

6. А. В. Сидорович, В. В. Раглис, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1968, 746.  
 7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 28.

УДК 541.64 : 542.354 : 547.315

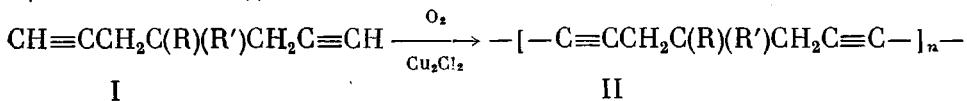
## **ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕНТАДИИНОВ-1,6**

*Լ. Ա. Ակոպյան, Է. Բ. Օվակիմյան, Ը. Գ. Մացօյն*

С целью синтеза полимеров с тройными связями в цепи окислительной поликонденсации подвергали  $\alpha$ ,  $\omega$ -диацетиленовые соединения различного строения [1], причем, за исключением соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группами [2], эти мономеры в основном приводят к нерастворимым, неплавким полимерам. В литературе нет сведений о поведении алифатических карбоцепных  $\alpha$ ,  $\omega$ -диацетиленовых соединений в условиях окислительного сочетания.

Настоящая работа посвящена синтезу окислительной дегидрополиконденсацией ряда замещенных гентадиинов-1,6 и изучению свойств полученных полимеров. В качестве мономеров были использованы дипропаргилмалоновый, дипропаргилацетоуксусный, этиловый и фениловый эфиры дипропаргилуксусной кислоты, а также ее диметиламид.

Как показали опыты, все изученные гептадиены-1,6 при окислительном сочетании образуют растворимые диацетиленовые полимеры, не содержащие остаточной меди



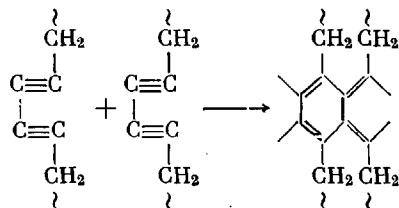
Однако полученные полимеры в конденсированном состоянии в зависимости от природы заместителей ( $R$  и  $R'$ ) при различных температурах склонны к структурированию (таблица). Так, полимер II с  $R = COCH_3$  и  $R' = COOC_2H_5$  переходит в нерастворимое состояние при комнатной температуре уже через 2 суток, тогда как полидиацетилен ( $R - H$ ,  $R' = CON(CH_3)_2$ ) структурируется только выше  $100^\circ$ . В растворах все образцы полученных полидиацетиленов устойчивы и их можно хранить без

## Некоторые свойства полимеров II

R	R'	Вы- ход, %	[η] в бензоле, дл/г	Внешний вид	Темпера- тура структу- рирова- ния, °C	Анализ *, %	
						C	H
H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32,9	0,08	Черный порошко-образный	При 20° через 2 суток	73,52 74,05	6,72 6,21
H	COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80,8	0,13 **	То же	То же	76,03 79,97	5,24 4,79
COCH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,5	0,08	»	»	70,73 70,54	5,37 5,92
H	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	71,4	0,09 **	Желтый порошко-образный	> 100°	8,68 *** 8,68	—
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74,1	0,03	Желтый каучуко-образный	~ 50°	67,04 66,65	6,19 6,02

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено. \*\* В диметилформамиде. \*\*\* Анализ на азот.

заметного изменения неограниченно долгое время. Структурирование этих полимеров в конденсированном состоянии связано с наличием диацетиленовых группировок ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}_2$ ) в полимерной цепи, что подтверждено отсутствием способности структурирования у бромированных полимеров. В спектрах структурированных полимеров обнаруживаются частоты поглощения 1551 и 1568  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для ароматических колец. По-видимому, диацетиленовые участки первоначально образующихся растворимых полимеров в конденсированном состоянии располагаются параллельно друг другу и происходит конденсация по типу реакции диенового синтеза



Следует отметить, что в литературе имеется указание об образовании аналогичных ароматических лестничных полимеров при фотополимеризации дека-4,6-диин-1,10-диола и его диуретана в кристаллическом состоянии [3].

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Дипропаргилмалоновый [4] и дипропаргилацетоуксусный [5] эфиры получали по известным в литературе методикам.

**Хлорангидрид дипропаргилуксусной кислоты.** Смесь 13,6 г (0,1 моля) дипропаргилуксусной кислоты [6] и 20,0 г (0,168 моля) хлористого тионила нагревали при 70–80° в течение 8 час. После удаления избытка хлористого тионила получено 15,0 г (94,2%) хлорангидрида дипропаргилуксусной кислоты с т. кип. 73–75°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  1,0900.

Найдено, %: C 62,19; H 4,53.  $MR_D$  40,15;  $C_8H_{10}O_2Cl$ . Вычислено, %: C 62,13; H 4,56; Cl 22,95.  $MR_D$  40,02.

**Исходные гептадиины-1,6** ( $R = \text{H}$ ,  $R' = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ) получали обычным способом из хлорангидрида дипропаргилуксусной кислоты и этинала, фенола и водного диметиламина соответственно.

**Этиловый эфир дипропаргилуксусной кислоты** — выход 51,3%, т. кип. 96–7°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4545,  $d_4^{20}$  0,9749.

Найдено, %: C 73,13; H 7,51.  $MR_D$  45,65;  $C_{10}H_{12}O_2$ . Вычислено, %: C 73,14; H 7,36.  $MR_D$  46,03.

**Фениловый эфир дипропаргилуксусной кислоты** — выход 40,3%, т. кип. 112–3°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5209,  $d_4^{20}$  1,0561.

Найдено, %: C 79,16; H 5,57.  $MR_D$  61,16.  $C_{14}H_{12}O_2$ . Вычислено, %: C 79,22; H 5,70.  $MR_D$  60,90.

**Диметиламид дипропаргилуксусной кислоты** — выход 20,6%, т. кип. 90–2°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  0,9966.

Найдено, %: N 9,01;  $MR_D$  47,60;  $C_{10}H_{13}OH$ . Вычислено, %: N 8,58;  $MR_D$  48,03 (по Фогелю).

**Окислительную дегидрополиконденсацию замещенных гептадиинов-1,6**, выделение и очистку полученных полимеров проводили ранее описанным методом [2].

**Бромирование полидиацетиленов.** Раствор 0,9 г полимера II в 10 мл диметилформамида титровали бромом на свету. После осаждения в воде и высушивания в вакууме (12 мм) при 54° получали 1,2 г (выход 54,5%) бромированного полимера в виде желтого порошка с  $[\eta] = 0,02$  (в диметилформамиде).

Найдено, %: Br 61,22.  $(C_{12}H_{12}O_3Br_4)_n$ . Вычислено, %: Br 60,78.

Полученный бромированный полимер не структурируется при длительном стоянии.

### Выводы

Показано, что при окислительном сочетании замещенных гептадиинов-1,6 (дипронаргилмалонового и дипропаргилацетоуксусного эфиров, этилового и фенилового эфиров дипропаргилуксусной кислоты, а также ее диме-

тиламида) образуются растворимые диацетиленовые полимеры, которые в конденсированном состоянии в зависимости от природы заместителей склонны к структурированию при различных температурах.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
8 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 87.
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мациян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 716, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мациян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
3. F. Bohmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohmann, Angew. Chemie, 69, 82, 1957.
4. G. Eglinton, A. R. Golbraith, J. Chem. Soc., 1959, 889.
5. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1953, 3052.
6. G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis, J. A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc., 1964, 2597.

УДК 541.64 : 542.952

### СВЯЗЬ ГУСТОТЫ СЕТКИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ УЧАСТВУЮЩИХ В ЕЕ ОБРАЗОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

*В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Прокопова,  
И. Л. Сергеева, В. Д. Сенюков*

Обычно при получении спицовых полимеров априорная густота их пространственной сетки  $n$  (число молей цепей сетки, приходящихся на единицу объема) однозначно связывают с концентрацией молекул разветвляющего агента  $c$  так, что  $n = ic / 2$  [1], где  $i$  — число функциональных групп, приходящихся на одну молекулу разветвляющего агента. Указанная формула учитывает все цепи, независимо от их длины. Вместе с тем практически во всех случаях часть цепей будет иметь длину, меньшую длины механического сегмента [2] и поэтому не будет давать вклад в высокоэластическую деформацию \*. Интересно отметить в связи с этим, что два центра разветвления, связанные цепью, которая короче механического сегмента, будут играть поэтому роль единого центра разветвления большей функциональности. Число таких цепей должно зависеть от молекуллярно-весового распределения исходного олигомера или полимера, от типа системы отверждения, от условий отверждения и от относительных реакционных способностей участующих в реакции отверждения функциональных групп.

Попытаемся найти концентрацию цепей сетки, длина которых меньше длины механического сегмента для случая, когда спицовый полимер образуется в результате реакции бифункционального олигомера с концевыми группами  $A_1$ , удлиняющего бифункционального агента  $B_1 \sim B_2$  с концевыми группами  $B_1$  и  $B_2$  и разветвляющего трифункционального агента с концевыми группами  $A_2$ ,  $A_3$  и  $A_4$  так, что каждая из групп  $A_i$  может реагировать с любой из групп  $B_j$ . Нас будут интересовать лишь такие системы, в которых длина цепи, состоящей из молекулы удлиняющего агента  $B_1 \sim B_2$  и соответствующих остатков двух молекул разветвляющего агента меньше, а длина молекул олигомера больше длины механического сегмента \*\*. Молекулу  $B_1 \sim B_2$ , непосредственно соединенную с двумя молекулами разветвляющего агента, будем обозначать через  $G$ . Нас будет ин-

\* С изменением температуры меняется и длина механического сегмента, поэтому в дальнейшем будем проводить рассуждения в предположении, что температура фиксирована.

\*\* Отметим, что практически все уретановые системы отверждения удовлетворяют вышеперечисленным условиям.