

ионами Fe^{3+} и группами $-\text{CN}$ [4]. В дальнейшем происходит увеличение интенсивности связанной группы $-\text{OH}$, что подтверждает взаимодействие гидроксильных групп с катионами металла. Группы $-\text{OH}$, как менее активно образующие координационные связи с катионами Fe^{3+} , начинают вступать в реакцию образования комплекса позднее. В свою очередь для каучуков III и IV процесс структурирования протекает значительно медленнее. На это влияют, по-видимому, не только свернутая форма макромолекул, но и взаимодействие концевых гидроксильных и нитрильных групп друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

- Шаболдин В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 410.
- Шаболдин В. П., Деминов В. Н., Ионов Ю. А., Акакова С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1099.
- Шаболдин В. П., Крашенинников А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 17.
- Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 274.
- Краткий справочник химика. 4-е изд. испр. и доп. Киев, 1974. С. 337.
- Крашенинников А. И., Шаболдин В. П., Грузинов Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 529.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по защите металлов
от коррозии

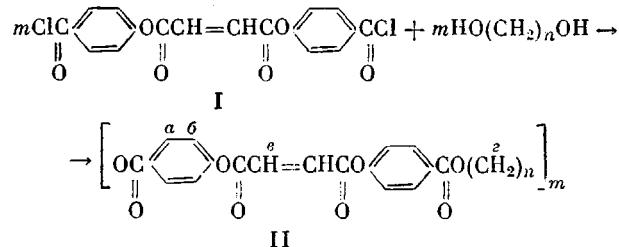
Поступила в редакцию
12.VIII.1986

УДК 541.64:542.954:539.2

СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИАЛКИЛЕНФУМАРОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОАТОВ

Зуев В. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи. Широкий набор ЖК-полиэфиров был получен высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией с применением сложных мономеров [1]. Ранее был описан синтез и свойства ЖК-полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов II с $n=4-6, 10$ [2].



Полимеры типа II получены на основе немезогенных мономеров и имеют относительно низкие температуры фазовых переходов. Это позволяет предпринять синтез полиэфиров с более короткими, чем обычно у ЖК-полиэфиров, связями. Полимеры II интересны тем, что они могут быть подвергнуты химической модификации реакциями по двойной связи. Уменьшение длины связки должно повысить жесткость полимеров типа II, приблизить их по свойствам к жесткоцепным ЖК-полиэфирам. В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы полимеры II с $n=2$

(ФОБ-2) и $n=3$ (ФОБ-3). В качестве метода синтеза этих полимеров использовали низкотемпературную акцепторную поликонденсацию в растворе, так как ранее использованные высокотемпературные условия оказались непригодными [2].

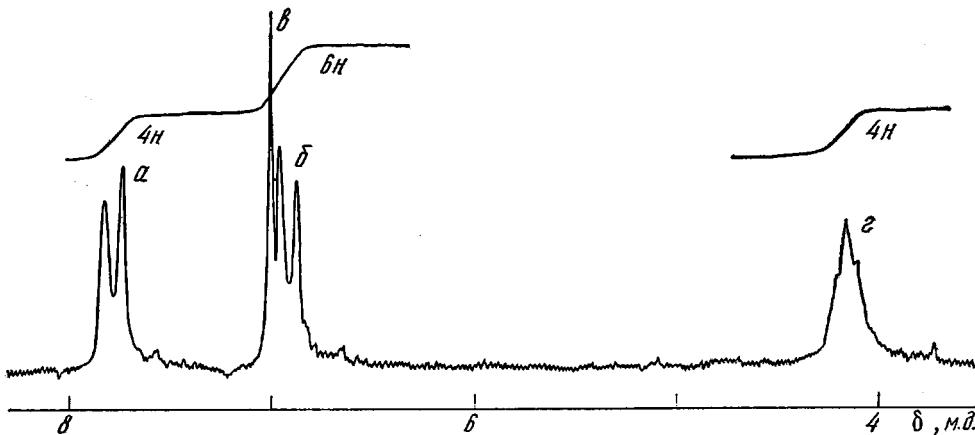


Рис. 1. Спектр ПМР ФОБ-2 (раствор в CF_3COOH). Прибор «Tesla BS-497» (100 МГц)

Методика синтеза полимеров. 0,1558 г (0,0025 моля) этиленгликоля, 0,9867 г (0,0025 моля) дихлорангидрида I, 0,5 мл пиридина (0,006 моля) в 50 мл 1,1,2,2-тетрахлорэтана поместили в трехтубусную колбу с мешалкой, обратным холодильником и в токе сухого аргона перемешивали при 100° в течение 5 ч. После этого раствор охладили и вылили в 300 мл метанола. Полимер (ФОБ-2) отфильтровывали, высушивали и в течение 1 сут отмывали в метаноле, периодически меняя метанол до отрицательной пробы на ион Cl^- . Затем полимер высушивали, переосаждали из смеси $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3$ (1:1) по объему в метанол.

Выход 0,8500 г (89%).

По аналогичной методике был получен ФОБ-3. Выход 91%. Синтез дихлорангидрида I был описан ранее [2].

Полимеры были охарактеризованы спектрами ПМР (рис. 1) и элементным анализом. Вязкости были измерены на вискозиметре типа Уббелоде в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3$ (1:1 по объему) при 20° . Температуры фазовых переходов были определены методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии. При этом получены следующие результаты: ФОБ-2 – $[\eta] = 0,16$ дл/г, $T_{\text{пл}} = 265^\circ$, $T_{\text{вв}} = 285^\circ$, $T_{\text{и}} > 360^\circ$; ФОБ-3 – $[\eta] = 0,28$ дл/г, $T_{\text{пл}} = 156 - 158^\circ$, $T_{\text{вв}} = 255^\circ$, $T_{\text{и}} = 265^\circ$ ($T_{\text{вв}}$ – температура появления двухфазной области, $T_{\text{и}}$ – температура изотропизации).

Меньшая вязкость ФОБ-2 по сравнению с ФОБ-3 обусловлена частичным выпадением этого полимера из раствора в процессе поликонденсации.

В качестве катализатора поликонденсации кроме пиридина был использован также триэтиламин ($[\eta]$ полимеров меньше 0,1 дл/г).

Полученные полимеры показывают уменьшение $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{и}}$ с удлинением метиленовой развязки. Наблюдается эффект четности температур фазовых переходов в зависимости от числа метиленовых звеньев (рис. 2). Подобный эффект на-

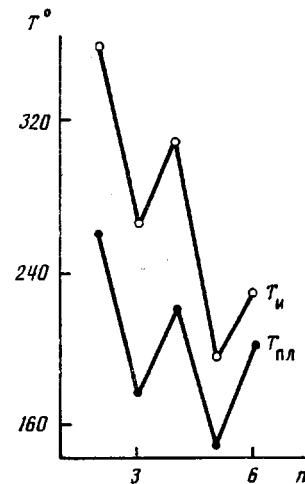


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов от числа метиленовых звеньев в развязке для полиэфиров II. Данные для полимеров II с $n=4-6$ взяты из работы [2]

блодали и ранее для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [3]. Широкая двухфазная область у ФОБ-2 по сравнению с ФОБ-3 обусловлена, видимо, меньшей молекулярной массой этого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 12. С. 2570.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6, № 9. P. 601.
3. Ober C. K., Jin J. I., Lenz R. W. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

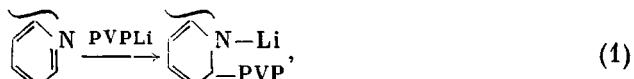
Поступила в редакцию
13.VIII.1986

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ БЛОК- И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛПИРИДИНАМИ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.

Недавно было обнаружено значительное возрастание ММ поли-2-винилпиридилийных цепей (П-2-ВПЛ) при их выдерживании в отсутствие мономера в толуоле при -20° , что свидетельствует о протекании реакции [1, 2]



где PVPLi – П-2-ВПЛ.

По-видимому, конечный продукт реакции (1) образует с непрореагировавшим П-2-ВПЛ комплекс, так как «состаренные» живущие цепи П-2-ВПЛ существенно отличаются по своему поведению от исходных в процессах блок-сополимеризации с акрилонитрилом (АН) и ММА. В случае АН предварительное выдерживание живущих цепей приводит к повышению эффективности указанного процесса, а в случае ММА синтез блок-сополимеров реализуется лишь при использовании для этой цели «состаренного» П-2-ВПЛ [2, 3].

Представляло интерес выяснить, распространяются ли эти особенности на П-4-ВПЛ, который ранее также был использован для синтеза блок-сополимеров с АН, но без предварительного выдерживания исходных живущих цепей [4, 5]. Полученные при этом результаты составляют основное содержание настоящей статьи. В статью также включены данные, иллюстрирующие возможность прививки живущих поликарилонитрильных цепей к макромолекулам, содержащим винилпиридиновые звенья.

Подготовка толуола, ДМФА, АН, 2-винилпиридина (2-ВП), 4-винилпиридина (4-ВП), ММА и синтез бутиллития (БЛ) описаны в работах [3–5]. Очистка стирола описана в работе [6].

Синтез П-2-ВПЛ и П-4-ВПЛ и полимеризация 2- и 4-ВП и АН описаны ранее [4–6].

Статистический сополимер (СПЛ) 2-ВП со стиролом приготовлен методом радикальной сополимеризации. По данным анализа на азот СПЛ содержал 11,2 вес. % ВП.

Синтез привитых полимеров проводили в две стадии: полимеризовали АН в течение промежутка времени, необходимого для достижения определенной конверсии при сохранении живых цепей ПАН, и далее вводили охлажденный раствор «хребтового» полимера в том же растворителе. После завершения синтеза продукт обра-