ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXIX, № 7, 1976

УДК 54.126+547.317.8

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЦИКЛОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМАССОВЫМ ФРАКЦИЯМ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XII 1975

Изучено молекулярномассовое распределение и распределение макроциклов по молекулярномассовым фракциям полимера формаля метилтрет. бутилэтинилкарбинола, полученного в условиях исчерпывающей окислительной дегидрополиконденсации. Показано, что замыкание макромолекул в циклы происходит параллельно росту линейных цепей.

Рис. 2, табл. 1, библ ссылок 3.

Ранее нами была показана возможность получения растворимых диацетиленовых полимеров путем окислительной дегидрополиконденсации дитретичных терминальных диацетиленов [1], что позволило изучить ряд их свойств и, в частности, обнаружить образование циклоолигомеров наряду с линейными полимерами [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению распределения макроциклов по молекулярномассовым фракциям полимеров α, ω-диацетиленов. В качестве объекта для такого исследования выбрали полимер формаля метилтрет. бутилэтинилкарбинола (ФМТБЭК), полученный методом окислительной дегидрополиконденсации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

ФМТБЭК [1] очищали 3-кратной перегонкой и перекристаллизацией из метанола при —18°, т. пл. 43,5°. Чистота мономера проверена методом ГЖХ.

Окислительной дегидрополиконденсацией 24 *г* ФМТБЭК в 240 *мл* пиридина в присутствии 2,4 *г* однохлористой меди при 30° и продолжительности реакции 30 час. получили 22 *г* полимера. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси водой, очищали переосаждением из тетрагидрофуранового раствора водой и сушили при 76° и 12 *тор*. Образец полимера весом 20 *г* с характеристической вязкостью 0,18 и среднечисловой молекулярной массой 5200 расфракционировали на 14 фракций дробным осаждением водой из раствора в тетрагидрофуране при началь-

ной концентрации 3,3 г/100 *мл* (табл.). Для исключения возможности захвата более низкомолекулярных фракций осадками данных фракций температуру каждый раз повышали до полного растворения осадков с последующим медленным охлаждением до 20° и строгим термостатированием при этой температуре в течение суток.

Таблица

Вязкости, истинные и кажущиеся молекулярные массы и степени циклизации фракций полиФМТБЭК

№ фракции	Вес фракции, г	[η]	$M_{ист}$	$M_{каж}$	Степень циклизации, %
1	1,592	0,096	1340	26400	95,0
2	2,025	0,107	2950	49900	94,3
3	1,432	0,127	3800	50400	92,4
4	1,447	0,137	4300	49900	91,5
5	1,263	0,140	4300	67100	93,6
6	0,993	0,156	4550	71800	93,6
7	1,660	0,157	4800	84000	94,3
8	1,128	0,166	5720	56000	90,0
9	1,468	0,198	6000	67100	91,6
10	1,217	0,199	6150	84000	92,7
11	1,113	0,203	6560	71800	90,9
12	1,187	0,214	7300	84000	91,3
13	1,660	0,231	8020	91300	91,2
14	1,520	0,241	8800	62800	86,0

Вязкости полученных фракций определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде в бензольном растворе при 20°. Измерение среднечисловых молекулярных масс (истинных молекулярных масс —$M_{ист}$) проводили в эбулиоскопе конструкции Рея в бензольном растворе. Для гарантии точности измерений к эбулиоскопу был приспособлен водоотделитель Дина-Старка, обеспечивающий самоочищение бензольного раствора от воды.

На рис. 1 приведены интегральная и дифференциальная кривые молекулярномассового распределения для исследуемого полимера. Из зависимости $\lg[\eta]=f(\lg M)$ для выделенных фракций (рис. 2) вычисляли эмпирические коэффициенты K и α. Найденная таким путем зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой выражается уравнением $[\eta]=0{,}54\cdot10^{-3}\cdot M^{0{,}7}$.

О степени образования циклизованных макромолекул в каждой фракции судили сопоставлением истинных и кажущихся молекулярных масс ($M_{каж}$). Кажущиеся молекулярные массы по концевым ацетиленовым группам определяли по формуле

$$M_{каж}=\frac{2G1000}{V\cdot C}$$

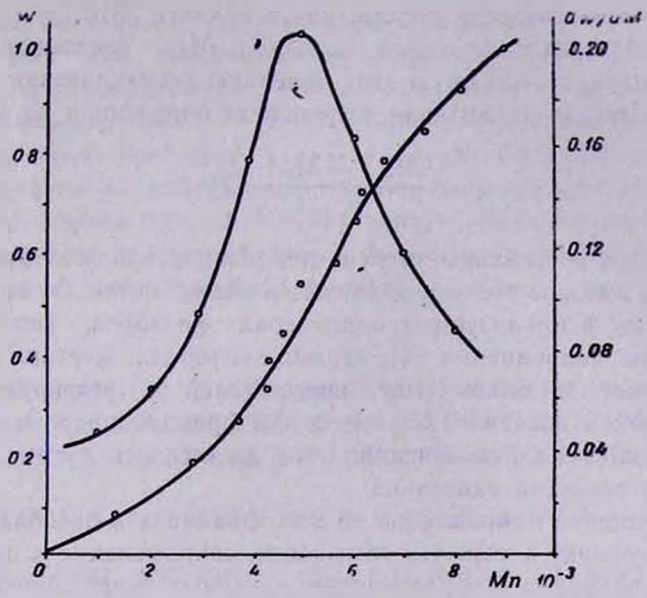


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-массового распределения полиФМТБЭК.

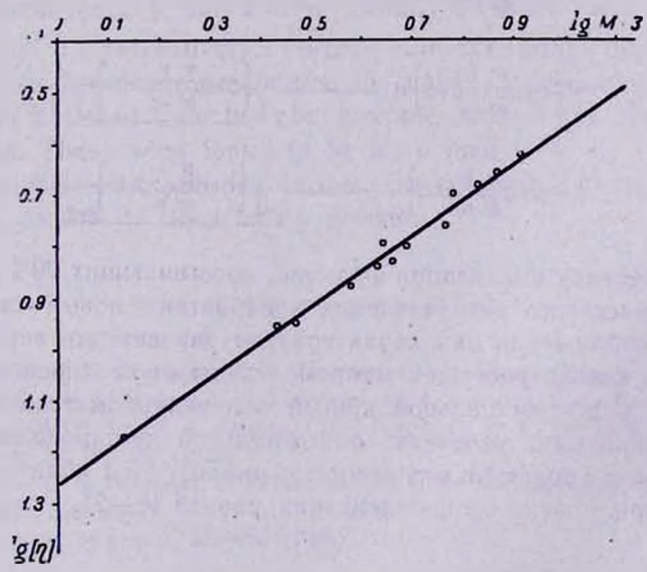


Рис. 2. Зависимость lg [η] от lg *M* для полиФМТБЭК.

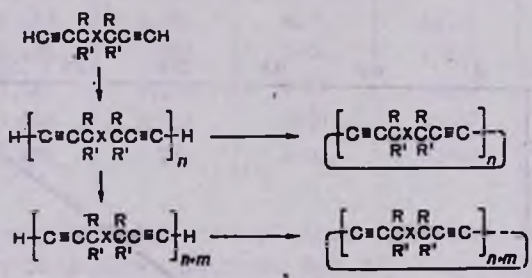
где *G* — навеска полимера, *г*; *V* — объем растворителя (хлороформа), *мл*; *C* — концентрация концевых ацетиленовых групп ([≡C—H]) в растворе полимера, *моль/л*. Для измерения [≡C—H] мы воспользовались методом ИК спектроскопии путем построения градуировочной кривой зависимости концентрации концевых ацетиленовых групп от ин-

тегральной интенсивности поглощения в области 3310 $см^{-1}$; в качестве модели использовали исходный мономер. $M_{каж}$ показывают весовую часть полимера, содержащую одну линейную (нециклизованную) макромолекулу. Степень циклизации в процентах определяли по формуле

$$\frac{M_{каж} - M_{ист}}{M_{каж}} 100$$

Как видно из таблицы, степень циклизации для всех фракций выше 90%. Такие высокие степени циклизации объясняются двумя причинами: а — наличием в циклизуемых олигомерах факторов, способствующих образованию макроциклов [3], атомов кислорода, жестких групп (диацетиленовые) и объемистых заместителей у реагирующих групп; б — получением исходного полимера для фракционирования в условиях исчерпывающей поликонденсации, что достигалось путем длительного проведения процесса окисления.

Обнаружение макроциклов во всех фракциях в преобладающих количествах говорит о том, что замыкание макромолекул в циклы происходит одновременно с образованием линейных цепей, причем циклизация возможна на любой стадии роста цепей.



При степенях циклизации фракций, превышающих 90%, кривые молекулярномассового распределения приобретают новый смысл — в некотором приближении они характеризуют зависимость вероятности замыкания в кольцо растущей макромолекулы от ее линейного размера. Согласно дифференциальной кривой молекулярномассового распределения, в принятых условиях окислительной дегидрополиконденсации ФМТБЭК с наибольшей вероятностью циклизуются полимерные линейные цепи при степени поликонденсации, равной 16—21.

ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄՆ ԸՍՏ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԱՆԳՎԱԾԱՅԻՆ ՖՐԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՑԻՉ ԴԵՀԻԴՐՈՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Մեթիլերրորդայինբուտիլէթինիլկարբինոլի ֆորմալից սպառիչ օքսիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսացման պայմաններում ստացվող պոլիմերի

համար ուսումնասիրված է մոլեկուլազանգվածային բաշխումը և մակրոցիկլերի բաշխումն ըստ մոլեկուլազանգվածային ֆրակցիաների։ Դուրս են բերված K և α էմպիրիկ հաստատունների արժեքները, որոնք կազմել են համապատասխանաբար $0,54.10^{-3}$ և 0,7։ Պոլիմերային ֆրակցիաների համար էբուլիոսկոպիական եղանակով և ըստ ծայրային ացետիլենային խմբերի որոշված մոլեկուլային զանգվածների համադրմամբ որոշված են ցիկլացման աստիճանները, որոնք եղել են 90%-ից ավելի։ Արված է եզրակացություն այն մասին, որ տվյալ օրինակի համար մակրոմոլեկուլաների փակումը ցիկլերի կատարվում է գծային շղթաների աճին զուգահեռ։

DISTRIBUTION OF MACROCYCLES ACCORDING TO MASSMOLECULAR FRACTIONS IN DIACETYLENIC POLYMERS OBTAINED BY OXIDATIVE DEHYDROPOLYCONDENSATION

L. A. HAKOPIAN, S. B. GUEVORKIAN, F. S. KINOYAN and S. G. MATSOYAN

Massmolecular distribution and distribution of macrocycles into massmolecular fractions of polymers obtained from methyltert-butylethynyl carbinol formal have been investigated under exhaustive oxidative dehydropolycondensation conditions.

The coefficients K and α were estimated which were found to be $0,54 \cdot 10^{-3}$ and 0,7 respectively. Further, the cyclization degrees for polymer fractions have been determined by means of comparing their molecular masses obtained from the ebullioscopic method and terminal acetylenic groups. These were found to be more than 90%.

A conclusion was made that in this case cyclization of macromolecules takes place parallel to linear chain growth.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед., Б12, 611 (1970); *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян*, Арм. хим. ж., 23, 1004 (1970); *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян*, Арм. хим. ж., 26, 954 (1973).
2. *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян*, Арм. хим. ж., 23, 716 (1970); Высокомол. соед., Б13, 350 (1971).
3. *Л. И. Беленький*, Усп. хим., 33, 1265 (1964).