

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗАЛИДЕНЦИКЛОАЛКАНОНОВ¹

© 1999 г. Г. Н. Химич, А. В. Теньковцев, Г. Н. Матвеева, А. Ю. Билибин

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 04.12.97 г.

Принята в печать 21.05.98 г.

Синтезирован ряд ЖК-полимеров, содержащих в качестве мезогенного звена фрагменты 2,6-дibenзалиденциклогексанона и 2,5-дibenзалиденцикlopентанона. Показано, что размер цикла в меньшей степени влияет на температуры фазовых переходов, чем наличие заместителей в мезогенном звене. Методами РСА и ДСК показано, что полимеры, не содержащие заместителей в циклоалкановом звене, образуют расплавы смектического типа, в то время как производные 3-метилциклоалканона являются нематиками.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание исследователей, работающих в области химии и физики ЖК-полимеров с мезогенными фрагментами в основной цепи, привлекают системы, содержащие фрагменты с развитой системой сопряжения. Именно такая система позволяет получить ряд перспективных материалов для оптоэлектроники, как среди генерации второй и третьей гармоник, а также рабочие тела для полимерных светодиодов.

Как известно [1], низкомолекулярные производные 2,6-дibenзалиденциклогексанона обладают свойствами жидких кристаллов, причем наличие донорных заместителей в бензольном фрагменте этого ряда веществ приводит к появлению у них способности к генерации нелинейно-оптических эффектов [2].

Как было показано нами ранее [2], полисубероил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)мётилен]циклогексанон как непосредственно после синтеза, так и в виде изотропной пленки, приготовленной из раствора, неспособен к генерации второй гармоники. В то же время анизотропные пленки, приготовленные из ЖК-расплава, способны к проявлению нелинейных оптических эффектов.

До настоящего времени влияние ЖК-упорядочения в линейных полимерах на способность к проявлению нелинейных оптических свойств не исследовалась. В связи с этим разработка методов синтеза новых полимерных ЖК систем, содержащих полисопряженные фрагменты, представляется актуальной.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32752).

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию термодинамических и ЖК-свойств полимеров с мезогенными группами, являющимися производными 2,6-дibenзалиденциклоалканонов, а также изучению влияния строения сопряженных элементов и длины алифатического участка цепи на мезоморфные свойства полиэфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру фазовых переходов определяли при помощи поляризационного микроскопа со столиком Боэтиуса (VEB РНМК 05). Термограммы образцов полимеров получали методом ДСК на приборе DSK-20 фирмы "Mettler" (Toledo). Скорость сканирования при нагревании и охлаждении 8 град/мин. УФ-спектры регистрировали на приборе "Specord M-40", спектры ПМР – на спектрометре "Bruker AC-200" (200 мГц). Рентгеноструктурные исследования проводили на установке, состоящей из высоковольтного источника питания ВИП-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры ИРК-3, снабженной электропечью для плавления образцов. Использовали СиK_α-излучение, отфильтрованное никелевым фильтром. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде в хлороформе или в смеси трифтруксусной кислоты с хлороформом (3:2 по объему).

1,5-Ди[4-оксифенил]пентадиен-1,4-он-3 (I) получали следующим образом. В колбу, снабженную магнитной мешалкой и трубкой для подвода газа, помещали 0.6 г (0.01 моля) ацетона, 2.5 – (0.02 моля) 4-оксибензальдегида в 50 мл метилового спирта. В реакционную смесь, охлаждаемую ледяной водой, пропускали газообразный хлороводород

в течение 1.5 ч и колбу оставляли в холодильнике на двое суток. Выпавший осадок отделяли, обрабатывали концентрированным раствором ацетата натрия и перекристаллизовывали из спирта с добавлением активированного угля.

Аналогично были получены соединения 2,5-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]цикlopентанон (**Па**); 2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**Ша**); 2,6-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]циклогексанон (**Шб**); 2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**Шв**).

2,5-Бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанон (**Пб**) получали так. В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 1.0 г (0.012 моля) цикlopентанона и 3.25 г (0.027 моля) 4-оксибензальдегида в 10 мл этанола и при охлаждении ледяной водой добавляли 10 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч, затем оставляли в холодильнике на 3 суток. Реакционную смесь подкисляли 20%-ным раствором уксусной кислоты до pH 3. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, перекристаллизовывали из этанола.

Полисубероил-2,5-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанон (**П-1**) получали следующим образом. В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 254 мг (0.8 ммола) 2,5-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанона (**Пб**) в 5 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия и 185 мг (0.8 ммола) дихлорангидрида субериновой кислоты в 5 мл хлороформа. Смесь перемешивали в течение 15 мин. Выпавший полимер отделяли, промывали метанолом, петролейным эфиром и сушили. Выход 375 мг (90%). $[\eta] = 0.19$ дL/g ($\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3 = 3 : 2$); $T_{\text{к-жк}} = 188^\circ\text{C}$ (твердое тело–жидкий кристалл) и $T_{\text{из}} = 215^\circ\text{C}$ (жидкий кристалл–изотропный расплав).

По аналогичной методике синтезировали полиефиры полиазелаил-2,5-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанон (**П-2**); полисебацилоил-2,5-

бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанон (**П-3**); полиазелаил-2,5-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]цикlopентанон (**П-5**); полисубероил-2,6-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]циклогексанон (**П-6**); полиазелаил-2,6-бис-[(4-гидроксифенил)-метилен]циклогексанон (**П-7**); полиазелаил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**П-10**).

Полисубероил-2,5-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]цикlopентанон (**П-4**) получали так. В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 200 мг (0.1 ммола) дихлорангидрида субериновой кислоты в 5 мл тетрахлорэтана и 350 мг (0.1 ммола) 2,5-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]цикlopентанона в 5 мл тетрахлорэтана. К полученному раствору добавляли 5 мл пиридина. Смесь перемешивали в течение 2 ч. Полимер выделяли осаждением в метанол. Затем переосаждали из хлороформа в метанол. Выход 350 мг (60%); $[\eta] = 0.52$ дL/g (CHCl_3); $T_{\text{к-жк}} = 194^\circ\text{C}$ (твердое тело–жидкий кристалл) и $T_{\text{из}} = 213^\circ\text{C}$ (жидкий кристалл–изотропный расплав).

Аналогичным образом синтезированы полиефиры полисебацилоил-2,6-бис-(4-гидроксифенил)метилен]циклогексанон (**П-8**); полисубероил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**П-9**); полисебацилоил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**П-11**); поликарбонилдекаметиленкарбонилдиокси-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанон (**А-12**); полисебацилоил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]-3-метилциклогексанон (**П-13**); полисубероил-1,5-[4-оксифенил]пентадиен-1,4-он-3 (**П-14**) с $T_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$ и $[\eta] = 0.31$ дL/g (CHCl_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединения I и дibenзалиденциклоалканонов II–III, используемых в качестве мономеров, осуществляли по схеме

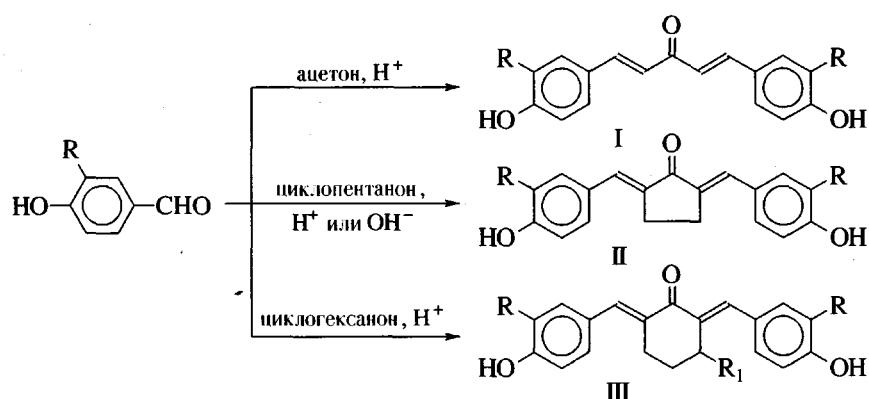


Таблица 1. Выход, температура плавления и параметры спектров ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) дibenзалиденалканов

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	Значения δ , м.д.
I	30	235	6.80; 6.85; 7.60; 7.65 (AB кв, 8Н); 7.05; 7.10; 7.75; 7.8 (AB кв, 4Н); 10.00 (с, 2Н)
IIa	70	210	3.05 (с, 4Н); 3.80 (с, 6Н); 6.80; 6.85; 7.20; 7.25 (AB кв, 4Н); 7.60 (с, 2Н); 7.80 (с, 2Н); 9.50 (с, 2Н)
IIб	70	217	3.00 (с, 2Н); 6.85; 6.90; 7.45; 7.50 (AB кв, 8Н); 7.35 (с, 2Н); 10.05 (с, 2Н)
IIIa	30	180	1.70 (м, 2Н); 2.90 (м, 2Н); 3.90 (с, 6Н); 6.90; 7.00; 7.10; 7.30; (AB кв, 4Н); 7.20 (с, 2Н); 7.60 (с, 2Н); 9.50 (с, 2Н)
IIIб	26	220	1.7 (м, 2Н); 2.85 (м, 4Н); 6.85; 6.90; 7.40; 7.45 (AB кв, 8Н); 7.55 (с, 2Н); 10.0 (с, 2Н)
IIIв	58	153	1.25 (м, 3Н); 1.80 (м, 2Н); 3.00 (м, 2Н); 3.25 (м, 1Н); 3.90 (с, 6Н); 6.83 (д, 2Н); 7.10 (м, 4Н); 7.45 (с, 1Н); 7.55 (с, 1Н); 9.55 (с, 2Н)

где R = OCH₃ ((IIa); R = H(I, IIб); R = OCH₃R₁ = H (IIIa); R = R₁ = H (IIIб); R = OCH₃; R₁ = CH₃ (IIIв).

Взаимодействие 4-оксибензальдегида и 3-метокси-4-оксибензальдегида (ванилина) с соответствующими кетонами может протекать в условиях как кислотного, так и щелочного катализа с образованием продуктов моно- и диконденсации.

Литературные данные о целесообразности применения того или иного катализатора с целью получения продукта диконденсации противоречивы [3–5]. В связи с этим нами был проведен ряд экспериментов, позволивших прийти к определенным выводам относительно условий проведения реакций и состава продуктов конденсации.

Оказалось, что реакция циклопентанона с выбранными альдегидами протекает гладко в условиях как кислотного, так и щелочного катализа. Однако синтезировать 2,6-бис-(4-гидроксифенил)метилен и 2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен – производные циклогексанона (IIIa и IIIб) и ацетона в условиях щелочного катализа не удается. Указанные соединения были получены конденсацией 4-оксибензальдегида и ванилина с соответствующими кетонами в присутствии соляной кислоты. Свойства соединений представлены в табл. 1.

Взаимодействие циклогептанона и циклооктана с 4-оксибензальдегидом и ванилином останавливается на стадии образования продукта моноконденсации, что согласуется с литературными данными [6].

Для синтеза полиэфиров использовали различные методы неравновесной поликонденсации соответствующих бисфенолов с хлорангидрида-

ми субериновой, азелаиновой, себациновой и декандикарбоновой кислот (табл. 2).

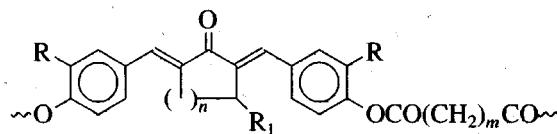
Акцепторная поликонденсация в среде инертного растворителя в присутствии пиридина, как известно [7], является наиболее приемлемым способом при синтезе полиэфиров, содержащих лабильные функциональные группы. Наличие в цепевых структурах сопряженных фрагментов, отрицательно влияющих на их химическую стабильность, послужило основанием для выбора именно этого способа проведения поликонденсации.

В качестве системы растворитель–акцептор использовали смесь хлороформ–пиридин и тетрахлорэтан–пиридин в зависимости от растворимости исходного мономера и полимера. С помощью этого метода были получены полимеры 4,8,9,11–14 (табл. 2).

Попытки синтезировать указанным способом полиэфиры на основе 2,6-бис-(4-гидроксифенил)метилен]циклогексанона (IIIa) и 2,5-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]цикlopентанона (IIIб) с дихлорангидридами субериновой и азелаиновой кислот к успеху не привели в связи с крайне низкой растворимостью как исходных мономеров, так и получающихся полимеров.

Поэтому была предпринята попытка получить данные полимеры методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе, позволяющим вводить в реакцию малорастворимые в инертных растворителях мономеры [8]. Однако, как было показано на примере поликонденсации дibenзалиденциклогексанона (IIIa) с дихлорангидридом субериновой кислоты (200°C, 10%-ный раствор в 1-хлорнафталине), в процессе реакции образуется разветвленный или сшитый полимер.

Таблица 2. Некоторые свойства полиэфиров



Полимер	<i>n</i>	<i>m</i>	R	R _t	[η], дл/г	T _{к-жк} , °C	ΔH _{к-жк} , Дж/г	T _{из} , °C	ΔH _{из} , Дж/г
1	1	6	H	H	0.19	188		215	
2	1	7	H	H	0.15	153	3.6	181	1.7
3	1	8	H	H	0.52	170		235	
4	1	6	OCH ₃	H	0.18	194		313	37.8
5	1	7	OCH ₃	H	0.21	98	32.2	180	28
6	2	6	H	H	0.28	185		210	
7	2	7	H	H	0.26	189	13.5	205	15.1
8	2	8	H	H	0.14	146	4.3	185	2.0
9	2	6	OCH ₃	H	0.40	86		201	
10	2	7	OCH ₃	H	0.20	133	26.0	176	25.8
11	2	8	OCH ₃	H	0.25	55	2.7	165	13.8
12	2	10	OCH ₃	H	0.27	107		130	
13	2	8	OCH ₃	CH ₃	0.31	77	0.18	164	6.8

Понижение температуры реакции приводит к выделению продукта в осадок на стадии образования олигомеров, что препятствует дальнейшему росту полимерной цепи.

Для синтеза полимеров 1–3, 5–7 и 10 был использован метод межфазной поликонденсации в системе вода – 2%-ный раствор гидроксида натрия–тетрахлорэтан, позволяющий вводить в реакцию малорастворимые в органических растворителях фенолы в виде солей. Свойства полученных полиэфиров также приведены в табл. 2.

По данным поляризационно-оптической микроскопии, все полимеры, кроме полисубероилди[4-оксифенил]пентадиен-1,4-она-3(полимер-14), способны к образованию ЖК-расплавов.

Температуру фазовых переходов определяли методами поляризационно-оптической микроскопии и ДСК. При этом отмечено хорошее совпадение результатов, полученных обоими методами.

Факт отсутствия ЖК-свойств у полимера 14, по-видимому, связан с геометрической особенностью строения жесткого фрагмента. Расчет наиболее вероятной конформации методом атом-атомных потенциалов с использованием программы Alchemy 3 показывает, что угол φ составляет около 125 градусов. При этом не обеспечивается необходимая "мезогенность" жесткого фрагмента, что связано с уменьшением анизотропии формы жесткого звена. При введении в жесткий фрагмент остатка циклопентанона или циклогексанона указанный параметр увеличивается до 160° и 170° соответственно. Угол φ у полимера с циклопентаноновым фрагментом близок к 180°, т.е. молекула практически линейна.

Сравнение температур фазовых переходов полимеров 1, 4, 6 и 9 показывает, что температуры перехода твердое тело – жидкость несколько ниже в случае производных циклогексанона. Вероятно, это связано с увеличением конформационной подвижности мезогенного звена при переходе от пятичленного к шестиличенному циклу, что способ-

ствует уменьшению энергии взаимодействия жестких фрагментов в твердой фазе.

При сохранении неизменности основного циклогексанового фрагмента и длины алифатической развязки введение метоксигруппы в третье положение бензольного кольца приводит к резкому уменьшению температуры перехода в ЖК-состояние и увеличению интервала существования мезофазы, например, с 39°C у полисебацилоил-2,6-бис-[(4-гидроксифенил)метилен]циклогексанона (полимер 8) ($T_{\text{ж-ж}} = 146^\circ\text{C}$, $T_{\text{из}} = 185^\circ\text{C}$) до 110°C у полисебацилоил-2,6-бис-[(4-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]циклогексанона (полимер 11) ($T_{\text{ж-ж}} = 55^\circ\text{C}$, $T_{\text{из}} = 165^\circ\text{C}$). Это связано с уменьшением межмолекулярного взаимодействия, что и вызывает понижение температур обоих фазовых переходов.

Исследование методом поляризационной оптической микроскопии полимеров на основе субериновой кислоты, независимо от структуры жесткого звена, показывает, что ЖК-упорядочение в расплавах этих полимеров возникает лишь при первом нагревании. При охлаждении из изотропной фазы полимеры стекаются без образования анизотропных структур. Методом ДТА было установлено, что при нагревании образцов полиэфиров 1 и 4 до 200°C потери в массе не наблюдаются, однако при дальнейшем нагревании, начиная с 220–230°C, т.е. при температурах, близких к температуре изотропизации, имеет место резкое уменьшение массы, что свидетельствует о деструктивных процессах. Это указывает на то, что необратимый характер термического поведения приведенных полиэфиров, по-видимому, связан с тем, что при нагревании образцов выше температуры изотропизации их структура необратимо разрушается при переходе в изотропный расплав. Подтверждением такого предположения является тот факт, что полимеры на основе себациновой кислоты, обладающие меньшими температурами изотропизации, при охлаждении образуют ЖК-фазу.

С помощью метода РСА была изучена структура мезофазы полимеров 9, 11, 12 и 13.

Выбор данных соединений связан с тем, что температуры фазовых переходов этих полимеров лежат значительно ниже температур термодеструкции.

Влияние заместителя в циклоалифатическом фрагменте, в частности, введение метильной группы в положение 3 циклогексанового кольца, мало оказывается как на температуре перехода в ЖК-расплав, так и на интервале существования мезофазы. Однако такое изменение строения мезогенного звена приводит к изменению структуры анизотропного расплава. Как следует из данных ДСК, в случае полиэфира 13 при первом нагревании на-

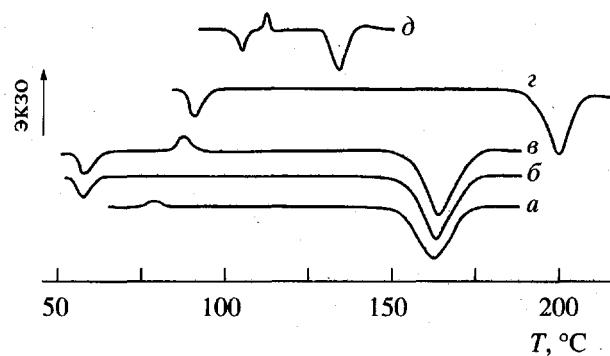


Рис. 1. Термограммы полиэфиров 13 (a), 11 (b, e), 9 (g) и 12 (d). Скорость сканирования 8 (a, b, g, d) и 1 К/мин (e).

блудается перегиб (77°C), соответствующий процессу стеклования наряду с пиком, характеризующим переход из ЖК-фазы в изотропную (рис. 1, термограмма a). В случае аналогичного полимера, содержащего незамещенные циклогексаноно-

Таблица 3. Значение межплоскостных расстояний d , для полимеров 9, 11 и 13 (табл. 2) при различных температурах

Поли- мер	$T, ^\circ\text{C}$	Значение $d, \text{\AA}$
9	20	11.18; 9.32; 5.01; 4.39; 3.67
	160	11.12; 9.25; [7.1; 6.79; 5.73 – очень слабые]; 5.09; 4.37; 3.64; 2.76
11	20	4.7–4.9 (гало)
	75	11.17; 9.32; 5.31; 4.46; 3.81; 3.62; 3.41
	110	10.93; 9.43; 7.71; 5.23; 4.42; 3.79; 3.32
	170	4.7–4.9 (гало)
12	20	13.18; 6.37; 5.26; 4.22; 4.00
	70	25.78; 13.50; 6.38; 5.30; 4.94; 4.26; 4.23; 3.84
	101	27.08; 13.37; 6.41; 5.35; 5.06; 4.28; 4.08; 3.86
	107	13.38; 6.44; 5.37; 4.30; 4.04
	114	13.08; 6.30; 5.25; 4.21; 4.01
	130	4.7–4.9 (гало)

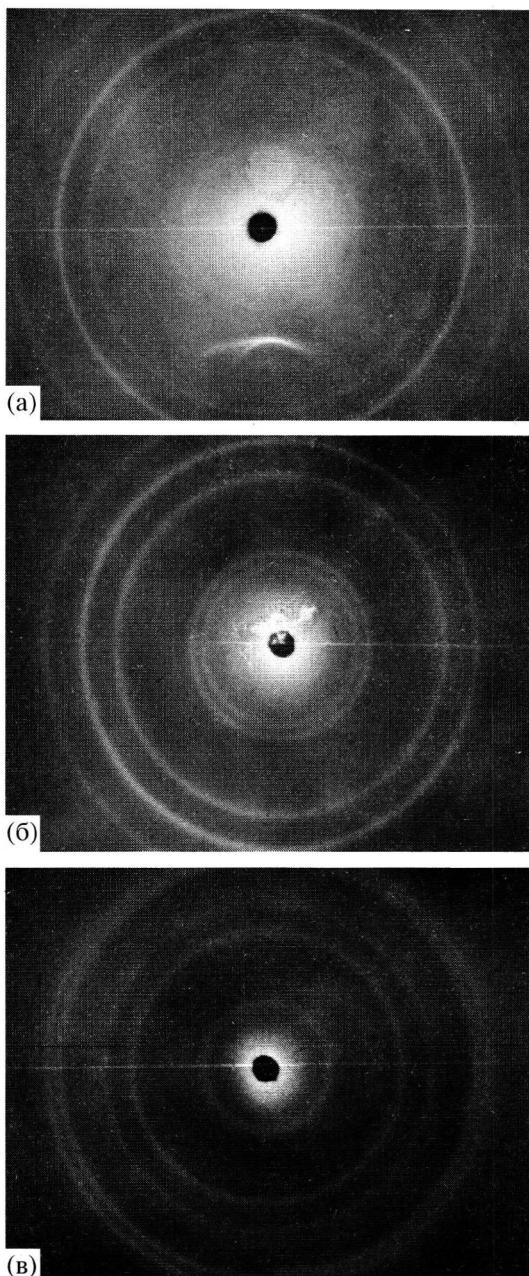


Рис. 2. Рентгенограммы полиэфиров 9 (а), 11 (б) и 12 (в). $T = 160$ (а), 75 (б) и 70°C (в). Масштаб 1 : 2.

вые фрагменты (полимер 11), наблюдаются два экзотермических пика (рис. 1, термограмма 6), соответствующих температуре перехода в ЖК-фазу (55°C) и температуре изотропизации (165°C). На рентгенограммах полиэфира на основе 3-метилциклогексанона (полимер 13) как непосредственно после синтеза, так и после отжига в ЖК-фазе наблюдается диффузное гало, характерное для нематического типа ЖК-упорядочения. Эти данные свидетельствуют о значительно меньшей упорядо-

ченности полиэфира на основе 3-метилциклогексанона по сравнению с незамещенным аналогом в твердом состоянии. Подтверждением этого факта является образование полимером 13 нематических структур, в то время как у полимера 11 наблюдаются лишь текстуры, характерные для смектиков.

На рентгенограмме образца полимера 9 непосредственно после синтеза наблюдаются пять слабых рефлексов, свидетельствующих о частичной кристалличности объекта. Межплоскостные расстояния приведены в табл. 3. После отжига при 160°C, т.е. в ЖК-фазе, появляется 10 четких рефлексов (рис. 2а), что свидетельствует об образовании высокоупорядоченного смектического расплава. При нагревании образца эти рефлексы сохраняются вплоть до 200°C. На термограмме данного полимера наблюдаются эндотермические переходы при 86°C и 201°C (рис. 1, кривая 2).

На рентгенограмме полимера 11 непосредственно после синтеза получено диффузное гало в области больших углов. Это указывает на уменьшение его упорядоченности по сравнению с полимером 9, что связано с увеличением длины метиленового участка полиэфирной цепи. После отжига при 75°C внутри интервала существования мезофазы на рентгенограмме появляются семь рефлексов (рис. 2б), что свидетельствует об образовании полиэфиром 11 мезофазы смектического типа. Меньшее число рефлексов при увеличении длины спейсера, возможно, является следствием уменьшения степени порядка внутри слоев. При 110°C кристаллические рефлексы сохраняются, хотя их межплоскостные расстояния несколько изменяются. При 170°C рефлексы исчезают, что связано с переходом полимера в изотропную фазу.

На термограмме полимера 11 при скорости сканирования 8 К/мин наблюдается два эндотермических перехода при 55 и 165°C (рис. 1, кривая 6). При сканировании же со скоростью 1 К/мин кроме этих двух пиков на термограмме имеется еще экзотермический пик при 91°C (рис. 1, кривая 8). Появление данного пика, по-видимому, можно объяснить процессом упорядочения, в результате чего происходит совершенствование или изменение ЖК-структуры, например, как показано на рис. 3.

На термограмме полимера 12 уже при скорости сканирования 8 К/мин наблюдаются два эндотермических перехода при температурах 90–109°C и 117–135°C, а также экзотермический переход в области температур 110–117°C (рис. 1δ). При уменьшении скорости сканирования до 5 К/мин положение пиков сохраняется, но при этом интенсивность первого пика плавления несколько уменьшается, а интенсивности второго пика плавления и пики кристаллизации возрастают.

На рентгенограмме полимера 12 после синтеза наблюдается ряд широких рефлексов (табл. 3). При прогревании до 65°C кристаллическая структура улучшается, на рентгенограмме появляется рефлекс в области малых углов с $d = 27 \text{ \AA}$, близким к длине мономерного фрагмента (рис. 2в). Расчетная длина мономерного звена в транс-конформации равна 28 Å, при этом длина жесткого фрагмента составляет 14.7 Å.

При прогревании до 101°C кристаллические рефлексы сохраняются, а межплоскостное расстояние увеличивается до 27 Å. После прогревания до 107°C малоугловой рефлекс на рентгенограмме исчезает, но рефлексы под большими углами остаются. При нагревании до 130°C кристаллические рефлексы исчезают.

Сравнение полученных рентгенограмм показывает, что полимеры 9 и 11 образуют сходную частично кристаллическую структуру, отличную, однако, от структуры, образуемой полимером 12. Полимер 12 после отжига образует кристаллическую структуру, типичную для ЖК-полимеров со слоевой упорядоченностью вдоль осей молекул. При прогревании от 107 до 114°C происходит совершенствование боковой укладки, что соответствует экзотермическому переходу на термограмме в данной области температур и уменьшению межплоскостных расстояний. При 130°C полимер переходит в изотропную фазу. Этому переходу соответствует второй пик плавления на термограмме.

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что определяющим моментом совершенствования слоевой структуры является взаимодействие мезогенных групп, существующих в виде изогнутых под некоторым углом палочек, например, как представлено на рис. 3. Легкость структурирования определяется длиной гибкого участка полимерной цепи, обеспечивающей свободу движения жестких блоков. Окончательно этот вопрос будет решен на основе кристаллографических данных, которые будут опубликованы в дальнейшем.

Экзотермический переход, соответствующий совершенствованию боковой укладки в полимерах 9 и 11, должен быть мал, поскольку заметного

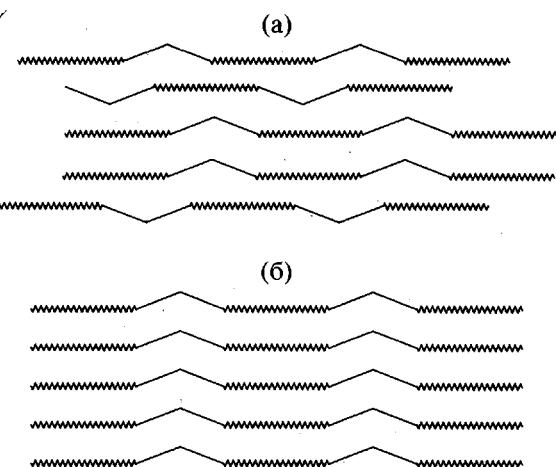


Рис. 3. Возможные структуры существования мезофазы полиэфиров 11 (а) и 12 (б).

уменьшения межплоскостных расстояний на рентгенограммах не наблюдается. Возможно, поэтому он и не фиксируется на термограмме полимера 9, а на термограмме полимера 11 его удается зафиксировать лишь при скорости сканирования 1 К/мин.

Из приведенных исследований видно, что полимеры, синтезированные на основе циклогексацислонавилина и гибких метиленовых развязок, способны образовывать специфическое ЖК-состоинание с нарушением слоевого порядка вдоль осей молекул и сохранением порядка в боковом направлении в тех случаях, когда гибкий и жесткий фрагменты становятся сравнимы по длине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorlender D. // Ber. 1921. B. 54. S. 2261.
2. Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V., Agrinskaya N.V. // Polycondensation 96. Internat Symp. on Polycondensation. Paris. 1996. P. 347.
3. Vorlender D. // Ber. 1925. B. 58. S. 118.
4. Papa D., Schwenk E., Villani F. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3356.
5. Garber D. Pat. 2239584 USA. 1958.
6. Braude E.A., Forbes W.F., Gofson B.F. // J. Chem. Soc. 1957. P. 4711.
7. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Химия, 1972. С. 497.
8. Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пирнер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.

Liquid-Crystalline Polyesters Based on Dibenzalidenecycloalkanones

G. N. Khimich, A. V. Ten'kovtsev, G. N. Matveeva, and A. Yu. Bilibin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—A series of LC polymers containing 2,6-dibenzalidenecyclohexanone and 2,5-dibenzalidenecyclopentanone moieties as the mesogenic units was synthesized. It was shown that the effect of the ring size on the phase transition temperatures is smaller than that of substituents in the mesogenic unit. X-ray diffraction and DSC studies demonstrate that the polymers devoid of substituents in the cycloalkane unit form smectic melts, whereas 3-methylcycloalkanone derivatives behave as nematics.