132.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 300.
11. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1986. С. 551.
12. Волчек Б.З., Холмуродов Н.С., Пуркина А.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 924.
13. Ходжаева В.Л., Константинов И.И., Заикин В.Г., Богатырева И.К., Лукин Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 388.
14. Birner P., Kugler S., Simon K., Naray-Szabot B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 88. P. 11.
15. Adams J.M., Morsi S.E. // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 1345.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 109.
17. Allen R.A., Ward J.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
18. Платэ Н.А., Куличихин В.Г., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 11. С. 1743.

Synthesis and IR Spectroscopic Properties of Poly(2-hydroxy-4,4'-dioxybenzophenone terephthalate)

V. L. Khodzhaeva, V. G. Zaikin, I. I. Konstantinov, and N. Yu. Lukin

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – New mesomorphic copolyester poly(2-hydroxy-4,4'-dioxybenzophenone terephthalate) with intramolecular hydrogen bonds and poly(4,4'-dioxybenzophenone terephthalate) were synthesized. Using IR spectroscopy, the energy of hydrogen bonds was found to be 36 kJ/mol, and it was shown that amorphous poly(2-hydroxy-4,4'-dioxybenzophenone terephthalate undergoes a series of conformational transformations associated with internal rotation in ester groups. These transformations precede and accompany the transition to conformationally disordered anisotropic state. Comparison of temperature behavior of the two copolymers made it possible to find out that an increase in rigidity of benzophenone fragment caused by the occurrence of chelate ring does not essentially affect the conformational transformations that favor the transition to anisotropic state, but decreases appreciably the softening temperature of the polymer.