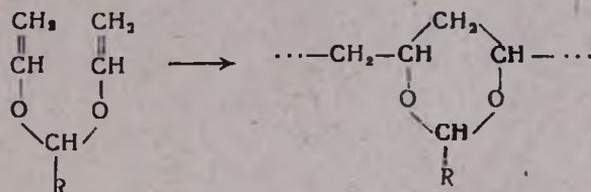


Н. М. Кочарян, С. Т. Барсамян, С. Г. Мацоян,
 В. Н. Пикалова, Л. С. Толапчян и М. Г. Восканян

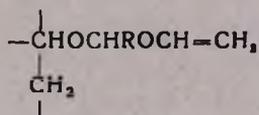
Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей методом дипольных моментов

Известно, что ацетальные производные поливинилового спирта— поливинилацетали можно получить непосредственно из мономеров путем циклической полимеризации дивинилацеталей [1,2].



Циклическая направленность полимеризации была доказана химическим и спектроскопическим методами. В данной работе мы попытались изучить циклическую полимеризацию дивинилацеталей методом дипольных моментов.

Возможным направлением полимеризации дивинилацеталей при наличии растворимости и плавкости полимеров может быть обычная винильная полимеризация по одной двойной связи мономеров.



Конфигурация макромолекулярных цепей, в основном, зависит от строения полимерных звеньев, от гибкости, объема и полярности бокового разветвления звена. Эти характерные особенности хорошо выявляются при исследовании взаимосвязи между звеньями в цепочке макромолекулы в разбавленных растворах полимеров в неполярных растворителях [3] путем определения параметров корреляции (g). Такое взаимодействие приводит к некоторой ориентации звеньев в полимерной цепи; уменьшается дипольный момент звеньев ($\mu_{эф}$) в системе макроцепи по отношению к их моментам (μ), когда они не находятся между собой в валентной связи [4,5]. В последнем случае речь идет о полярных звеньях, непосредственно не связанных друг с другом

условиями внутреннего вращения в макроцепи. На них действует только ориентационная поляризация низкомолекулярной конденсированной среды [6,7]. Известно, что параметр корреляции определяется отношением:

$$g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu^2 \quad (1)$$

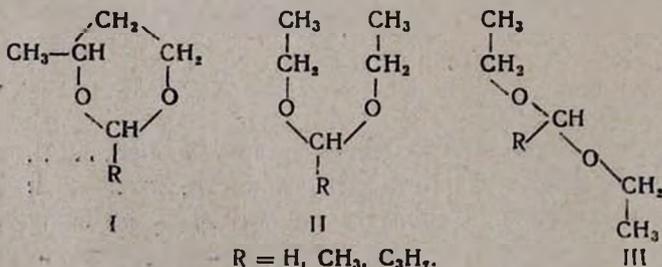
Вышеуказанные особенности параметра корреляции, как характеризующего строение элементарных полимерных цепей, использованы нами для определения направления реакции полимеризации поливинилацеталей. Для этой цели нами были определены эффективные дипольные моменты полидивинилформала, полидивинилэтанола, полидивинилбутирала в разбавленных растворах в бензоле по методу расчета Г. П. Михайлова и Л. Л. Бурштейн [5].

Дипольный момент звеньев в низкомолекулярной конденсированной среде определялся нами по соотношению Онзагера [7].

$$\mu = \mu_0 \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + n^2} \quad (2)$$

где ϵ и n — соответственно статистическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления конденсированной среды, μ_0 — дипольный момент изолированного элементарного звена. В качестве μ_0 обычно используются дипольные моменты гидрированных мономеров, как например, в случае полимеров эфиров метакриловой кислоты [4,5] или полимера п-хлорстирола [8], звенья которых идентичны с соответствующими молекулами гидрированных мономеров.

В нашей работе для случая циклического направления полимеризации специально были синтезированы модельные вещества — 4-метилзамещенные 1,3-диоксаны (I), а для случая направления винильной полимеризации — гидрированные мономеры — диэтилацетали. Последние, как ранее было показано на примере дивинилацеталей [9], могут существовать в двух поворотных изомерных формах с цисоидной (II) и трансоидной (III) конформациями.



Экспериментальная часть

Подготовка веществ. Синтез и циклическую полимеризацию дивинилформала, дивинилэтанола и дивинилбутирала осуществляли, как описано ранее [1]. Диэтилформаль, диэтилэтаноаль, диэтилбутираль готовили обычным способом; константы их совпали с литературными данными. Синтез 4-метилзамещенных 1,3-диоксанов осуществляли аце-

талированием бутандиола-1,3 с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом в присутствии соляной кислоты.

4-Метил-1,3-диоксан (выход 79,4%); т. кип. 111—112° при 680 мм; n_D^{20} 1,4132, d_4^{20} 0,9733; MR_D найдено 26,14, вычислено 26,37. Найдено %: С 58,94; Н 10,23. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 58,82; Н 9,80.

2,4-Диметил-1,3-диоксан (выход 70%); т. кип. 115—117° при 680 мм; n_D^{20} 1,4127 d_4^{20} 0,9364; MR_D найдено 31,53, вычислено 30,98. Найдено %: С 61,59; Н 10,10. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 62,07; Н 10,34.

4-Метил-2-пропил-1,3-диоксан (выход 68,7%); т. кип. 50° при 10 мм; n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,9100. MR_D найдено 40,20, вычислено 40,23. Найдено %: С 66,49; Н 11,10. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 11,11.

Бензол очищался от примеси и воды для электрических измерений: n_D^{20} 1,5011; d_4^{20} 0,8775; ϵ^{20} 2,2830.

Методика измерений. Для измерения $\mu_{эф}$ полидивинилацеталей готовились бензолные растворы полимеров с каждого по 4 концентрации, максимально до ~ 3%. Для измерения μ_0 остальных низкомолекулярных соединений готовились бензолные растворы из свежеперегнанных веществ с каждого по 4 концентрации, максимально до ~ 5%. Плотность растворов измерялась пикнометром с точностью 0,005%. Показатель преломления полимеров в виде специально пресованных образцов измерялся на рефрактометре типа ИРФ—22 с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Затем производился проверочный расчет по принципу аддитивности молекулярных рефракций химических связей [10]. Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась прибором Е-12-1 с точностью $\pm 1\%$. Для измерения электрической емкости применялась металлическая ячейка с коаксиальными электродами с воздушной электрической емкостью 122 пф. Все измерения были проведены при температуре $20^\circ \pm 0,5^\circ C$. Методика расчетов $\mu_{эф}$ и μ_0 описана в работе [11]. μ —определяется по формуле (2), g —по формуле (1). Точность расчетных дипольных моментов $\pm 0,02 D$.

Таблица 1

Дипольные моменты и параметры корреляции веществ

Вещество	μ_0 [D]	$\mu_{эф}$ [D]	μ [D]	g
Полидивинилформаль	—	1,485	—	—
Полидивинилэтаналь	—	1,484	—	—
Полидивинилбутираль	—	1,420	—	—
4-метил-1,3-диоксан	2,37	—	2,75	0,29
2,4-диметил-1,3-диоксан	2,108	—	2,46	0,36
4-метил-2-пропил-1,3-диоксан	2,10	—	2,44	0,34
Диэтилформаль	1,097	—	1,37	1,18
Диэтилэтаналь	1,53	—	1,87	0,63
Диэтилбутираль	1,495	—	1,81	0,61
Дивинилформаль	1,24	—	—	—
Дивинилэтаналь	1,65	—	—	—

Результаты определения $\mu_{эф}$, μ_0 , μ и g приводятся в таблице 1. Из данных таблицы видно, что значения дипольных моментов, изоли-

рованных молекул (μ_0) в основном, обусловлены группой С—О—С (связь С—О имеет дипольный момент $\approx 1,12$ Д [10]).

У гидрированных мономеров — диэтилацеталей для цисоидной формы $\mu_0 > 0$, а для трансоидной формы μ_0 принимает минимальное значение, близкое к нулю и чем больше трансоидного изомера в системе, тем меньше μ_0 . Было показано, что чем больше алкильный остаток ацеталей (R), тем более устойчива цисоидная конформация молекулы из-за стерического препятствия свободного вращения вокруг С—О связей. Этот эффект подтверждается данными μ_0 — тем, что μ_0 диэтилформаль меньше μ_0 диэтилэтаноля и диэтилбутирала. Такой эффект имеет место также и для дивинилацеталей, что доказано нами экспериментально (см. таблицу 1).

Многочисленными исследованиями показано, что для полимерных систем параметр корреляции g должен быть меньше единицы. Чем g меньше единицы, тем больше затруднено вращение мономерных единиц в цепи под действием ориентирующего внешнего электрического поля. Кроме того, Г. П. Михайловым и сотрудниками [4,5] показано, что параметры корреляции в гомологическом ряду полимеров должны быть близки друг к другу по их значениям, что наглядно видно из данных [5] и таблицы 2. С этими двумя условиями находятся в хорошем согласии параметры корреляции, определяемые между $\mu_{эф}$ полидивинилацеталей и μ для модельных циклических соединений (I). Несколько заниженные значения g свидетельствуют о затрудненном вращении шестичленных полярных колец в жесткой цепочке полидивинилацеталей по сравнению с полимерами эфиров метакриловых кислот. Указанным условиям удовлетворяют параметры корреляции полимеров дивинилэтаноля и дивинилбутирала, однако, этому несколько противоречит первый член гомологического ряда — дивинилформаль.

Таблица 2

Параметры корреляции некоторых полимеров метакрилового ряда

Полимеры	g
Полиметилметакрилат	0,55
Полиэтилметакрилат	0,55
Полипропилметакрилат	0,56
Полибутилметакрилат	0,55

В ы в о д ы

Таким образом, можно сделать основное заключение, что химическая структура модельных циклических соединений соответствует элементарным звеньям полимерных цепочек полидивинилацеталей, и следовательно, полимеризация дивинилацеталей протекает по циклическому механизму.

Ն. Մ. Գոլարյան, Ս. Յ. Բաբաճյան, Ս. Գ. Ս'ացոյան, Վ. Ն. Գրիպուովա,
Լ. Ս. Յուզպետյան և Ս. Գ. Ոսկանյան

ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՄՈՍԵՆՏՆԵՐԻ ՍԵՓՈՂՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ պոլիվինիլացետալները կարելի է ստանալ անմիջականորեն մոնոմերներից դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերման միջոցով, որն ապացուցվել է քիմիական ու սպեկտրալ ուսումնասիրությունների միջոցով:

Այս աշխատանքում փորձ է արվել դիպոլային մոմենտների ուսումնասիրման մեթոդով ցույց տալ այդ տիպի պոլիմերացման ցիկլիկ ուղղությունը:

Այդ նպատակով համեմատվել են պոլիդիվինիլացետալների շարքի՝ պոլիդիվինիլֆորմալի, պոլիդիվինիլէթանալի և պոլիդիվինիլբուտիրալի էլեմենտար օղակների կորեկացիոն պարամետրերը, նկատի ունենալով պոլիմերման ցիկլիկ ուղղությունը և դրան հակադրելով դիվինիլացետալների պոլիմերման սովորական վինիլային ուղղությունը: Նշված պոլիմերների էլեմենտար օղակների չափված էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտների և սինթեզված հատուկ մոդելային ցածրամոլեկուլային նյութերի չափված դիպոլային մոմենտների օգնությամբ հաշվվել են կորեկացիոն պարամետրերը պոլիմերացման երկու ուղղությունների դեպքում:

Իսկ որ դիվինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերման դեպքում սաացված կորեկացիոն պարամետրերն իրենց արժեքներով մոտ են իրար (աղյուսակ 1), որը նկատույն է մինչև այժմ կատարված մի շարք պոլիմերների հոմոլոգիական շարքերի բոլոր անդամների համար, օրինակ պոլիմեթիլակրիլատների շարքի դեպքում (աղյուսակ 2), ապա կարելի է անել այն եզրակացությունը, որ դիվինիլացետալների պոլիմերացումն ընթանում է պոլիմերման ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соединения 3, 562 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. А. Элиазян, Э. Ц. Геворкян, там же, 4, 1515 (1962).
3. Т. М. Бурштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ, 24, 1998 (1954); О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ, 27, 2744, 2762, (1957).
4. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 27, 688 (1957).
5. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 27, 694 (1957).
6. F. E. Harris, B. J. Alder, J. Chem. Phys. 21, 1031 (1953); F. E. Harris, J. Chem. Phys. 23, 1663 (1955).
7. Г. Фрелих, "Теория диэлектриков", ИЛ, 1960.
8. К. Э. Фаттахов, ЖТФ, 24, 1401 (1954).
9. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомолек. соединения 5, 1035 (1963); С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 455 (1963).
10. М. В. Волкенштейн, "Строение и физические свойства молекул", АН СССР, 1957.
11. Н. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, Л. С. Толпачян, Н. М. Морлян, ДАН Арм. ССР, 37, № 1, 7 (1963).