

9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 246.
 10. Егоров Ю. П., Храновский В. А., Цыба В. Т., Пасечник Ю. В., Ковтун Л. П., Янголь Г. А., Авраменко В. И. // Спектроскопия полимеров. Киев, 1968. С. 43.
 11. Атовмян Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 691.

Институт химии
высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.XI.1987

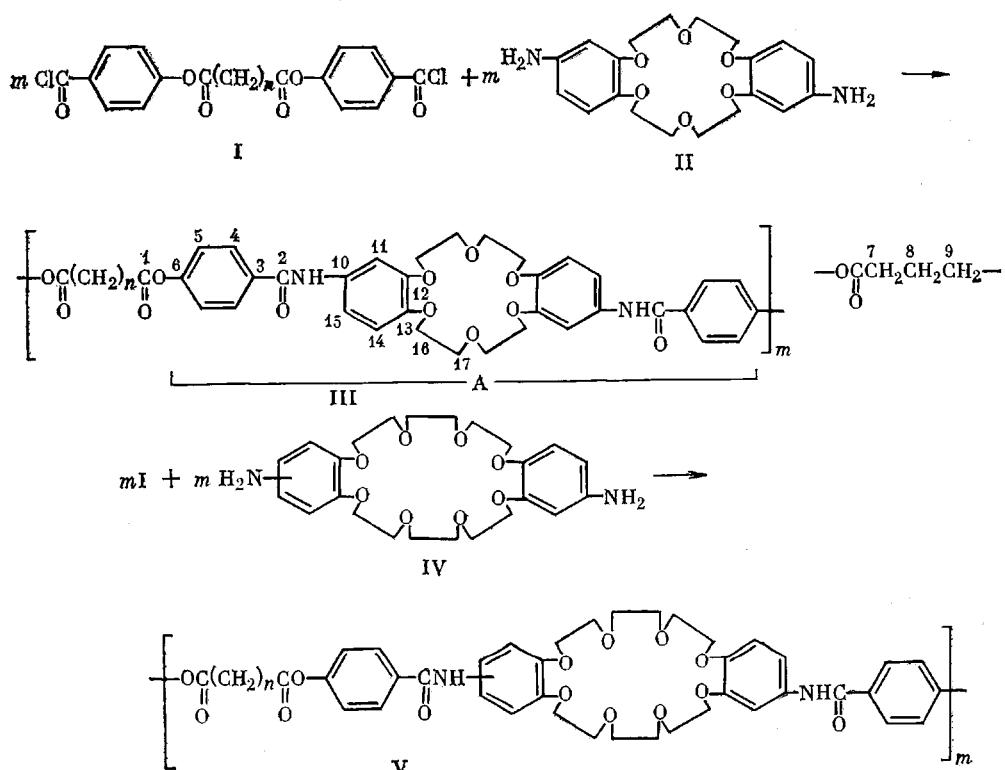
УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ФРАГМЕНТЫ КРАУН-ЭФИРОВ

Зуев В. В., Романова М. С., Скороходов С. С., Котон М. М.

На современном этапе развития исследований синтеза термотропных ЖК-полимеров четко определилась тенденция усложнения строения их макромолекул за счет введения групп, отличающихся оптическими, электромагнитными, комплексообразующими характеристиками [1]. На выбор таких групп влияет характерное для химии низкомолекулярных жидкокристаллов стремление к объединению в одном соединении фото-, электро- и магнитных свойств с ЖК-поведением. Очень заманчивым кажется введение в цепь полимера фрагментов широкоизвестных комплексообразователей — краун-эфиров, некоторые из которых способны к образованию ЖК-расплавов [2, 3].

Цель настоящей работы — синтез полимеров, содержащих в составе мезогенного фрагмента, включенного в основную цепь, остатки дibenзо-18-краун-6 и дibenzo-24-краун-8. Выбор реакционноспособных производных определялся требованием жесткости и анизодиаметричности мезогенной группы. По этим соображениям были использованы соответствующие симметричные диаминопроизводные I и IV и получены полиефироамиды III и V, обладающие мезоморфным поведением и содержащие остатки краун-эфиров в основной цепи.



Синтез исходных мономеров I, II и IV был описан ранее [4–6]. Полимеры III и V получены поликонденсацией в растворе по известной методике [5]. Полимеры охарактеризованы данными элементного анализа и спектрами ПМР и УМР (рис. 1). Полученные полимеры растворимы в

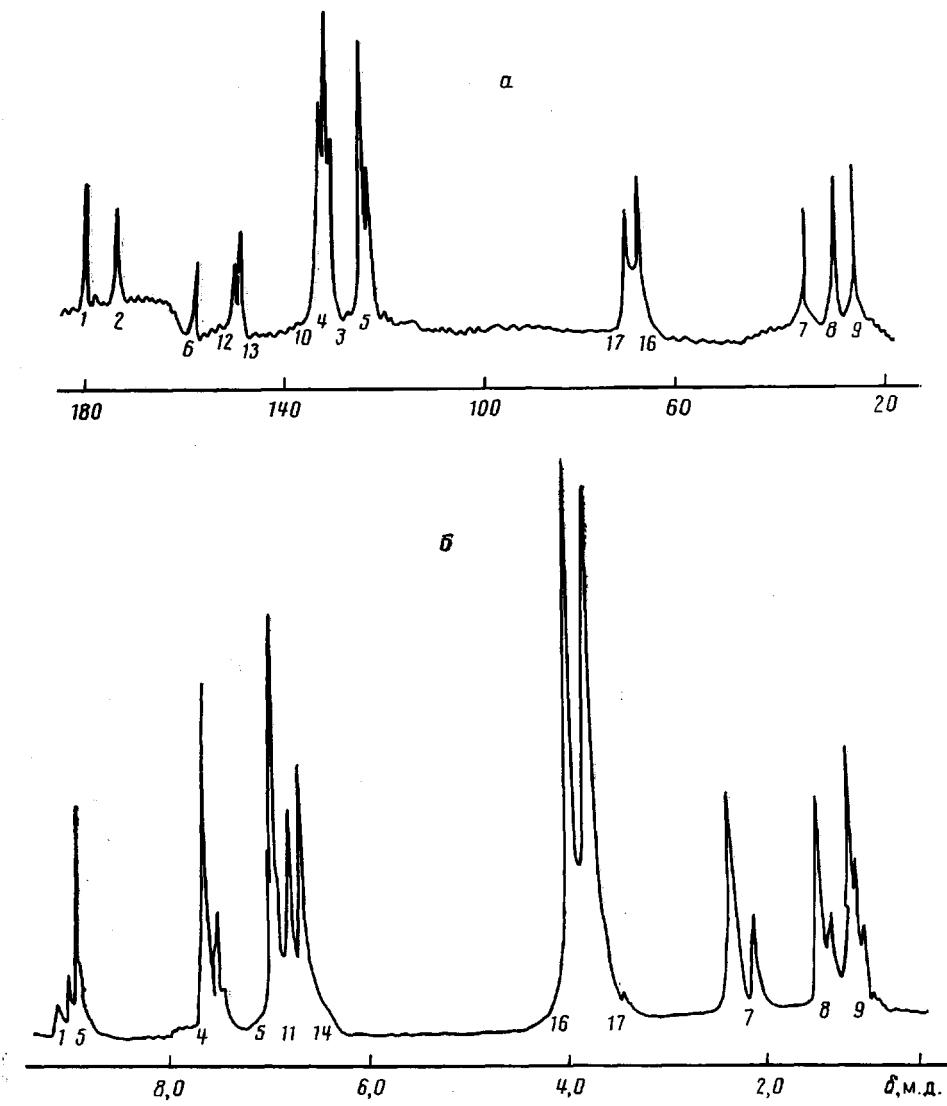


Рис. 1. Спектры УМР (а) и ПМР (б) 10%-ного раствора полимера III ($n=6$) в CF_3COOH с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта, записанные на приборе «Bruker CXP-100». Сигналы растворителя не указаны. Цифры под спектрами указывают номер атома, вызвавшего соответствующий сигнал

ДМФА, 3-метилпирролидоне и трифторуксусной кислоте. Свойства полимеров приведены в таблице.

Полимеры III образуют анизотропные расплавы (рис. 2). Наблюдаемые текстуры не являются характеристическими, так что определить тип мезофазы на их основании не представляется возможным, тем более что низкомолекулярные соединения, содержащие краун-циклы, имеют разнообразные типы мезофаз, от смектика C [7] до ранее неизвестной трублярной [3], а переход от низкомолекулярных соединений к полимерам, как правило, приводит к усложнению типа мезофазы.

Свойства полимеров III, V, VII

Полимер	<i>n</i>	[η] *, дл/г	T _{пп} °	T _и °
III	3	0,43	305	315
	5	0,45	295	315
	6	0,45	265	310
	7	0,44	230	280
	8	0,45	250	290
V	6	0,43	235	245
	7	0,44	185–190	—
	8	0,45	210	235
VII	6	0,41	255	—
	7	0,42	240	—

* Измерена на вискозиметре типа Уббелоде при 25° в CF₃COOH.

Примечание. T_и — температура изотропизации. Температуры фазовых переходов определены методом поляризационной оптической микроскопии.

Появление мезоморфного поведения у краун-соединений, несомненно, следует связывать с наличием у подобных структур определенной «жесткости», которая позволяет поддерживать выделенному на схеме фрагменту А палочкообразную форму. Вероятно, этот фрагмент и следует рассматривать как мезогенное звено в полимере III.

Полимеры V обладают слабыми мезоморфными свойствами (таблица). Расплавы этих полимеров (*n*=6 и 8) в области существования мезоморфного состояния характеризуются слабой опалесценцией. Отсутствие мезоморфного состояния у полимера V (*n*=7), вероятно, можно приписать хорошо известному чет-нечетному эффекту [8]. Слабый мезоморфизм полимеров V по сравнению с полимерами III можно связать как с увеличением размера краун-цикла, что должно приводить к уменьшению его жесткости, так и с тем обстоятельством, что полимер IV представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, тогда как полимер II является чистым *транс*-изо-

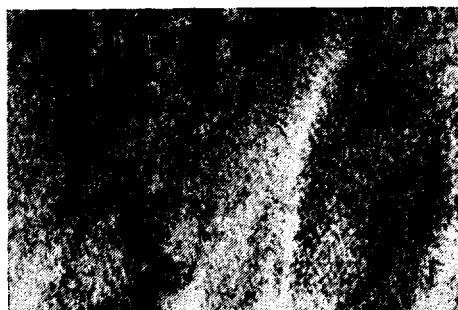
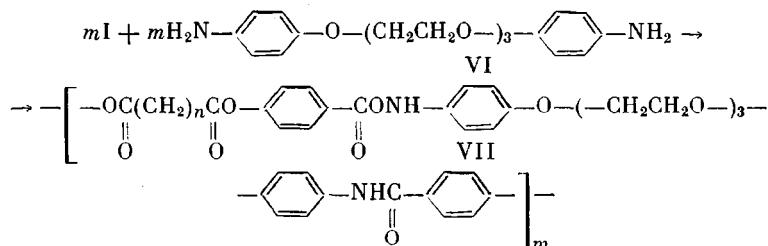


Рис. 2. Текстура полимера III (*n*=6), 280°

мером [5, 6]. Известно, что наличие перегиба в мезогенном фрагменте отрицательно сказывается на его мезоморфогенной способности [9]. Нами были получены аналоги полимеров V, не содержащие краун-циклов.



Полученные полимеры VII не обладают мезоморфным поведением (таблица). Это можно рассматривать как косвенное подтверждение того, что остаток краун-эфира входит в состав мезогенного звена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berg S., Krone V., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. В. 7. № 6. С. 381.
2. Богатский А. В. // Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Т. 1. Ч. 1. Одесса, 1983. С. 4.
3. Lehn J.-M., Malthete J., Levelut A.-M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 24. Р. 1794.
4. Bilibin A. Yu., Tenkovets A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 2. С. 209.
5. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 743.
6. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 428.
7. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Пастушок В. Н., Галатина А. И., Богатский А. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 155.
8. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 27. № 6. С. 440.
9. Bilibin A. Yu., Tenkovets A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. V. 186. № 6. Р. 1575.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1987

УДК 541.64:542.952:546.226

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Кожевников Н. В.

Серная кислота, являясь одним из реагентов при синтезе акриловых и метакриловых мономеров, может интенсифицировать их преждевременную полимеризацию иdezактивировать многие известные стабилизаторы [1, 2]. Поэтому проблема ингибиции полимеризации в присутствии серной кислоты весьма актуальна.

В данной работе изучены кинетические закономерности ингибиованной ароматическим амином — диметилди(*n*, β -нафтиламинофенокси)силикатом полимеризации MMA в присутствии серной кислоты.

Очистка исходных веществ и методика эксперимента описаны в работе [2].

Высокая активность указанного ароматического амина при ингибиции блочной полимеризации акриловых мономеров, содержащих растворенный кислород воздуха, была показана ранее [3]. Он эффективно ингибитирует полимеризацию MMA на воздухе и в присутствии серной кислоты, причем зависимость индуционных периодов τ от концентрации ингибитора $[I_p]$ носит ярко выраженный нелинейный характер (рис. 1). В работе [3] отмечалось, что при полимеризации на воздухе в отсутствие вещественного инициатора основным источником первичных радикалов являются полимерные пероксиды. Особенно это относится к полимеризации в присутствии серной кислоты, которая, по данным работы [2], значительно увеличивает скорость распада полипероксидов, образующихся при полимеризации метил- и бутилакрилата на воздухе. Аналогичные эффекты обнаружены нами при полимеризации MMA. В присутствии серной кислоты увеличивается скорость инициирования полимеризации из-за распада полипероксидов w_i' (вплоть до $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30 \text{ об. \%}$, когда MMA и H_2SO_4 находятся в растворе в мольном соотношении 1 : 1), а также отношение констант скорости $k_p/k_o^{1/2}$. Указанные величины в присутствии серной кислоты найдены экспериментально (рис. 2) из сравнения скоростей полимеризации w_1 и w_2 при двух различных концентрациях инициатора ДАК по уравнениям

$$w_i' = \frac{w_1^2}{w_2^2 - w_1^2} 2fk_{\text{расп}}([ДАК]_2 - [ДАК]_1) - 2fk_{\text{расп}}[ДАК]_1$$

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{1}{[M]} \left(\frac{w_2^2 - w_1^2}{2fk_{\text{расп}}([ДАК]_2 - [ДАК]_1)} \right)^{1/2},$$