

**Значения  $T_{\text{фр}}$  для растворов с разным содержанием  
глицерина или этиленгликоля в системе  
(1%-ный водный раствор ПЭГ с  $M=1,2 \cdot 10^4$ )**

Содержание глицирина, вес. %	$T_{\text{фр}}, \text{К}$	Содержание этиленгликоля, вес. %	$T_{\text{фр}}, \text{К}$
0	391	0	391
1,0	412	1,0	418
5,0	417	3,5	420
10,0	423	9,7	430

ликвидуса. По мере повышения температуры и уменьшения молекулярной массы ПЭГ площадь гомогенной области закономерно возрастает. При одном и том же содержании ПЭГ в системе с увеличением количества добавленного глицерина  $T_{\text{фр}}$  повышается, т. е. добавление глицерина к системе ПЭГ — вода способствует кристаллизации ПЭГ, происходящей при более высокой температуре.

Иная картина наблюдается в области 390–425 К, для которой были изучены только разбавленные растворы ПЭГ (с концентрацией  $\leq 1\%$ ) в бинарных смесях глицерин — вода и этиленгликоль — вода. Полученные данные приведены в таблице. Видно, что при увеличении содержания глицерина или этиленгликоля в воде температура фазового разделения повышается.

Ранее [2] было показано, что добавление метанола и этанола к воде вызывает повышение НКТС. По всей вероятности, глицерин и этиленгликоль вызывают такие изменения в структуре воды при высоких температурах, которые приводят к улучшению растворяющей способности бинарных смесей по сравнению с водой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: Справочное руководство// Под ред. Сухотина А. М. Л., 1979. С. 360.
- Цыпляева А. М., Кленин В. И., Усков И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 866.
- Тагер А. А., Анисеева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1661.
- Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. М., 1964. С. 455.
- Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 9.
- Усков И. А., Цыпляева А. М., Кленин В. И., Раевский В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 243.
- Шишов А. К., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 667.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию:  
28.VII.1986.

УДК 541.64:539.2

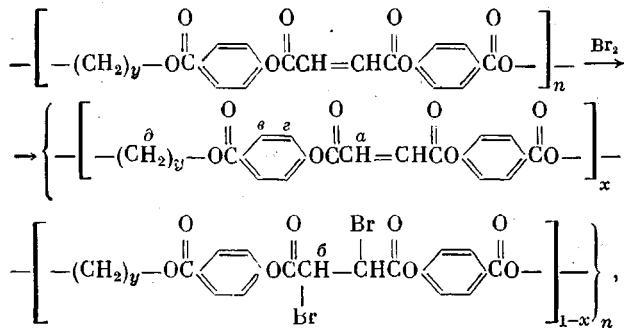
#### ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Зуев В. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи. Нами впервые осуществлена химическая модификация подобных полимеров. В результате реакции бромирования ранее описанных полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов получен ряд сополимеров, обладающих ЖК-свойствами.

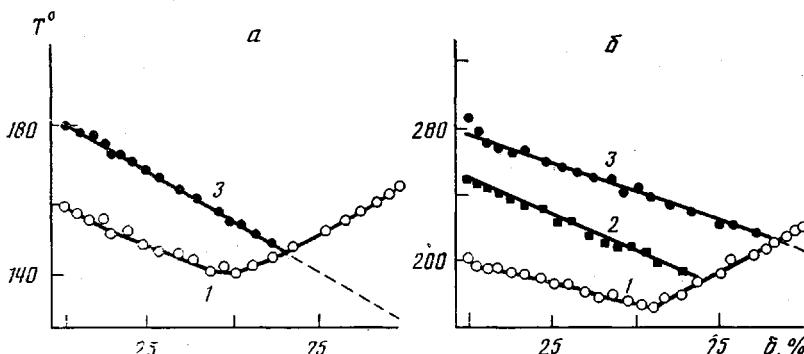
Ранее нами были описаны синтез и свойства полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов [1]. Для химической модификации были выбраны по-

лидекаметиленфумароил-бис-оксибензоат (**ФОБ-10**) и политетраметиленфумароил-бис-4-оксибензоат (**ФОБ-4**) с характеристической вязкостью 1,92 (31 500, ГПХ) и 0,19 дл/г соответственно. Вязкости были измерены на вискозиметре типа Уббелоде в хлороформе при 20°. Бромирование осуществляли в 1%-ном растворе полимеров в хлороформе при перемешивании с эквимольным количеством брома в течение 20 мин при комнатной температуре согласно реакции



где  $y = 4, 10$ ;  $x = 0-1$ .

Полимер высаждали в метанол и дважды переосаждали. Процент бромированных связей определяли по данным элементного анализа и спектрам ПМР. В результате однократного процесса удавалось пробромировать 2–4% связей. Затем процесс неоднократно повторяли с частично бромированным полимером и получили в результате широкий набор бромсодержащих сополимеров. Характеристические вязкости полностью бромированных полимеров составили 1,43 дл/г для ФОБ-10 и 0,16 дл/г для ФОБ-4, что можно считать указанием на отсутствие существенной деструкции в процессе бромирования. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Tesla BS-497» (100 МГц) в 10%-ном растворе  $\text{CF}_3\text{COOH}$  с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги протонов сополимеров составили в шкале  $\delta$  (м.д.):  $a = 6,96$ ;  $b = 4,65$ ;  $c = 7,78$ ;  $d = 6,88$ ;  $e = 4,2-3,9$ ;  $f = 1,50-0,9$ . Температуры фазовых переходов определяли на столике для определения температур плавления «Боэтиус» (ГДР) с поляризационным



Зависимость температур фазовых переходов от процентного содержания бромированных связей  $\delta$  для сополимеров на основе ФОБ-10 (а) и ФОБ-4 (б): 1–3 – температуры плавления, появления двухфазной области и изотропизации

микроскопом и микроколориметре ДСМ-2М. Определенные этими методами температуры фазовых переходов совпадают в пределах 1–2°.

Полностью бромированные полимеры не обладают мезоморфными свойствами. Как видно из фазовых диаграмм (рисунок), сополимеры ведут себя аналогично смеси двух низкомолекулярных веществ, только одно из которых обладает мезоморфными свойствами, например смеси анигилиден-*p*-анизидина и *n*-азоксанизола [2]. Температура изотропизации сополимера линейно уменьшается с ростом содержания немезогенного фрагмента. Пу-

тем экстраполяции на полностью бромированный полимер удалось оценить условные температуры просветления этих полимеров, которые составили 127 и 207° для  $y=4$  и 10 соответственно, что позволяет оценить мезоморфогенную способность  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромсукцинил-бис-4-оксибензоатного звена. Температура появления двухфазной области для сополимеров на основе ФОБ-4 также линейно зависит от состава. Из отсутствия двухфазной области для сополимеров на основе ФОБ-10, вероятно, можно сделать вывод о том, что наличие или отсутствие двухфазной области определяется в первую очередь нешироким ММР, а не композиционной неоднородностью сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
2. Dave S. J., Dewar M. J. S. // J. Chem. Soc. 1954. № 12. P. 4616.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VIII.1986

УДК 541.64:547.245

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРУЕМАЯ СИСТЕМОЙ $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3 - \text{PCl}_3$

Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Пискарева Т. М.,  
Кабанова Е. Г., Семчиков Ю. Д., Александров Ю. А.

Двухкомпонентные системы позволяют существенно расширить номенклатуру инициаторов радикальной полимеризации при относительно ограниченном круге исходных пероксидов. Цель работы — изучение инициирующей способности системы  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$  (МК) —  $\text{PCl}_3$  при полимеризации бутилметакрилата (БМА) и сополимеризации стирола с акрилонитрилом. Ранее было показано [1, 2], что кремнийорганические пероксиды строения  $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_n$  ( $n=1-3$ ) — перспективные инициаторы радикальной полимеризации виниловых мономеров при относительно высоких температурах (353–373 К). С целью понижения температуры полимеризации нами использован в качестве сополицентора  $\text{PCl}_3$ , поскольку известно [3, 4], что фосфорорганические соединения типа  $\text{R}_3\text{P}$  ( $\text{R}$  — алкил, арил, галоген) реагируют с пероксидами и гидропероксидами с заметной скоростью при комнатной температуре по свободно-радикальному механизму.

Полимеризацию и сополимеризацию, инициируемую системой МК —  $\text{PCl}_3$ , проводили в массе по методике, описанной в работе [2]. ПМР-спектроскопические измерения выполняли на спектрометре «Tesla-BS» с рабочей частотой 80 МГц. Хим. сдвиги реагентов измеряли в растворе  $\text{CCl}_4$ , внутренний эталон — циклогексан. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Сополимеризацию проводили до 7%-ного превращения.

В присутствии  $\text{PCl}_3$  (0,01–0,04 моль/л) полимеризация и сополимеризация виниловых мономеров, инициируемая МК, легко протекает при комнатной температуре. Константа расхода  $k_{\text{расп}}$  МК в БМА в присутствии  $\text{PCl}_3$  увеличивается на четыре порядка (табл. 1) по сравнению с расходом МК в чистом БМА [5]. В табл. 1 и 2 приведены кинетические параметры полимеризации БМА, рассчитанные по значениям начальных скоростей  $v$ . Из приведенных данных видно, что при инициировании полимеризации БМА системой МК —  $\text{PCl}_3$  наблюдается резкое увеличение скорости инициирования и уменьшение в 2,6 раза суммарной энергии активации  $E_a$ . ММ полибутилметакрилата и сополимеров в присутствии  $\text{PCl}_3$