

УДК 541.64

ХИМИЯ

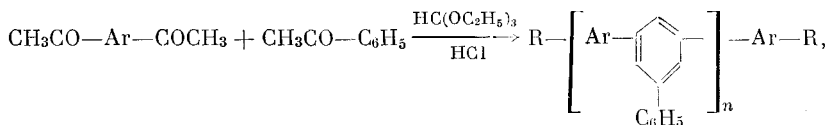
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, М. М. ТЕПЛЯКОВ,
В. А. СЕРГЕЕВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ ДИАЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез и исследование термостойких полимеров представляет в настоящее время одно из ведущих направлений в химии высокомолекулярных соединений. Одним из наиболее перспективных классов термостойких полимеров являются полимеры, построенные из чередующихся бензольных ядер, — полифенилены ⁽¹⁾. В настоящее время известен ряд способов получения полифениленов, достаточно подробно отраженных в литературе ⁽²⁻⁴⁾. Все из них отличаются теми или иными недостатками, например сложностью синтеза исходных соединений, трудностью переработки полимеров и т.д. Поэтому нахождение новых путей синтеза полифениленов, перспективных прежде всего в технологическом аспекте, является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе нами исследована возможность использования известной из органической химии реакции конденсации метилкетонов с образованием 1,3,5-замещенного бензольного кольца ⁽⁵⁻⁷⁾ для синтеза полифениленов путем осуществления процесса полициклоконденсации диацетилароматических соединений ⁽⁸⁾.

В качестве исходных диацетильных соединений нами были использованы *n*-диацетилбензол, 4,4'-диацетилдифенил и 4,4'-диацетилдифенилосид. Использование одних диацетильных соединений довольно быстро приводит к получению неплавких и нерастворимых трехмерных полифениленов. Для получения менее разветвленных полимеров используют смесь диацетильного соединения с моноацетильным, например ацетофеноном. При их эквимолекулярном соотношении при условии близкой реакционной способности можно предположить образование линейных полимеров по схеме:



где R = —COCH₃ и —C(OC₂H₅)₂CH₃.

Однако оказалось, что даже при использовании моноацетильного мономера через некоторый момент времени происходит выпадение полимера из раствора, по-видимому, за счет гелеобразования при расходовании моноацетила, а также, возможно, за счет снижения растворимости системы. Таким образом, реакцию полициклоконденсации заканчивали на стадии растворимых полифениленов и затем превращали их в конечные продукты при нагревании.

Реакцию полициклоконденсации проводили при комнатной температуре в среде инертного растворителя, в качестве которого обычно использовали сухой бензол, в присутствии ортомуравьиного эфира, значительно ускоряющего процесс синтеза полимера. Ортомуравьиный эфир брали в расчете 1,2 моля на 1 ацетильную группу в исходной смеси. Полимер

Свойства олигомерных полифениленов

№, № пп.	Исходный диацетил	Кол-во молей ацетифенона на 1 моль диацетила	Условия синтеза		Растворимость *			Найдено, %		Молекулярный вес (эбулиоскопия в CHCl_3)
			продолжительность, мин.	т-ра, °C	реакц. раствор	бензол	хлороформ	С	Н	
1	<i>n</i> -Диацетилбензол	0	20	~20	—	—	—	85,4	5,3	Сшитый полимер
2	»	0	40	~20	+	+	+	84,2	5,4	1600
3	»	0,8	15	~20	+	+	+	88,7	5,8	3500
4	»	1,0	15	~20	+	×	+	89,8	5,4	3100
5	»	1,0	60	15	+	—	×	89,7	5,0	> 4100 ***
6	»	1,6	15	~20	+	+	+	88,2	5,6	1200
7	»	2,4	15	~20	+	+	+	87,9	5,3	760
8 **	4,4'-Диацетилдифенилксид	0,8	20	15	+	×	+	88,2	5,2	2200
9 **	То же	1,2	60	~20	+	×	+	86,0	4,6	4200
10	»	1,6	600	15	+	+	+	85,0	5,1	1540
11	4,4'-Диацетилдифенил	1,6	60	0	+(40%) —(60%)	×	+	89,6	5,6	1280
						—	—	88,4	5,6	Сшитый полимер

* Обозначения: + растворим; × частично растворим; — нерастворим.

** Образцы экстрагированы этанолом.

*** Приведенная вязкость растворимой части в CHCl_3 0,22 дл/г (аналогичный полимер с мол. весом. 4100 имел $\eta = 0,18$ дл/г).

Элементарный анализ (табл. 1) полученных полифениленов дает лишь относительные результаты, поскольку неизвестно точное строение полимерной цепи, концевых групп и количество дефектных структур. Однако, если принять, что в полифениленах, полученных при эквимольном соотношении ди- и моноацетиллов, имеются две концевые кетальные группы,

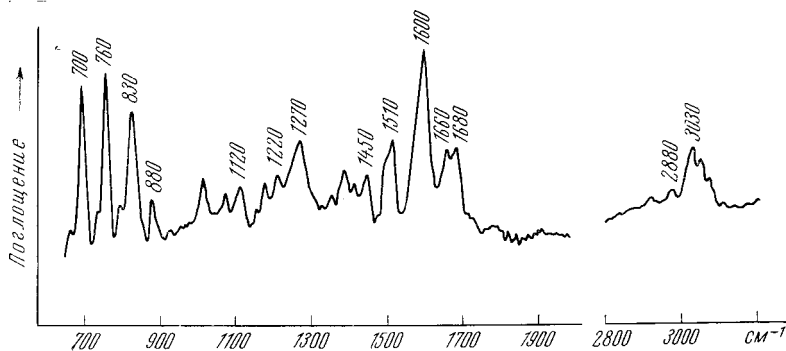


Рис. 1. И-к спектры полимера № 5 (табл. 1)

то наблюдается удовлетворительное совпадение данных*, позволяющее судить об относительно невысокой доле дефектных дипиновых фрагментов**.

Анализ основных свойств полифениленов, полученных из различных исходных соединений и при различном соотношении ди- и моноацетиль-

* Для олигомера № 4 (табл. 1) вычислено, %: С 89,2; Н 5,6.

** Следует учитывать также возможность занижения результатов по углероду из-за неполного сгорания полифенилена, недавно обнаруженную у поли-*n*-фениленов (14).

ных мономеров, показал (табл. 1 и рис. 2), что во всех случаях есть общая тенденция влияния соотношения ди- и монофункционального мономера. Наиболее оптимально эквимолярное или близкое к нему соотношение. Увеличение доли моноацетила приводит к снижению молекулярного веса вследствие обрыва цепи. В случае 4,4'-диацетилдифенила, по-видимому, существует большое различие в реакционной способности мономеров, о чем говорит наличие нерастворимой фракции полимера даже при их соотношении 1:1,6. Свойства полифениленов, полученных на первой ста-

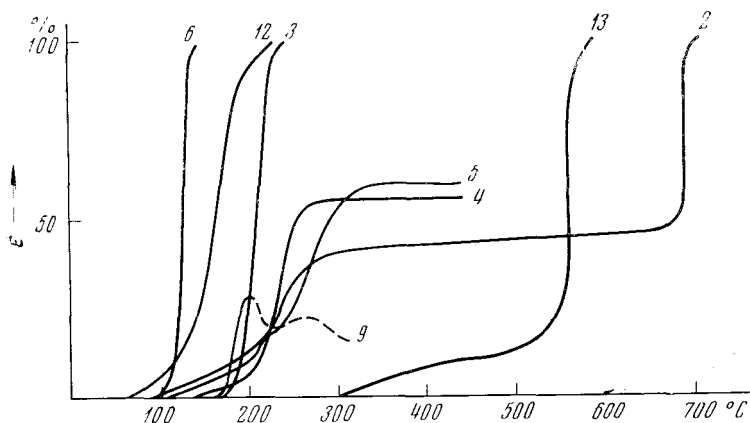


Рис. 2. Термомеханические кривые. Номера соответствуют номерам полимеров в табл. 1. 12 — получен аналогично полимеру № 3 при соотношении мономеров 1:1,3; 13 — полимер № 5, прогретый при 300

дии, как видно из анализа термомеханических кривых (рис. 2), существенным образом зависят не только от строения исходных компонентов и их соотношения, но и от условий проведения синтеза, определяющих прежде всего молекулярный вес и количество концевых групп этих полимеров.

Образующиеся на первой стадии растворимые полифенилены с относительно невысоким молекулярным весом способны при нагревании выше 250° в инертной атмосфере превращаться в трехмерные полимеры полифениленового типа за счет дальнейшей конденсации концевых групп.

Двухстадийное проведение процесса позволяет осуществить на второй стадии переработку полимеров в изделия, обладающие высокой термо- и теплостойкостью. Простота метода наряду с доступностью исходных мономеров делают его достаточно перспективным для получения практически ценных полимерных материалов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969. ² В. Рид, Л. Фрайтаг, Усп. хим., 39, 662 (1970). ³ J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, J. Macromol. Sci., C, 5, 295 (1971). ⁴ G. K. Noren, J. K. Stille, J. Polymer Sci., D, 5, 385 (1971). ⁵ R. Kane, J. prakt. Chem., 15, 129 (1838). ⁶ C. Engler, H. E. Bertold, Ber., 7, 1123 (1874). ⁷ H. O. Wirt, W. Kern, E. Schmitz, Makromol. Chem., 68, 69 (1963). ⁸ В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Авт. свид. № 302022, 1971; Бюлл. изобр., № 36, 211 (1971). Offenlegungsschrift, 2106 396 (1971). ⁹ R. E. Lyle et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 5959 (1953). ¹⁰ L. Cleisen, Ber., 31, 1020 (1898). ¹¹ C. W. Mortenson, H. A. Spielman, J. Am. Chem. Soc., 62, 1609 (1940). ¹² В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 17, 702 (1972). ¹³ Л. Белаи, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ¹⁴ J. K. Stille, Y. Gilliams, Makromolecules, 4, 515 (1971).