

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 7, с. 1269–1271

УДК 541.64:542.954

ФУЛЛЕРЕН C₆₀ КАК СТАБИЛИЗАТОР В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

© 2008 г. В. В. Зуев

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

Поступила в редакцию 27.03.2007 г.
Принята в печать 04.03.2008 г.

Показано, что использование фуллерена C₆₀ в количестве около 0.01% мас. от массы мономеров в качестве стабилизатора при синтезе методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации ЖК-полиэфиров позволяет расширить температурный интервал проведения реакции до 220°C и исключить при этом побочные реакции спивки.

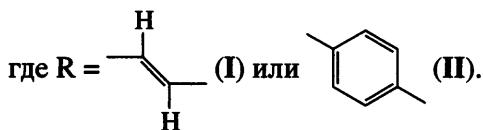
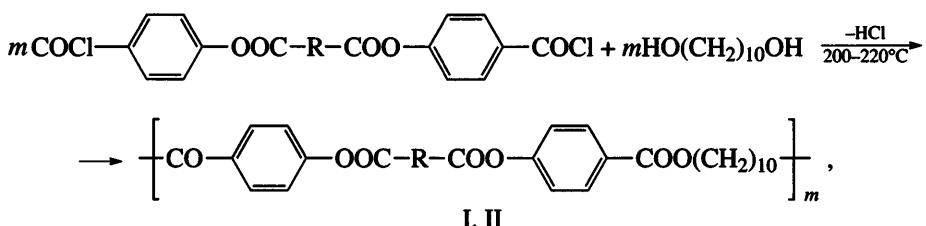
Высокотемпературную безакцепторную поликонденсацию в инертном растворителе с использованием дихлорангидридов кислот и диолов успешно применяют в синтезе полиэфиров [1], в том числе жидкокристаллических с мезогенными группами в основной цепи [2]. Использование высоких температур (до 200°C) позволяет получать полиэфиры с большой ММ за время менее 1 ч, причем при проведении реакции за большее время дальнейшего роста ММ уже не происходит [1]. Представляется, что синтез при повышенной температуре будет иметь ряд преимуществ, которые включают сокращение времени реакции до достижения максимальной ММ, возможность использования труднорастворимых мономеров, включая металлокомплексы, что может значительно повысить спектр полимеров с нетрадиционными, перспективными свойствами, а также предотвратить выпадение полимеров из реакционной смеси в процессе синтеза. Особое значение эта проблема имеет для соединений, содержащих в своей структуре двойные и тройные углерод-углеродные связи, т.е. для полимеров, перспективных в качестве активных компонентов органических электролюминесцентных устройств, проводящих полимерных систем, материалов с нелинейными

оптическими свойствами [3]. Указанные полимеры синтезируют с помощью реакций Хека, Ямомото или Судзуки [4], проведение которых при более высоких температурах позволяет использовать все перечисленные выше преимущества. Однако для этого существует препятствие – при температурах выше 200°C развиваются реакции спивки, приводящие к образованию нерастворимых продуктов неопределенной структуры [4].

Проведенное нами исследование механизма термодеструкции ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи, в том числе содержащих двойные углерод-углеродные связи в составе мезогенного фрагмента, показало, что процессы термодеструкции в подобных полимерах носят свободнорадикальный характер и начинаются отнюдь не с двойных связей: первоначально образуются феноксидные радикалы [5]. Был показан эффект фуллерена C₆₀ в качестве стабилизатора, прерывающего процессы свободнорадикальной деструкции [5, 6]. Это стимулировало нас к использованию фуллерена C₆₀ как стабилизатора и в процессе высокотемпературного синтеза ЖК-полиэфиров.

Высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией при 200–220°C дихлорангидрида терефталоил-бис-4-оксибензоата или фумароил-бис-4-оксибензоата и 1,10-декандиола были получены следующие ЖК-полиэфиры:

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).



Проведение поликонденсации при температуре 200°C , как и было показано ранее в работах [2, 7], способствует образованию линейных полимеров с характеристической вязкостью 0.76 (25°C , хлороформ) и 1.56 дл/г (25°C , трифторуксусная кислота) для полимеров I и II соответственно. Если температура реакции равна 220°C , то уже через 30 мин для обоих полимеров наблюдается образование гель-фракции, причем ее доля увеличивается до 90% и более уже через 60 мин от начала процесса. Зависимость характеристической вязкости для растворимой фракции полимера I приведена на рис. 1. Видно, что уже через 20 мин начинается скачкообразный рост значений $[\eta]$, что свидетельствует об образовании разветвленного полимера. Таким образом, проведение высокотемпературной безакцепторной поликонденсации при $T > 200^\circ\text{C}$ не позволяет получать линейные полиэфиры.

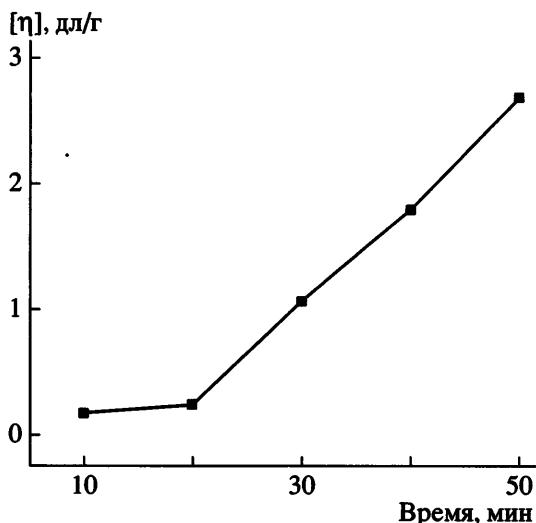


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (25°C , хлороформ) полимера I от времени проведения синтеза при 220°C .

Аналогичные синтезы осуществляли при 220°C с добавкой 0.01 мас. % от общей массы мономеров фуллерена C_{60} . Для обоих полимеров каждый синтез повторяли по 5 раз с общим временем реакции по 1 ч. При этом ни в одном случае не наблюдалось образования гель-фракции. Характеристическая вязкость образцов составляла $0.70-0.80$ дл/г (25°C , хлороформ) для полиэфира I и $1.50-1.60$ дл/г (25°C , трифторуксусная кислота) для полиэфира II. При этом существенных отличий в молекулярно-массовых характеристиках полимеров, синтезированных при 200 и 220°C , по данным высокоэффективной эксклюзационной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), нет. Так, для полимера I значения $M_n = 11.2 \times 10^3$ и 10×10^3 , $M_w = 35.6 \times 10^3$ и 33.0×10^3 соответственно. Фазовое поведение синтезированных ЖК-полиэфиров было изучено с помощью поляризационной оптической микроскопии и ДСК. Каких-либо отличий в температурах и тепловых эффектах фазовых переходов для образцов, полученных при разной температуре, обнаружено не было (таблица). Таким образом, добавка фуллерена C_{60} позволяет расширить температурный интервал проведения высокотемпературной безакцепторной поликонденсации при синтезе ЖК-полиэфиров до 220°C . При более высокой температуре начинаются процессы деструкции, имеющие не только свободнорадикальный характер [5], так что эта добавка перестает быть действенной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид терефталоил-бис-4-оксибензоата синтезировали по методу [2], а дихлорангидрид фумароил-бис-4-оксибензоата – по методу [7].

Синтез полиэфиров I и II

Эквимольные количества мономеров (по 5 ммоль) в 4 мл дифенилоксида нагревали в токе аргона в пробирке для поликонденсации в течение выбранного времени при $200-220^\circ\text{C}$. После этого полимер высаждали в толуол и переосажда-

Температура и тепловые эффекты фазовых переходов ЖК-полиэфира I, синтезированного при 200°C без фуллерена C₆₀ и при 220°C с добавкой фуллерена C₆₀

Добавка фуллерена	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _и , °C	ΔH _и , Дж/г	T ₁ , °C	ΔH ₁ , Дж/г	T ₂ , °C	ΔH ₂ , Дж/г	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _и , °C	ΔH _и , Дж/г
1-е нагревание					охлаждение				2-е нагревание			
Нет	134	7.8	164	38.4	163	11.2	130	16.0	147	4.7	162	27.1
Есть	135	15.9	165	42.1	162	10.7	134	15.7	149	7.8	164	28.7

Примечание. T_{пл} и T_и – температуры плавления и изотропизации; T₁ и T₂ – температуры перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл и кристаллизации; ΔH_{пл} и ΔH_и – энталпии плавления и изотропизации; ΔH₁ и ΔH₂ – энталпии перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл и кристаллизации.

ли из раствора в хлороформе (для полимера I) либо в трифтормукусной кислоте (для полимера II) в этиловый спирт. Выход количественный. Фуллерен C₆₀ добавляли в виде порошка в реакционную смесь из расчета 0.01 мас. % от общего количества мономеров.

Характеризация полимеров

Исследования с помощью поляризационной оптической микроскопии проводили на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом “Боэтиус”. Калориметрические эксперименты выполняли на ДСК калориметре “Perkin-Elmer Pyris 1” при скорости нагревания 10 град/мин.

ММ полимеров определяли методом ВЭЖХ на приборе “Waters Associates GPCV 2000”, с использованием трех колонок PLgel Olexis, 1,2-дихлорбензол в качестве элюента при температуре 145°C и скорости 0.8 мл/мин. Применили комбинированный детектор – дифференциальный вис-

козиметр/рефрактометр. Колонки калибровали по полистиролу в интервале M_n = 162–(5.5 × 10⁶).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
2. Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пиранер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
3. Pron A., Rannou P. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 1. P. 135.
4. Shul'pin G.B., Shilov A.E. // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 4. P. 2879.
5. Bertini F., Zuev V.V. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 12. P. 3214.
6. Zuev V.V., Bertini F., Audisio G. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 3. P. 512.
7. Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.

Fullerene C₆₀ as a Stabilizer in the Synthesis of Liquid-Crystalline Polyesters

V. V. Zuev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: zuev@hq.macro.ru

Abstract—It has been shown that owing to the use of fullerene C₆₀ (~0.01 wt % based on the monomer weight) as a stabilizer in the synthesis of a liquid crystal (LC) polyesters via high-temperature acceptorless polycondensation, the temperature interval of reaction may be widened to 220°C and the crosslinking side reactions may be eliminated.