



Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным и сотрудниками [2], позволяющем определять  $T_c$  порошкообразных высокомолекулярных веществ. Прилагаемая нагрузка была равна  $0,34 \text{ кг/см}^2$ . Все изученные полимеры были получены в одинаковых стандартных условиях путем полимеризации соответствующих 4-замещенных стиролов в растворе. Для сравнения термомеханических свойств определяли также  $T_c$  полистирола, полученного в тех же условиях.  $T_c$  определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой к оси абсцисс; полученные данные приведены на рисунках 1—3 и в таблице.

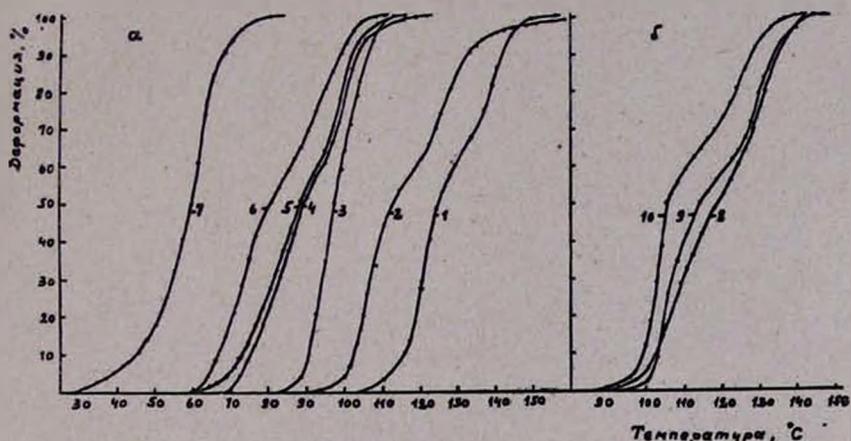


Рис. 1. Термомеханические свойства полимеров 4-ацилстиролов.  $R = 1 - \text{CH}_3$ ;  $2 - \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $3 - \text{полистирол}$ ;  $4 - \text{C}_3\text{H}_7$ ;  $5 - \text{C}_4\text{H}_9$ ;  $6 - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ;  $7 - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ;  $8 - n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $9 - p\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $10 - \text{C}_6\text{H}_5$ .

Следует отметить, что молекулярные веса изученных полимеров были достаточно высоки и не могли оказывать влияние на  $T_c$  полимеров; известно, что величина молекулярного веса оказывает влияние на физические свойства полимера только до определенных пределов их значения [3]. Так, наши исследования показали, что оба образца полимеров 4-винилбензойной кислоты с характеристическими вязкостями соответственно  $[\eta] = 0,78$  и  $[\eta] = 0,2$  имели одну и ту же  $T_c$ , равную  $113^\circ$ .

Как видно из термомеханических кривых, как у полимерных эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты, так и алкил-4-винилфенилкетонов с увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение  $T_c$  и постепенное уменьшение высокоэластичного интервала. Начиная уже для полимеров с  $R = \text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  соответственно, наблюдается довольно резкое отличие эластичности, а при  $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  полимеры почти теряют эластичность, несмотря на отсутствие особых различий в величинах молекулярных весов их образцов. Очевидно, удлинение хвоста звеньев в полимерной цепи приводит к уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул, в резуль-

тате чего возможна подобная последовательность термомеханических кривых для обоих полимераналогичных рядов. Причиной понижения эластичности можно считать укрупнение размеров звеньев макромолекул и увеличение сегментов цепи.

Из-за структурного сходства полимеров 4-ароилстиролов можно было предположить, что термомеханические свойства этих полимеров (см. рис. 1, б) не должны проявлять особых различий.

Как и следовало ожидать, наличие  $\text{CH}_3$  или  $\text{CH}_2\text{O}$  групп в *пара*-положении ароильной группировки не приводит к заметным изменениям в значениях  $T_c$ , однако оно сказывается на гибкости полимерных цепей. Температуры стеклования полимеров 4-ароилстиролов располагаются в интервале  $98-103^\circ$  в следующей последовательности:  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-}n < \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-}n$ . Интересно отметить, что  $T_c$  полимерных оксимо 4-винилацетофенона и 4-винилдезоксibenзоина, по сравнению с исходными полимерами соответствующих кетонов, имеют повышенное значение; у полимерных оксимо перехода в вязкотекучее состояние не наблюдается (см. табл.).

Таблица

Температуры стеклования ( $T_c$ ) полимеров 4-замещенных стиролов

Полимеры эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты, R	$T_c$ , °C	Полимеры 4-ацилстиролов, R	$T_c$ , °C
$\text{CH}_3\text{O}$	113	$\text{CH}_3^*$	116
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	94	$\text{C}_2\text{H}_5$	102
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	92	$\text{C}_3\text{H}_7$	74
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	95	$\text{C}_4\text{H}_9$	70
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	76	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	66
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	90	$\text{C}_7\text{H}_{15}$	50
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	66	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{**}$	78
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	100	$\text{C}_6\text{H}_5$	98
$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	82	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	99
HCl			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	74	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	103
HCl			
$\text{CH}_3\text{NH}$	—		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	125		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	102		
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	114		
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$	127		

\*  $T_c$  полимера оксима 4-винилацетофенона— $134^\circ$ .

\*\*  $T_c$  полимера оксима 4-винилдезоксibenзоина— $111^\circ$ .

При рассмотрении термомеханических свойств полимеров в ряде эфиров 4-винилбензойной кислоты изостроения ( $R = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  и *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) наблюдается пространственный эффект, связанный с за-

труднением подвижности сегментов макромолекул. Их  $T_c$ , по сравнению с соответствующими эфирами нормального строения ( $R=C_2H_5O$  и  $C_4H_9O$ ), выше, причем для  $R=изо-C_2H_5O$  это повышение небольшое, а для  $R=изо-C_4H_9O$  оно становится значительным; в обоих случаях эластичность полимеров остается приблизительно одинаковой.

При сопоставлении термомеханических кривых полимерных кетонов ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ) и эфиров ( $R=CH_3O$ ,  $C_2H_5O$ ) видно, что  $T_c$  последних немного ниже, чем соответствующих кетонов, тогда как их эластичность значительно больше. Такое поведение, по-видимому, можно объяснить внутренним пластифицирующим действием сложноэфирной группировки в полимерной цепи.

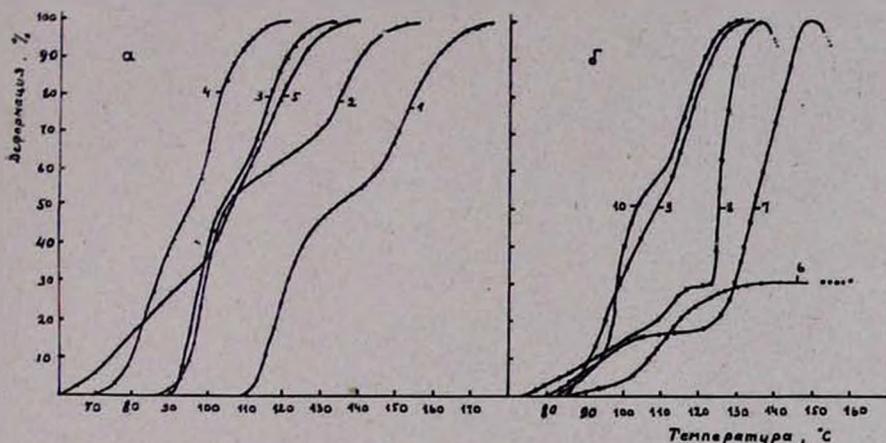


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров эфиров 4-винилбензойной кислоты.  $R = 1 - CH_3O$ ;  $2 - C_2H_5O$ ;  $3 - C_3H_7O$ ;  $4 - C_4H_9O$ ;  $5 - C_6H_{13}O$ ;  $6 - (CH_3)_2N(CH_2)_2O$ ;  $7 - (CH_3)_2N(CH_2)_2O$ ;  $8 - (C_2H_5)_2N(CH_2)_2O$ ;  $9 - изо-C_4H_9O$ ;

HCl

HCl

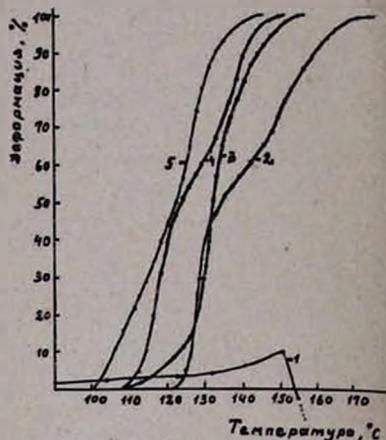
10 — *изо*- $C_2H_5O$ .

Как видно из рисунки 2, б, термомеханические кривые полимеров  $\beta$ -диалкиламиноэтиловых эфиров 4-винилбензойной кислоты и их гидрохлоридов имеют своеобразные формы с несколькими переходными состояниями. Необходимо отметить, что в случае полимеров указанной структуры при температуре 130—160° наблюдается структурирование с образованием нерастворимых полимеров, причем содержание азота в последних заметно ниже теоретического значения, что свидетельствует о частичном отщеплении аминов (в виде гидрохлоридов от полимерных аминоэфиров. Вполне вероятно, что образовавшиеся макромолекулы ненасыщенных полиэфиров в условиях частичного отщепления амина структурируются с образованием поперечных связей.

При изучении термомеханических свойств полимерных амидов 4-винилбензойной кислоты (см. рис. 3) наблюдается понижение  $T_c$  по мере увеличения заместителя у азота, аналогично другим полимерам 4-замещенных стирола; полимер метиламида при достижении темпе-

ратуры  $150^{\circ}$  переходит в неплавкую трехмерную форму, что объясняется, по-видимому, межмолекулярной реакцией за счет активного амидного водорода с образованием диацетиламинных поперечных связей. Как и следовало ожидать, подобное явление наблюдается также при полимеризации мономерного метиламида 4-винилбензойной кислоты в массе при  $120-150^{\circ}$ .

Рис. 3. Термомеханические свойства полимеров амидов 4-винилбензойной кислоты.  $R =$   
1 —  $\text{CH}_3\text{NH}$ ; 2 —  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ; 3 —  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$ ; 4 —  
 $(\text{CH}_2)_5\text{N}$ ; 5 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ .



При сравнении термомеханических кривых изученных полимеров 4-замещенных стиролов с полистиролом видно, что ацильная, карбалкоксильная и амидная группировки в положении-4 полистирола в основном придают эластичность.

## ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

### Մ. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՏԵՂԱԿԱԿԱՇ ՍՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՐՆԵԱՆԻԿԱԿԱՆ ԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Զ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի քանի 4-տեղակալված ստիրոլների երկու պոլիմերհամանման շարքերի՝ 4-ացիլստիրոլների և 4-վինիլբենզոլյական թթվի էսթերների և ամիդների պոլիմերների շերմամեխանիկական հատկությունները: Ցույց է տրված, որ պոլիստիրոլի 4-դիրքի տեղակալիչի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է պոլիմերների ապակիացման շերմաստիճանը և բարձր էլաստիկ վիճակի տիրույթը: Միաժամանակ ցույց է տրված, որ պոլիստիրոլին 4-դիրքում ացիլային, կարբալիֆորսիլային և ամիդային խմբավորումների միացնելը մեծացնում է պոլիմերների էլաստիկությունը պոլիստիրոլի համեմատությամբ:

## Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Գ. Մ. Պոգոսյան, Գ. Ա. Զամկոչյան, Ս. Գ. Մաջոյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 418, 420 (1965); *Высокомолекулярное соед.*, 7, 707, 828 (1965). *Изв. АН АрмССР (в печати)*.
2. Ե. Լ. Շեռլին, Վ. Ի. Գավրիլով, Ն. Ա. Վելիկովսկայա, Վ. Վ. Կոչկին, *Зав. лаб.*, 22, 352 (1956).
3. Վ. Ա. Կարգին, Գ. Ի. Տոգոլովա, *ЖФХ*, 23, 530 (1949); Վ. Ա. Կարգին, Ե. Մ. Մալինսկий, *ДАН СССР*, 72, 915 (1950).