

Рис. 3. Зависимость  $\lg K_2 / k_p$  от  $\Delta\nu$  для полимеризации в присутствии добавок простых и сложных эфиров

1 — ε-капролактон, 2 — γ-валеролактон, 3 — этилацетат, 4 — β-пропиолактон, 5 — диметоксизан, 6 — диэтиловый эфир, 7 — фенол

На рис. 3 приведены зависимости логарифмов отношений  $K_2 / k_p$  от величин  $\Delta\nu$  сдвига частоты О — D дейтерированного метанола в ИК-спектрах под действием соответствующего эфира (значения  $\Delta\nu$  взяты из работы [2]). Приведенные результаты показывают, что в ряду каждого класса соединений (простые и сложные эфиры) между этими величинами наблюдается хорошая корреляция.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10 II 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
2. T. Kagiya, J. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.

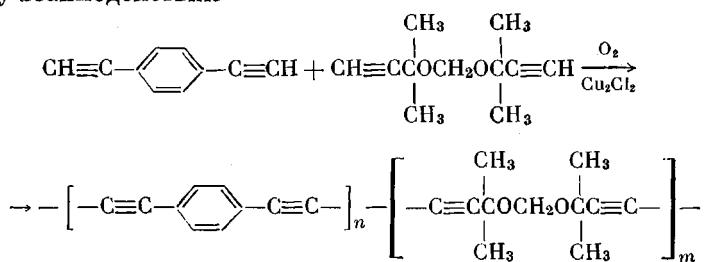
УДК 541.64 : 542.872 : 547.538

#### О ПОЛУЧЕНИИ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян*

Как известно, окислительная дегидрополиконденсация *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) независимо от метода проведения реакции приводит к образованию нерастворимых полимеров [1]. Нерастворимость последних обычно объясняют повышением жесткости цепей и наличием особо сильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных межмолекулярной делокализацией в π-комплексных ассоциатах макромолекул. Можно было полагать, что совместная окислительная дегидрополиконденсация ДЭБ и α, ω-диацетиленовых соединений, имеющих гибкие молекулы, даст возможность получить растворимые сополимеры. Однако по литературным данным [2] сополимеры ДЭБ с *bis*-пропаргиловыми соединениями, например с бензалем пропаргилового спирта, нерастворимы. Это нельзя считать неожиданностью, если учесть, что гомополимеры самих *bis*-пропаргиловых соединений, полученных указанным методом, также неплавки и нерастворимы [3].

Ранее нами было показано, что в отличие от бис-пропаргиловых соединений,  $\alpha$ ,  $\omega$ -диацетилены с концевыми третичными ацетиленовыми группировками при окислительной дегидрополиконденсации приводят к растворимым и плавким полимерам [4, 5]. С этой точки зрения представлялось интересным изучить совместную окислительную дегидрополиконденсацию ДЭБ с одним из таких диацетиленов — формалем диметилэтинилкарбинола (ФДМЭК). Такое сочетание дало бы возможность ввести в полимерную цепь как гибкие участки, так и заместители у тройной связи, экранирующие диацетиленовые группировки и тем самым препятствующие межмолекулярному взаимодействию



Окислительную дегидрополиконденсацию ДЭБ и ФДМЭК проводили в пиридине в присутствии каталитических количеств однохлористой меди при 30°; окислителем служил кислород. Как показали опыты (таблица), при мольных соотношениях ДЭБ : ФДМЭК от 1 : 9 до 1 : 1 образуются как растворимые, так и нерастворимые в пиридине фракции сополимеров, не содержащие остаточной меди; при этом увеличение доли ДЭБ в исходной

#### Окислительная сополиконденсация ДЭБ и ФДМЭК

Мольное соотношение ДЭБ : ФДМЭК	выход, %	Растворимая фракция сополимера				Нерастворимая фракция			
		найдено, %		содержа- ние ДЭБ, мол. %	$[\eta]$ (в бензоле, при 20°), $\text{дL/g}$	найдено, %		содержа- ние ДЭБ, мол. %	
		C	H			C	H		
1 : 9	81,2	75,72	8,01	10,8	0,47 *	0,9	85,11	5,28	57,5
		76,03	7,79						
2 : 8	77,5	75,58	8,51	9,6	0,47 *	9,9	87,70	5,01	68,9
		75,78	8,20						
3 : 7	69,4	76,59	6,91	15,4	0,44	22,9	84,72	5,18	56,7
		76,74	7,03						
4 : 6	54,3	76,10	7,91	11,8	0,42	35,1	85,60	4,46	58,1
		76,00	8,19						
1 : 1	43,4	76,52	6,80	14,7	0,37	44,0	86,10	5,37	61,1
		76,60	6,83						

\* Светло-коричневые, каучукоподобные вещества; остальные растворимые фракции — желтые, губчатые. Все нерастворимые фракции — желтые порошки.

смеси приводит к уменьшению количества растворимой фракции и ее молекулярного веса.

Судя по данным элементного анализа, растворимые фракции сополимеров, полученные при различных соотношениях исходных компонентов, мало отличаются по составу, в то время как состав каждой из них сильно отличается от состава одновременно образующейся нерастворимой фракции.

Полученные результаты могут быть объяснены при учете неравновесного характера окислительной дегидрополиконденсации. Вследствие неодинаковой реакционной способности ДЭБ и ФДМЭК в процессе реакции легче всего образуются олигомеры, обогащенные более активным компонентом —

ДЭБ; с некоторым опережением происходит также образование сополимеров из фрагментов, имеющих на концах остатки молекул ДЭБ, и, таким образом, на первой стадии получаются сополимеры, содержащие относительно малое количество ДФМЭК и нерастворимые из-за жесткости цепей. Выделение нерастворимого полимера, обогащенного ДЭБ, происходит до тех пор, пока суммарный состав оставшихся олигомерных фрагментов не обеспечивает образование растворимых сополимеров. Нетрудно заметить, что такой суммарный состав (состав растворимых фракций), как граничное условие, не зависит от соотношения компонентов в исходной смеси, причем достигается тем раньше и с меньшим выделением нерастворимой фракции, чем больше доля ДФМЭК. Закономерное понижение молекулярных весов растворимых фракций с уменьшением их количества при увеличении доли ДЭБ обусловлено уменьшением концентрации той части олигомеров, уплотнение которых приводит к образованию растворимой фракции.

### Экспериментальная часть

ДЭБ (т. пл. 94–95° [1]) и ФДМЭК (т. кип. 66–67° / 10 мм,  $n_D^{20}$  1,4325 [5]) получали по известным методикам.

**Совместная окислительная дегидрополиконденсация ДЭБ и ФДМЭК.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и барботером, помещали 0,3 г однохлористой меди и 30 мл сухого перидина. Смесь перемешивали до полного растворения катализатора и добавляли ДЭБ и ФДМЭК, суммарное количество которых при всех соотношениях составляло 0,02 моля. При интенсивном перемешивании через реакционную смесь при 30° в течение 3 час, пропускали ток сухого кислорода со скоростью 45 см<sup>3</sup>/мин. Реакционную смесь фильтровали, нерастворимую фракцию на фильтре тщательно промывали пиридином до полного удаления растворимой в нем фракции. Растворимую часть сополимера выделяли осаждением из раствора в пиридине водой и очищали последующим двукратным осаждением из раствора в тетрагидрофуране разбавленной (1 : 10) соляной кислотой. Нерастворимая фракция не смачивается водой, поэтому для освобождения от следов катализатора ( $Cu_2Cl_2$ ) ее приходится кратковременно кипятить в разбавленной HCl. Полимеры сушили в вакууме 12 мм при 54°. Составы сополимеров определяли по содержанию углерода.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
14 II 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 950; А. Нау, J. Organ. Chem., 25, 1275, 1960; В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 793, 1963.
2. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1852; А. М. Сладков, В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. Г. Махсумов, Докл. АН СССР, 155, 1140, 1964.
3. Ю. П. Кудрявцев, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
4. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 1004, 1970.
5. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.