

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИАРИЛАТОВ

**© 2001 г. В. Ю. Войтекунас, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова,
С. В. Виноградова, Т. М. Каменева**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

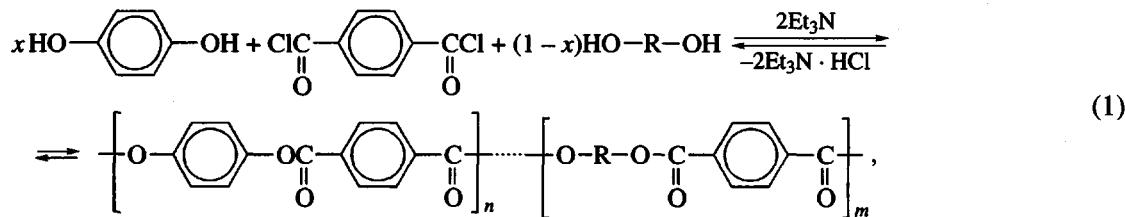
Поступила в редакцию 10.10.2000 г.
Принята в печать 27.12.2000 г.

Акцепторно-катализитической полиэтерификацией в растворе синтезированы и исследованы фторсодержащие гомо- и сополиарилаты на основе хлорангидрида терефталевой кислоты, гидрохинона и фторсодержащих бисфенолов *бис*-(4'-гидроксифенил)-2,2-гексафторпропана, 4,4'-*бис*-(гидроксифенокси)тетрафторбензола и 4,4'-*бис*-(гидроксифенокси)октафтордифенила. Использование бисфенола *бис*-(4'-гидроксифенил)-2,2-гексафторпропана, 2-гидроксифеноксизамещенных тетрафторбензола, 2- и 4-гидроксифеноксизамещенных октафтордифенила приводит к образованию ЖК-гомо- и сополимеров. Установлено, что при введение атомов хлора в *ортого*-положение бисфенола *бис*-(4'-гидроксифенил)-2,2-гексафторпропана и использование димерного *бис*-(4'-гидроксифенил)-2,2-гексафторпропана происходит образование гомо- и сополимеров, не обладающих ЖК-свойствами.

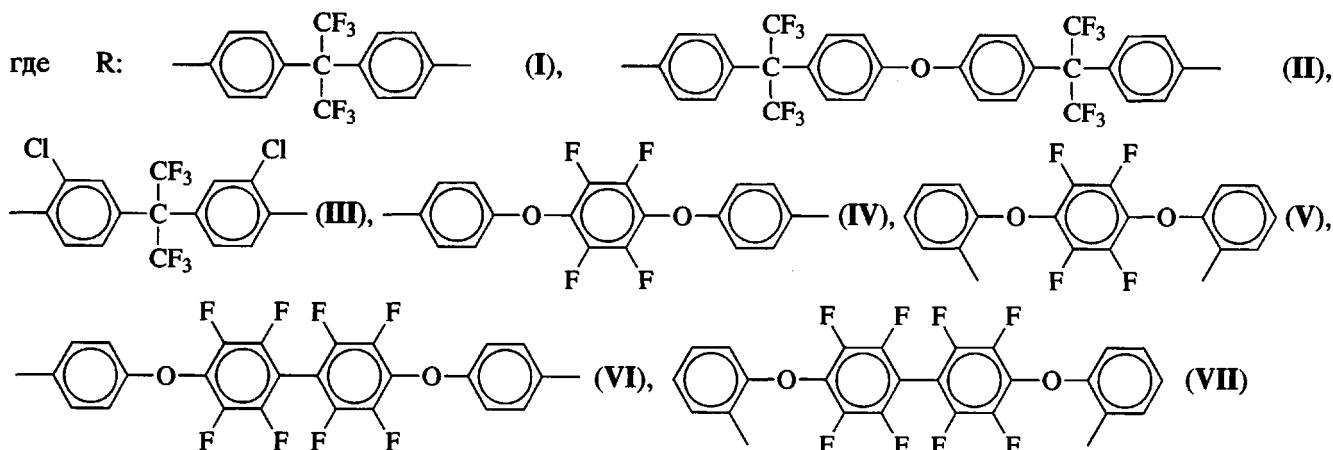
Жидкокристаллические термотропные ароматические сложные полиэфиры представляют особый интерес из-за их высокой прочности и теплостойкости, малой горючести, хороших диэлектрических свойств. Практически все полимерные жидкие кристаллы являются органическими соединениями [1, 2], и в литературе имеется мало данных по элементоорганическим ЖК-полиарилатам. В связи с этим представляется целесообразным проведение исследований по синтезу поликонденсационных элементоорганических ароматических сложных ЖК-полиэфиров, поскольку введение различных элементов в макромолекулы придает

полимерам необычные свойства. К таким полимерам относятся, например, описанные нами ранее карборансодержащие поли- и сополиарилаты, специфические свойства которых обусловлены участием карборановых фрагментов в образовании сшитых трехмерных структур приводящих в конечном счете к фиксации мезофазы [3].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых ЖК-полимеров и сополимеров на основе фторсодержащих бисфенолов. Реакция получения полиэфиров и их строение представлены на схеме



E-mail: vasnev@ineos.ac.Ru (Васнев Валерий Александрович).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам, их константы соответствовали литературным данным [4–8].

Синтез поли- и сополиарилатов осуществляли методом акцепторно-катализитической поликонденсации в растворе. Фторсодержащие бисфенолы выступали в качестве третьего компонента, вводимого в структуру политефталатгидрохинона. Во всех случаях выход полимеров составлял 94–98%. Ниже в качестве примера приведена методика получения сополитефталата гидрохинона (ГХ) и бис-(4'-гидроксифенил)-2,2-гексафторпропана (гексафтордиана).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 1.015 г (0.005 моля) хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК), 1.176 г (0.0035 моля) гексафтордиана, 0.165 г (0.0015 моля) ГХ и 25 мл хлороформа, очищенного от метанола. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 40°C, в течение нескольких секунд добавляли 1.01 г (0.001 моля) триэтиламина и через 2 ч полученный полимер высаживали в метиловый спирт, отфильтровывали, отмывали водой от солянокислого триэтиламина и сушили в вакууме 12–15 ч при 50°C до постоянной массы.

Приведенные вязкости сополимеров определяли для их 0.5%-ных растворов в смеси тетрахлорэтан : *n*-хлорфенол = 1 : 3 (по объему) при 25°C.

ЖК-свойства полимеров исследовали методом поляризационной оптической микроскопии.

Термомеханические кривые полимеров снимали на приборе Цетлина в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН. Из полимеров для испытания готовили таблетки толщиной 2 и диаметром 4.5 мм. Давление на пуансон (диаметр 4 мм)

составляло 0.08 МПа; скорость охлаждения образцов 15 град/мин. За температуру размягчения принимали температуру, соответствующую точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, наиболее уязвимым местом полиарилатов с точки зрения их термической стойкости, помимо сложноэфирных связей, является заместитель у центрального углеродного атома бисфенола, в частности метильные группы в случае бис-(4'-гидроксифенил)-2,2-пропана (диана). Замена диана при синтезе полиарилатов на гексафтордиан, т.е. замена метильных групп на трифторметильные, позволяла надеяться на получение полимеров, обладающих повышенной термостойкостью по сравнению с полиарилатами диана [3]. Из представленных на рис. 1 термогравиметрических кривых сополиарилатов видно, что, действительно, в полимере на основе терефталевой кислоты, ГХ и диана 2%-ная потеря массы происходит при 350°C, в то время как в аналогичном сополиарилате на основе гексафтордиана – при 400°C.

Замена атомов Н на F в изопропилиденовой группе диана была интересна и для выяснения влияния ее на ЖК-свойства образующихся полимеров. При сопоставлении сополитефталатами ГХ и диана [3] было установлено, что замена метильных групп на трифторметильные приводит к получению сополиарилатов с более высокими температурами размягчения. ЖК-свойства таких полимеров начинают проявляться на 70–80°C выше, чем у соответствующих сополиарилатов

ГХ и диана [3]. Как видно из представленных в таблице и на рис. 2 данных, увеличение мольного содержания гексафтордиана в структуре сополиарилатов способствует увеличению их температур размягчения с 200 до 240°C. Обращает на себя внимание "размытый" характер термомеханической кривой 2 (рис. 2), что может быть связано со значительной композиционной неоднородностью образца с большим содержанием жестких гидрохинонтерефталатных звеньев. По данным поляризационной оптической микроскопии температура плавления и температурный интервал существования ЖК-расплава сополимеров 2–4 практически не зависят от их состава. Верхний предел существования мезофазы ограничен температурой 400°C, при которой в сополимере начинают интенсивно идти деструктивные процессы (рис. 1). Гомополитерефталат гексафтордиана (таблица, образец 5), является аморфным и не обладает ЖК-свойствами, что, очевидно, связано с разупорядочиванием кристаллической структуры полимеров за счет введения большого количества изгибающих мостиковых гексафторизопропилиденовых групп.

Использование бисфенола II (бис-гексафтордиана), т.е. "сдвоенного" гексафтордиана, для синтеза сополиарилатов привело к получению полимеров с более низкими температурами размягчения по сравнению с соответствующими сополитефталатами ГХ и гексафтордиана, что, по-видимому, связано с появлением в структуре макромолекулы простых эфирных групп, за счет которых создается большая гибкость и менее плотная упаковка полимерных цепей (таблица, образцы 6–8, рис. 3). Увеличение содержания бис-гексафтордиана в сополимере заметно влияет на вид термомеханических кривых (рис. 3). Для образца 6 с высоким содержанием гидрохинонтерефталатных звеньев (70 мол. %), как и в случае сополимера на основе гексафтордиана (рис. 2, кривая 2), характерна "размытая" форма термомеханической кривой. Введение бис-гексафтордиана в количестве 70 мол. % от суммы диолов в структуру жесткого политефталата ГХ способствовало заметному изменению вида термомеханической кривой сополимера, согласно которой температура начала течения полимера около 300°C (рис. 3, кривая 8). Кроме того, у данного сополимера появилась растворимость в смеси тетрахлорэтана и *n*-хлорфенола, что позволило измерить его вязкость. Обращает на себя внимание тот факт, что все приведенные в таблице сополимеры с различным содержанием бис-гексафтордиана в их структуре и гомополитефталат бис-гексафтордиана (образец 9) не проявляют ЖК-свойств.

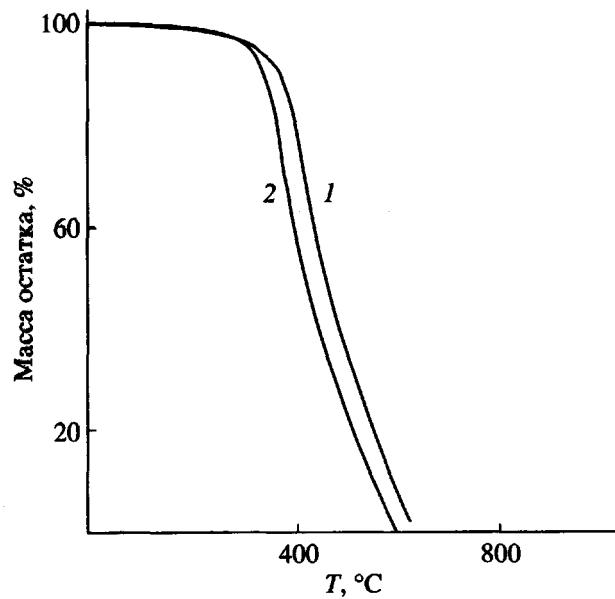


Рис. 1. Результаты динамического ТГА на воздухе (скорость нагревания 5 град/мин) для сополитефталата гидрохинона и диана (1), а также гидрохинона и гексафтордиана (2). Соотношение компонентов 50 : 50 мол. %.

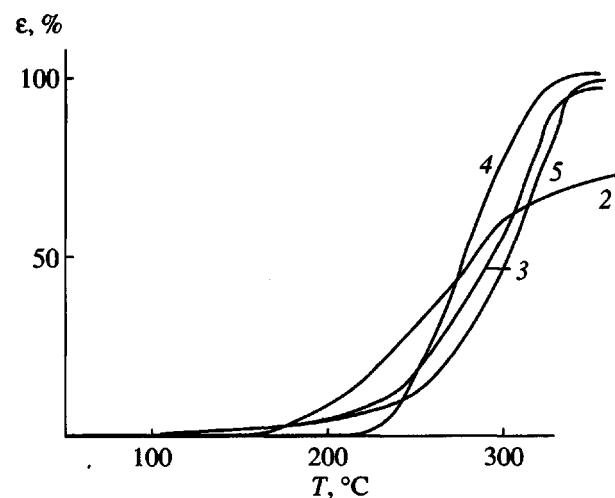


Рис. 2. Термомеханические кривые поли- и сополитефталатов гидрохинона и гексафтордиана. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Таким образом, замена атомов H на F в изопропилиденовой группе, т.е. переход от диана к гексафтордиану, а затем и к бис-гексафтордиану, оказывает влияние на способность сополимеров образовывать ЖК-расплав и на температурный интервал существования мезофазы. В случае дианодержащих сополимеров температура образования мезофазы находится в области 215–230°C [3].

Некоторые химические и физико-химические свойства фторсодержащих полимеров

Образец, №	Мономеры	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	Фазовое состояние*	Температура размягчения, °C	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и гексафтордиана						
1	ГХ : XATK	1.0 : 1.0	н. р	кр	Не размягчается до 500	-
2	ГХ : XATK : I	0.7 : 1.0 : 0.3	»	»	200	300–400
3	ГХ : XATK : I	0.5 : 1.0 : 0.5	0.82	сл. кр	225	295–400
					180**	220–360**
4	ГХ : XATK : I	0.3 : 1.0 : 0.7	1.02	»	240	300–400
5	XATK : I	1.0 : 1.0	0.46	ам	255	-
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и бис-гексафтордиана						
6	ГХ : XATK : II	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	185	-
7	ГХ : XATK : II	0.5 : 1.0 : 0.5	»	сл. кр	180	-
8	ГХ : XATK : II	0.3 : 1.0 : 0.7	0.36	»	300	-
9	XATK : II	1.0 : 1.0	0.26	ам	180	-
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и дихлоргексафтордиана						
10	ГХ : XATK : III	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	170	-
11	ГХ : XATK : III	0.5 : 1.0 : 0.5	0.20	сл. кр	175	-
12	ГХ : XATK : III	0.3 : 1.0 : 0.7	0.32	»	180	-
13	XATK : III	1.0 : 1.0	0.20	ам	175	-
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и 4,4'-бис-(4"-гидроксиленокси)тетрафторбензола						
14	ГХ : XATK : IV	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	280	-
15	ГХ : XATK : IV	0.5 : 1.0 : 0.5	»	»	245	-
16	ГХ : XATK : IV	0.3 : 1.0 : 0.7	»	»	280	-
17	XATK : IV	1.0 : 1.0	0.36	сл. кр	180	-
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и 4,4'-бис-(2"-гидроксиленокси)тетрафторбензола***						
18	ГХ : XATK : V	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	240	-
19	ГХ : XATK : V	0.5 : 1.0 : 0.5	»	»	125	160–200
20	ГХ : XATK : V	0.3 : 1.0 : 0.7	»	»	140	145–210
21	XATK : V	1.0 : 1.0	0.23	»	140	150–200
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и 4,4'-бис-(4"-гидроксиленокси)октафтордифенила						
22	ГХ : XATK : VI	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	290	290–330
23	ГХ : XATK : VI	0.5 : 1.0 : 0.5	»	»	270	300–330
24	ГХ : XATK : VI	0.3 : 1.0 : 0.7	0.26	»	200	250–330
25	XATK : VI	1.0 : 1.0	0.30	»	250	320–330
Поли- и сополитерефталаты гидрохинона и 4,4'-бис-(2"-гидроксиленокси)октафтордифенила***						
26	ГХ : XATK : VII	0.7 : 1.0 : 0.3	н. р	кр	135	230–300
27	ГХ : XATK : VII	0.5 : 1.0 : 0.5	0.33	сл. кр	145	150–220
28	ГХ : XATK : VII	0.3 : 1.0 : 0.7	0.31	»	140	140–160

* По данным РСА: кр – кристаллический; сл. кр – слабокристаллический; ам – аморфный; н. р – не растворим.

** Для сополитерефталата ГХ и диана (1.0 : 0.5 : 0.5) [3].

*** Верхний температурный предел существования мезофазы ограничен температурой изотропизации.

У сополитефталатов ГХ и гексафтордиана температура появления мезофазы заметно выше и составляет 300°C. Переход к бис-гексафтордиану привел к потере у сополимеров способности образовывать ЖК-расплав.

Использование в качестве одного из исходных соединений дихлоргексафтордиана, т.е. гексафтордиана, содержащего в *ортого*-положении к OH-группам атомы хлора (бисфенол III), привело к получению сополиарилатов 10–13, представленных в таблице. Видно, что в этом случае образуются сополимеры с пониженными (по сравнению как с сополитефталатами ГХ и дихлордиана, так и с сополитефталатами бис-гексафтордиана) температурами размягчения, не обладающие ЖК-свойствами. Отсутствие мезофазы связано, по-видимому, с наличием в макромолекулах сополимера остатков дихлоргексафтордиана, содержащих в своей структуре помимо трифторметильных групп еще и *ортого*-заместители в ароматических ядрах, которые способствуют конформационному разупорядочиванию структуры поли- и сополиарилатов.

С целью выяснения влияния F-заместителей в бензольных ядрах бисфенолов на возможность образования мезофазы в полиарилатах на их основе, для синтеза сополиарилатов были использованы *пара*-, *мета*- и *ортого*-изомеры фторсодержащих бисфенолов – 4,4'-бис-(гидроксиленокси)тетрафторбензола и 4,4'-бис-(гидроксиленокси)октафтордифенила (бисфенолы IV–VII). Свойства этих поли- и сополиарилатов представлены в таблице.

Как видно, использование *пара*-изомера 4,4'-бис-(4"-гидроксиленокси)тетрафторбензола (бисфенол IV) для синтеза политефталатов и сополитефталатов гидрохинона привело к получению не растворимых в смеси тетрахлорэтана с *n*-хлорфенолом полимеров, которые не образуют ЖК-расплав. Увеличение содержания в полимере данного фторсодержащего бисфенола с 30 до 70 мол. % (от суммы диолов) не влияет на температуры размягчения образцов (280°C).

По данным термогравиметрии, температуры размягчения сопоставимы с температурами интенсивного разложения полимеров (300°C). По-видимому, это обстоятельство является одной из причин того, что сополитефталаты не проявляют термотропных свойств. Политефталат 4,4'-бис-(4"-гидроксиленокси)тетрафторбензола с температурой размягчения 180°C (таблица, образец 17) также не является жидкокристаллическим.

Введение в структуру политефталатгидрохинона другого фторсодержащего бисфенола, изомерного бисфенолу IV – 4,4'-бис-(2"-гидроксифе-

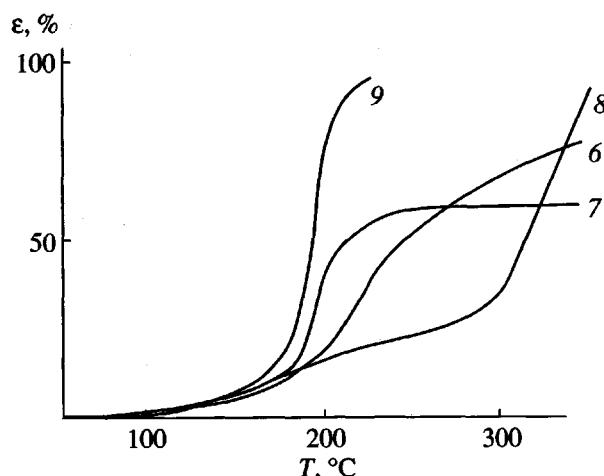


Рис. 3. Термомеханические кривые сополитефталатов гидрохинона и бис-гексафтордиана. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

нокси)тетрафторбензола (бисфенол V) с *ортого*-фрагментами в структуре, вызывает значительное снижение температур размягчения поли- и сополиарилатов и появлению у них ЖК-фазы (таблица, образцы 19–21). У сополиарилата 18 с содержанием фторсодержащего бисфенола 30 мол. % мезофаза отсутствует, что, по-видимому, связано с достаточно высокой температурой плавления сополимера, сопоставимой с температурой его деструкции, начинающейся у полимеров данного типа при 300°C. Увеличение количества фторсодержащего бисфенола в структуре сополимера до 50 и 70 мол. % (от суммы диолов) способствует уменьшению температур размягчения и плавления сополиарилатов 19 и 20 и появлению у них ЖК-фазы, температурный интервал существования которой возрастает с 40 до 65°C с увеличением количества бисфенола V. В отличие от сополиарилатов 18–20, гомополитефталат 21 растворим в смеси тетрахлорэтана и *n*-хлорфенола и образует ЖК-фазу в интервале температур 150–200°C.

Введение в структуру поли- и сополиарилатов 4,4'-бис-(4"-гидроксиленокси)октафтордифенила (бисфенола VI) с октафтордифениленовой группой (по сравнению с полимерами, содержащими остатки бисфенола IV с тетрафторфениленовой группой) способствует появлению мезофазы в полимерах.

Как видно из данных таблицы, сополимеры на основе бисфенола VI (образцы 22–24), в отличие от сополимеров, содержащих бисфенол IV (образцы 14–16), являются ЖК-полимерами и образуют мезофазу в области 250–300°C. Это различие, по-видимому, связано с большим мезогенным ха-

рактером бисфенола VI, содержащего дифениленовую группу в своей структуре. Верхний температурный предел мезофазы сополимеров 22–24 определяется протеканием деструктивных процессов. Гомополимер 25, температура плавления которого смещается в область более высоких температур (320°C), обладает нестабильной мезофазой в небольшом температурном интервале (10°C).

Использование *ортого*-изомерной формы октафтордифенилсодержащего бисфенола – 4,4'-*бис*-(2"-гидроксифенокси)октафтордифенила (бисфенол VII) способствует снижению температур размягчения и плавления образующихся сополимеров (таблица, образцы 26–28) и соответственно их переходу в ЖК-расплав, верхний предел которого ограничен температурой изотропизации.

Таким образом, использование тетра- и октафторсодержащих бисфенолов в синтезе политерафталатов гидрохинона не приводит к образованию в полимерах ЖК-фазы только в случае применения 4,4'-*бис*-(4"-гидроксифенокси)тетрафторбензола, что связано с большой жесткостью цепи полимеров на его основе и соответственно с высокими температурами плавления.

Уменьшение жесткости полимерной цепи за счет использования *ортого*-изомерных форм тако-

го бисфенола, а также применение бисфенолов с октафтордифениленовыми группами приводит к появлению в полиарилатах ЖК-фазы, интервал существования которой зависит от количества вводимого в полимерную цепь фторсодержащего фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V., Lam L. New York: Springer-Verlag, 1994.
2. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
3. Войтекунас В.Ю., Васнеев В.А., Маркова Г.Д., Дубовик И.И., Виноградова С.В., Панков В.С., Абдулин Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39, № 6. С. 933.
4. Словарь органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1–3.
5. Свойства органических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1984.
6. Салазкин С.И., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с.– Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
7. Коршак В.В., Васнеев В.А., Виноградова С.В., Бабчинец Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2573.
8. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Г.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1983. № 1. С. 22.

Synthesis and Phase State of Fluoro-Containing Copoly(arylates)

V. Yu. Voitekunas, V. A. Vasnev, G. D. Markova, S. V. Vinogradova,
and T. M. Kameneva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Fluoro-containing homo- and copoly(arylates) based on terephthaloyl chloride, hydroquinone, and fluoro-containing bis(phenols), namely, *bis*(4'-hydroxyphenyl)-2,2-hexafluoropropane, 4,4'-*бис*(hydroxyphe-noxy)tetrafluorobenzene, and 4,4'-*бис*(hydroxypheenoxy)octafluorodiphenyl, were synthesized by the solution acceptor-catalytic polyesterification, and the properties of the resulting polymers were studied. The use of *bis*(4'-hydroxyphenyl)-2,2-hexafluoropropane, 2-hydroxypheenoxy derivatives of tetrafluorobenzene, and 2- and 4-hydroxypheenoxy derivatives of octafluorodiphenyl leads to the formation of LC homo- and copolymers. It was demonstrated that the introduction of chlorine atoms into the *ortho* position of *bis*(4'-hydroxyphenyl)-2,2-hexafluoropropane and the employment of dimeric *bis*(4'-hydroxyphenyl)-2,2-hexafluoropropane bring about the production of homo- and copolymers devoid of LC properties.