

УДК 561.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НА ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ. РЕТРО-РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ¹

© 2000 г. А. В. Теньковцев, О. В. Романенко

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

Поступила в редакцию 07.06.99 г.
Принята в печать 31.08.99 г.

Определены константы скорости ретро-реакции Дильса–Альдера сополиэфиров, содержащих остатки *транс*-дибензо-[b,d]-бицикло[2.2.2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты. Показано, что скорость реакции возрастает примерно вдвое при переходе от изотропной к ЖК-фазе.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое количество работ, посвященных химии полимерных жидкокристаллов, некоторые принципиальные проблемы, связанные со свойствами анизотропных полимерных систем, в настоящее время изучены еще недостаточно. Одной из таких проблем является влияние ЖК-состояния на полимераналогичные превращения и реакционную способность химических соединений вообще.

Вопрос о влиянии фазового состояния на химические и стереохимические превращения молекул, несмотря на большое количество работ [1, более 200 ссылок], до настоящего времени является дискуссионным. Достоверно известно лишь о влиянии ЖК-окружения на E-Z-изомеризацию двойной связи, скорость атропоизомеризации и счищанное число других процессов. В работах Платэ, Америка и Кренцеля было показано [2], что проведение полимеризации в анизотропной фазе дает возможность получения ориентированных и в ряде случаев стереорегулярных полимеров. Установлено также влияние анизотропии системы на скорость радикальной полимеризации. Однако многостадийность полимеризации (наличие ряда последовательно-параллельных реакций, таких

как инициирование, обрыв, передача цепи и т.п.), а также изменение физических свойств системы (в частности, вязкости) сильно осложняют изучение реакций подобного типа.

Исследование других (помимо реакций полимеризации) превращений макромолекул в анизотропных расплавах, в частности влияния ЖК-состояния на полимераналогичные превращения, до настоящего времени практически не проводилось.

Настоящая работа посвящена изучению влияния мезоморфизма на ретро-реакцию Дильса–Альдера в ряду термотропных ароматических полиэфиров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

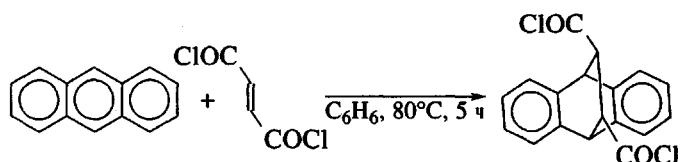
В качестве структурного элемента полимерной цепи, способного к ретро-диеновому синтезу, был выбран остаток *транс*-дибензо-[b,d]-бицикло[2.2.2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты. Этот выбор определялся несколькими факторами. С одной стороны, как известно [3], аддукты антрацена с производными фумаровой кислоты являются стабильными до температуры 200–220°C, что позволяет использовать для синтеза полимеров метод высокотемпературной безакцепторной поликонденсации дихлорангидридов с диолами, наиболее пригодный для получения полностью ароматических ЖК-полиэфиров [4]. С другой стороны, производные *транс*-дибензо-[b,d]-би-

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

цикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты при термолизе в интервале 220–300°C количественно разлагаются с образованием антрацена и производных фумаровой кислоты [5], причем продукты реакции инертны по отношению к сложно-эфирным связям, что в свою очередь позволяет избежать побочных процессов, связанных с деструкцией полимерной цепи. Кроме того, в результате ретро-реакции Дильса–Альдера анизотропия формы макромолекулы должна существенно меняться вследствие превращения не способству-

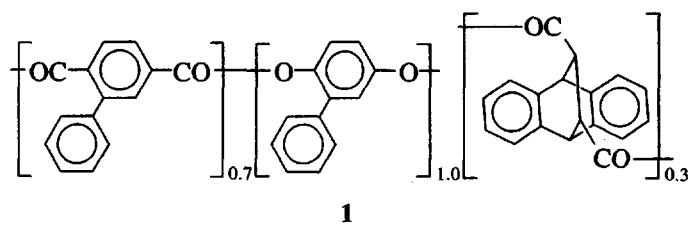
ющих ЖК-упорядочению фрагментов *транс*-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты (кинк-элемент) в остатки фумаровой кислоты, которые, как известно [6], являются типичными элементами мезогенных групп полиэфиров.

Не описанный ранее дихлорангидрид *транс*-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты был получен по схеме

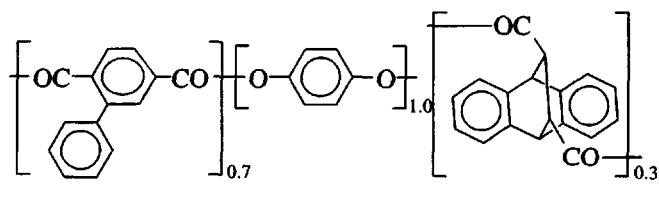


Попытка получить требуемый продукт из ангидрида *цикло*-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты (аддукт антрацена с малеиновым ангидридом) с использованием стандартных методов (PCl_5 , $\text{SOCl}_2 + \text{ZnCl}_2$, $\text{PCl}_5 + \text{ZnCl}_2$) к успеху не привела: в качестве единственного продукта во всех случаях удалось выделить только исходный ангидрид.

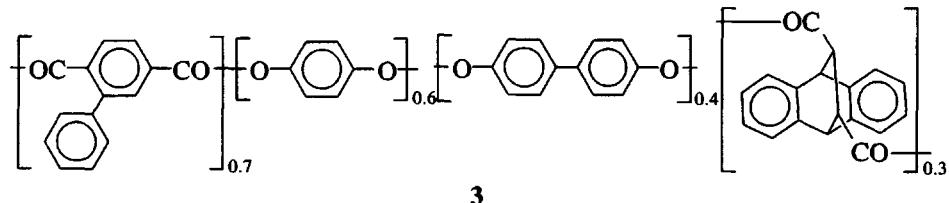
Для исследования ретро-реакции Дильса–Альдера были выбраны сополиэфиры, содержащие 30 мол. % остатков *транс*-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты, а также остатки 2,5-бифенилдикарбоновой кислоты, 2,5-диоксибифенила, гидрохинона и 4,4-диоксибифенила



1



2



3

Свойства сополиэфиров

Сополиэфир	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{и}}$, °C	[η] (25°C), дL/g
1	189	—	0.49 (CHCl_3)
2	230	—	0.27 (CHCl_3)
3	180	295	0.28 ($\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3$)

Этот выбор определялся тем, что использование указанных мономеров позволяет получить как жидкокристаллические, так и нежидкокристаллические полимеры с температурами плавления

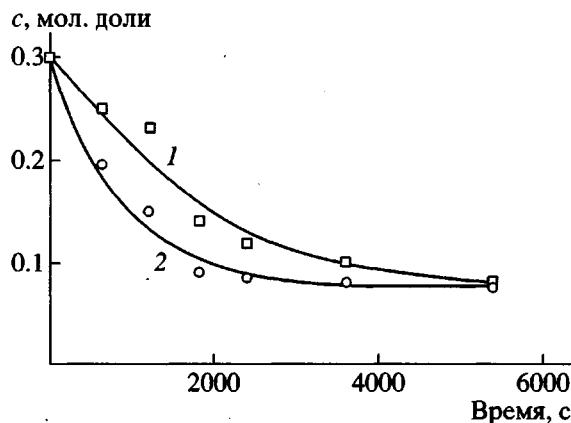


Рис. 1. Зависимость содержания остатков транс-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты в сополиэфирах от времени нагревания при 240°C: 1 – сополиэфир 1, изотропная фаза; 2 – сополиэфир 3, ЖК-фаза.

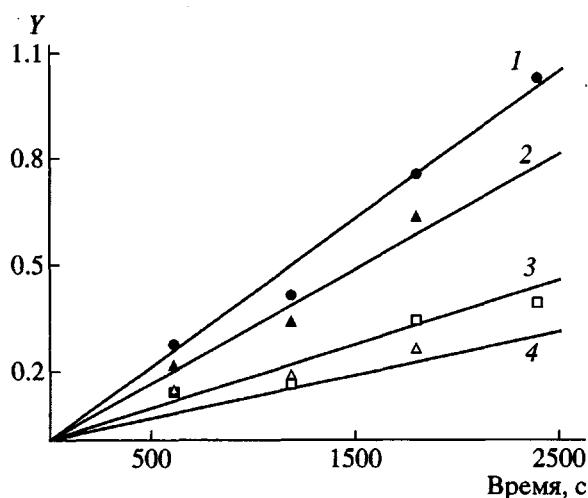


Рис. 2. Линеализованные зависимости скорости реакции от времени: 1 – сополимер 3, ЖК-фаза; 2 – сополимер 2, ЖК-фаза; 3 – сополимер 1, изотропная фаза; 4 – сополимер 2, изотропная фаза.

180–220°C, причем полиэфиры, не содержащие остатков транс-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты, термостабильны до 350°C и растворимы в некоторых органических растворителях [7], что позволяет использовать для анализа состава полимеров метод спектроскопии ЯМР.

Синтез полимеров проводили методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе 1-хлорнафталина при 175°C в течение 4 ч.

Свойства полученных полиэфиров приведены в таблице. Как видно, полиэфиры на основе 2,5-бифенилдикарбоновой кислоты и 2,5-диоксибифенила (1), а также 2,5-бифенилдикарбоновой кислоты и гидрохинона (2), не образуют ЖК-расплавов, в то время как полиэфир 3 способен к мезоморфизму. Отжиг при 240°C не ведет к изменению фазового состояния полиэфиров 1 и 3. В этих же условиях полимер 2 через 30 мин вследствие протекания ретро-реакции Дильса–Альдера переходит из изотропной фазы в жидкокристаллическую.

На рис. 1 представлена зависимость содержания остатков транс-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты в образцах полиэфиров 1 и 3, прогретых в течение определенного времени при 240°C. Состав сополимеров определялся методом спектроскопии ЯМР¹H по соотношению сигналов при 8.15 м.д. ($\text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^6$ остатка 2,5-бифенилдикарбоновой кислоты) и 5.00 м.д. (H^1 остатка транс-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты), а также 3.85 м.д. (H^7 остатка транс-дибензо-[b,d]-бицикло[2,2,2]октан-7,8-дикарбоновой кислоты).

Как видно из рис. 2, полученные результаты хорошо коррелируют с кинетическим уравнением для равновесного процесса типа $A \rightleftharpoons B + C$ [8]

$$kt = Y = \frac{b}{2a - b} \ln \frac{ab + x(a - b)}{a(x - b)},$$

где k – константа скорости прямой реакции, a – начальная концентрация A , b – равновесная концентрация A , x – текущая концентрация A в момент времени t .

При этом константа скорости реакции сополиэфира 1, не способного к образованию ЖК-упорядочения, составляет $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ с⁻¹, а сополиэфира 3, способного к образованию мезофазы, равна $(4.5 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ с⁻¹. В случае сополиэфира 2, константа скорости реакции в первые 30 мин, т.е. когда полимер находится в изотропной фазе, составляет $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ с⁻¹, а в дальнейшем,

при переходе в ЖК-состояние, увеличивается до $(3.2 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ с⁻¹, причем эти значения хорошо согласуются с константами скорости реакции полимеров 1 и 3 для соответствующих фазовых состояний.

Таким образом, можно заключить, что при изменении фазового состояния системы (переход от изотропного к ЖК-состоянию), скорость ретро-реакции Диельса–Альдера изменяется примерно вдвое, что, очевидно, связано с изменением степени упорядоченности реакционной системы. По нашему мнению, увеличение скорости реакции является следствием воздействия ЖК-матрицы, заставляющей макромолекулу приобрести более вытянутую анизометрическую (палочкообразную) форму, которая предпочтительна для мезоморфного упорядочения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weiss R.G. // Tetrahedron. 1988. V. 44. № 12. P. 3413.
2. Кренцель Б.А., Америк Ю.Б. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных веществ. М.: Наука, 1981.
3. Кельцель М.С. // Органические реакции / Под ред. Адамса Р. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. Т. 4.
4. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Piraner O.N., Pashkovski E.E., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1985. B.186. № 8. S. 1575.
5. Зуев В.В., Кевер Е.Е., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 6. С. 134.
6. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
7. Степанова А.Р. Дис. канд. хим. наук. Санкт-Петербург: ИВС РАН, 1992.
8. Справочник химика. / Под ред. Никольского Б.П. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3 С. 843.

Effect of Liquid-Crystalline State on the Polymer-Analogous Transformations. Diels–Alder Retro Reaction in Aromatic Polyesters

A. V. Ten'kovtsev and O. V. Romanenko

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

Abstract—The rate constants for the Diels–Alder retro reaction of copolymers containing residues of *trans*-dibenzo-[b,d]-bicyclo[2.2.2]octane-7,8-dicarboxylic acid were determined. It was shown that the rate of the process increases by a factor of about two upon the transition from the isotropic to the LC phase.