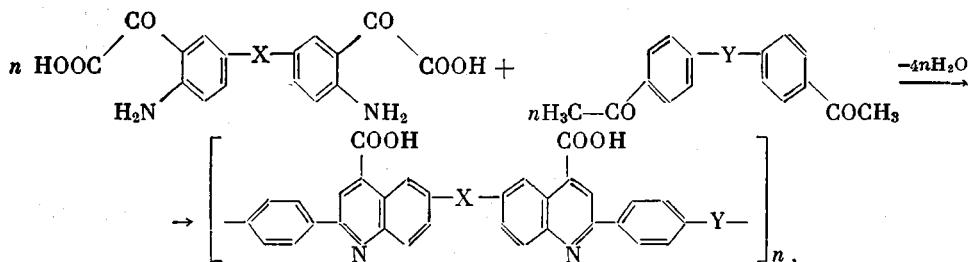


ПОЛИХИНОЛИНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ПОЛИХИНОЛИНЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Хинолиновый цикл весьма устойчив как к окислительным, так и к термическим воздействиям [1]. Можно ожидать, что полимеры с хинолиновыми основными звеньями будут обладать хорошей термо- и окислительной стабильностью. Полимеры, содержащие метилзамещенные циклы, получены полимераналогической реакцией Марвелом и Уинтером [2].

Нами синтезированы полимеры, содержащие хинолиновые основные звенья по реакции Пфитцнгера, поликонденсацией дизатиновых кислот с дикетонами по схеме:



где X и Y — простая связь, кислородный атом, метиленовая группа и др.

Исходные дизатиновые кислоты получаются в ходе синтеза щелочным гидролизом соответствующих дизатиллов. Поликонденсацию проводят при нагревании в щелочных растворах смесей спирта или пиридина с водой; выхода высокие.

Полимер, в котором X и Y — простые связи, представляет собой темно-коричневый порошок, растворимый в диметилформамиде, пиридине, диметилсульфоксида и в водных щелочных растворах. При нагревании выше 300° полимер декарбоксилируется, превращаясь в полифениленхинолин. Строение полимера установлено сравнением его ИК-спектра со спектрами модельных соединений, а также данными элементарного анализа. В качестве модельных соединений использованы 4,4'-ди-[2-(4-карбоксихинолин)] дифенил [3] и 2,2'-дифенил-6,6'-бихинолин-4,4'-дикарбоновая кислота.

Поступило в редакцию
15 XI 1968

И. Шопов

ЛИТЕРАТУРА

1. S. S. Hirsch, M. R. Lilyquist, J. Appl. Polymer Sci., 11, 305, 1967.
2. W. De Winter, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A2, 5123, 1964.
3. W. Steinkopf, H. J. v. Petersdorff, Liebig's Ann. Chem., 543, 119, 1940.

АНИЗОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

Глубокоуважаемый редактор!

Обнаруженный нами ранее эффект антитиксотропии в олигомерных системах [1] был применен для получения анизотропных трехмерных сеток в ходе их синтеза в условиях действия сдвиговых напряжений. Нами были получены трехмерные и линейные полиуретаны на основе олигодиэтиленгликольадипината и полифурита путем их синтеза по методикам [2, 3] при

Прочность на разрыв (нГ/см^2) образцов полимеров

Состав композиции*	Градиент скорости сдвига, сек^{-1}		
	0	0,0381	0,0715
Олигодиэтиленгликольадипинат ($M = 2050$): ТДИЦ : сшиватель 1 = 1 : 1,15 : 0,08 [2]	6,82 ↑ ** 6,8 →	— —	20,7 ↑ 10,7 →
Олигофурит ($M = 1680$): 2,4-толуилендиизоцианат : сшиватель 2 = 1 : 1 : 1 [3]	76,0 ↑ 76,0 →	133,0 ↑ 81,0 →	177,0 ↑ 105,0 →

* ТДИЦ — толуилендиизоцианат (смесь 65% 2,4- и 35% 2,6-изомеры; сшиватель 1 — смесь ди- и триэтаноламинов в мольном соотношении 2 : 3; сшиватель 2 — метилен-бис-(2-хлоранилин).

** Стрелками указано направление выщечки образцов из полимера (↑ вдоль оси цилиндров, → вдоль потока).

80—120° непосредственно в реовискозиметре при вращении внешнего цилиндра до начала гелеобразования композиции при скоростях сдвига 0,071 и $0,038 \text{ сек}^{-1}$. На рисунке приведена кривая зависимости вязкости от скорости сдвига для модельной системы — блокированного макродиизоцианата, на основании которой для проведения синтеза были выбраны те скорости сдвига, при которых наблюдается возрастание вязкости системы, т. е. эффекты антитиксотропии.

В таблице приведены данные о механических свойствах полученных полиуретанов, пространственная сетка которых образована как химическими, так и физическими связями [4]. Для сравнения приведены данные о свойствах той же системы, синтезированной в обычных условиях. Как видно из таблицы, наблюдается значительная анизотропия механических свойств в направлении потока и перпендикулярном к нему. Такая анизотропия не проявляется, если синтез вести при более высоких градиентах скорости, отвечающих ниспадающей ветви на кривой рисунка.

Полученные данные указывают на то, что вследствие ориентации макромолекул в поле сдвиговых напряжений, образование поперечных связей (химических и физических) протекает преимущественно в направлении, перпендикулярном оси молекулы, где вероятность образования таких связей выше, чем связей между концами молекулы. Этот эффект приводит к анизотропии получаемой сетки.

Поступило в редакцию
18 XI 1968

Зависимость вязкости модельной системы
от градиента скорости сдвига: 1 — 90; 2 — 120°

*Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко,
В. Г. Синявский, Г. Г. Барашенков*

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 176, 1341, 1967.
2. В. Г. Синявский, Л. И. Финн и др., Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 144.
3. R. J. Athey, Rubber Age, 85, 77, 1959.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.