

УДК 541.64.547.244

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАРИЛАТЫ

© 1997 г. В. Ю. Войтекунас, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, И. И. Дубовик,
С. В. Виноградова, В. С. Папков, Б. М. Абдуллин

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

Поступила в редакцию 25.07.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Акцепторно-катализитической полиэтерификацией в растворе синтезированы карборансодержащие гомо- и сополиарилаты на основе хлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана в сочетании с обычными дикарбоновыми кислотами и бисфенолами. Обсуждены факторы, влияющие на формирование в карборансодержащих сополиарилатах жидкокристаллического порядка.

К настоящему времени накоплен огромный материал по различным аспектам химии и физики ЖК-полимеров [1–4], примером которых, в частности, служат ароматические сложные полиэфиры, в первую очередь, полиарилаты.

До недавнего времени в литературе имелось очень мало данных об элементоорганических жидкокристаллических конденсационных полиэфирах. Вместе с тем у таких полимеров можно ожидать появления ряда новых свойств, в частности способности таких полимеров к термическим превращениям.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию карборансодержащих поли- и сополиарилатов на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты (КДК) или 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана (ДФК) с целью установления возможности получения на их основе ЖК-полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поли- и сополиарилатов осуществляли методом акцепторно-катализитической поликонденсации в растворе.

В качестве примера приведено получение сополитефталат-*m*-карборандикарбоксилата хлоргидрохинона.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 0.8120 г (0.004 моля) хлорангидрида терефталевой кисло-

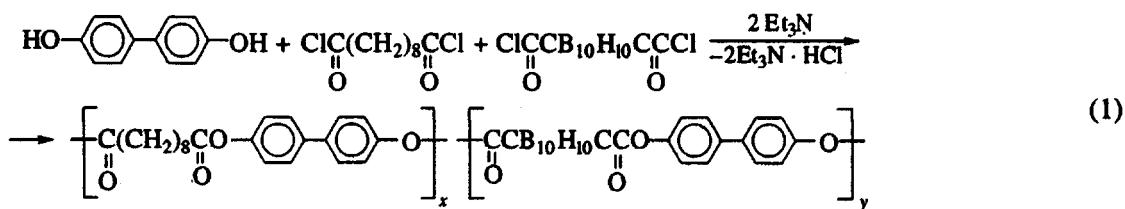
ты, 0.2030 (0.001 моля) хлорангидрида КДК, 0.7225 г (0.005 моля) хлоргидрохинона и 25 мл сухого хлороформа. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 40°C, в течение нескольких секунд добавляли триэтиламин и через 2 ч полимер высаживали в метиловый спирт, отмывали водой от солянокислого триэтиламина и сушили в вакуме 12–15 ч при 50°C до постоянной массы.

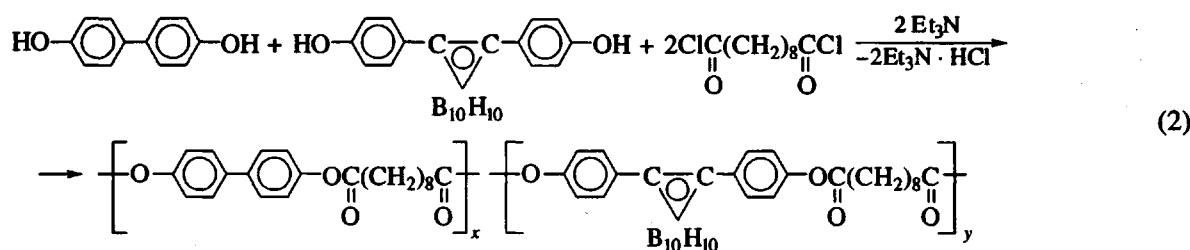
Исходные соединения и растворители очищали по описанным методикам, их константы соответствовали литературным данным [5–8].

Приведенные вязкости сополимеров определены для их 0.5%-ных растворов в смеси трифтормукусной кислоты (ТФУК) : метиленхлорид = 1 : 4 (по объему) при 25°C. ЖК-свойства полимеров исследовали с помощью методов поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ), РСА и ДСК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе карборановые фрагменты были введены в макромолекулы известного ЖК-полимера – полисебацинат 4,4'-диоксидифенила [9, 10]. С этой целью на основе дихлорангидрида КДК (уравнение (1)) и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана (уравнение (2)) получали соответствующие сополисебацинат-*m*-карборандикарбоксилаты 4,4'-диоксидифенила и сополисебацинаты 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана





В табл. 1 приведены результаты синтеза и некоторые свойства этих полимеров. На термограмме нагревания образца полисебацинат-4,4'-диоксидифенила (рис. 1, кривая 1) четко обозначены два эндотермических пика с максимумами при 185 и 255°C. Первый эндотермический пик отвечает плавлению кристаллов указанного полимера и соответственно переходу его в анизотропный расплав, а второй – изотропизации.

При переходе от гомополиарилата к сополиарилатам с карборановыми фрагментами теплота плавления полимера уменьшается с 4.2 кДж/моль для полисебацинат-4,4'-диоксидифенила (рис. 1, кривая 1) до 3.8 кДж/моль для сополисебацинат-*m*-карборандикарбоксилата 4,4'-диоксидифенила, содержащего 10 мол. % КДК (рис. 1, кривая 2) и до 2.85 кДж/моль для сополиарилата, содержащего 20 мол.% КДК (рис. 1, кривая 3). Та-

Таблица 1. Некоторые свойства полисебацинат-4,4'-диоксидифенила и карборансодержащих сополиарилатов на его основе

Образец №	Структура поли- и сополиарилатов (мольные доли соответствующих мономеров)	$\eta_{\text{пр}}^*$, дЛ/г	Фазовое состояние (PCA)**	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
1	$-\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (1.0 : 1.0)	0.40	в. кр	195–250(ПОМ) 185–255(ДСК)
2	$-\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}-\text{O}-$ (0.9 : 1.0 : 0.1)	0.42	кр	195–250(ПОМ)
3	$-\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}-\text{O}-$ (0.8 : 1.0 : 0.2)	0.42	сл. кр	195–250(ПОМ)
4	$-\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ (0.8 : 1.0 : 0.2)	0.50	сл. кр	195–250(ПОМ) 185–255(ДСК)
5	$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (0.2 : 1.0 : 0.8)	0.41	сл. кр	200–250(ПОМ)
6	$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (0.2 : 1.0 : 0.8)	0.54	сл. кр	210–250(ПОМ)

* Во всех случаях выход полимеров составлял 94–98%.

** В этой и последующих таблицах: в. кр – высококристаллический, кр – кристаллический, сл. кр – слабокристаллический.

кое уменьшение теплот плавления коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа, качественно свидетельствующими об уменьшении кристалличности полимеров при переходе от гомополиэфира к сополиэфирам и с увеличением содержания КДК в сополимере.

На термограмме сополисебацинат-*m*-карборандикарбоксилата 4,4'-диоксидифенила, содержащего 10 мол. % КДК (рис. 1, кривая 2), наблюдается только пик плавления и соответственно переход сополимера в ЖК-расплав при температуре около 200°C. Отсутствие, по данным ДСК, перехода ЖК-расплав-изотропная жидкость связано, по-видимому, с небольшой величиной теплоты этого перехода. Увеличение содержания в структуре сополиарилата КДК до 20 мол. % и выше приводит к образованию сополиарилатных структур, температурный интервал плавления которых оказывается еще более широким (рис. 1, кривая 3).

Замена КДК в структуре ЖК-сополиарилата тем же количеством (20 мол. %) изофталевой кислоты (табл. 1, сополиарилат 4) приводит к смещению в область более низких температур (225°C) только перехода ЖК-расплав-изотропная жидкость, сохраняя при этом температуру (185°C) перехода кристалл-ЖК-расплав (рис. 1, кривая 4). Терплота фазового перехода кристалл-жидкий кристалл в этом сополимере, равная 1.25 кДж/моль, уменьшается по сравнению с сополисебацинат-*m*-карборандикарбоксилат-4,4'-диоксидифенилом с таким же содержанием КДК (2.85 кДж/моль).

Введение в структуру полисебацинат 4,4'-диоксидифенила другого карборанового фрагмента – 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана в количестве 20 мол. % (от суммы бисфенолов) способствует образованию сополисебацината 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана (табл. 1, сополиарилат 5), плавящегося при 195–200°C (по данным ДСК и ПОМ) и образующего ЖК-расплав (по данным ПОМ) в интервале 200–250°C. На представленной на рис. 1 термограмме 5 этого сополиарилата, как и в случае сополиарилатов 2 и 3, наблюдается только пик плавления (4.28 кДж/моль).

Замена ДФК в структуре сополиарилата тем же количеством (20 мол. %) 4,4'-диоксидифенилметана (табл. 1, сополимер 6) приводит к увеличению (по данным ПОМ и ДСК) температуры перехода сополиарилата в ЖК-расплав (210°C).

Таким образом, введение карборансодержащих соединений в структуру полисебацинат-4,4'-диоксидифенила уменьшает кристалличность полимера и приводит к увеличению температурного интервала существования ЖК-расплава. Обнаружение в таких сополиарилатах фазовых переходо-

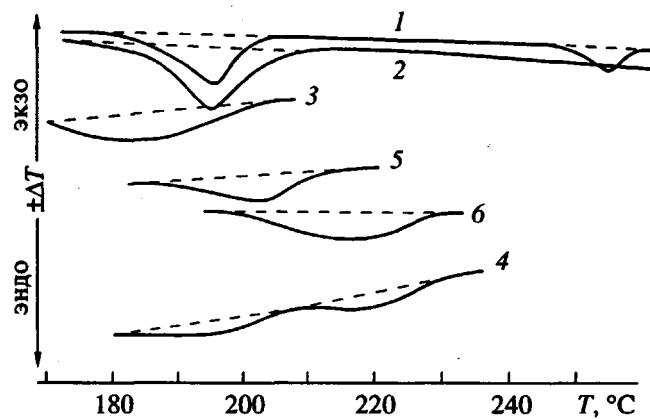
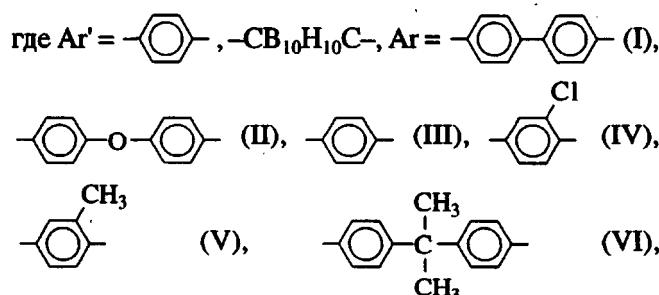
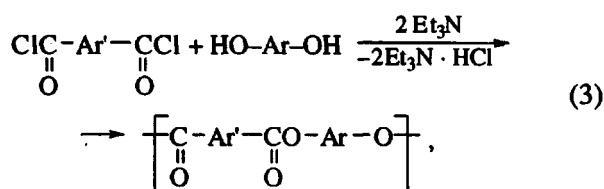


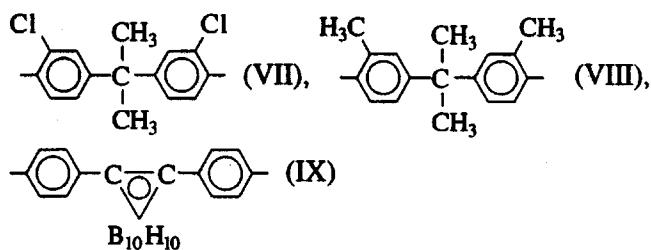
Рис. 1. Кривые ДСК образцов поли- и сополиарилатов, представленных в табл. 1. Скорость нагревания 16 град/мин в атмосфере гелия.

дов методом ДСК затруднено из-за небольших тепловых эффектов.

Согласно данным ТГА на воздухе (скорость подъема температуры 5 град/мин), полисебацинат 4,4'-диоксидифенила практически полностью разрушается при 600°C. Сополиарилат, содержащий 10 мол. % КДК, при этой температуре образует коксовый остаток с выходом 40%, а для сополиарилата, содержащего 10 мол. % ДФК, – выход остатка составляет 55%. Из этих данных следует, что введение карборановых фрагментов положительно сказывается на термических свойствах полученных сополиэфиров.

С учетом этих результатов были синтезированы новые карборансодержащие полиарилаты и сополиарилаты и исследованы их склонность к образованию ЖК-фазы, термические свойства и растворимость.





Как видно из табл. 2, замена 90 мол. % терефталевой кислоты (ТК) в структуре политетрафталата 4,4'-диоксидифенила фрагментами КДК, сообщает сополимеру растворимость и приводит к появлению (по данным ПОМ) при 260°C перехода кристалл-ЖК-расплав (сополимер 4). При полной же замене остатков терефталевой кислоты *m*-карборандикарбоновыми в структуре полиэфира происходит образование растворимого поли-*m*-карборандикарбоксилата 4,4'-диоксидифенила, не обладающего ЖК-свойствами (полимер 5).

В целом аналогичные результаты получены и для сополиэфиров 4,4'-диоксидифенилоксида (табл. 2): при введении в структуру политетрафталат-4,4'-диоксидифенилоксида звеньев КДК мезоморфные свойства появляются лишь у сополиэфира с мольным соотношением терефталевой и КДК кислот соответственно 0.1 : 0.9. Однако в этом случае способность перехода в ЖК-состояние сохраняется и для гомополимера 4,4'-диоксидифенилоксида и КДК. Из табл. 2 следует, что у ЖК-сополиарилатов на основе 4,4'-диоксидифенилоксида по сравнению с ЖК-сополиарилатами на основе 4,4'-диоксидифенила, температура образования ЖК-расплава уменьшается с 260 до 140°C.

Данные, представленные в табл. 3–5, относятся к сополиарилатам, полученным на основе ди-хлорангидридов терефталевой и *m*-карборандикарбоновой кислот, а также гидрохинона, 4,4'-ди-

оксидифенил-2,2-пропана (диана) или их хлор- и метилзамещенных.

Как видно из табл. 3, введение КДК в структуру политетрафталата гидрохинона уменьшает кристалличность полимеров. Наличие 20 и 40 мол.% (от суммы дикарбоновых кислот) звеньев КДК в макромолекулах политетрафталатгидрохинона приводит к появлению ЖК-свойств у сополиарилатов 2 и 3, но не способствует, однако, улучшению их растворимости. Дальнейшее увеличение в этих полимерах содержания КДК (до 50, 60 и 100 мол. %) приводит к потере ЖК-свойств у сополиарилатов 4 и 5 и у поликарборандикарбоксилата гидрохинона (полимер 6). Полимер 6 начинает растворяться в смеси трифтормуксусной кислоты с метиленхлоридом. В случае сополиарилатов на основе ТК, гидрохинона и диана с различным мольным соотношением диолов (табл. 3, полимеры 7–9), температура начала появления у сополимеров ЖК-свойств уменьшается с увеличением в них содержания диана; в этом же ряду расширяется температурный интервал существования ЖК-расплава. Повышение содержания звеньев диана в этих сополиарилатах не улучшает растворимости: они не растворяются в тетрахлорэтане, трифтормуксусной кислоте и в ее смеси с хлористым метиленом (1 : 4 по объему). С введением в структуру таких сополимеров фрагментов КДК в количестве 20 мол.% (от суммы дикарбоновых кислот) сополиарилаты начинают растворяться в смеси указанных растворителей, но теряют ЖК-свойства, что, по-видимому, связано с нарушением регулярности и линейности их структуры (табл. 3, полимеры 10 и 11).

Использование хлорзамещенных гидрохинона и диана для синтеза гомо- и сополиарилатов, представленных в табл. 4, по сравнению с незамещенными диолами (табл. 3) приводит к заметно-

Таблица 2. Поли- и сополитетрафталаты и поли- и сополи-*m*-карборандикарбоксилаты 4,4'-диоксидифенила (I) и 4,4'-диоксидифенилоксида (II)

Образец, №	Мономеры (из уравнения (3))	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g	Фазовое состояние (PCA)	Температурный интервал существования ЖК-расплава*, °C
1	TK : I	1.0 : 1.0	Не растворим	кр	Нет
2	TK : КДК : I	0.9 : 0.1 : 1.0	»	кр	»
3	»	0.5 : 0.5 : 1.0	»	кр	»
4	»	0.1 : 0.9 : 1.0	0.22	кр	260–360
5	КДК : I	1.0 : 1.0	0.43	сл. кр	Нет
6	TK : II	1.0 : 1.0	Не растворим	сл. кр	»
7	TK : КДК : II	0.5 : 0.5 : 1.0	»	сл. кр	»
8	»	0.1 : 0.9 : 1.0	0.20	сл. кр	140–360
9	КДК : II	1.0 : 1.0	0.32	сл. кр	140–260

* Здесь и в табл. 3–6 при 360°C начинают интенсивно протекать процессы термодеструкции полимера.

Таблица 3. Поли- и сополитерефталаты и поли- и сополи-*m*-карборандикарбоксилаты гидрохинона (III) и диана (VI)

Образец, №	Мономеры (из уравнения (3))	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	Фазовое состояние (PCA)	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
1	TK : III	1.0 : 1.0		не растворим	в. кр
2	TK : КДК : III	0.8 : 0.2 : 1.0		»	кр
3	»	0.6 : 0.4 : 1.0		»	»
4	»	0.5 : 0.5 : 1.0		»	сл. кр
5	»	0.4 : 0.6 : 1.0		»	»
6	КДК : III	1.0 : 1.0	0.22		»
7	TK : III : VI	1.0 : 0.6 : 0.4		не растворим	кр
8	»	1.0 : 0.5 : 0.5		»	»
9	»	1.0 : 0.4 : 0.6		»	»
10	TK : КДК : III : VI	0.8 : 0.2 : 0.4 : 0.6	0.40		ам
11	»	0.8 : 0.2 : 0.3 : 0.7	0.55		»

Примечание. Здесь и в табл. 4, 5 ам – аморфный.

Таблица 4. Поли- и сополитерефталаты и поли- и сополи-*m*-карборандикарбоксилаты хлоргидрохинона (IV) и дихлордиана (VII)

Образец, №	Мономеры (из уравнения (3))	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	Фазовое состояние (PCA)	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
1	TK : IV	1.0 : 1.0		не растворим	кр
2	TK : IV : VII	1.0 : 0.6 : 0.4	0.68	сл. кр	230–360
3	»	1.0 : 0.5 : 0.5	0.78		210–360
4	»	1.0 : 0.4 : 0.6	0.79		200–360
5	TK : КДК : IV : VII	0.8 : 0.2 : 0.3 : 0.7	0.55	ам	нет
6	»	0.8 : 0.2 : 0.6 : 0.4	0.50		»
7	TK : КДК : IV	0.8 : 0.2 : 1.0		не растворим	кр
8	»	0.5 : 0.5 : 1.0		»	250–360
9	»	0.4 : 0.6 : 1.0		»	160–360
10	КДК : IV	1.0 : 1.0	0.20		ам

Таблица 5. Поли- и сополитерефталаты и поли- и сополи-*m*-карборандикарбоксилаты метилгидрохинона (V) и диметилдиана (VIII)

Образец, №	Мономеры (из уравнения (3))	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	Фазовое состояние (PCA)	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
1	TK : V	1.0 : 1.0		не растворим	кр
2	TK : V : VIII	1.0 : 0.6 : 0.4	0.62	сл. кр	»
3	»	1.0 : 0.5 : 0.5	0.43		»
4	»	1.0 : 0.4 : 0.6	0.41	ам	»
5	TK : КДК : V : VIII	0.8 : 0.2 : 0.3 : 0.7	0.45	кр	»
6	»	0.8 : 0.2 : 0.6 : 0.4	0.36		240–360
7	TK : КДК : V	0.8 : 0.2 : 1.0	0.40		250–360
8	»	0.5 : 0.5 : 1.0	0.43	сл. кр	170–360
9	»	0.4 : 0.6 : 1.0	0.30		ам
10	КДК : V	1.0 : 1.0	0.25		»

му понижению температур образования ЖК-расплава полимеров.

Анализируя представленные в табл. 4 сополиарилаты, необходимо отметить, что их структуры были получены варьированием различных мономерных составляющих. Во-первых, при постоянном содержании ТК, варьированием мольного соотношения хлоргидрохинона и дихлордиана. Во-вторых, варьированием мольного соотношения хлоргидрохинона и дихлордиана при соотношении ТК и КДК 80 к 20 мол. % соответственно. В третьем случае, изменяя соотношение двух кислотных составляющих (*m*-карборандикарбоксилатной и терефталатной) и сохраняя постоянным количество хлоргидрохинона, удалось синтезировать ЖК-полимеры на основе хлорангидридов ТК и КДК и хлоргидрохинона (табл. 4, сopolимеры 7–9). Было найдено, что введение 20 мол.% КДК (от суммы дикарбоновых кислот) в сополитерефталат хлоргидрохинона приводит к образованию ЖК-полимера.

Увеличение количества КДК до 50 и 60 мол.% способствует дальнейшему уменьшению температур перехода кристалл–жидкий кристалл. Полная замена ТК на КДК, т.е. переход от сополимеров к гомополиарилату 10 (табл. 4) дает аморфный, растворимый полимер, не обладающий ЖК-свойствами.

Введение в макромолекулы политетрефталата хлоргидрохинона звеньев дихлордиана приводит к дальнейшему понижению температуры плавления и способствует появлению у сополимеров растворимости и ЖК-расплава, температурный интервал которого возрастает с увеличением ко-

личества вводимого дихлордиана (табл. 4, сополимеры 2–4).

Замена части терефталевой кислоты на КДК в структуре сополиарилатов хлоргидрохинона и дихлордиана вызывает дальнейшее нарушение регулярности и линейности структуры, аморфизации полимера и исключению образования ЖК-расплава (табл. 4, сополимеры 5, 6).

Из табл. 5 следует, что политетрефталат метилгидрохинона и сополитерефталаты метилгидрохинона и диметилдиана не проявляют ЖК-свойств (полимеры 1–4). Обращает на себя внимание тот факт, что указанные сополимеры растворимы в органических растворителях. Замена в структуре сополитерефталата, содержащего 60 мол. % метилгидрохинона и 40 мол. % диметилдиана, части терефталатных звеньев на 20 мол. % КДК (от суммы дикарбоновых кислот) приводит к появлению у сополимера ЖК-свойств. Действительно, сополимер 6 растворим в органических растворителях и образует ЖК-фазу в интервале 240–360°C.

Сополитерефталат-*m*-карборандикарбоксилат метилгидрохинона, не содержащий в своей структуре остатков диметилдиана, но с тем же соотношением КДК и ТК (20 : 80 мол.%) также образует ЖК-фазу, которая лежит в области 250–360°C. При увеличении содержания КДК с 20 до 50 мол.% (табл. 5, полимеры 7 и 8) расширяется температурный интервал существования ЖК-расплава. У сополимера с 60%-ным содержанием КДК (полимер 9), как и у гомополиарилата КДК и метилгидрохинона ЖК-расплав не образуется (полимер 10), что связано, очевидно, с нелинейностью структуры полимерных цепей таких полиарилат-

Таблица 6. Поли- и сополитерефталаты хлор-(IV), метилгидрохинона (V) и гидрохинона (III) и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана (IX)

Образец, №	Мономеры (из уравнения (3))	Соотношение мономеров, моли	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	Фазовое состояние (PCA)	Температурный интервал существования ЖК-расплава, °C
1	TK : III	1.0 : 1.0		Не растворим	Нет
2	TK : III : IX	1.0 : 0.6 : 0.4	0.34	в. кр	»
3	»	1.0 : 0.5 : 0.5	0.30	»	»
4	»	1.0 : 0.4 : 0.6	0.31	»	»
5	TK : IX	1.0 : 1.0	0.15	сл. кр	»
6	TK : IV	1.0 : 1.0		Не растворим	кр
7	TK : IV : IX	1.0 : 0.6 : 0.4	0.34	сл. кр	230–360
8	»	1.0 : 0.5 : 0.5	0.37	»	240–360
9	»	1.0 : 0.4 : 0.6	0.40	»	245–360
10	TK : V	1.0 : 1.0		Не растворим	кр
11	TK : V : IX	1.0 : 0.6 : 0.4	0.33	сл. кр	220–360
12	»	1.0 : 0.5 : 0.5	0.35	»	195–360
13	»	1.0 : 0.4 : 0.6	0.31	»	240–360

тов, которая заметно проявляется при большом содержании в них звеньев КДК.

В целом же введение звеньев КДК в структуру жесткоцепных полиарилатов, приводящее к образованию менее регулярно- и линейнопостроенных сополиарилатов, способствует понижению температур плавления и появлению у них ЖК-фазы.

Как было отмечено выше, в качестве карбонсодержащего компонента нами для синтеза полимеров был использован *o*-карборансодержащий бисфенол (уравнение (3), соединение IX).

Как видно из табл. 6, гомополитерефталат ДФК (полимер 5) и сополитерефталаты гидрохинона и ДФК (сополимеры 2–4) не обладают ЖК-свойствами. Переход от гидрохинона к хлоргидрохинону приводит не только к уменьшению кристалличности сополимеров, но и к появлению у них способности образовывать ЖК-расплав (сополимеры 7–9). Переход в ЖК-расплав осуществляется при тем большей температуре, чем меньшее количество вводимого в структуру полимера хлоргидрохинона. Верхний температурный предел ЖК-расплава в них ограничен температурами начала интенсивного процесса деструкции (360°C).

Использование хлорзамещенного гидрохинона в сополиарилатах с *o*-фениленкарборансодержащими структурами не вносит принципиальных изменений в плане проявления сополимерами ЖК-свойств по сравнению с сополиарилатами КДК, содержащими хлоргидрохинон (табл. 4, сополимеры 7–9). Различие состоит лишь в том, что температуры образования ЖК-расплава в сополиарилатах с ДФК-фрагментом в ряде случаев на $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ выше.

На рис. 2а представлены данные термооптического исследования (цикл нагревание–охлаждение) образца сополитерефталат хлоргидрохинона и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана, содержащего 50 мол. % ДФК (табл. 6, сополиарилат 8). Исследуемый образец представлял собой пленку, полученную из 1%-ного раствора полимера в тетрахлорэтане, нанесенную на стеклянную подложку. Интенсивность свечения расплава полимера в скрещенных поляризаторах микроскопа фиксировали светочувствительным фотодиодом (на оси абсцисс графика отложена интенсивность светового потока). Скорость нагревания составляла 15 град/мин.

Как видно из рис. 2а, цикл нагревание–охлаждение образца сополимера повторяли несколько раз в интервале 25–300°C. При 230°C сополимер начинает размягчаться (нагревание 1) и окончательно расплавившись, переходит в ЖК-фазу при 240°C; дальнейшее нагревание от 240 до 280°C сопровождается резким возрастанием интенсивности светового потока. Затем образец был охлажден до 125°C (охлаждение 2), после чего снова на-

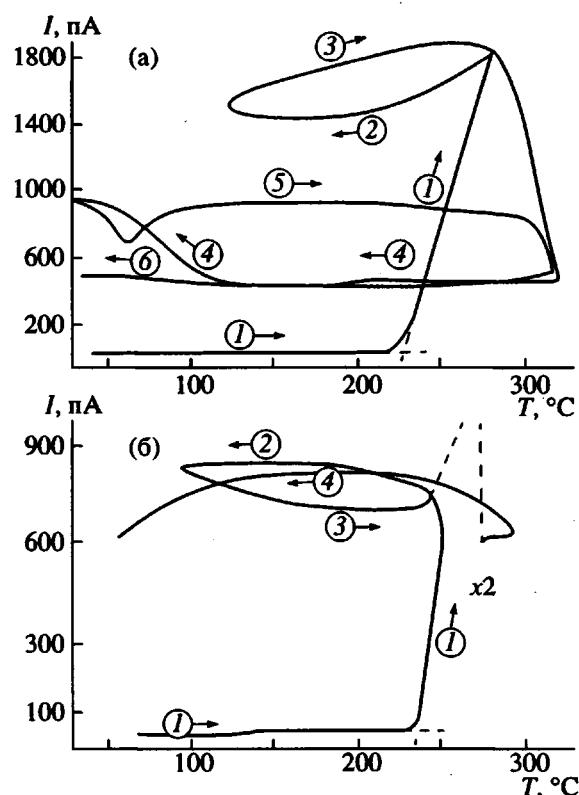


Рис. 2. Зависимость интенсивности светового потока от температуры (данные термооптических испытаний, скорость нагревания 15 град/мин) образцов ЖК-сополитерефталата на основе ДФК и хлоргидрохинона (а) и метилгидрохинона (б). Мольное содержание звеньев ДФК: а – 50% (сополимер 8, табл. 6), б – 60% (сополимер 13, табл. 6).

грет до 320°C (нагревание 3). При охлаждении интенсивность светового потока несколько уменьшается, при нагревании слабо возрастает и резко уменьшается после того, как температура нагревания превышает 300°C, что связано, по-видимому, с необратимыми химическими превращениями в карборановом ядре [11]. После этого цикл нагревание–охлаждение был повторен еще несколько раз (охлаждение 4, 6, нагревание 5), что сопровождается некоторым изменением интенсивности светового потока. Таким образом, из данных поляризационно-оптического исследования, представленных на рис. 2а, можно заключить, что образец сополитерефталат хлоргидрохинона и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана, содержащий 50 мол. % ДФК образует ЖК-фазу при 240°C.

Наличие в структуре гидрохинона вместо атома хлора менее полярной и более объемной группы CH_3 привело к получению на основе ДФК, метилгидрохинона и терефталевой кислоты ЖК-сополиэфиров с несколько более низкими, чем в случае использования хлоргидрохинона темпера-

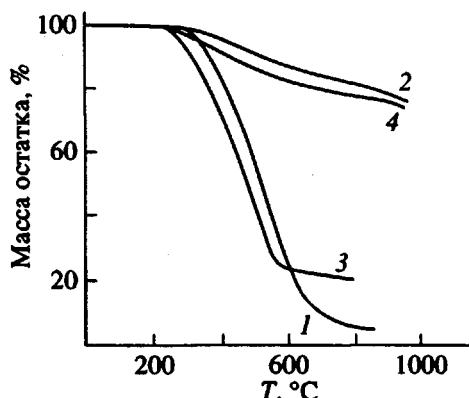


Рис. 3. Кривые ТГА (нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин): 1 – сополитефталат метилгидрохинона и диметилдиана (сополимер 4, табл. 5); 2 – ЖК-сополитефталат-*m*-карборандикарбоксилат метилгидрохинона и диметилдиана (сополимер 6, табл. 5); 3 – политефталат гидрохинона (табл. 6, полимер 1); 4 – сополитефталат гидрохинона и 4,4'-диоксидифенил-*o*-карборана (табл. 6, сополимер 3).

турами перехода в ЖК-фазу (табл. 6, сополимеры 11–13).

На рис. 2б приведены данные термооптического исследования сополимера терефталевой кислоты, метилгидрохинона (40 мол.%) и ДФК (60 мол.%) (табл. 6, сополиарилат 13). Видно, что при нагревании образца (нагревание 1) при 240°C образуется ЖК-фаза, которая сохраняется при дальнейшем нагревании. Последующее охлаждение сополимера до 100°C (охлаждение 2) мало влияет на интенсивность светового потока. Повторное нагревание образца (нагревание 3) до 300°C вызывает значительное увеличение интенсивности светового потока, которая практически сохраняется при охлаждении образца до 20°C. Небольшое изменение мощности светового потока при охлаждении образцов *o*-карборансодержащих сополиарилатов (рис. 2), нагретых до 300°C, свидетельствуют о сохранении полученной ЖК-фазы. Возможно, это связано с тем, что при нагревании карборансодержащих полимеров выше 200–250°C начинают протекать термические и термоокислительные процессы деструкции кар-

борановых ядер, что приводит к образованию разветвленных и спиральных структур и, в конечном счете, к фиксации ЖК-фазы. Косвенным подтверждением этого предположения служат результаты термогравиметрических исследований ЖК-сополиарилатов, содержащих ДФК, а также КДК. Как видно из рис. 3, введение ДФК и КДК в структуру макромолекул препятствует полному термическому распаду полимеров, в результате чего при 600°C образуется с высоким выходом (80–90%) коксовый остаток.

Таким образом, использование КДК и ДФК для синтеза ЖК-полимеров способствует уменьшению их температур плавления, расширяет температурный интервал существования ЖК-фазы, улучшает растворимость, а также влияет на термические свойства полученных сополиэфиров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1978.
- Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Свойства органических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1984.
- Словарь органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1–3.
- Салазкин С.И., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064.
- Grafstlin D., Dvorak J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 6. P. 1128.
- Asrar J., Torinmi H., Watanabe J., Krigbaum W.R., Ciferri A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1119.
- Blumstein A., Sivaramakrishnan K.N., Blumstein R.B., Clough S.B. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 47.
- Vinogradova S.V., Valetskii P.M., Bekasova N.I. // Advances in Synthesis of Carborane-Containing Polymers by Polycondensation Chem. Revs. / Ed. by Vol'pin M.E. Harwood Acad. Publ. 1993. V. 18.

Carborane-containing Liquid-Crystalline Polyarylates

V. Yu. Voitekunas, V. A. Vasnev, G. D. Markova, I. I. Dubovik, S. V. Vinogradova,
V. S. Papkov, and B. M. Abdullin

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

Abstract—Carborane-containing homo- and copolyarylates were prepared by acceptor-catalytic polyesterification in solution from *m*-carboranedicarboxylic acid and 4,4'-dioxydiphenyl-*o*-carborane in combination with common dicarboxylic acids and bisphenols. The properties of the resulting polyarylates were studied, and the factors affecting the development of liquid-crystalline order in carborane-containing copolyarylates were discussed.