

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 4

УДК 678.01:53+678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИМИТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Н. М. Кочарян, А. П. Пикалов, С. А. Ян,
А. В. Карагамян, Э. А. Маркосян*

Как известно [1, 2], продукты начальной полимеризации диметилвенилэтинилкарбинала (ДМВЭК) обладают хорошей адгезией и вследствие этого нашли широкое применение в производстве клеев и лаков. Однако их физико-химические свойства до сих пор мало изучены.

Так как в стеклообразных полимерах физико-химические свойства зависят от характера молекулярного движения отдельных групп иsegmentов, то весьма важно определение переходов, характеризующих эти движения.

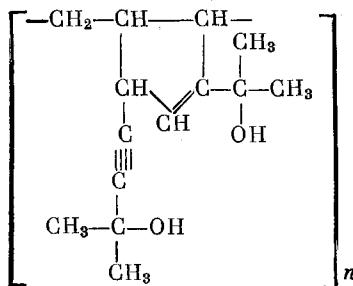
В работе [3] было показано, что магнитные поля не влияют на характер молекулярного движения, в то время как механические воздействия и электрические поля заметно искажают истинную картину этого движения. Поэтому получаемая информация при изучении этих процессов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) точнее описывает действительное состояние полимера.

Для веществ, находящихся в твердых агрегатных состояниях, Ван-Флеком [4] был дан теоретический расчет величины второго момента спектров ЯМР с учетом различного рода взаимодействий, где показано, что второй момент спектра ЯМР сильно зависит от межъядерного расстояния. В связи с этим для сильно разветвленных полимеров взаимодействие между линейными цепями молекул можно считать отсутствующим.

Как было показано в работах [5—7], в этом случае расчет второго момента можно производить ориентировочно с достаточной степенью точности; учитывая только внутримолекулярное взаимодействие и сопоставляя теоретическое значение второго момента с экспериментальным, можно определить вклад в величину второго момента, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. Это обстоятельство позволяет применить метод ЯМР для изучения сложных структур аморфных полимеров.

В настоящей работе делается попытка исследовать аморфный полимер довольно сложной структуры. Согласно спектроскопическим исследованиям полимерное звено ДМВЭК образуется циклизацией двух молекул мономера с образованием циклопентоновых колец. Методом ЯМР необходимо было сделать уточнение подобного процесса полимеризации и выяснить наличие четырех групп CH_3 , которые входят в образовавшееся мономерное звено.

Элементарное звено полимера ДМВЭК может быть представлено следующей структурной формулой [1, 2]:



Измерения производили на спектрометре [8] с длительностью развертки 15 мин. Для исследования в широком интервале температур нами предложена конструкция термостатированного датчика, обеспечивающая постоянство температуры порядка

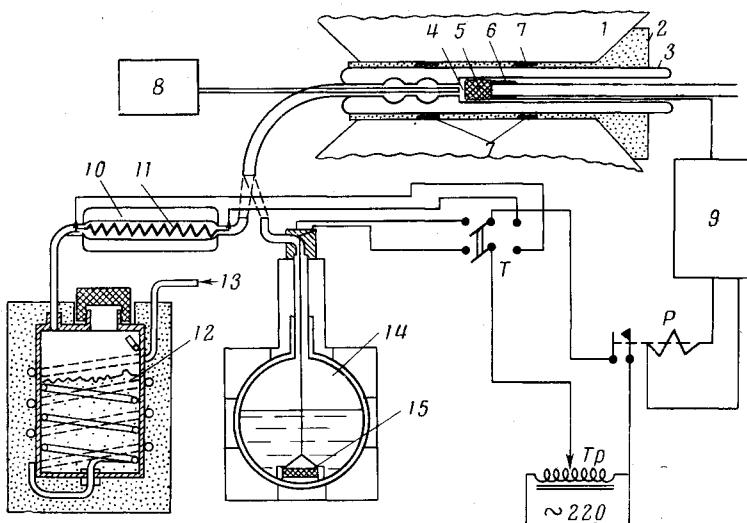


Рис. 1. Схема термостатированного датчика:

1 — магнит, 2 — пенопластовая обойма, 3 — сосуд Дьюара, 4 — термопара, 5 — высокочастотная катушка, 6 — термосопротивление, 7 — катушки местной модуляции, 8 — микромамперметр М-198/3, 9 — логометр, регулирующий ЛР1-02М (сделано диафрагмирование фотосопротивления и заменено реле), 10 — проходной сосуд Дьюара, 11 — подогреватель, 12 — баллон с сухим льдом, помещенный в пенопластовую рубашку, 13 — входное отверстие сжатого воздуха, который проходит по наружному и внутреннему змееви-кам, 14 — сосуд Дьюара СД-15, 15 — подогреватель

$\pm 0,5^\circ$. Полная схема датчика с системой стабилизации показана на рис. 1. Датчик позволяет производить измерения в температурном интервале 123—470° К. Весь интервал разбит на два диапазона: 123—225° и 220—470° К. Это позволило значительно снизить расход жидкого азота, так как теплоносителем на втором диапазоне является сухой сжатый воздух. Остальная работа схемы ясна из приведенного рисунка.

Полимер для исследования был получен блочной полимеризацией в присутствии 0,5% перекиси бензоила при 60—80°. После переосаждения в метаноле водой и просушивания при $\sim 50^\circ$ полимер ДМВЭК представлял собой порошок. В работе [2] указывается на хорошую монодисперсность полимера (коэффициент дисперсности 1,05—1,08). Учитывая то обстоятельство, что изучаемые полимеры обладают большой термореактивностью (способны свиваться по непредельным связям), были использованы образцы в виде порошков. Порошок упаковывали в футляр из фторопласта-4 (диаметром 6 мм и длиною 20 мм) и помещали в высокочастотную катушку спектрометра.

Измерения производили через каждые 3—5°, и после каждой установки температуры выбранный режим выдерживали в течение 20 мин., после чего производили регистрацию сигнала ЯМР.

Полученная зависимость величины второго момента от температуры для полимера ДМВЭК в интервале 123—340° К приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, в этом интервале температур наблюдаются четыре перехода при 123, 178, 240, 298° К. Результаты анализа полученной зависимости приведены в таблице. Энергию активации при переходах определяли согласно работам [9, 10].

Вычисленное согласно структурной формуле полимерного звена значение второго момента для внутримолекулярного взаимодействия при различных случаях переориентации показывает, что второй момент должен уменьшаться на $\sim 2,7 \text{ гс}^2$ при вращении одной из групп CH_3 вокруг связи C_3 .

Из таблицы видно, что изменение второго момента при температурах перехода 240 и 298° К составляет $\sim 2 \text{ гс}^2$. Это изменение момента меньше, чем вклад, обусловленный переориентацией одной из групп CH_3 . Это позволяет предположить, что указанные переходы обусловлены не переориентацией групп CH_3 вокруг связи C_3 , а, очевидно, вызваны вращением вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Такое предположение хорошо согласуется с работой [11], где показано, что переориентации групп вокруг связей $\text{C}-\text{C}$ в разветвленных полимерах вносят вклад во второй момент порядка 1—3 гс^2 . Кроме того, наличие гидроксильных групп наряду с несопряженными (двойной и тройной) связями позволило изучить диэлектрические свойства этого полимера. Сравнивая наши результаты с результатами работы [12], можно утверждать, что переходы вызваны переориентацией группировок вокруг связей $\text{C}-\text{C}$.

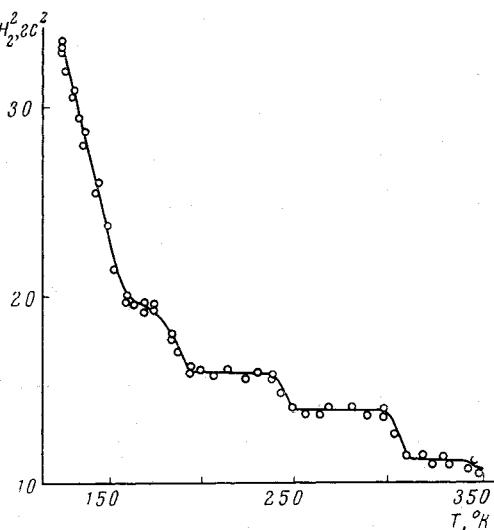
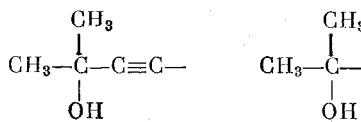


Рис. 2. Температурная зависимость ΔH_2^2 полимера ДМВЭК

Изменение значения ширины линии может происходить только при условии, что частота переориентации будет больше, чем первоначальная ширина резонансной линии спектра, т. е. $v_c > 10^5 \text{ сек}^{-1}$. То обстоятельство, что происходит переориентация двух химически эквивалентных группировок, может быть подтверждено тем, что изменения второго момента при переходах имеют одинаковое значение $\sim 2 \text{ гс}^2$.

Значительное различие в энергиях активации $\sim 2,1 \text{ ккал/моль}$ указывает на сильное взаимодействие, обусловленное, очевидно, более близким расположением одной из группировок к линейной цепи полимера. Согласно этому можно предположить, что диметилэтинилкарбиночная группировка переориентируется при энергии активации $\sim 8,9 \text{ ккал/моль}$, а диметилкарбиночная группировка — при энергии $\sim 11 \text{ ккал/моль}$.

Переход при $\sim 178^\circ \text{K}$ уменьшает значение второго момента на $\sim 3,7 \text{ гс}^2$. Если сравнить это значение с теоретическим ($\sim 2,7 \text{ гс}^2$) для переориентации одной группы CH_3 вокруг связи C_3 , то можно предположить, что при этом происходит «размораживание» одной из групп CH_3 .

Отличие экспериментального значения от теоретического в 1 $g\text{c}^2$ можно приписать межмолекулярному взаимодействию группы CH_3 .

Переход в области температуры 123° К снижает величину второго момента больше чем на 11 $g\text{c}^2$, что указывает на переориентацию оставшихся трех групп CH_3 вокруг связей C_3 .

Необходимо обратить внимание на то, что различие в энергиях активации одной из групп CH_3 и тремя другими составляет $\sim 2 \text{ ккал/моль}$,

Зависимость ΔH и энергии активации переходов от температуры

Температура перехода, °К	Изменения $\Delta H_2^2, g\text{c}^2$	Энергия активации, ккал/моль
<123	>11	<4,74
178	3,7	6,6
240	2,0	8,9
298	2,3	11,0

Проведение приводит к тому, что тетраэдр поворачивается вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, тем самым одна из групп CH_3 оказывается несколько приближенной к линейной цепи полимера, что определяет ее энергетическую неэквивалентность с тремя другими группами; такое сближение, очевидно, вызывает заторможенность не только этой группы вокруг связи C_3 , но и всей диметилкарбиноловой группировки.

Подтверждение наличия сильного взаимодействия с группой OH может быть получено при исследовании полимергомологов карбинола, не содержащих этой группы.

Авторы выражают свою благодарность С. Г. Мацояну за предоставление образцов.

Выводы

1. Уточнено строение звена полимера ДМВЭК и определены энергии активации температурных переходов этого полимера, обусловленных переориентацией различных молекулярных группировок.

2. Отмечено наличие сильного взаимодействия групп OH , приводящее к энергетической неэквивалентности групп CH_3 .

Центральная научно-исследовательская
физико-техническая лаборатория
АН АрмССР, Ереван

Поступила в редакцию
8 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 16, 347, 1963.
2. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
3. И. В. Александров, Успехи химии, 29, 1138, 1960.
4. Y. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
5. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
6. Y. Powles, J. Polymer Sci., 22, 79, 1956.
7. А. Леше, Ядерная индукция, Изд. иностр. лит., 1960.
8. Н. М. Kocharyan, A. P. Pickalov и др., Докл. АН АрмССР, 40, 25, 1965.
9. N. S. Gutowsky, L. H. Meier, J. Chem. Phys., 21, 2122, 1953.
10. Дж. С. Уо, Э. И. Федин, Физика твердого тела, 4, 2233, 1962.
11. N. S. Gutowsky, J. G. Powles, J. Chem. Phys., 21, 1704, 1953.
12. Н. М. Kocharyan, С. Г. Maцоян и др., Докл. АН АрмССР, 37, 7, 1963.

**STUDYING OF POLYDIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL (PDMVEC)
BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR)**

***N. M. Kocharyan, A. P. Pikalov, S. A. Yan,
A. V. Kagramanyan, E. A. Markosyan***

Summary

The temperature dependance of the second moment of NMR spectrum of PDMVEC was studied at 123–473° K. It was described the thermostating apparatus providing the temperature keeping $\pm 0,5^\circ \text{C}$. The PDMVEC structure was clarified. The activation energies of temperature transitions resulted in different molecular groups rising were determined.