

УДК 541.64+678.01:54+678.86

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

XIX. ОБ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКООРДИНАЦИИ

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов

Ранее нами были подробно изучены закономерности поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната берилля [1, 2]. Цель настоящей работы состояла в выяснении возможности обменных реакций между молекулами внутрикомплексного полимера в процессе поликоординации.

Для изучения обменных реакций требовалась фракции полимера, значительно отличающиеся друг от друга своим молекулярным весом. Они были получены фракционированием полимера, синтезированного из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната берилля в растворе при 160° в вакууме [1]. Разделение полимера на фракции проводили осаждением метанолом из 1%-ного раствора в диметилформамиде (ДМФА). В результате фракционирования были выделены 14 фракций. Уменьшение приведенной вязкости всех полученных фракций в ДМФА с понижением концентрации имело линейный характер. На рис. 1 приведены интегральная и дифференциальная кривые молекулярно-весового распределения полимера. Как видно из рисунка, внутрикомплексный полимер, полученный в растворе из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната берилля, является полидисперсным.

Для фракций полимера, а также нефракционированных полимеров, имеющих различную характеристическую вязкость в ДМФА, были вычислены значения величины K в уравнении Хаггинса:

$$\eta_{уд} / c = [\eta] + K[\eta]^2c.$$

Полученные результаты представлены в таблице.

Как видно из приведенных данных, по мере увеличения молекулярного веса полимеров константа Хаггинса в общем возрастает; однако все исследованные полимеры можно разделить на две области, в которых величина K оказывается приблизительно постоянной. Найденное графическим методом среднее значение константы Хаггинса для полимеров с характеристической вязкостью, примерно меньшей 0,5, составляет 0,65, а для более высокомолекулярных полимеров $K_{ср} = 1,10$. Эти значения в обоих случаях являются аномально высокими, так как для большинства систем полимер — растворитель величина константы Хаггинса находится в пределах 0,3—0,4 [3]. Поскольку среднее значение K в каждой группе оказывается одинаковым как для фракций, так и для нефракционированных полимеров, можно считать, что в пределах точности измерений константа Хаггинса для растворов исследуемого полимера в ДМФА не зависит от его полидисперсности. Сравнение приведенных в таблице харак-

Значения константы Хаггинса для полимеров различного молекулярного веса

Исследуемый полимер	$\eta_{\text{пр}}^{0,5\%}$ в ДМФА	Найдено $[\eta]$ в ДМФА	K	$K_{\text{ср}}$	Вычислено $[\eta]$ в ДМФА
П*	0,32	0,30	0,51		0,31
Ф**	0,35	0,33	0,49		0,32
П	0,36	0,32	0,80		0,32
Ф	0,40	0,35	0,57		0,35
П	0,46	0,41	0,65	0,65	0,41
Ф	0,48	0,42	0,70		0,42
П	0,53	0,46	0,77		0,46
Ф	0,55	0,47	0,55		0,48
Ф	0,62	0,52	0,73		0,53
Ф	0,71	0,56	0,96		0,55
Ф	0,81	0,60	1,13		0,60
Ф	0,86	0,64	1,04	1,10	0,64
Ф	0,92	0,65	1,29		0,67
Ф	1,01	0,71	1,23		0,72
Ф	1,15	0,80	1,09		0,80

* П — нефракционированный полимер.

** Ф — фракция полимера.

теристических вязкостей полимеров, найденных экспериментально и вычисленных по уравнению Хаггинса, показывает их хорошее совпадение. Таким образом, уравнение Хаггинса может быть использовано (с учетом изменения константы K) для практического определения характеристической вязкости исследуемого полимера, исходя из величины приведенной вязкости, определенной при одной концентрации.

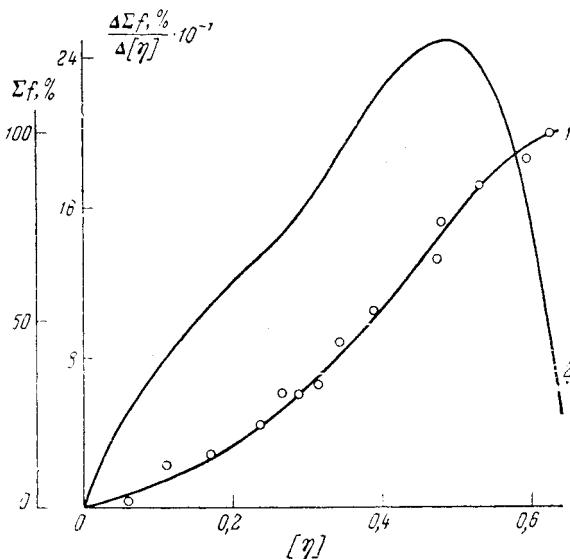


Рис. 1. Молекулярно-весовое распределение полимера:
1 — интегральная кривая, 2 — дифференциальная кривая

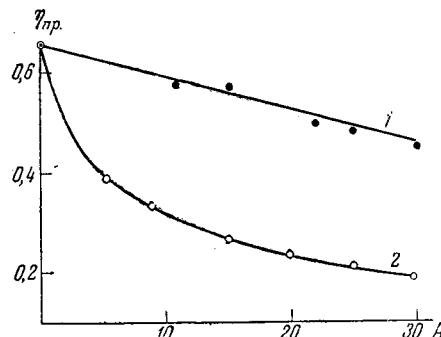
Для изучения обменных реакций в процессе поликоординации была использована смесь высокомолекулярной фракции (ВМП) с приведенной вязкостью 0,65 и низкомолекулярного полимера (НМП) с приведенной вязкостью 0,08. Низкомолекулярный полимер был получен при избытке ацетилацетоната бериллия и не имел на концах молекул свободных еноль-

ных групп. Взаимодействие между этими двумя полимерами, предварительно прогретыми независимо друг от друга в условиях опыта, проводили в 25%-ном растворе; в качестве растворителя использовали ДМФА.

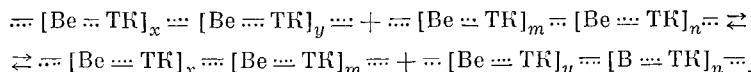
Зависимость приведенной вязкости смеси ВМП и НМП от их соотношения до прогрева и после 6-часового нагревания при 100° приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, уменьшение приведенной вязкости механической смеси ВМП и НМП по мере увеличения в ней доли НМП имеет аддитивный характер, в то время как нагревание вызывает сильное уменьшение приведенной вязкости смеси уже при небольшом содержании в ней низкомолекулярного полимера. Поскольку, как показал контрольный опыт, оба компонента смеси, взятые порознь, не изменяют свою приведенную вязкость при нагревании в усло-

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости смеси ВМП и НМП в ДМФА от их соотношения:

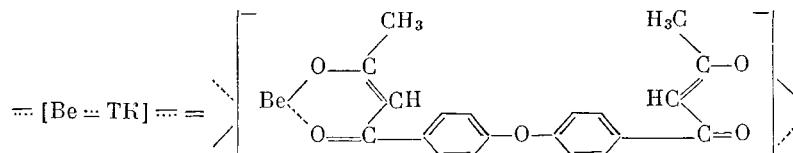
1 — до прогрева; *2* — после 6-часового нагревания в растворе при 100°. А — содержание НМП в смеси ВМП и НМП, %



виях опыта, причиной резкого уменьшения приведенной вязкости смеси ВМП и НМП после ее прогрева являются, очевидно, обменные реакции между молекулами ВМП и НМП, протекающие по схеме:



где



Ниже представлены данные о глубине протекания обменных реакций между ВМП и НМП при различных температурах за одинаковый промежуток времени. Из этих данных видно, что обменные реакции между макромолекулами внутрикомплексного полимера имеют место уже при комнатной температуре, а в результате 6-часового нагревания смеси ВМП и НМП (в соотношении 3 : 1) выше 70° ее приведенная вязкость становится постоянной, т. е. в смеси полимеров при этих условиях достигается равновесие:

Температура °C	2,5	20	30	40	60	70	85	100
$\eta_{np}^{0,5\%}$ в ДМФА	0,48	0,36	0,36	0,32	0,22	0,20	0,19	0,19

П р и м е ч а н и е. Исходная приведенная вязкость смеси ВМП и НМП в ДМФА составляла 0,48.

Кинетика обменных реакций между ВМП и НМП (по изменению приведенной вязкости смеси этих полимеров) при 55° показана на рис. 3. На этом же рисунке для сравнения приведена кинетика поликоординации (в замкнутой системе) 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в тех же условиях. Как следует из сравнения кривых 1 и 2, молекулы исследуемого полимера взаимодействуют между собой со скоростью примерно того же порядка, что и скорость их роста в результате поликоординации из исходных веществ.

На основании вышеприведенных данных можно сделать вывод, что поликоординация 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетона-

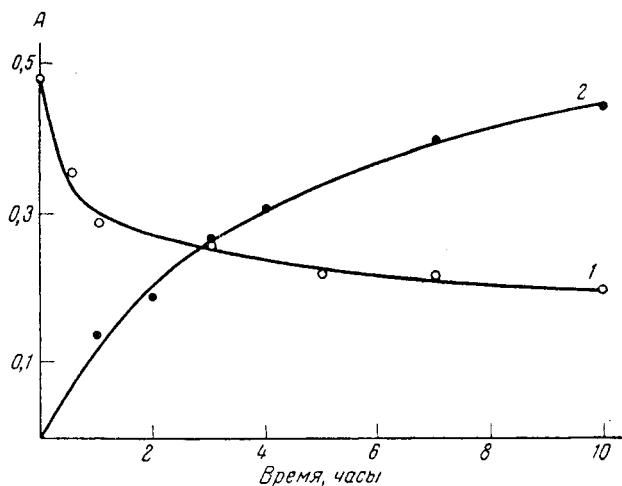


Рис. 3. 1 — кинетика обменных реакций между ВМП и НМП при 55°; 2 — кинетика поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия при 55°

По оси ординат: приведенная вязкость в ДМФА и степень завершенности реакции (A)

том бериллия сопровождается, наряду с обратной реакцией деструкции внутрикомплексного полимера низкомолекулярным продуктом поликоординации, также легко протекающими обменными реакциями между макромолекулами с различной длиной цепи и, следовательно, представляет собой процесс равновесной поликонденсации.

Выходы

1. Проведено фракционирование внутрикомплексного полимера 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и бериллия.
2. Определена константа в уравнении Хаггинса для двух областей молекулярных весов полимера.
3. Установлено, что реакция поликоординации между 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксидом и ацетилацетонатом бериллия представляет собой процесс равновесной поликонденсации.
4. Изучены закономерности обменных реакций между молекулами внутрикомплексного полимера в процессе поликоординации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 5, 1771, 1964.
2. С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, В. В. Коршак, Кинетика и катализ, 5, 247, 1964.
3. Методы исследования полимеров. Изд. ин. лит., 1961, стр. 256.

STUDIES IN COORDINATION POLYMERS

XIX. EXCHANGE REACTIONS IN THE POLYCOORDINATION PROCESS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov

Summary

Fractionation of the polymer *4,4'-bis-(acetoacetyl)diphenyloxide* and beryllium was carried out with the purpose of studying exchange reactions between the polymer molecules during the coordination process. The Huggins constants were determined for the fractions and the unfractionated polymer in dimethylformamide solution. It was found that in general the constants increased with increase in molecular weight of the polymer, but are approximately constant for polymers with $[\eta]$ less than ~ 0.5 and with $[\eta] \sim 0.5\text{--}0.8$, the values being respectively 0.65 and 1.10. The intrinsic viscosities calculated according to Huggins equation, using the values determined for the constants are in good agreement with experiment. In order to study the exchange reactions occurring in the polycoordination process a mixture of the high molecular (HMP) and low molecular (LMP) fractions of the polymer without free enolic end groups was used. It was found that exchange reactions between HMP and LMP take place already at room temperature, and equilibrium sets in on heating a solution of the mixture for 6 hours above 70°. It thus follows that polycoordination of *4,4'-bis-(acetoacetyl)diphenyloxide* and beryllium acetylacetone is an equilibrium polycondensation reaction. It was also found that exchange reactions between the macromolecules of the intracomplex polymer proceed at rates of about the same order of magnitude as the rate of their growth due to polycoordination of the initial substances.