

УДК 541(64+515):542.952

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С КОНЦЕВЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В “ЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2002 г. А. Б. Разина*, Z. Sedláková**, [K. Bouchal], А. В. Теньковцев*, М. Ilavský**

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

**Ústav makromolekulární chemie AV ČR
162 06 Heyrovského nám. 2, Praha 6, Česká Republika

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.
Принята в печать 06.03.2002 г.

Получены новые типы бифункциональных ЖК-полиэфиров с концевыми нитроксильными радикалами на основе различных алкан-1,ω-диоил-бис-(4-гидроксибензоатов) и 4,4'-(пентан-1,5-диоилдиокси)дibenзойной кислоты. Нитроксильные макрорадикалы использованы в “живой” радикальной полимеризации стирола в качестве активных обрывателей цепи, обеспечивающих специфическое протекание реакции роста мономера. Полученные сополимеры имели блочную структуру типа ПС-ЖК-полиэфир-ПС. Исследовано фазовое поведение синтезированных сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Полужесткоцепные ЖК-полиэфиры с чередующимся распределением жестких анизотропных структурных групп, соединенных гибкими алкиленовыми фрагментами, представляют собой полимеры, важные для целого ряда технологических применений [1]. Специфические свойства этих полимеров вызваны взаимным расположением структурных групп в твердой и ЖК-фазах, зависящим от двух факторов, а именно, взаимодействия между жесткими мезогенными группами ЖК-блока, направленными на образование упорядоченной структуры, и распределения гибких фрагментов, связывающих мезогенные группы [2]. Соотношение структурных фрагментов таких блок-сополимеров обусловливает дальнейшее расширение области их применения.

В случае блок-сополимеров типа А–В–А можно создать совершенно специфическую макромолекулярную архитектуру, если блок В представляет собой полужесткие ЖК-полиэфиры, а блоки А со-

стоят из ПС-цепочек. На структуру этих блок-сополимеров в твердом и ЖК-состояниях будет также влиять вязкоэластическое поведение ПС-блоков, зависящее в свою очередь от их ММ, полидисперсности и совместимости блоков разного типа. Поэтому важно, чтобы стратегия синтеза указанных сополимеров позволяла в оптимальной степени управлять молекулярными параметрами каждого из блоков.

Для получения блок-сополимеров можно использовать целый ряд синтетических подходов [3–7]. Однако, если в этих полимерах содержатся полиэфирные блоки, то применение ионной полимеризации осложняется неустойчивостью сложноэфирного блока в сильно щелочных или кислотных условиях, возникающих при проведении полимеризации. С этой точки зрения для осуществления синтеза указанных выше типов блок-сополимеров оптимальной представляется “живая” радикальная полимеризация стирола в присутствии ЖК-полиэфира-макроинициатора и низкомолекулярного нитроксильного радикального обрывателя цепи 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилового радикала (**ТЕМПО**); макро-ЖК-полиэфира-радикального обрывателя цепи с двумя концевыми радикалами **ТЕМПО** и низкомолекулярного радикального инициатора. Осуществ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Чешской Республики (гранты 203/99/0572 и 203/00/1314).

E-mail: 15lab@hq.macro.ru, avt@hq.macro.ru (Разина Алла Борисовна).

ление первого варианта предполагает получение ЖК-сополимеров, в структуре которых содержатся 4,4'-азо-бис-(4-цианопентаноилокси)группы, способные к термическому радикальному расщеплению [8].

“Живая” радикальная полимеризация стирола, инициированная радикальными фрагментами макроазоинициатора, протекает в присутствии радикалов ТЕМПО, а в структуру блок-сополимера встраивается только определенный фрагмент первоначального ЖК-полиэфира, что может оказывать значительное влияние на фазовое поведение полиэфирного ЖК-блока в образующихся блок-сополимерах. При использовании макро-ЖК-полиэфира – радикального обрывателя цепи во втором варианте происходит последовательное образование блок-сополимера с участием его концевых радикальных групп, и молекулярные массы ЖК-блоков в блок-сополимере сопоставимы с молекулярными массами макро-ЖК-радикального обрывателя цепи. В литературе приведен синтез полиэтиленадипинатов с концевыми ТЕМПО-бирадикалами и их использование в качестве макрообрывателей цепи в управляемой радикальной полимеризации стирола [9]. В имеющейся литературе, однако, еще не было описано получение макро-ЖК-полиэфира–радикального обрывателя цепи, примененного для синтеза блок-сополимеров, в которых блок B образован полужесткоцепочным ЖК-полиэфиром.

Целью настоящей работы являлся синтез ЖК-макрообрывателей на основе алкан-1,ω-диол-бис-(4-гидроксибензоата) и 4,4'-(пентан-1,5-диолдиокси)дibenзойной кислоты с концевыми ТЕМПО-радикалами. Эти макрообрыватели были использованы в управляемой термоинициированной радикальной полимеризации стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-(Пентан-1,5-диолдиокси)дibenзойную кислоту получали методом, описанным в литературе

[10]. После трехкратной кристаллизации из 2-метоксиэтанола $T_{\text{пл}} = 286\text{--}88^\circ\text{C}$ (по лит. данным [10] $T_{\text{пл}} = 285\text{--}88^\circ\text{C}$).

Дихлорангидрид (ДХА) синтезировали из указанной кислоты и SOCl_2 в абсолютном 1,2-дихлорэтане в присутствии пиридина в качестве катализатора. Продукт перекристаллизовывали из смеси толуол-циклогексан (1 : 1 по объему), $T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$, выход 92%.

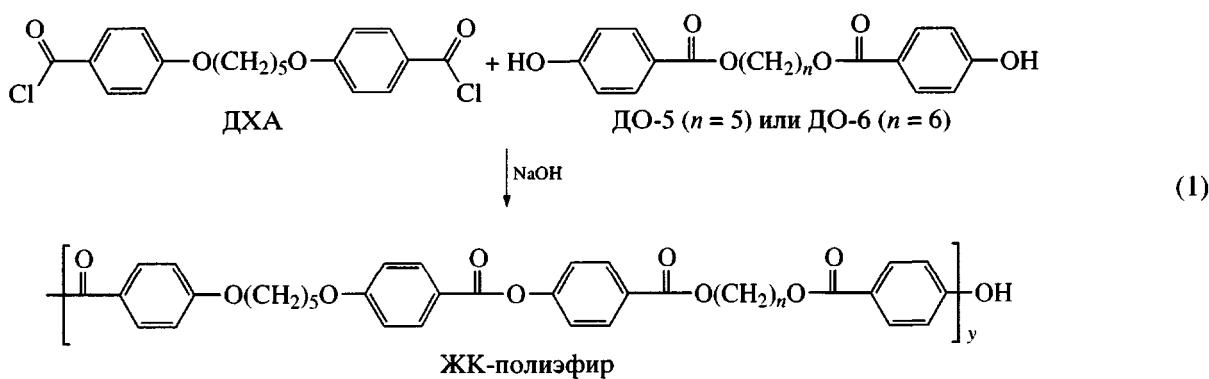
Пентан-1,5-диол-бис-(4-гидроксибензоат) (ДО-5) и гексан-1,6-диол-бис-(4-гидроксибензоат) (ДО-6) получали методом, приведенным в литературе [11], и перекристаллизовывали из смеси вода–этанол (1 : 1 по объему). ДО-5 : $T_{\text{пл}} = 131^\circ\text{C}$ (по лит. данным [11] $T_{\text{пл}} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$), выход 79%. ДО-6: $T_{\text{пл}} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$ (по лит. данным [12] $T_{\text{пл}} = 182^\circ\text{C}$), выход 85%.

4-(4-Гидроксибензоилокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксиловый радикал (ТЕМПО-Т) получали взаимодействием 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилового радикала [13] с 4-ацетоксибензоилхлоридом в абсолютном бензоле в присутствии триэтиламина. Выделенный продукт подвергали гидролизу 10%-ным водноспиртовым раствором КОН при 60°C в течение 6 ч; реакционную массу подкисляли 1 М HCl до рН 3, фенольное производное экстрагировали бензолом. Раствор высушивали и удаляли растворитель, получая оранжевое кристаллическое вещество. После кристаллизации из смеси этилацетат-бензол (1 : 2 по объему) и перекристаллизации из толуола $T_{\text{пл}} = 162\text{--}163^\circ\text{C}$, выход 72%.

Найдено, %: C 65.65; H 7.65; N 4.70.

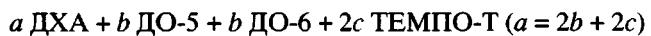
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_4$
вычислено, %: C 65.75; H 7.58; N 4.79.

Синтез полимеров и сополимеров и их структурных аналогов с концевыми радикалами ТЕМПО проводили следующим образом:

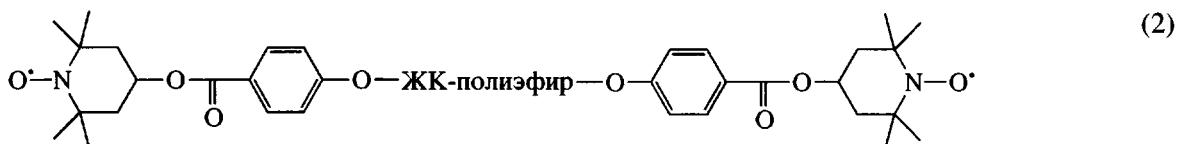


Межфазную поликонденсацию осуществляли в таких условиях: 5.6 ммоля ДХА растворяли в 50 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана и добавляли к 50 мл водной фазы, содержащей 5,6 ммоля ДО, 15 ммоль NaOH и 3 ммоля бензил(трибутил)аммонийбромида в качестве катализатора межфазного переноса (КМФ). Реакционную смесь интенсивно перемешивали 20 мин при 25°C в атмосфере азота. Реакцию обрывали добавлением 300 мл метанола. Выделенные полимеры растворяли в

хлороформе и переосаждали в метанол. После фильтрации их высушивали до постоянной массы при 60°C и давлении 1.3 кПа. Аналогичным образом получали сополимеры (реакция (1)), в которых мольную долю DO-6 варьировали в пределах 0.2–0.8. Исходные соотношения групп COCl и OH находились в интервале 0.95–1.0. Синтез сополимеров с концевыми радикалами ТЕМПО представлен ниже.



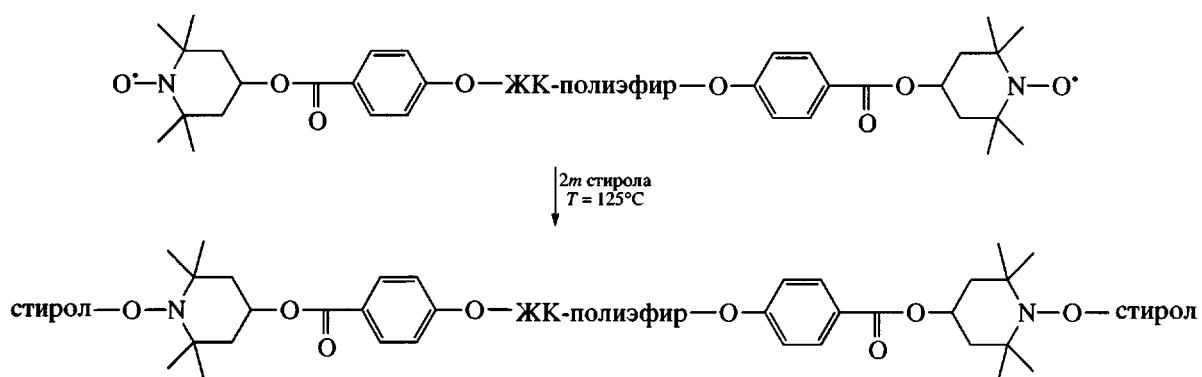
\downarrow
NaOH
КМФ



Процесс проводили аналогично указанному выше, причем общая концентрация групп OH мономеров DO-5, DO-6 и радикального обрывателя цепи ТЕМПО-Т была эквивалентна общей концентрации групп COCl. Мольная доля ТЕМПО-Т (x_T) лежала в пределах 0.02–0.05. Количество концевых радикальных фрагментов в этих сополимерах определяли на основании спектров ЭПР.

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПС-ЖК-ПОЛИЭФИР-ПС

Указанные блок-сополимеры получали путем “живой” термоинициированной радикальной полимеризации стирола в присутствии макрорадикального обрывателя цепи при концентрации радикалов ТЕМПО, равной 4.4×10^{-3} моль/л стирола:



Полимеризацию проводили в ампулах, содержащих 0.3 г макрорадикального обрывателя цепи G_0 и 2.5 мл свежеперегнанного стирола G_m . Ампулы продували в течение 20 мин азотом, запаивали в инертной атмосфере и термостатировали при 85°C. По истечении 30 мин макрообрыватель растворялся, и ампулы погружали в термостат, температура которого составляла 125°C. Ампулы вынимали через определенные промежутки времени и осаждали продукт в 50 мл метанола. Выделенные таким образом полимеры от-

фильтровывали, высушивали, взвешивали, растворяли в CHCl_3 , снова осаждали в избыток метанола и высушивали до постоянной массы G_1 . Переосажденные полимеры отмывали от гомополимера стирола циклогексаном в течение 24 ч при 25°C. Нерастворимый остаток отфильтровывали, промывали циклогексаном, метанолом и высушивали до постоянной массы G_2 . Общая степень конверсии мономера $p_t = (G_1 - G_0)/G_m$ соответствовала превращению мономера в блок-сополимер и ПС, образовавшийся вследствие тер-

Таблица 1. Влияние структурных параметров на фазовое поведение гомополимеров и сополимеров

Опыт, №	Полимер на основе ДХА и диола*	Выход, %	Режим	Температура, °C				[η] (CHCl ₃ , 25°C), дL/g
				T _c	T ₁	T ₂	T ₃	
1	ДО-5	96.5	Охлаждение	57	133	—	—	0.420
			Нагревание	58	89	107	135	
2	ДО-6	97.2	Охлаждение	59	174	227	—	
			Нагревание	50	216	232	—	
3	ДО-5(0.8) + ДО-6(0.2)	98.2	Охлаждение	—	117	162	—	1.250
			Нагревание	—	118	162	—	
4	ДО-5(0.6) + ДО-6(0.4)	97.6	Охлаждение	—	179	—	—	0.880
			Нагревание	—	118	137	175	
5	ДО-5(0.5) + ДО-6(0.5)	97.1	Охлаждение	37	198	—	—	1.085
			Нагревание	—	152	159	169	
6	ДО-5(0.2) + ДО-6(0.8)	98.0	Охлаждение	—	141	197	—	0.950
			Нагревание	—	161	176	192	

* Цифры в скобках – мольная доля диола.

мической полимеризации. Степень конверсии стирола в блок-сополимер $p_b^i = (G_2 - G_0)/G_m$ указывала на долю блоков стирола в блок-сополимере. Структуру последнего интерпретировали на основании спектров ЯМР ¹H, полученных на приборе "Bruker Avance DPX 300" в CDCl₃ с использованием гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта.

Калориметрические измерения фазового поведения данных типов полимеров и сополимеров выполняли на калориметре DSC Pyris 1 ("Perkin-Elmer") при трех температурных режимах: первый цикл нагревания, следующий цикл охлаждения и второй цикл нагревания; скорость сканирования при нагревании и охлаждении 10 град/мин.

Характеристические вязкости полимеров и сополимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде в хлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы серии полужесткоцепных ЖК-полиэфиров на основе систем ДХА + + ДО-5, ДХА + ДО-6 и ДХА + ДО-5 + ДО-6 и их структурные аналоги с концевыми радикалами

ТЕМПО. В случае межфазной поликонденсации ДХА с натриевыми солями мономеров ДО-5 или ДО-6 при комнатной температуре и эквивалентных концентрациях реакционноспособных групп выход полимеров и сополимеров составлял более 95% (табл. 1). В случае незэквивалентных концентраций реакционноспособных групп в аналогичных условиях выход понижается до 92% (табл. 2). Указанные условия реакции сделали возможным применение этого подхода для получения полуяркоцепных сополимеров на основе системы ДХА + ДО-5 + ДО-6 с концевыми радикалами ТЕМПО без значительного понижения концентрации устойчивых радикальных фрагментов ТЕМПО в процессе этого синтеза, что подтверждено спектрами ЭПР (рис. 1). Фазовое поведение синтезированных полимеров и сополимеров зависело от числа метиленовых групп в структуре ДО ($n = 5$ или 6), от доли структур ДО-5 и ДО-6 в сополимерах и от молекулярной массы ЖК-полиэфира. Затруднения, связанные с растворимостью этих сополимеров в растворителях, обычно используемых в ГПХ, исключали возможность прямого определения средних значений ММ указанным методом. Поэтому были определены величины характеристической вязкости [η]. Результаты калориметрических измерений полученных полимеров и

Таблица 2. Влияние молекулярной массы на фазовое поведение сополимеров* на основе ДХА и эквимольной смеси ДО-5 и ДО-6

Опыт №	Мольное соотношение [COCl] : [OH]	Выход, %	Режим	Температура, °C					[η] (CHCl ₃ , 25°C), дл/г
				T _c	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	
7	0.99	95.2	Охлаждение	36	176	—	—	—	0.755
			Нагревание	35	161	176	—	—	
8	0.98	93.8	Охлаждение	35	—	—	—	—	0.680
			Нагревание	35	—	—	—	—	
9	0.97	92.7	Охлаждение	36	174	—	—	—	0.615
			Нагревание	35	70	138	150	175	
10	0.95	93.0	Охлаждение	34	91	197	—	—	0.375
			Нагревание	35	58	139	154	167	
11	(0.02)**	92.8	Охлаждение	33	169	—	—	—	0.305
			Нагревание	35	59	139	154	166	
12	(0.05)**	92.1	Охлаждение	39	177	—	—	—	0.405
			Нагревание	37	71	140	—	169	

* Сополимеры получены при избытке OH-групп (опыты 7–10) или в присутствии ТЕМПО-Т (опыты 11–12).

** Мольная доля ТЕМПО-Т; соотношение [COCl] : [OH] – эквивалентное.

сополимеров, характеризующие влияние приведенных выше структурных параметров, и значения их характеристических вязкостей приведены в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 видно, что фазовое поведение полимера на основе ДХА+ДО-5 в интервале 0–150°C характеризуется тремя переходами: кристаллизацией (T_1), переходом смектической мезо-

фазы в нематическую (T_2) и нематической мезофазы в изотропное состояние (T_3). Такое фазовое поведение соответствовало морфологической характеристике ЖК-полиэфира, приводимой в литературе [14]. Для гомологичного ЖК-полиэфира с ДО-6 при температурах выше $T_c = 50.0^\circ\text{C}$ наблюдался только переход из смектической мезофазы в нематическую (T_1) и из нематической в изо-

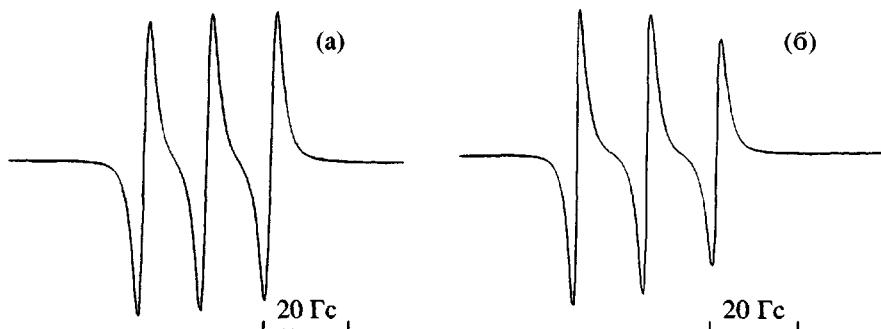


Рис. 1. ЭПР-спектры: а – ТЕМПО-Т, б – макрорадикальный обрыватель цепи с 5 мол. % ТЕМПО-Т (табл. 2, опыт 12).

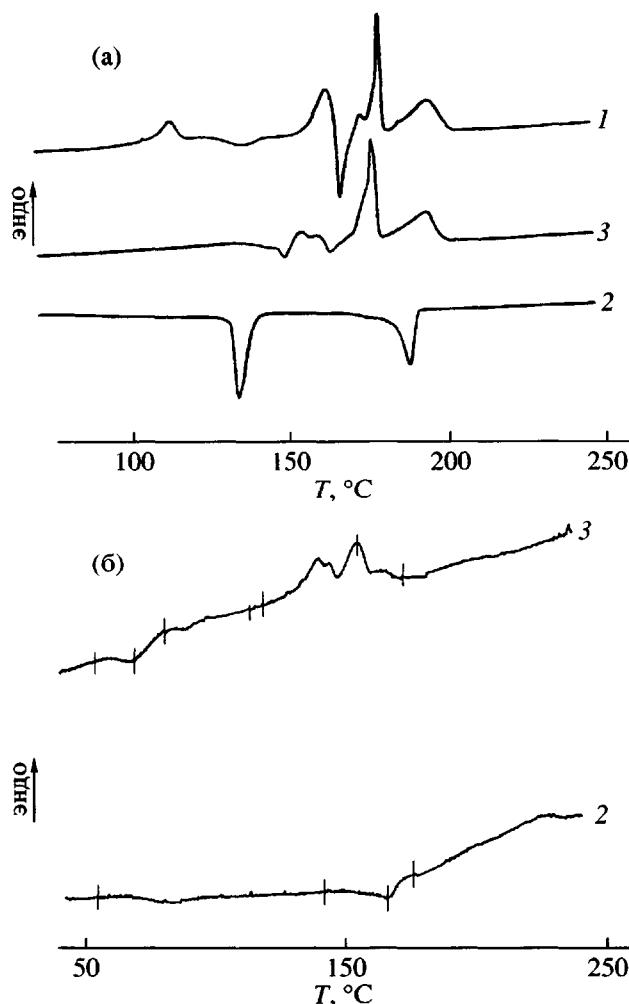


Рис. 2. Термограммы сополимера 5 в табл. 1 (а) и блок-сополимера ПС-ЖК-полиэфир-ПС (б). Пояснения в тексте.

тропную (T_2). Приведенные выше фазовые характеристики этих полимеров указывают на то, что они не могут служить подходящими прекурсорами для синтеза блок-сополимеров ПС-ЖК-полиэфир-ПС. Стеклообразное ($T_c = 100^\circ\text{C}$ [15]) и вязкотекучее состояние ПС-блоков в случае ЖК-блока с ДО-5 значительно ограничивало бы склонность к образованию мезофаз в пределах 100–140°C. Хотя в случае ЖК-блока с ДО-6 фазовые переходы наблюдались при температурах выше 150°C, переход в изотропное состояние наступал только при 232°C, т.е. при температуре, когда уже нельзя исключить термическую деструкцию ПС-блоков.

Учитывая эти обстоятельства, была получена серия сополимеров с изменяющимся содержанием структурных фрагментов ДО-5 и ДО-6. Состав и характеристика фазовых переходов этих сополимеров представлены в табл. 1 (опыты 3–6). Наибольшее число фазовых переходов наблюдалось

для сополимера с эквивалентным содержанием структурных групп ДО-5 и ДО-6 (табл. 1, опыт 5). На рис. 2 приведены кривые ДСК при первом нагревании (кривая 1), при охлаждении расплава (кривая 2) и при следующем нагревании (кривая 3). Основываясь на полученных данных, можно было предположить, что этот сополимер пригоден для синтеза макрорадикального обрывателя цепи с концевыми радикалами ТЕМПО.

Введение радикальных фрагментов ТЕМПО в качестве концевых групп выбранного нами сополимера было осуществлено путем межфазной поликонденсации ДХА с мономерами ДО-5, ДО-6 в присутствии монофункционального радикального обрывателя цепи ТЕМПО-Т.

Как известно, средние ММ и полидисперсность ЖК-полимеров представляют собой важные параметры, влияющие на образование мезофаз [16]. В связи с этим было исследовано влияние ММ на мезоморфные свойства сополимеров ДХА + ДО-5 + ДО-6 в ряду полиэфиров, полученных методом межфазной поликонденсации при нестехиометрическом соотношении обоих типов реакционных групп или в присутствии монофункционального радикального обрывателя цепи ТЕМПО-Т. Из табл. 2 видно, что значение ММ сополимеров в наибольшей степени влияло на температуру фазового перехода T_1 . При уменьшении значений $[\eta]$ температуры первого фазового перехода понижались (табл. 2, опыты 7–10). Для других фазовых переходов отчетливой зависимости от ММ сополимеров не наблюдалось.

Количество стабильных нитроксильных радикалов в составе ЖК-сополимеров, полученных в присутствии переменной концентрации радикального обрывателя цепи ТЕМПО-Т (табл. 2, опыты 11, 12), определяли методом ЭПР-спектроскопии. Для сополимера с содержанием 5 мол. % ТЕМПО-Т спектр ЭПР содержал три острых сигнала, характерных для радикалов ТЕМПО ($g = 2.0066, A_N = 16.0 \text{ Гц}$) [9] и был сопоставлен со спектром индивидуального ТЕМПО-Т (рис. 1). Температуры фазовых переходов сополимеров, содержащих ТЕМПО-Т, приведены в табл. 2.

Управляемая радикальная полимеризация стирола в присутствии макрорадикального обрывателя цепи ТЕМПО проходила как термоинициированная полимеризация в условиях, описанных ранее [17]. Эксперименты, выполненные в блоке при 125°C и в интервале времени 60–240 мин, показали, что в данном случае полимеризация протекала с более коротким индукционным периодом, чем период индукции в случае “живой” радикальной полимеризации стирола в присутствии низкомоле-

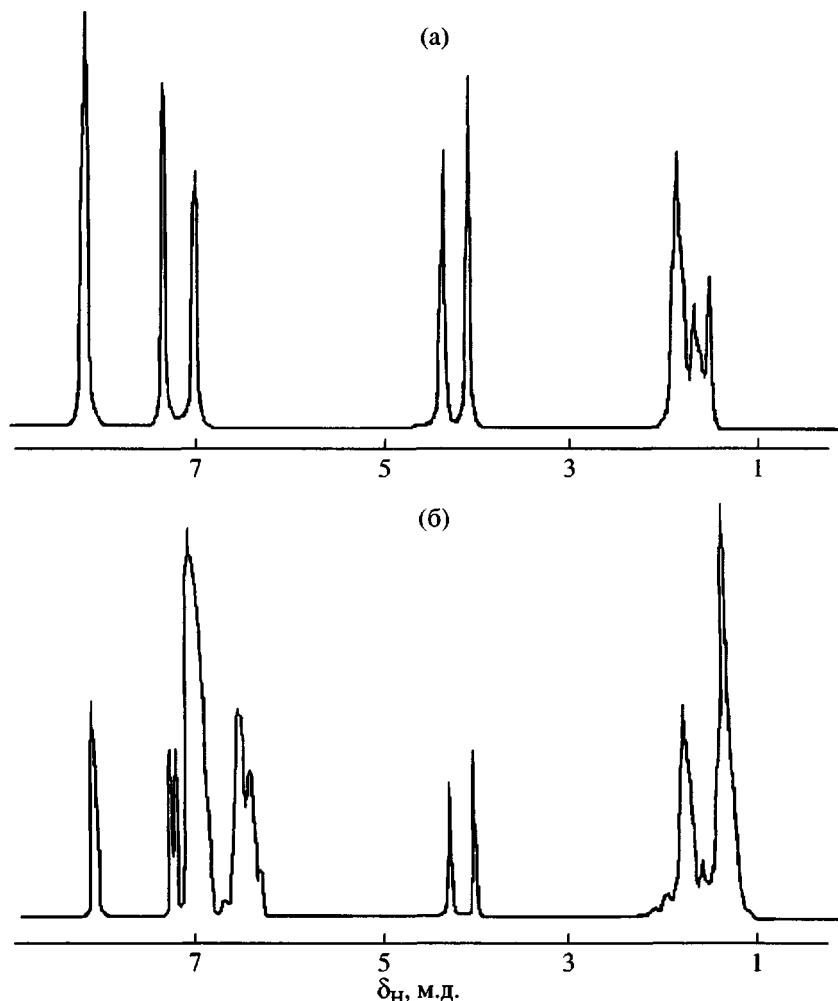


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H сополимера 5 в табл. 1 (а) и блок-сополимера ПС–ЖК-полиэфир–ПС (б).

кулярных аналогов радикалов ТЕМПО [17, 18]. Из реакционной смеси, содержащей макрообрыватель в количестве, отвечающем концентрации ТЕМПО-радикалов 4.4×10^{-3} моль/л, после 60 мин полимеризации был выделен полимер, который после экстракции циклогексаном не содержал ПС-фрагментов. В его спектре ЯМР ^1H наблюдались лишь хим. сдвиги, характерные для основных структурных групп сополимера 5 (рис. 3а). На основании отношения интенсивности сигналов 4.26 ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$) и 4.00 м. д. ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$) было определено соотношение структурных групп ДО-5 + ДО-6 и ДХА в сополимере, равное 0.96. Этот факт свидетельствует о практически полном блокировании остатками ТЕМПО концевых функциональных групп сополимера.

Для других образцов, полимеризация которых протекала более длительное время, соотношение стирольных и ЖК-блоков в блок-сополимере было определено по изменению массы исходного макро-

радикального обрывателя цепи после экстракции блок-сополимеров циклогексаном (табл. 3, весовой метод). Структуры и состав блок-сополимеров были охарактеризованы также спектрами ЯМР ^1H (рис. 3б), где наряду с сигналами, свойственными ЖК-полиэфирам, наблюдались сигналы ароматических протонов стирольных групп при 6.30–7.22 м. д. Состав блок-сополимеров определяли по соотношению интенсивностей этих сигналов и сигналов при 4.25–4.31 м. д. ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$) (табл. 3, метод ЯМР ^1H). Как видно из табл. 3, данные, полученные обоими методами, хорошо коррелируют друг с другом.

Было установлено, что процесс термоиницированной управляемой радикальной полимеризации стирола в присутствии макрорадикального обрывателя цепи протекал с индукционным периодом около 60 мин. В дальнейшем, параллельно с управляемой радикальной полимеризацией, наблюдалась также и термическая полимеризация стирола.

Таблица 3. Характеристики блок-сополимеров

Блок-сополимер	Время, ч	p_t	p_b	Значения r	
				весовой метод	метод ЯМР
1	1.5	0.040	0.018	0.80	0.75
2	2.0	0.053	0.026	1.20	1.08
3	2.5	0.066	0.034	1.56	1.52
4	3.0	0.110	0.082	3.70	3.47
5	4.0	0.245	0.166	7.50	7.05

Примечание. p_t – общая степень конверсии, p_b – степень конверсии стирола в блок-сополимер, r – соотношение стирольных звеньев и групп ДО-5 и ДО-6 в блок-сополимерах.

Кажется вполне правдоподобным, что параллельное протекание обоих типов реакций полимеризации обусловлено пониженной подвижностью радикалов ТЕМПО, присутствующих в виде концевых групп ЖК-сополимера. Как известно [17, 18], низкомолекулярные инициаторы, содержащие остаток ТЕМПО, не изменяют реакционной способности активного центра при обратимой реакции обрыва ПС-радикала, в то время как полиэтиленадипинат с концевыми ТЕМПО-группами отличался более низкой активностью в реакции обрыва с растущими ПС-радикалами [9]. В ходе управляемой радикальной полимеризации стирола в присутствии синтезированного нами макрорадикального обрывателя цепи, при протекании полимеризации более 3 ч, наступало фазовое разделение. В дальнейшем реакция проходила в гетерогенных условиях, и такое изменение физического состояния реакционной системы привело к увеличению скорости “живой” радикальной полимеризации, а тем самым и молекулярной массы ПС-блоков в блок-сополимере ПС-ЖК-полиэфир-ПС (табл. 3, блок-сополимер 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ober C. K., Weiss R. A. // Liquid Crystalline Polymers. ACS Symp. Ser. 435. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1990. P. 1.
- Abe A. // Macromolecules. 1985. V. 17. № 7. P. 2280.
- Arnold M., Posser S., Fischer H., Frank W., Utschick H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1994. V. 15. № 6. P.487.
- Galli G., Chiellini E., Yagci Y., Serhatli E. I., Laus A.S., Angeloni A. S., Bignozzi M.C. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1993. V. 14. № 3. P. 185.
- Komiya Z., Schrock R. R // Macromolecules. 1993. V.26. № 4. P. 1387.
- Bohnert R., Finkelmann H. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 3. P. 689.
- Galli G., Chiellini E., Laus M., Bignozzi M. C., Angeloni A. S., Francescangeli O. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 7. P.2247.
- Yagci Y. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 1. P. 7.
- Yoshida E., Nakamura M. // Polym. J. 1998. V. 30. № 8. P. 915.
- Donahoe H. B., Benjanin L.E., Fennoy L.V., Greiff D.G., Yagci Y. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 1. P. 7.
- Wilkinson J.H., Sprott W. E., Maclagan N. F. // Biochem. J. 1953. V.54. № 1. P. 16.
- Jedlinski Z., Franek J., Kuziw P. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 10. S. 2317.
- Rozantsev E. G., Sholle V.D. // Synthesis. 1971. № 2. P. 194.
- Chiellini E., Galli G., Laus M., Angeloni A. S., Francescangeli O., Yang B. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. № 3. P. 449.
- Bann C.W., Garner E.V. // Proc. Roy Soc. (London) A 1947. V. 189. P.39.
- Ober Ch.K., Jin J., Lenz R. W.// Adv. Polym. Sci. 1984. V. 59. P. 104.
- Lokaj J., Vlček P., Kříž J. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 7644.
- Lokaj J., Vlček P., Kříž J. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 2378.

Liquid-Crystalline Polyesters with End Nitroxyl Radicals and Their Use in Living Free-Radical Polymerization

A. B. Razina*, Z. Sedláková**, **K. Bouchal**, A. V. Ten'kovtsev*, and M. Ilavský**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Ústav Makromolekulární Chemie AV ČR
162 06 Heyrovského nám. 2, Praha 6, Česká Republika

Abstract—New bifunctional LC polyesters with end nitroxyl radicals were prepared from various alkane-1,ω-dioyl-bis(4-hydroxybenzoates) and 4,4'-(pentane-1,5-dioyldioxy)dibenzoic acid. Nitroxyl macroradicals were used in the living free-radical polymerization of styrene as efficient chain terminators to provide a peculiar chain propagation reaction. The produced copolymers had a block structure of the polystyrene (PS)-LC copolyester-PS type. The phase behavior of the synthesized copolymers was studied.