ориентации. Согласно теоретическим предсказаниям [11], в атермическом приближении значение S_0 для полимеров с поворотно-изомерным механизмом гибкости должно быть значительно ниже. Такое расхождение может быть связано с тем, что поворотно-изомерные формы для полиалкилизоцианатов по геометрическим параметрам близки между собой [5].

Таким образом, переход ПОИЦ из изотропного в жидкокристаллическое состояние (как лиотропное, так и термотропное) не сопровождается значительными изменениями поворотно-изомерного состава полимерной цепи, что обусловлено достаточно большими размерами жесткого участка в цепях этого класса полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tsvetkov V. N., Rjumtsev E. I., Aliev F. M., Shtennikova I. N.* Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 1, p. 55.
2. *Aharoni S. M.* Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 94.
3. *Aharoni S. M., Walsh E. K.* Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 271.
4. *Aharoni S. M.* Macromolecules, 1979, v. 12, № 3, p. 537.
5. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Никитин В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2572.
6. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Овсянникова Л. А., Власов Г. П.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, р. 1037.
7. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Овсянникова Л. А., Власов Г. П.* В кн.: Тез. докл. IV конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
8. *Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Погодина Н. В., Пекер Т. В.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 743.
9. *Shmueli U., Traub W., Rosenheck A.* Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, p. 515.
10. *Flory P., Ronca G.* Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 299.
11. *Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.
12. *Aharoni S. M.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1303.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 2.IV.1984

УДК 541.64:952.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-*о*-АКРИЛОИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С АЛКАНОЛАМИНАМИ

Анненкова В. З., Анненкова В. М., Абзаева К. А., Скоробогатова В. И., Воронков М. Г.

Реакции взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями позволяют получать новые полимеры с заданными свойствами. Особый интерес представляют полимеры с наличием реакционноспособных групп. В этой связи нами изучена реакция взаимодействия поли-*о*-акрилоилоксибензойной кислоты (**ПАОБК**) с моно-, ди- и три-этаноламином (**МЭА, ДЭА, ТЭА**). Изучено влияние мольного соотношения реагентов в реакционной смеси и продолжительности реакции на степень превращения полимера и карбоксильных групп в нем, а также влияние температуры и растворителя.

ПАОБК получали полимеризацией *о*-акрилоилоксибензойной кислоты [1] в диоксане при 60° в присутствии 1% динииза. Полимер очищали высаживанием пентаном. Использовали свежеперегнанные алканоламины. Степень очистки контролировали по показателю преломления.

Реакцию ПАОБК с алканоламинами проводили в стакане емкостью 50 мл при 20–25° в течение 1–8 ч. К 10%-ному раствору полимера (0,0262 моля) в ацетоне медленно приливали при перемешивании 0,0262 моля алканоламина. Получающийся аддукт выпадает в осадок, который промывали ацетоном, эфиром и высушивали в вакууме без нагревания.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, ПМР-спектры – на спектрометре «Tesla BS-587c» с рабочей частотой 80 мГц. В качестве растворителя использовали дейтерированный ДМСО, внутренний эталон – ГМДС.

При добавлении алканоламинов к ацетоновому раствору ПАОБК происходит выделение в осадок каучукоподобных или порошкообразных аддуктов, элементный анализ которых приведен в таблице.

Температура начала разложения аддуктов уменьшается в ряду МЭА>ДЭА>ТЭА и составляет соответственно 260–280, 220–235 и 205–210°.

В ИК-спектрах аддуктов присутствуют полосы в области 1390 и 1590 см$^{-1}$, соответствующие группе COO^-, а также полосы поглощения положительно заряженного азота. Так, в аддукте с МЭА присутствуют полосы 2800–3200 см$^{-1}$, в аддукте с ДЭА – полоса 2700 см$^{-1}$ и в аддукте с ТЭА – полоса в области 2750–2800 см$^{-1}$.

Характеристика продуктов взаимодействия ПАОБК с алканоламинами
(Мольное соотношение реагентов 1 : 1, продолжительность реакции 1 ч)

Алканоламины	Элементный анализ, %			T° разл	Выход,%
	C	H	N		
МЭА	58,15	6,45	5,43	260 — 280	70
ДЭА	57,20	6,50	3,25	220 — 235	70
ТЭА	58,25	6,25	2,48	205 — 210	65

В ПМР-спектре аддукта ПАОБК с МЭА имеются сигналы протонов NCH_2 (триплет в области 2,98 м.д.), OCH_2 (триплет в области 3,60 м.д.), C_6H_4 (триплет в области 7,70 м.д., дублет в области 6,72 м.д., мультиплет в области 6,20 м.д.) и сигнал NCH_2CH_2O (в области 3,50 м.д.). Аналогичные ПМР-спектры имеют аддукты с ДЭА и ТЭА.

Учитывая высокую основность алканоламинов, можно предположить, что при взаимодействии их с ПАОБК реакция протекает с образованием оксиэтиламмониевых солей по уравнению

$$-CH_2-\underset{\displaystyle COOC_6H_4COOH}{\underset{|}{CH}}- \; + \; \rangle N(CH_2CH_2OH) \rightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle COOC_6H_4COO^-\overset{+}{N}H(CH_2CH_2OH)}{\underset{|}{CH}}-$$

Свежеполученные оксиэтиламмониевые соли хорошо растворимы в воде, ДМСО, ДМФА, и образующиеся растворы устойчивы при хранении. В то же время в высушенном состоянии аддукты через 24 ч теряют растворимость. Это, по-видимому, обусловлено образованием меж- и внутримолекулярных водородных связей после удаления растворителя.

Изучена зависимость степени превращения полимера и степени превращения карбоксильных групп от мольного соотношения реагентов (рис. 1). При этом степень превращения полимера характеризует его количество, прореагировавшее с алканоламином с образованием выпадающего в осадок аддукта. Из рис. 1 следует, что с увеличением количества алканоламина степень превращения полимера возрастает. Также увеличивается и степень превращения карбоксильных групп в полимере при повышении количества алканоламина и достигает почти 100% в случае МЭА. Активность всех алканоламинов в реакции с ПАОБК весьма высока, но МЭА активнее других.

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения полимера и карбоксильных групп от продолжительности реакции, которую проводили при эквимольном соотношении реагентов. Продолжительность реакции мало влияет на степень превращения полимера, которая достигает постоянства уже через 1 ч. Степень превращения карбоксильных групп с увеличением продолжительности реакции возрастает и перестает меняться для МЭА через 3 ч, для ДЭА и ТЭА через 5 ч. Очевидно, выпавший в осадок аддукт продолжает взаимодействовать с алканоламином, находящимся в растворе или захваченным внутрь осадка.

Как выше сказано, МЭА более активен в реакции с ПАОБК. Меньшая активность ДЭА и ТЭА может быть обусловлена появлением стерических препятствий.

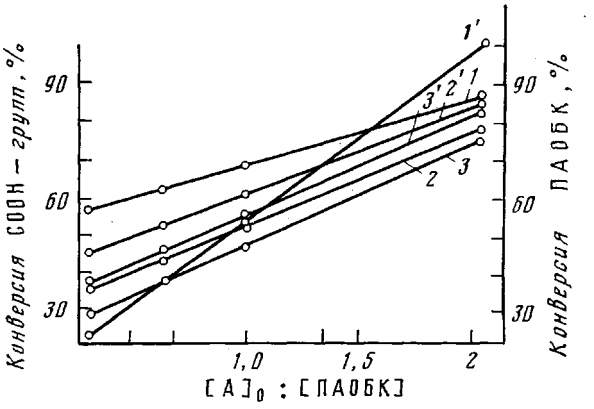

Рис. 1. Зависимость степени конверсии ПАОБК (*1–3*) и степени превращения карбоксильных групп (*1′–3′*) от мольного соотношения реагентов при 20°: *1*, *1′* – МЭА; *2*, *2′* – ДЭА; *3*, *3′* – ТЭА. $[ПАОБК]_0$ = =0,524 моль/л; А – алканоламин

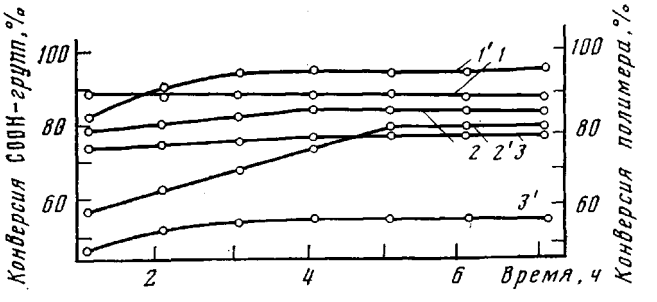

Рис. 2. Зависимость степени конверсии ПАОБК (*1–3*) и степени превращения карбоксильных групп (*1′–3′*) от продолжительности реакции с алканоламинами (А) при 20°: *1*, *1′* – МЭА; *2*, *2′* – ДЭА; *3*, *3′* – ТЭА. $[ПАОБК]_0=[A]_0=0{,}524$ моль/л

Исследование раствора после удаления выпавшего в осадок аддукта ПАОБК – алканоламин показало, что в нем находится непрореагировавший полимер. По-видимому, низкомолекулярные фракции ПАОБК, подобно мономеру, не реагируют с алканоламинами.

Приведенные выше закономерности установлены при проведении реакции в ацетоне. Если вести реакцию в диоксане или ДМСО, степень превращения полимера резко снижается. Такое же действие оказывает повышение температуры реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воронков М. Г., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Абзаева К. А.* А. с. 829614 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1981, № 18, с. 107.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
3.IV.1984