

137. Мухашева Г. М. — В сб. «Зернопереработка и пищевая промышленность», вып. 6. Кишинев, 1976.
138. Хмелевская М. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений. М., «Колос» 1979, с. 51.
139. Глушкова С. А. — Уст. вред. хим. средствам защиты растений, М., «Колос» 1979, с. 54.
140. Пат. 2814029 (1978), ФРГ/Meyer F. J., Newman S. — С. А., 1979, P7137s.
141. Skowronski M. J., De Leon A. — Proc. SPI Urethane Div. Tech. Conf., 1978, 24-th., p. 70, С. А., 1980, 133193g.
142. Европат. EP45735 (1982) Samhaber F. — С. А., 1982, 25735j.
143. Пат. 1039941 (1978), Канада/Pastni F. — С. А., 1979, P131755i.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 386—390 (1987 г.)

УДК 541.64 : 542

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ МАРКА—КУНА—ХАУВИНКА ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Л. Х. СИМОНЯН, Г. Р. МАРТИРОСЯН, Л. А. КОЛОТЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 11 III 1986

Определены вискозиметрические константы  $K_{\eta}$  и  $a$  в различных растворителях (бензол, дихлорэтан, тетрагидрофуран) для хлорированного полиацетилена (ХПА), полученного на каталитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2/\text{NaBH}_4$ . Разработана методика низкотемпературного хлорирования полиацетилена. Методом светорассеяния определены молекулярные массы фракционированных образцов ХПА. Отклонение кривой  $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$  от прямолинейности выше  $10^5$  мол. масс свидетельствует в пользу разветвленности макромолекул ХПА.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В связи с развитием синтеза органических металлов и полупроводниковых материалов особое значение приобретают методы, позволяющие характеризовать полученные продукты.

Наиболее существенными макромолекулярными характеристиками полимерных материалов являются молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР) и степень разветвленности цепей. Полиацетилен (ПА) регулярной структуры, синтезируемый в присутствии металлокомплексных катализаторов [1] в силу особенностей строения, нерастворим. Поэтому для определения его ММ используют методы получения его растворимых производных, гидрированных или хлорированных [2, 3]. Для продуктов, полученных в присутствии катализаторов Цигглера—Натта, возможно также применение изотопного метода [4] по концентрации концевых групп, лишенного указанных недостатков, связанных с возможностью обрыва полимерной цепи.

С целью получения растворимых производных в данной работе мы также применили метод хлорирования ПО преимущественно *цис*-структуры (90—95%) в суспензии органических растворителей, исходя из предположений, что обрыв цепей при хлорировании в мягких условиях

маловероятен и позволяет оценить разветвленность макромолекул. Мы несколько модифицировали методику хлорирования ПА, полученного на каталитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2/\text{NaBH}_4$ .

Показано, что скорость хлорирования ПА падает с увеличением времени старения геля и зависит от его морфологии. Выход растворимого ХПА достигает 95% при хлорировании свежих гелей фибриллярной структуры размером 500—600 Å и падает до 30% при хлорировании выдержанных до 2—3 суток гелей. Это, по-видимому, связано как с появлением шшивок, так и с изменением размеров и структуры фибрилл. Температура хлорирования мало влияет на параметры ХПА, однако увеличение температуры хлорирования от  $-20$  до  $+20^\circ$  приводит к некоторому снижению ММ ХПА от 53000 до 48000. Из ряда растворителей, в которых проводился процесс хлорирования (четырёххлористый углерод, толуол, ДМФ, хлороформ), наиболее благоприятным оказался хлороформ. Применение других растворителей приводит к побочным реакциям. В частности, хлорирование в растворе  $\text{CCl}_4$  приводит к повышению степени шшивок и соответственно к увеличению количества нерастворимого ХПА. Удобным растворителем является толуол, однако даже в темноте происходит его частичное хлорирование.

С использованием полученных экспериментальных данных по светорассеянию и вискозиметрии были построены двойные логарифмические зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  (рис.). Отклонение кривой  $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$  от прямолинейности в области молекулярных масс  $>10^5$  свидетельствует в пользу разветвленности макромолекул ХПА [5]. Это подтверждается также появлением нерастворимой фракции, что приводит к уменьшению показателя степени в уравнении Марка—Куна—Хаувинка. В области молекулярных масс  $<10^5$  сохраняется линейность зависимости  $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_w)$ , и мы определили уравнения Марка—Куна—Хаувинка для этой области, предполагая макромолекулы низкомолекулярных фракций линейными. Значение  $K_\eta$  и  $\alpha$  приведены в табл. 1.

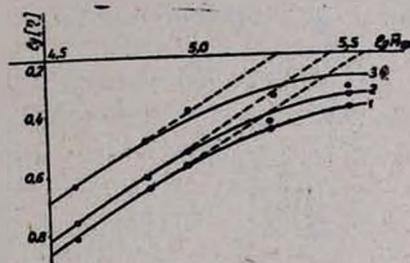


Рис. Логарифмическая зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  для ХПА в различных растворителях при  $25^\circ$ : 1 — бензол, 2 — ДХЭ, 3 — ТГФ.

Таблица 1  
Значение констант  $K_\eta$  и  $\alpha$  для ХПА  
в разных растворителях при  $25^\circ$

Вискозим. константы	Растворители		
	бензол	ДХЭ	ТГФ
$K_\eta \cdot 10^4$	1,96	1,61	3,16
$\alpha$	0,63	0,65	0,625

Указанные постоянные могут использоваться для определения молекулярных весов ХПА, полученных хлорированием исходного ПА, и позволяют сделать выводы о степени полимеризации между узлами ветвления в исходном ПА. Значение  $K_7$  и  $\alpha$ , полученные в бензоле и дихлорэтано, существенно не отличаются и могут быть применены для характеристики ПА. Хуже результаты, полученные в ТГФ, что, по-видимому, связано с особенностями растворителя.

Значение  $\bar{M}_w$ , полученное нами, несколько выше приведенных в литературе [3, 4], что, по-видимому, связано с уменьшением деструкции в процессе хлорирования, подбором соответствующего растворителя, температуры и других условий.

### Экспериментальная часть

ПА синтезировали по методике [6] при соотношении реагентов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4=0,1$ . Предварительно очищенный от катализаторов свежий гель ПА с содержанием 6 г/л ПА отфильтровали на фильтре Шотта, заменили этанол на соответствующий растворитель, не нарушая структуру суспензии, и хлорировали в потоке сухого, очищенного хлора в темноте при температуре  $0^\circ$  в течение 1 ч с энергичным перемешиванием до получения однородного раствора хлорированного ПА. Затем раствор продули азотом для удаления растворенного хлора, после чего реакционную массу отфильтровали. Нерастворимую фракцию отделили от раствора, промыли метанолом и высушили, а растворимую часть пересажали из метанола и высушили под вакуумом до постоянного веса. Получили белоснежный, без цветных оттенков порошок ХПА.

Фракционирование полученных исходных образцов ХПА проводилось методом дробного осаждения из разбавленных бензольных растворов метанолом, при температуре  $25 \pm 0,05^\circ$ . Было выделено 8 фракций. Фракция 2 дополнительно фракционирована на 4 фракции (табл. 2).

Средневесовые молекулярные массы фракций ХПА определялись измерением разбавленных растворов ( $< 5 \cdot 10^{-3}$  г/мл) фракций в хлороформе, на приборе «Fica-42000» при неполяризованном монохроматическом свете с  $\lambda_0 = 546$  нм. Инкремент показателя преломления  $\frac{dn}{dc} = 0,108$ . Измерение интенсивности рассеяния проводилось под углом  $90^\circ$ . Асимметрия светорассеяния оказалась величиной, близкой к единице ( $Z < 1,1$ ), поэтому поправка на асимметрию не вводилась. Значения молекулярных масс приведены в табл. 2.

Характеристическая вязкость растворов ХПА в различных растворителях (бензол, ДХЭ, ТГФ) определялась измерением времен истечения разбавленных растворов фракций в модифицированном вискозиметре типа Уббелодде с висязчим уровнем. Времена истечения растворителей составляли соответственно: 92,6; 83,6; 71,2 с.

№ фракции	m, г	[ $\eta$ ]			$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\frac{dn}{dc}$
		бензол	ДХЭ	ТГФ		
1	0,361	0,425	0,452	0,47	32,0*	0,106
2,1	0,16	0,345	0,36	0,45	17,5*	0,111
2,2	0,385	0,265	0,30	0,41	9,08*	0,107
2,3	0,182	0,225	0,245	0,331	6,8*	—
2,4	0,101	0,155	0,175	0,232	3,77*	—
6	0,435	0,09	—	—	1,68**	—
8	0,174	0,05	—	—	0,66**	—

\* Найдено по светорассеянию.

\*\* Рассчитано по уравнению  $[\eta] = 1,95 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,63}$ .

ՏԱՐԻՅԵՐ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒԹՄ ՄԱՐԿԻ-ԿՈՆԻՆ-ՀԱՌԻՎԻՆԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐԲԱՆ-  
ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՔԼՈՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՐ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Հ. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԿՈԼՈՏՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Քլորացված պոլիացետիլենի համար որոշվել են Մարկի-Կոնի-Հաուվինկի համասարման  $K_\eta$  և  $\alpha$  վիսկոզիմետրիկ հաստատունները, բենզոլում, դիքլորէթանում և տետրահիդրոֆուրանում, Մշակված է  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaBH}_4$  կատալիտիկ սխեմանում ստացված պոլիացետիլենի քլորացման և ֆրակցիոնացման մեթոդիկա, Լուսացրման եղանակով որոշվել են ֆրակցիոնացված քլոր-պոլիացետիլենի մոլեկուլյար մասսաները:  $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$  ֆունկցիոնալ կորի շեղվածությունը ուղղազծային կախումից  $10^5$  բարձր մոլ. մասսաների տիրույթում, վկայում է քլորացված պոլիացետիլենի ճյուղավորվածության օգտին:

## DETERMINATION OF MARK—KOOON—HAUVINK CONSTANTS FOR CHLORINATED POLYACETYLENE

L. Kh. SIMONIAN, H. R. MARTIROSIAN, L. A. KOLOTIAN  
and H. A. MATNISHIAN

For chlorinated polyacetylene (CPA), obtained on  $\text{CoNO}_3/\text{NaBH}_4$  catalytic system, the viscosimetric constants  $K_\eta$  and  $\alpha$  in various solvents (benzene, dichloroethane, tetrahydrofuran) have been determined. The method of low temperature chlorination of polyacetylene (PA) has been worked out. Molecular weights for fractionated samples of CPA have been determined by light scattering method. The deviation of  $\lg [\eta] \sim \lg \bar{M}_w$  curves from straightforwardness above  $10^5 \text{ mol.}\omega$  indicates on branched structure of CPA macromolecules.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wegner G. — Makromol. Chem., 1981, vol. 4, p. 155.
2. Shirakawa H., Sato M., Hamano A., Kawakami S., Soga K., Ikeda S. — Makromolecules, 1980, vol. 13, p. 457.

3. Enkelmann V., Lieser G., Monkenbusch M., Müller W., Wegner G. — *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, vol. 77, p. 111.
4. James C. W., Chien, Frank E., Karasz, Michael A., Schen J. A. Hirsch — *Makromolekules*, 1983, vol. 18, p. 1694.
5. Цветков В. И., Эским Б. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, с. 299.
6. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — *Арм. хим. ж.*, 1984, т. 37, № 7, с. 465.

Армянский химический журнал, т. 40, № 6, стр. 391—392 (1987 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.514+547.592.12

### СИНТЕЗ 1,1-ДИАЦЕТИЛАМИНОЦИКЛОАЛКАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЦЕТОНИТРИЛА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Р. С. ВАРТАНЯН, В. О. МАРТИРОСЯН, К. Р. КОЛОЗЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1987

Известно, что в условиях реакции Риттера кетоны, способные подвергаться альдольной конденсации, образуют с нитрилами β-ациламинокетоны [1].

Нами установлено, что при взаимодействии циклопентанона и циклогексанона с избытком ацетонитрила в присутствии концентрированной серной кислоты при 50—60° образуются соответствующие 1,1-диацетиламиноциклоалканы, не описанные в литературе.

#### Экспериментальная часть

ИК спектр снят на приборе UR-20, ПМР спектр—на «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС.

*1,1-Диацетиламиноциклопентан (I)*. К смеси 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона, 10,2 г (0,25 моля) ацетонитрила при перемешивании прибавляют по каплям 10 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура не превышала 60°. Перемешивание продолжают 16 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливают на 40 г льда, нейтрализуют поташом, подщелачивают 15% раствором едкого кали, экстрагируют хлороформом, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 14,8 г (80%) соединения I в виде белых кристаллов с т. пл. 217—219°,  $R_f$  0,61 (хлороформ-метанол, 5:1): Найдено %: С 58,60; Н 8,61; N 15,10.  $C_9H_{16}N_2O_2$ . Вычислено %: С 58,69; Н 8,69; N 15,21. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1670 и 1682 (C=O), 3280 и 3310 (NH). Спектр ПМР (в  $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 8,00 с (2NH), 2,26 м (2- $CH_2$ -5- $CH_2$ ), 2,00 с (2CO- $CH_2$ ), 1,68 м (3- $CH_2$ , 4- $CH_2$ ).