

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 9

УДК 541.64:539.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Паносян Г. А.,  
Асатрян Р. С. Матнишян А. А.*

Ранее было показано, что при радикальной полимеризации винилацетиленовых производных происходит раскрытие связей в положениях 1,2 и 1,4 с образованием статистических сополимеров, содержащих блоки сопряжения [1, 2], причем на скорость полимеризации винилацетиленовых спиртов значительное влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия [3].

Цель настоящей работы — исследование структурной направленности полимеризации в ряду винилацетиленовых спиртов и свойств образующихся полимеров.

Квантовохимическими расчетами в рамках метода ССП-МО-ЛКАО нами показано, что атака атома водорода на молекулу винилацетиленового мономера осуществляется преимущественно в положении 1, причем в результате делокализации электрона образуются реакционные центры в положениях 2 или 4, отвечающие за 1,2- и 1,4-раскрытие соответственно. Найдена следующая зависимость между спиновыми плотностями этих центров:  $\rho_4 = \alpha \rho_2$ , где  $\alpha \approx 0,3$ .

Исследования в ряду карбинолов показали, что 1,4-раскрытие ениновой связи в случае первичного спирта — винилэтинилкарбинола (ВЭК) дает более существенный вклад в структуру, чем в случае третичного — диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК), о чем свидетельствует присутствие в ПМР-спектре полимера ВЭК широкого ( $\Delta v_{0,5} = 15$  Гц) и более интенсивного, по сравнению с полимером ДМВЭК, сигнала протонов олефиновых групп в области 5,1 м.д. Сравнение интегральных интенсивностей этого сигнала с сигналом протонов  $\text{OCH}_2$ -групп показало, что число звеньев, образующихся в результате полимеризации ВЭК в положениях 1,4, составляет 45–50 %. Заниженное значение количества связанного малеинового ангидрида (таблица) — результат неколичественного характера реакции диенового синтеза, что обусловлено присутствием трансoidных структур, а также образованием изолированных двойных связей в процессе диенового синтеза.

По данным ИК-спектроскопии, наибольший расход ацетиленовых групп наблюдается при полимеризации изопропенилэтинилкарбинола (ИПЭК), что связано с наиболее благоприятным для полимеризации 1,4 расположением заместителей. Об этом свидетельствует также наличие в спектре ПМР полимера ИПЭК, более интенсивного, чем в случае полимера диметилизопропенилэтинилкарбинола (ДМИПЭК) ( $\Delta v_{0,5} = 20$  Гц), и более уширенного ( $\Delta v_{0,5} = 50$  Гц) по сравнению с полимером ВЭК сигнала протонов полиеновой системы в области 5,0 м.д. Уширение сигнала протонов олефиновых групп, по-видимому, обусловлено также увеличением концентрации парамагнитных центров.

Так как полимеризация происходит в конденсированной фазе, следует ожидать существенного влияния на нее межмолекулярных взаимодействий. В пользу этого свидетельствует найденная корреляция между рассчитанными значениями дипольных моментов активных центров  $\mu_R$  и ко-

**Условия полимеризации винилацетиленовых спиртов и свойства образующихся полимеров**

Мономер	Инициатор	$T^\circ$ п	Выход, %	$M \cdot 10^3$	$I$ , спин/г	Количество связанного малеинового ангидрида, моль/звено
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (ДМВЭК)	ПБ	70	88	100 *	$10^{14}$	0,08
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ВЭК)	ПБ	80 — 100	40 70	5,2 —	$2,3 \cdot 10^{17}$ $1,9 \cdot 10^{18}$	0,34 —
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ (\text{ДМИПЭК}) \end{array}$	ПБ	80 — 170	10 80	3,1 —	$1,6 \cdot 10^{17}$ $1,0 \cdot 10^{18}$	0,10 0,10
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (ИПЭК)	ПБ	80	20	5,9	$3,4 \cdot 10^{18}$	0,40

\* Определена светорассеиванием [4].

личеством диеновых участков (рис. 1). Квантовохимические расчеты указывают на увеличение сопряженных участков в полимерах при увеличении полярности мономерного радикала.

Исследование электронных спектров полученных полимеров выявило наличие в УФ-области максимумов поглощений при длинах волн 230–240, 250–260 и 300–310 нм, свидетельствующих о присутствии в полимерной цепи сопряженных диеновых, триеновых, пентаеновых фрагментов, а длинноволновый спад в видимую область спектра до 400 нм связан с присутствием более длинных полиеновых фрагментов (рис. 2) [2].

При термообработке полимеров ВЭК и ДМВЭК наблюдается углубление окраски, увеличение концентрации ПМЦ, что не наблюдается в случае полимеров изопропенилацетиленовых производных (рис. 3). Это связано с отсутствием в последних атомах водорода при углеродном атоме, находящемся в  $\alpha$ -положении по отношению к тройной связи, что затрудняет ацетилен-аллен-диеновую перегруппировку [1]. Аналогичную картину наблюдали и для полимера 2-фенил-1-бутен-3-ина ( $\alpha$ -этиилстирола ( $\alpha$ -ЭС)), в котором заместитель — фенильное кольцо. На рост числа сопряженных двойных связей указывает также увеличение количества связанного малеинового ангидрида при термообработке полимера винилацетиленового соединения (рис. 4).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о влиянии полярности и расположения заместителей в винилацетиновых производных на формирование структуры полимеров с системой сопряженных двойных связей.

ИК-спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках с КBr. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin – Elmer» с рабочей частотой 60 МГц с внутренним эталоном (TMC) в  $D_6$ -ДМСО. ЭПР спектры сняты на приборе «E-3 Varian», эталон — ДФПГ. УФ-спектры сняты на приборе «Specord», растворитель — метанол, концентрация  $10^{-3}$  моль/л. ММ полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации.

ДМВЭК квалификации техн. очищали по методике [3]. ДМИПЭК — [5], ВЭК и ИПЭК — [6]; метиловый эфир ДМВЭК [7] получали по известным методикам.

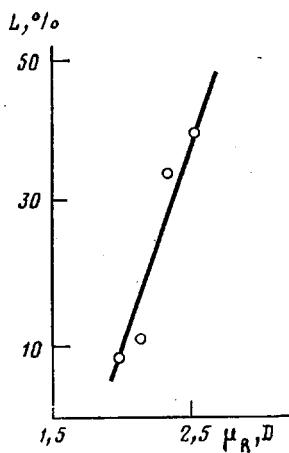


Рис. 1

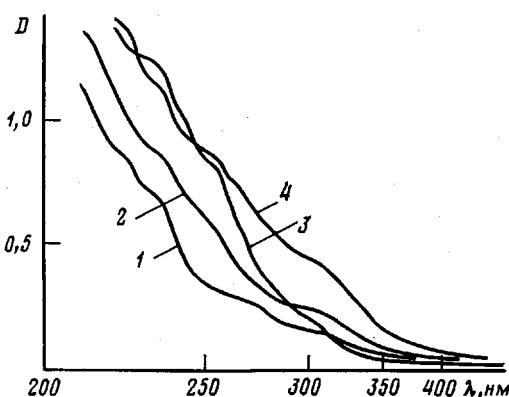


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельного количества диеновых участков  $L$  от значения дипольных моментов радикалов  $\mu_R$

Рис. 2. Спектры поглощения полимеров ДМЭВК (1), ВЭК (2), ИПЭК (3) и ДМИПЭК (4). Растворитель – метанол, концентрация  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

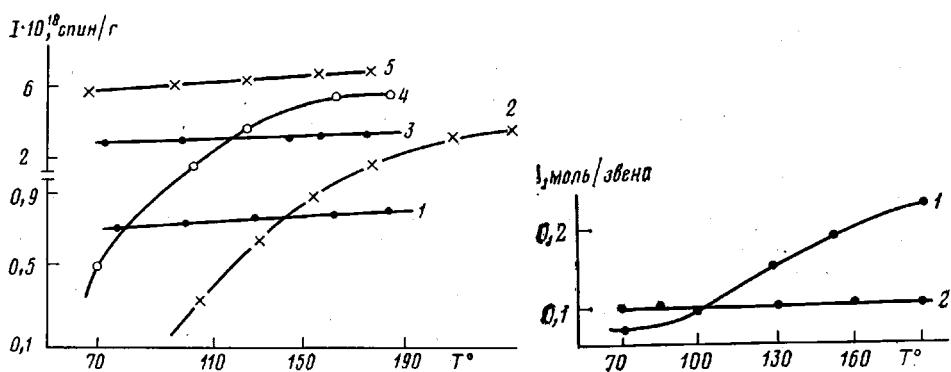


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР  $I$  полимеров на основе ДМИПЭК (1), ДМВЭК (2), ИПЭК (3), ВЭК (4) и  $\alpha$ -ЭС (5)

Рис. 4. Зависимость количества связанного малеинового ангидрида  $A$  от температуры обработки полимеров на основе метилового эфира ДМВЭК (1) и ДМИПЭК (2)

2-Фенил-1-бутен-3-ин получали дегидратацией 2-фенил-3-бутил-2-ола [8] в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и гидрохинона. 2-Фенил-1-бутен-3-ин получен с выходом 46%;  $n_d^{20}$  1,5490,  $d_4^{20}$  1,0038. Найдено  $MR_D=39,58$ , вычислено  $MR_D=42,25$ . Найдено, %: С 93,77; Н 6,70, С<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 97,71; Н 6,29.

Полимеризацию винил- и изопропенилакриленовых спиртов осуществляли в массе или в абсолютном этиловом спирте в дегазированных ампулах в атмосфере очищенного аргона; полимеры выделяли и очищали осаждением из спиртового раствора водным бидистиллятом, сушили в вакууме при 50°/26 кПа до постоянного веса.

Диеновый синтез полимеров с малеиновым ангидридом проводили в ацетоне или диоксане по методике [2] с учетом контрольных опытов с уксусным или янтарным ангидридом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Магнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Мацоян С. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1384.
2. Магнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Кобрянский В. М. Арм. хим. журн., 1982, т. 35, № 2, с. 181.

3. Мацоян С. Г., Морлян Н. М. Изв. АН АрмССР. Сер. хим., 1963, т. 16, № 4, с. 353.
4. Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацоян С. Г., Сардарян А. Е. Арм. хим. журн., 1969, т. 22, № 19, с. 774.
5. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1938, № 3, с. 683.
6. Григорян С. Г., Аразумян А. М., Матишиян А. А., Мацоян С. Г., Арм. хим. журн., 1983, т. 36, № 4, с. 243.
7. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1938, № 3, с. 706.
8. Залькинд Ю. С., Иванов А. П. Журн. общ. химии, 1941, т. 11, № 10, с. 803.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
16.VII.1984

УДК 541.64:532.78

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ РАВНОМЕРНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

*Рейн Д. М., Ро Е. А., Бедер Л. М., Фильберт Д. В.,  
Чеголя А. С.*

При получении синтетических нитей из расплавов кристаллизующихся гибкоцепных полимеров определяющую роль в формировании физико-механических показателей готовых волокон играют ориентационные и кристаллизационные явления, происходящие на различных стадиях технологического процесса.

Ранее показано [1, 2], что для получения материалов с улучшенным комплексом физико-механических показателей особенно важно осуществить формование и последующее охлаждение так, чтобы в свежесформованном волокне образовалась мелкокристаллическая малоупорядоченная надмолекулярная структура. Чтобы связать условия охлаждения и степень валовой кристалличности с физико-механическими свойствами реальных волокон из промышленных ПП (марка 21020 с показателем текучести расплава 1,8 г/10 мин) и поликаапролактама (ПКА) с относительной вязкостью 3,1, проводили исследование кристаллизации полимеров при их равномерном охлаждении. Анализ результатов осуществляли на основе описанной ранее [3] математической модели кристаллизации полимеров при равномерном их охлаждении, которая имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_p - v\tau \\ \theta_n(\tau - \tau_{pl}) = \theta_{n,0}(\tau_{pl}) + \int_0^{\tau - \tau_{pl}} \frac{d\theta_n}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} d\tau \\ \lambda_n(\tau - \tau_0) = \lambda_n(0) + \int_0^{\tau - \tau_0} \left( \frac{\partial \lambda_n}{\partial \tau} + \frac{\partial \lambda_n}{\partial \alpha_p} \cdot \frac{d\alpha_p}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} + \frac{\partial \lambda_n}{\partial K} \cdot \frac{dK}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} \right) d\tau \\ \tau_0 = \tau_{pl} + \theta_n(\tau - \tau_{pl}) \end{array} \right.$$

Здесь  $K$  — константа скорости кристаллизации по Аврами;  $T$  — температура полимера;  $T_p$  — начальная температура полимера;  $v$  — скорость изменения температуры;  $\alpha_p$  — равновесная кристалличность;  $\lambda_n$  — кристалличность полимера;  $\lambda_{n,0}$  — кристалличность в изотермических условиях;  $\theta_n$  — индукционный период кристаллизации полимера в изотермических условиях;  $\theta_{n,0}$  — то же в неизотермических условиях;  $\theta_{n,0}$  — индукционный пе-