

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1966

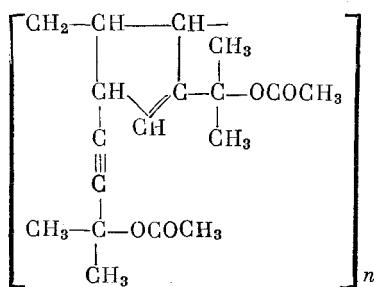
УДК 678.01:53+678.769

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА*Н. М. Кочарян, А. П. Никалов, А. В. Карагамян,*  
*Э. А. Маркосян, С. А. Ян*

Для представления полной картины молекулярных движений и уточнения структуры сильноразветвленных аморфных полимеров, как было показано в работе [1], необходимо проводить исследования, применяя различные физические условия эксперимента. Таковы, например, исследования в широком температурном интервале, исследования ряда полимергомологов, исследования при изотопном замещении, изучение ориентированных полимеров и полимеров в напряженном состоянии, применение ЯМР высокого разрешения для исследования растворов и расплавов полимеров и т. д.

В настоящей работе были изучены полимергомологи карбинола: полимер ацетата диметилвинилилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и хлорированный полимер ацетата ДМВЭК. Приготовление образцов и условия эксперимента были аналогичны указанным в работе [2].

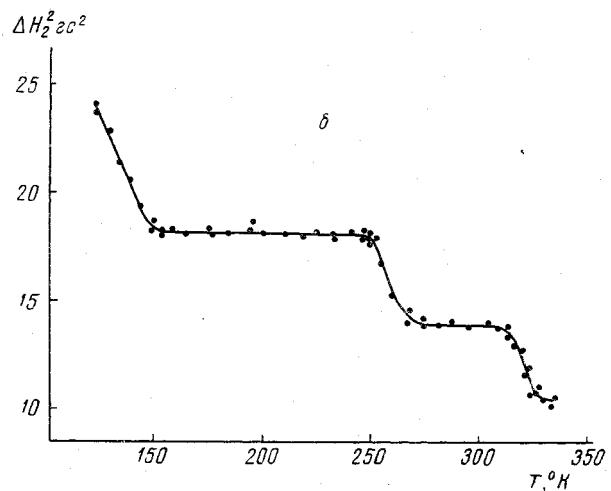
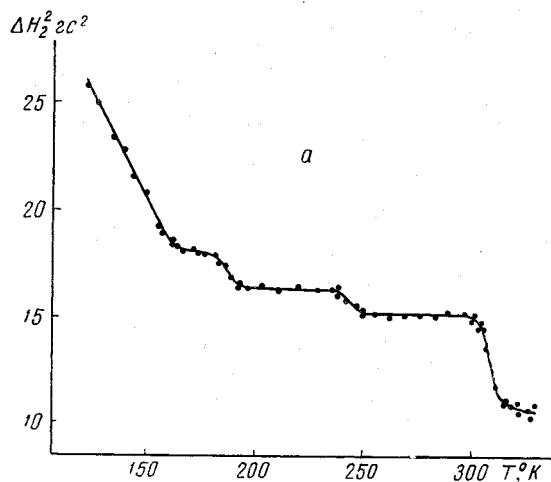
Строение элементарного звена полимера ацетата ДМВЭК, согласно [3], может быть представлено следующей структурной формулой:



Данный полимер отличается от полимера ДМВЭК отсутствием сильно полярной гидроксильной группы и наличием более громоздкой ацетатной группы  $\text{OCOCH}_3$ .

Вычисленные согласно структурной формуле теоретические значения второго момента для внутримолекулярного взаимодействия при различных случаях реориентации показывают, что второй момент линии ЯМР должен уменьшаться на  $2,4 \text{ g}^2$  при вращении одной из групп  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{C}_3$ .

Полученная зависимость величины второго момента от температуры для полимера ацетата ДМВЭК в интервале  $123-340^\circ \text{ K}$  приведена на рисунке, а. Как следует из этого рисунка, в данном интервале температур явно наблюдаются три перехода при  $178, 240$  и  $303^\circ \text{ K}$ , а также виден конец перехода при  $123^\circ \text{ K}$ .



Зависимость второго момента от температуры: *а* — для полиакетата ДМВЭК, *б* — для хлорированного полиакетата ДМВЭК

Результаты анализа полученной зависимости таковы

T, °K	178	240	303
$\Delta H_2^2$ , $g\cdot cm^2$	1,2	1	4
E, ккал/моль	6,6	8,9	11,2

Определение энергий активации групп, обуславливающих появление переходов, было сделано так же, как и в работе [2]. Наблюдаемое уменьшение величины второго момента при 178 и 248° К, приблизительно равное 1  $g\cdot cm^2$ , указывает на то, что при этих температурах не происходит реориентации полных группировок диметилэтинилацетата и диметилацетата, так как в полимере ДМВЭК реориентация аналогичных группировок, содержащих две группы  $CH_3$ , уменьшает значение второго момента на 2  $g\cdot cm^2$ . В нашем же случае имеются три группы  $CH_3$ , следовательно, уменьшение второго момента должно быть еще больше. На основании этого можно предположить, что переходы обусловлены реориентацией ацетатных групп  $OCOCH_3$ . Это предположение может быть объяснено с энергетической точки зрения. Так как в полимере ДМВЭК энергии активации, соответствующие

диметилэтинилкарбиноловой и диметилкарбиноловой группировкам, равнялись 8, 9 и 11 ккал/моль, то значительно меньшие группировки ацетата, очевидно, должны реориентироваться при меньших значениях энергии активации, что подтверждается полученными данными (6,6 и 8,9 ккал/моль). Различие в энергиях активации этих двух группировок можно объяснить непосредственной близостью одной из группировок к линейной цепи полимера.

Отсутствие при этом реориентации диметилэтинилацетатной и диметилацетатной группировок подтверждается тем, что значение величины второго момента для полиацетата в области температур 183—303° К приблизительно равно второму моменту полимера ДМВЭК в области температур 193—238° К, т. е. в той области температур, где отсутствует реориентация диметилэтинилкарбиноловой и диметилкарбиноловой группировок.

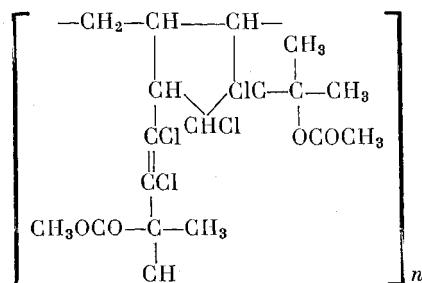
Наличие перехода при 303° К, где значение второго момента уменьшается на 4,2  $g\text{c}^2$ , дает основание предполагать, что этот переход обусловлен реориентацией двух группировок вокруг связей С—С. Совмещение



переходов от двух группировок при одной и той же энергии активации указывает на то, что эти группировки являются энергетически эквивалентными. Увеличение энергии активации по сравнению с энергиями для аналогичных группировок ДМВЭК, можно объяснить только наличием более громоздкой ацетатной группы.

Проанализировав приведенные рассуждения, можно указать на то, что линейная молекулярная цепь влияет только на ацетатную группу. Это подтверждает высказанное в работе [2] предположение о наличии сильного взаимодействия с группой ОН в диметилкарбиноловой группировке. Еще одна информация может быть отнесена к подтверждению этого взаимодействия — сдвиг в сторону меньших энергий активации групп  $\text{CH}_3$  в полимере ацетата ДМВЭК.

Строение элементарного звена хлорированного полимера ацетата ДМВЭК может быть представлено следующей структурной формулой:



Условия эксперимента были аналогичны условиям экспериментов с предыдущими образцами. Полученная экспериментальная зависимость значения второго момента от температуры в интервале 123—340° К приведена на рисунке, б. В данном полимере явно наблюдаются два перехода при 248 и 310° К; обнаружен также конец перехода при 140° К. Результаты анализа таковы:

$T, ^\circ\text{K}$	249	310
$\Delta H^2_2, \text{ ккал/моль}$	4,2	2,8
$E, \text{ ккал/моль}$	9,2	11,5

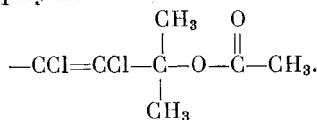
Сравнивая рисунки *а* и *б*, прежде всего можно отметить, что исследуемый полимер содержит шесть групп  $\text{CH}_3$ . Подтверждением этого являются участок зависимости второго момента от температуры на рисунке, *б* ( $158\text{--}248^\circ\text{K}$ ) и участок  $155\text{--}178^\circ\text{K}$  на рисунке, *а*. На этих отрезках вторые моменты равны между собой.

Характерной особенностью этого полимера является то, что на участке температур  $150\text{--}248^\circ\text{K}$  не наблюдается, как в предыдущих полимерах, каких-либо заметных переходов, указывающих на изменение молекулярных движений в полимере. Различие в значении второго момента двух исследуемых полимеров на участке  $185\text{--}240^\circ\text{K}$  составляет  $2\text{ g}^2$ , что примерно сравнимо с суммой переходов, обусловленных реориентацией ацетатных групп в полиацетате.

На основании этого представляется возможным предположить, что наличие атомов хлора в непосредственной близости к этим группам затормаживает их движение. Такая интерпретация данных этого участка кривой подтверждается также переходом в области температуры  $248^\circ\text{K}$ . Уменьшение значения второго момента при этой температуре на  $4\text{ g}^2$  можно объяснить реориентацией трех групп: двух групп ацетата  $\text{OCOCH}_3$  и группы диметилэтилилацетата. Это может быть подтверждено тем, что значение второго момента после перехода равно второму моменту для полимера ДМВЭК на участке  $268\text{--}299^\circ\text{K}$ , где диметилкарбоновая группировка еще не отрелаксировала.

Как видно из структурной формулы, вращение трех указанных групп при одной энергии активации пространственно невозможно.

Можно только указать, что при энергии  $9,2\text{ ккал/моль}$  происходит реориентация  $\text{OCOCH}_3$  в диметилацетатной группировке. Это на  $0,3\text{ ккал/моль}$  больше, чем для такой же группы предыдущего полимера. Две другие группы не могут иметь одну и ту же энергию активации. Это наглядно видно из структурной формулы



Поэтому можно предположить, что происходит реориентация не каждой группы отдельно, а реориентируется весь комплекс. Это возможно только при наличии *цис*-конфигурации атомов хлора. При такой структуре электронное облако  $\pi$ -связи будет смещено к электроотрицательным атомам хлора. Кроме того, карбонильная группа также имеет электронное облако, смещенное в сторону атома кислорода. Между ними возможна донорно-

Температуры переходов и энергии активации реориентирующихся групп

Полимер	Реориентирующаяся группа	Температура перехода, $^\circ\text{K}$	Энергия активации, $\text{ккал/4,14 моль}$
ДМВЭК	$\begin{array}{c} 3 \text{ группы } \text{CH}_3 \\ \quad   \\ \quad \text{---CH}_3 \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$< 123$	$< 4,74$
	$\begin{array}{c} \text{---CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}- \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	178	6,6
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	240	8,9
Полиацетат	$\begin{array}{c} \text{---OCOCH}_3 \\   \\ \text{---OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	293	11
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	178	6,6
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{OCOCH}_2 \end{array}$	240	8,9
ДМВЭК	$\begin{array}{c} \text{---OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	303	11,2
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	303	11,2
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{OCOCH}_2 \end{array}$	249	9,2
Хлорированный поликарбонат	$\begin{array}{c} \text{---OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	249	9,2
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CCl}=\text{CCl} \\   \\ \text{OCOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	310	11,5
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	249	9,2

акцепторная связь ( $\pi$ -комплексное соединение). Моделирование данной группировки показывает пространственную возможность образования такой связи.

При такой структуре объем, занимаемый этой группировкой в пространстве, уменьшается, что согласуется с энергетическими данными, приведенными выше.

Переход при 310° К указывает на то, что происходит реориентация группировки диметилацетата. Энергия активации 11,5 ккал/моль также выше, чем у подобной группировки предыдущего полимера, на 0,3 ккал/моль. Эту разницу в энергиях можно приписать взаимодействию с ближайшим атомом хлора. Результаты проведенной работы приведены в таблице.

В заключение авторы выражают свою благодарность С. Г. Мацояну за предоставление образцов.

### Выводы

1. Определена энергетическая картина всех группировок, входящих в структуру трех полимергомологов: диметилвинилэтинилкарбинола, его ацетата и продукта хлорирования последнего.

2. Подтверждена структура этих полимеров.

3. Показано влияние различного рода заместителей на энергию активации и объяснена энергетическая неэквивалентность групп  $\text{CH}_3$  в полимере диметилвинилэтинилкарбинола.

4. Обнаружено наличие  $\pi$ -комплекса в хлорированном ацетате полимера диметилвинилэтинилкарбинола.

Центральная научно-исследовательская  
физико-техническая лаборатория  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
8 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слонин. Успехи химии, 31, 609, 1962.
2. Н. М. Кочарян, А. П. Пикалов, С. А. Ян, А. В. Каграманян, Э. А. Маркосян, Высокомолек. соед., 8, 625, 1966.
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 17, 329, 1964.

### STUDYING OF POLYMERHOMOLOGS OF DIMETHYLVINYLETHYLICARBINOL

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

#### Summary

In the wide temperature range (123–340° K) it was studied the temperature dependence of the second moment MMR spectra of polymeranalogs of dimethylvinylethynylcarbinol (DMVEC): DMVEC polyacetate and chlorinated DMVEC polyacetate. It was studied the substituents effects on the molecular motion activation energies of different groups. The structures of the polymeranalogs were confirmed. It was discovered the  $\pi$ -complex in DMVEC polyacetate.