

Выводы

1. Исследовано изменение температуры стеклования пленок полиэтилена, ориентированных при разных температурах из интервала 255—365° К. Показано, что максимальное смещение наблюдается при растяжении в области комнатной температуры.

2. Повышение температуры стеклования при растяжении пленок полиэтилена связано с наличием в деформированных образцах механических напряжений.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Бубен, В. И. Тольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
2. Н. Я. Бубен, В. Г. Никольский, Radiation Research, 1966, Amsterdam, 1967, p. 288.
3. В. Г. Никольский, Д. Н. Сапожников, В. А. Точкин, Высокомолек. соед., B12, 19, 1970.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 68.
5. A. Peterlin, F. Krasover et al., Makromolek. Chem., 37, 231, 1960.
6. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Карадаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.

УДК 541.64:678.769

СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян,
С. Г. Мацоян

Ранее было показано [1], что диацетиленовые соединения с концевыми третичными ацетиленовыми группами в отличие от дипропаргиловых производных при окислительном сочетании образуют исключительно растворимые плавкие полимеры, основная часть которых состоит из циклических олигомеров. Было сделано предположение, что нерастворимость полимеров, полученных из диацетиленов с концевыми первичными ацетиленовыми (пропаргиловыми) группами, обусловлена побочной окислительной реакцией за счет активного водорода, находящегося в α -положении к тройной связи [1]. Представлялось интересным изучить окислительное сочетание α , ω -диацетиленов с третичными ацетиленовыми группами на примере нового класса соединений.

Настоящая работа посвящена синтезу и окислительной дегидрополиконденсации формалей ряда третичных ацетиленовых спиртов: диметил-, метилэтил-, метил-трет.бутилэтинилкарбинонов и 1-этинилциклогексанола.

Было найдено, что третичные ацетиленовые спирты при кипячении в растворе в бензole с параформом в присутствии n -толуолсульфокислоты образуют соответствующие формали с выходом 30—50%:



В табл. 1 приведены выход и свойства синтезированных формалей третичных ацетиленовых спиртов, использованных для получения полимеров методом окислительного сочетания. Для сравнения свойств полимеров был синтезирован также ацеталь с первичной ацетиленовой группой — формаль пропаргилового спирта.

Окислительную дегидрополиконденсацию проводили в пиридине в присутствии однохлористой меди при 30°. Окислителем служил кислород. Проведение поликонденсации в растворе в пиридине имеет то преимуще-

Формали третичных ацетиленовых спиртов $\text{CH} \equiv \text{CRR}'\text{OCH}_2\text{OCRR}'\text{C} \equiv \text{CH}$

Таблица 1

Исходный мономер, №	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мн	Брутто-формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ, %			
								найдено	вычислено	C	H		
								найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1	H	H	68,5	63/12	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	1,4450 *	—	—	—	—	—	—	
2	CH_3	CH_3	44,4	66—67/10	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1,4325	0,8908	52,53	52,28	72,98	73,30	9,14	
3	CH_3	C_2H_5	43,2	96/11	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1,4455	0,9002	61,65	61,51	74,80	74,96	9,53	
4	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	37,8	89/2	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	1,4540	0,8994	79,61	79,98	77,20	77,22	10,96	
5	$\text{R} + \text{R}' = -(\text{CH}_2)_5-$	—	37,6	110/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$	1,4931	1,0031	75,45	75,58	78,18	78,42	9,49	

* По данным [2] n_D^{25} 1,4430.

Некоторые свойства синтезированных полимеров

Таблица 2

Полимер, №*	Выход полимера, %	Внешний вид полимера	[η] в бензоле	T_c	M _n		Анализ, %			
					эбуллиоско- пически	по концевым группам	C		H	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	89,5	Красный порошкообраз- ный	—	—	—	—	60,97	68,85	4,83	4,95
2	79,3	Коричневый ** каучуко- подобный	0,42	—	—	—	74,10	74,13	8,02	7,92
3	53,6	Оранжевый ** каучуко- подобный	0,39	—	—	—	79,91	75,70	8,75	8,80
4	86,9	Белый порошкообраз- ный	0,12	80	5200	24 200	78,00	77,82	9,84	9,99
5	90,8	Желтый порошкообраз- ный	0,21	73	8400	35 200	79,00	79,03	8,30	8,58

* Номера полимеров соответствуют номерам исходных мономеров в табл. 1.

** До высушивания полимеры были белого цвета.

ство, что растворитель, являясь одновременно комплексообразующим компонентом, одинаково хорошо растворяет как мономеры, так и продукты их поликонденсации. Полученные полимеры тщательно очищали путем многократного осаждения из растворов в кислой, щелочной и нейтральной средах; отсутствие меди в полимерах контролировали анализом. Специальными опытами установлено, что полученные полиформали в условиях очистки (обработка в кислой среде) не подвергаются заметному гидролизу.

Как и следовало ожидать, формали третичных ацетиленовых спиртов образуют растворимые плавкие полимеры, тогда как окислительное сочетание формала пропаргилового спирта приводит к образованию не-плавкого, нерастворимого полимера [3]. Интересно отметить, что последний при отсутствии остаточной меди показал расхождение в найденных и вычисленных значениях содержания углерода, что подтверждает справедливость предположения о побочной окислительной реакции за счет водорода метиновой группы.

В табл. 2 приведены выхода и некоторые физико-химические характеристики синтезированных полимеров. Как видно из этой таблицы, молекулярные веса полимеров формалей метил-трет.бутилэтилкарбинола и 1-этинилциклогексанола, определенные эбуллиоскопически и по концевым группам, не совпадают, причем во втором случае получены завышенные результаты. Такое расхождение было замечено нами и на полимерах α , γ -ди-(диметилэтилметилового) эфира глицерина и его ацетата и объяснено возможной циклизацией линейных макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтез формалей ацетиленовых спиртов. В колбу, снабженную водоотделителем Дина-Старка и обратным холодильником помещали 0,2 моля ацетиленового спирта, 50 мл бензола, 3 г параформа и 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 1 часа, охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали поташом, фильтровали и осадок промывали сухим бензолом. Растворы соединяли, бензол отгоняли под вакуумом, а остаток подвергали фракционной перегонке.

В табл. 1 приведены выхода и некоторые физико-химические константы синтезированных формалей.

Окислительная дегидрополиконденсация формалей ацетиленовых спиртов. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и барботером, помещали 0,3 г однохлористой меди и 30 мл сухого пиридина. Смесь перемешивали до полного растворения катализатора и добавляли 0,015 моля формала ацетиленового спирта. При интенсивном перемешивании через реакционную смесь при 30° в течение 6 час. пропускали ток сухого кислорода со скоростью 45 см³/мин. Полимер тщательно очищали осаждением последовательно из раствора в пиридине водой, дважды из диоксана ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, C_2H_5) и этилацетата ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$, $R + R' = -(CH_2)_5$) разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, из тех же растворов — 2%-ным KOH и последний раз водой.

Нерастворимый полимер формала пропаргилового спирта выделяли, выливая реакционную смесь в воду, дважды обрабатывали кипящей разбавленной соляной кислотой (1 : 10), тщательно промывали водой. Полимеры сушили в вакууме 12 ч при 76° (табл. 2).

Определение молекулярных весов полимеров. Измерение среднечисленного молекулярного веса проводили в эбуллиоскопе конструкции Рей в бензоле. Для гарантии точности измерений к эбуллиоскопу был приспособлен водоотделитель Дина-Старка, обеспечивающий самоочищение раствора от воды.

Определение молекулярных весов по концевым ацетиленовым группам проводили графическим методом. Для построения графиков зависимости между концентрацией ацетиленовых групп и интегральной интенсивностью ИК-спектров поглощения (полоса 3310 см⁻¹) в качестве моделей использовали соответствующие мономеры.

Определение температуры стеклования (T_c) полимеров. Определение T_c полученных полимеров проводили в приборе, сконструированном Цетлинским с сотр. [4]. Термомеханические кривые полимеров сняты при нагрузке 0,34 кГ/см² и повышении температуры со скоростью 75—80 град/час. T_c определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханических кривых на ось абсцисс.

Выводы

1. Синтезированы неописанные формами ряда третичных ацетиленовых спиртов и проведена их окислительная дегидрополиконденсация.

2. Показано, что в отличие от диизопаргиловых производных окислительное сочетание диацетиленовых соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группами приводит к растворимым плавким полимерам.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969.
- Пат. США 2563325; Chem. Abstrs, 46, 3069, 1952.
- В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Высокомолек. соед., 6, 1570, 1964.
- Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

УДК 66.095.26:532.77:537.11

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЛАКОВЫХ СМОЛ

В. П. Захарычев, В. С. Каверинский, П. И. Ермилов

Проведение технологических процессов изготовления эмалей и грунтов при оптимальных режимах связано с решением проблемы активации молекул олигомера в растворах лаковых смол. В связи с процессами структурообразования большое значение приобретает исследование взаимодействия полярных макромолекул в неводных растворах под влиянием теплового фактора. Об изменении взаимодействий между молекулами олигомера в системе можно судить при сопоставлении реологических и электрических характеристик растворов смол [1].

Данная работа посвящена изучению электропроводности и вязкости растворов алкидной смолы, содержащей большое число полярных групп и существенно отличающейся от изученных ранее растворов малополярных полимеров [2].

Используемая глифталевая смола 90 — полиэфирная смола, модифицированная 46% касторового масла. В качестве растворителя применяется *n*-ксилол марки х.ч. (электропроводность $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 20°). Определение вязкости смолы и ее растворов проводили на реовискозиметре Хёпплера при воздействии напряжений $P = 10—200 \text{ г/см}^2$. Измерение удельной объемной электропроводности осуществляли по методике, описанной ранее [3]. Исследования вязкости и электропроводности проходили в интервале температур от 10 до 80°, температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Поведение макромолекул смолы в растворе связано с их взаимодействием и образованием структур «ближнего» и «дальнего» порядков [1]. Изотермы вязкости и электропроводности в зависимости от концентрации (рис. 1) являются типичными для лаковых смол [1—4]. Изменение этих характеристик при переходе от малых концентраций к более высоким связаны с последовательно проходящими процессами структурообразования.

Из рис. 2 следует, что каждая из зависимостей $\lg \eta$ и $\lg \kappa$ от $1/T$ для растворов смолы различной концентрации может быть представлена в виде двух пересекающихся прямых. Положение точек излома, соответствующих изменению угла наклона прямых, зависит от концентрации олигомера в растворе. Наиболее отчетливый излом прямой характерен для чистой смолы; по мнению ряда авторов [5, 6], его появление связано с переходом системы из одного физического состояния в другое.

На основании рис. 1 можно предполагать, что в зависимости от концентрации молекулы олигомера в растворе могут быть изолированы друг