

СТРУКТУРА ПОЛИГЕПТАДИЕНА

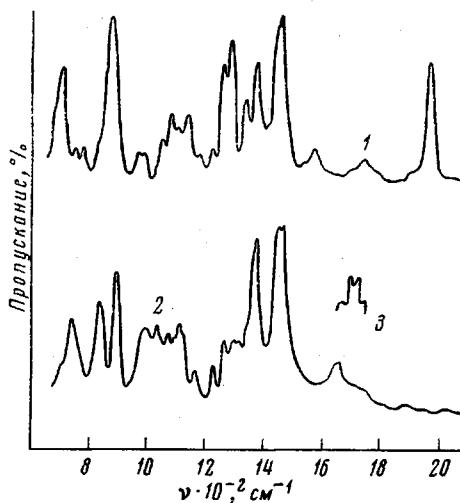
**М. В. Шишикина, Э. С. Жук, Л. М. Зубрицкий,
Е. А. Мушина, Б. А. Кренцель**

Известно, что аллен и его производные полимеризуются с образованием полимеров винилиденовой структуры под влиянием катализитических систем на основе никеля, кобальта и железа [1–4]. Мы проводили полимеризацию гептадиена-2,3 под влиянием *бис-*п*-аллилниельбромида* в растворе бензола. Загрузку реагентов в ампулы производили в атмосфере чистого аргона. Концентрация гептадиена-2,3 в растворе составляла 0,313, *бис-*п*-аллилниельбромида* — 0,006 моль/л. Гептадиен-2,3 синтезировали по методике [5].

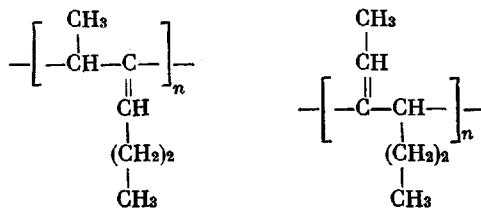
Температура текучести полученного рентгеноаморфного полигептадиена— 130° , $[\eta]$ в растворе бензола при 25° — $0,5 \text{ дL/g}$. Из рисунка видно, что в спектре поглощения гептадиена-2,3 присутствуют полосы, характеризующие все элементы его структуры. Полосы 1980 и 1070 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям кумулированных углеродных связей. Интенсивная полоса 870 cm^{-1} по аналогии со спектрами метилаллена и 1,1-диметилаллена, вероятно, характеризует неплоское водородное колебание при связи $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, другая форма которого проявляется при 1340 cm^{-1} [6]. Полоса 740 cm^{-1} оп 2970 и 1380 cm^{-1} являются харак-

В ИК-спектре полигептадиена интенсивная широкая полоса 840 cm^{-1} связана с неплоскими деформационными колебаниями водорода при этой связи и указывает на образование группировки $\text{C}=\text{CH}-$. Интенсивная полоса 900 cm^{-1} в данном случае характеризует указанный выше тип двойной связи подобно тому, как это имеет место в ИК-спектрах 3-метилпентена-2 и 2-метилпентена-2, моделирующих 1,2- и 2,3-присоединение. Так же как и в спектре мономера, присутствие в спектре полимера полос 2970 и 1380 cm^{-1} связано с наличием CH_3 -групп, а полоса 740 cm^{-1} свидетельствует о фрагменте $(-\text{CH}_2-)_2$ в структуре полимера.

Как показала запись с большой разверткой по волновым числам, полоса 1650 cm^{-1} валентных колебаний C=C имеет сложный контур, что заставляет предположить существование двух типов структур, характеризующих 2,3- и 3,4-присоединение



ИК-спектры гентиадиена-2, 3 (1), полигентиадиена (2) и полигептадиена при температуре жидкого азота (3).



Данные структуры подтверждаются также фрагментом спектра 3, полученным при температуре жидкого азота.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Otsuka, K. Mori, J. Suminoe, E. Imaizumi, Europ. Polymer J., 3, 73, 1967.
2. W. P. Baker, Jr., J. Polymer Sci., A1, 655, 1963.
3. Г. Н. Бондаренко, Е. М. Харькова, Е. А. Мушина, М. П. Тетерина, Б. А. Крепчевъ, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1224.
4. A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'asta, J. Organomet. Chem., 20, 177, 1969.
5. A. A. Петров, В. А. Корнер, Ж. органич. химии, 30, 216, 1960.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 262.

УДК 541.64 : 546.21 : 547.313

РАСТВОРИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ И КИСЛОРОДА В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

Т. В. Монахова, С. Г. Кирюшин, Г. П. Белов,
Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников

Устойчивость сополимеров этилена с пропиленом и ПП к окислению в значительной степени определяется растворимостью в них кислорода и антиоксидантов.

В настоящей работе авторы изучали растворимость кислорода и двух антиоксидантов: дифениламина и метилового эфира 3,5-ди-трет.бутил-4-окси- β -фенилпропионовой кислоты (МФК) в сополимерах этилена с пропиленом, содержащих 0—24% пропиленовых звеньев (СП), и в образцах ПП разной степени кристалличности.

В работе использовали образцы СП, полученные полимеризацией, на растворимой катализитической системе $(C_2H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$ в среде хлористого этила; содержание пропиленовых звеньев в сополимерах контролировали методом ИК-спектроскопии [1]. Дифениламин, т. пл. 54° (АО-І) и МФК, т. пл. 65° (АО-ІІ) очищали перекристаллизацией из спирта с последующей выгонкой в вакууме. Пленки СП и ПП, приготовленные прессованием в вакууме (максимальная температура расплава превышала на 30° температуру плавления, скорость охлаждения — 8 град/мин), выдерживали в атмосфере насыщенных паров антиоксидантов в отсутствие воздуха (АО-І — 60 и АО-ІІ — 130°, 170 час.), растворившийся в них антиоксидант анализировали спектрофотометрически [2]. Кристалличность X определяли по ИК-спектрам: в случае СП по методу [3], в случае ПП по методу [4].

Кристалличность СП меняется с содержанием пропиленовых звеньев так: при содержании звеньев ПП, равном 0,15% $X = 73\%$; при содержании звеньев ПП — 5,1; 11; 21% значения $X = 69, 54$ и 38% соответственно. (Образцы ПП разной степени кристалличности производства фирмы «Montecatini Edisson».) Растворимость O_2 определяли по методу [5], для чего образцы полимера в виде пленок толщиной $\sim 10^{-2}$ см выдерживали в атмосфере кислорода при 20—85° до насыщения (5—10 мин.), охлаждали до —80° и эвакуировали систему до 10^{-4} тор, после чего образцы нагревали, а растворимость кислорода находили по увеличению давления в системе.

Известно, что растворимость газов в полимере прямо пропорциональна доле аморфной фазы [6]. На рисунке, a показана зависимость растворимости кислорода в образцах СП и ПП от степени кристалличности этих образцов, растворимость измерена при 20°. Прямая 1 на рисунке, a соответствует зависимости растворимости O_2 в ПЭ от степени кристалличности, согласно [7]. Из рисунка видно, что полученные данные удовлетво-