

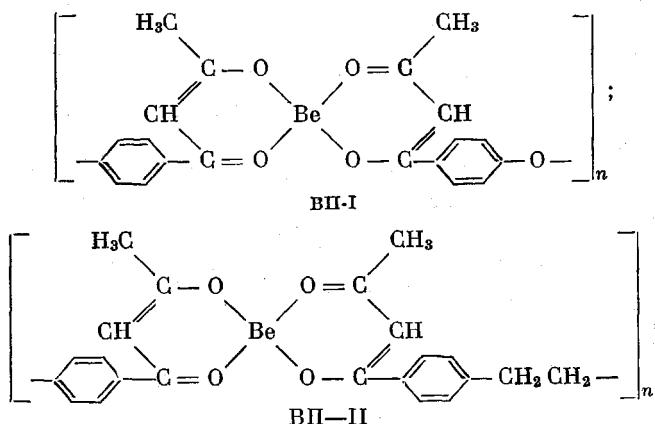
УДК 678.01:54+678.86

**ОБРАТИМАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ *БИС*-(β -ДИКЕТОНОВ) С БЕРИЛЛИЕМ
В РАСТВОРЕ ***

**В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов,
Ю. А. Давидович**

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что внутрикомплексный полимер — полисебацилдиацетонат бериллия при нагревании его разбавленных растворов в органических растворителях деструктируется с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, которые в тех же условиях после удаления растворителя полимеризуются с образованием исходного полимера. В результате нагревания разбавленных растворов полисебацилдиацетоната бериллия образуется с хорошим выходом макроциклический мономерный комплекс себацилдиацетона с бериллием.

В настоящей работе приведены результаты изучения поведения в растворах внутрикомплексных полимерных соединений 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилооксида и симметричного 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана с бериллием (ВП-І и ВП-ІІ):



которые были получены поликоординацией приведенных выше *бис*-(β -дикетонов) с ацетилацетонатом бериллия в растворе [2].

Как показало исследование, ВП-І и ВП-ІІ, аналогично полисебацилдиацетонату бериллия, при нагревании в разбавленных растворах легко деструктируются, а образующиеся низкомолекулярные продукты после нагревания в концентрированном растворе в тех же условиях снова

* 22-е сообщение из серии «Исследование в области координационных полимеров».

Таблица 1

Обратимая деструкция ВП-І и ВП-ІІ в растворе при 150°

(Растворитель — хлорбензол)

Свойства	Изменение свойств полимеров в результате их последовательного 2-часового нагревания в растворе различной концентрации											
	ВП-І (1)		ВП-ІІ (2)		ВП-І (3)		ВП-ІІ (4)		ВП-І (5)		ВП-ІІ (6)	
	c=0,5%	c=25%		c=0,5%	c=25%		c=0,5%	c=25%		c=0,5%	c=25%	
Характеристическая вязкость в ДМФА *, дL/g	0,40	0,06	0,40	0,23	0,05	0,22	0,11	0,05	0,12	0,42	0,03	0,44
Кислотное число, мг СН ₃ ОNa/g образца	3,3	3,2	3,3	12,7	12,5	12,4	39,3	38,7	38,8	3,0	2,9	2,9

* Диметилформамид.

превращаются в исходные полимеры, имеющие такой же молекулярный вес, как и до деструкции. Обратимая деструкция ВП-І и ВП-ІІ имела место во всех взятых нами растворителях, в том числе в инертных, таких, как бензол и дифенил. Количество концевых енольных групп в системе, определенное титрованием метилатом натрия по Фритцу [3], во время этих превращений не изменилось.

Таблица 2
Температуры текучести ВП-І различного молекулярного веса

№ п.п.	Характеристическая вязкость в ДМФА, дL/g	Молекулярный вес (криоскопический)	Температура текучести, °C
1	0,40	—	300
2	0,17	3800	250
3	0,13	2330	210
4	0,09	1440	175
5	0,07	1200	155

деленный криоскопически в нитробензоле, оказался равным 1080, что соответствует тримеру, а молекулярный вес образца ВП-ІІ после деструкции равнялся 560, что соответствует приблизительно димеру. Эти низкомолекулярные продукты были полностью растворимы в бензоле, в то время как исходные полимеры в нем набухали и растворялись лишь частично.

Обратимое изменение молекулярного веса ВП-І и ВП-ІІ происходило также в результате разбавления концентрированных растворов этих полимеров и их последующего концентрирования отгонкой растворителя.

На основании приведенных данных, а также по аналогии с поведением в растворе полисебацилдиакетоната бериллия [1], можно утверждать, что ВП-І и ВП-ІІ при нагревании в разбавленных растворах превращаются в низкомолекулярные циклические олигомеры, которые в концентрированных растворах полимеризуются с образованием исходных полимеров.

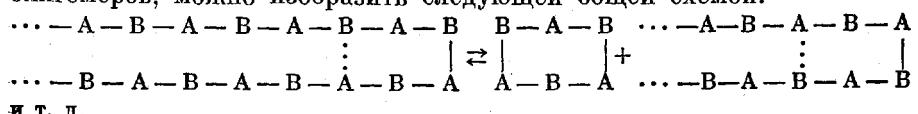
Циклическое строение продуктов деструкции исследуемых полимеров в растворе подтверждается также сравнением их свойств со свойствами низкомолекулярных полимеров, полученных поликоординацией ацетилакетоната бериллия с соответствующим бис-(β-дикетоном), взятым в определенном избытке, и обладающих заведомо линейной структурой.

В табл. 2 приведены температуры текучести, определенные из термомеханических кривых образцов ВП-І различного молекулярного веса, полученных поликоординацией 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия.

Как видно из приведенных данных, температура текучести ВП-І с уменьшением его молекулярного веса понижается.

Термомеханические кривые продукта деструкции ВП-І в хлорбензоле и исходного полимера приведены на рис. 1, из которого видно, что образующийся в результате нагревания ВП-І в разбавленном растворе низкомолекулярный продукт с молекулярным весом 1080 и приведенной вязкостью 0,07, так же как и исходный полимер, не размягчается вплоть до 300°, тогда как полимер почти такого же молекулярного веса, синтезированный из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия (табл. 2, № 5), имеет температуру текучести ~ 155°. Однаковые термомеханические свойства у ВП-І и продукта его деструкции, состоящего из низкомолекулярных циклических олигомеров, объясняются, как будет показано далее, полимеризацией последних в твердом состоянии при нагревании выше 200°.

Обратимый процесс внутримолекулярного обмена между звеньями бериллийсодержащих полимеров, приводящий к их распаду в разбавленных растворах с образованием макроциклических олигомеров, можно изобразить следующей общей схемой:



Ниже описаны некоторые закономерности деструкции ВП-І и ВП-ІІ в органических растворителях. Ввиду того, что поведение в растворе обоих

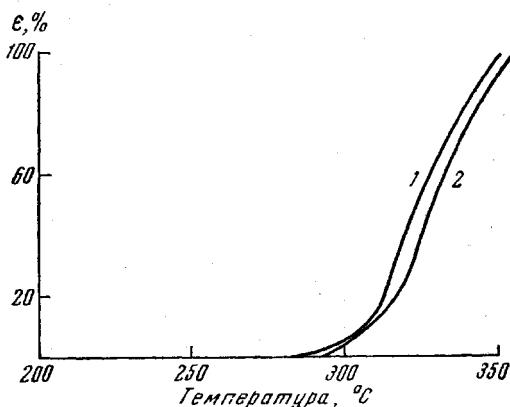


Рис. 1. Термомеханические кривые: 1 — образца ВП-І(1) (табл. 1); 2 — продукта деструкции ВП-І(1) в хлорбензоле (табл. 1)

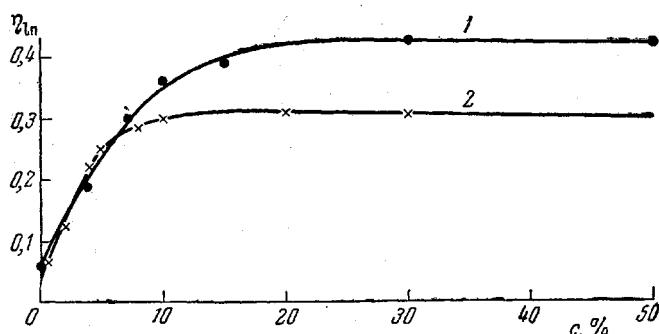


Рис. 2. Деструкция ВП-І в растворах различной концентрации:

1 — в хлорбензоле — 3 часа при 130° (η_η определяли в хлорбензоле); 2 — в дифениле — 2 часа при 150° (η_η определяли в ДМФА)

внутрикомплексных полимеров имеет аналогичный характер, процессы деструкции будут рассматриваться главным образом на примере ВП-І.

На рис. 2 показано изменение логарифмической вязкости ВП-І после его нагревания в растворах различной концентрации в хлорбензоле и

дифениле. Из рис. 2 следует, что при нагревании в концентрированных растворах ВП-І не деструктируется, однако, начиная с определенной концентрации раствора, ее дальнейшее понижение приводит к резкому падению логарифмической вязкости полимера. С увеличением молекулярного веса полимера его деструкция начинается при более высокой концентрации раствора.

При нагревании внутрикомплексных полимеров в разбавленных растворах уменьшение

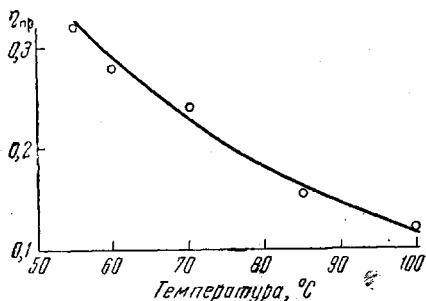


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на степень деструкции ВП-І в растворе в условиях равновесия (в среде ДМФА, при концентрации раствора 2%)

Рис. 4. Изменение приведенной вязкости 0,5%-ных растворов одного образца ВП-І в различных растворителях при комнатной температуре:

1 — нитробензол; 2 — диметилформамид; 3 — ацетофенон; 4 — анизол; 5 — хлороформ; 6 — тетрахлорэтан

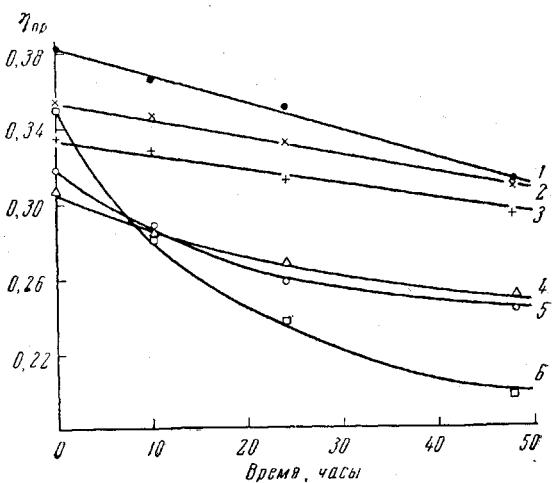


Рис. 4

их молекулярного веса (приведенной вязкости) происходит только до определенной величины, при которой в системе устанавливается равновесие. Эта величина молекулярного веса полимера зависит от температуры деструкции.

Как показано на рис. 3, приведенная вязкость равновесной смеси, образующейся в результате 6-часового нагревания 2%-ного раствора ВП-І (исходная $\eta_{sp} = 0,54$) в ДМФА, с повышением температуры уменьшается и, следовательно, степень деструкции полимера увеличивается.

Деструкция исследуемых внутрикомплексных полимеров в разбавленных растворах имеет место уже при комнатной температуре. На рис. 4 приведены кривые изменения приведенной вязкости одного образца ВП-І в различных растворителях во времени при комнатной температуре. Как видно из рис. 4, скорость деструкции полимера зависит от природы растворителя.

Изменение приведенной вязкости температурах в среде ДМФА и дифенила показано на рис. 5. Как следует из кривых 1 и 2, время установления равновесия для раствора полимера в ДМФА при 55° составляет ~ 6 час., а при 150° в среде дифенила равновесие достигается за несколько минут.

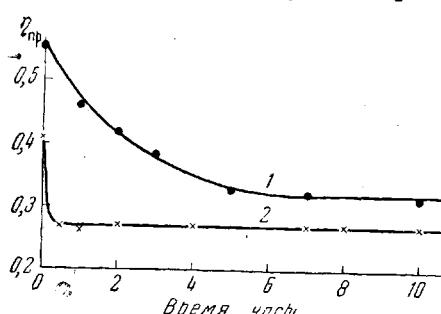


Рис. 5. Деструкция ВП-І в растворе во времени:

1 — растворитель — ДМФА, концентрация раствора 2%, 55°; 2 — растворитель — дифенил, концентрация раствора 5%, 150°

ВП-І во времени при более высоких температурах в среде ДМФА и дифенила показано на рис. 5. Как следует из кривых 1 и 2, время установления равновесия для раствора полимера в ДМФА при 55° составляет ~ 6 час., а при 150° в среде дифенила равновесие достигается за несколько минут.

Процесс полимеризации циклических продуктов может протекать не только в концентрированном растворе, но и в твердом состоянии при более высокой температуре.

Как видно из табл. 3, в результате 4-часового нагревания циклических продуктов деструкции ВП-І и ВП-ІІ в твердом состоянии в вакууме $\sim 1 \text{ мм}$ при 260° или за меньший промежуток времени при более высокой температуре они превращаются в высокомолекулярные полимеры, имеющие почти такую же характеристическую вязкость, как и до деструкции.

Таблица 3

Полимеризация циклических продуктов деструкции ВП-І и ВП-ІІ в твердом состоянии

Полимер	[η] в ДМФА (дл/г) полимера		Изменение [η] продуктов деструкции в результате их термообработки					
	до деструкции	после деструкции	температура, °C	время, часы	[η]	температура, °C	время, часы	[η]
ВП-І	0,60	0,06	100	30	0,06	260	4	0,55
			200	8	0,21	260	8	0,55
			230	8	0,41	300	0,25	0,59
ВП-ІІ	0,52	0,03	260	4	0,50	260	8	0,50

С полимеризацией циклических олигомеров в твердом состоянии, по-видимому, связано также увеличение молекулярного веса внутрикомплексных полимеров на второй стадии их получения из ароматических бис-(β-дикетонов) и ацетилацетоната бериллия [2], которая также заключается в 4-часовом нагревании полученных в среде высококипящего растворителя полимеров в вакууме при 260° . Например, характеристическая вязкость ВП-І, полученного поликоординацией 4,4'-бис-(аптоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в среде динила в вакууме при 160° при конечной концентрации полимера в растворе 20%, составляла 0,43, а после термообработки в твердом состоянии в указанных выше условиях она увеличилась до 0,60. Увеличение молекулярного веса ВП-І в результате его нагревания при высокой температуре за счет дальнейшего протекания процесса поликоординации маловероятно, так как константа равновесия рассматриваемой реакции практически не зависит от температуры [4]. Очевидно, образующиеся при получении полимера в растворе в некотором количестве циклические олигомеры при термообработке размыкаются линейными макромолекулами, длина которых при этом увеличивается. В пользу такого объяснения свидетельствует тот факт, что характеристическая вязкость прогретого в твердом состоянии ВП-І уменьшается после его нагревания в среде динила в условиях, при которых он был получен в растворе с 0,60 до 0,45, т. е. почти до исходного значения.

Исходя из поведения ВП-І, ВП-ІІ и полисебацилдиацетоната бериллия [1] в органических растворителях, следует, что легко протекающее в растворах этих полимеров взаимопревращение линейных и циклических молекул является общим свойством для полимерных соединений бис-(β-дикетонов) с бериллием.

Методика проведения деструкции

Деструкцию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота. Низкомолекулярные продукты деструкции выделяли: из раствора в хлорбензоле испарением растворителя при комнатной температуре при помощи вентилятора, из раствора в дифениле осаждением 4-кратным количеством петролейного эфира при охлаждении смесью сухой лед — ацетон. Для определения степени деструкции полимеров в ДМФА раствор после окончания опыта разбавляли ДМФА до концентрации 0,5 г/дл и измеряли его вязкость. Измерение вязкости всех образцов проводили при 20° для растворов с концентрацией 0,5 г/дл.

Выводы

1. Найдено, что полимерные соединения ароматических *bis*-(β -дикетонов) с бериллием при нагревании их разбавленных растворов в органических растворителях легко деструктируются с образованием низкомолекулярных циклических олигомеров, которые в концентрированных растворах в тех же условиях или в твердом состоянии при более высокой температуре полимеризуются с образованием исходных полимеров.

2. Изучены некоторые закономерности обратимой деструкции внутримолекулярных полимеров в растворе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 729, 1964.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 5, 1771, 1963.
3. J. S. Fritz, Analyt. Chem., 24, 674, 1952.
4. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак, Кинетика и катализ, 5, 247, 1964.

REVERSIBLE DECOMPOSITION OF BERYLLIUM-CONTAINING POLYMERIC COMPOUNDS OF AROMATIC *bis*-(β -DIKETONES) IN SOLUTION

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov,
Yu. A. Davydovitch

Summary

When the polymeric intracomplex compounds of 4,4'-(*bis*-acetoacetyl)diphenyloxide and symmetric 4,4'-*bis*-(acetoacetyl)diphenylethane with beryllium are heated in dilute solutions of organic solvents, they readily undergo decomposition with the formation of cyclic oligomers, which in concentrated solutions under the same conditions or in the solid state at higher temperatures polymerize into the initial polymers. A number of regularities in the reversible decomposition of intramolecular polymers in organic solvents have been elucidated.