

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, М. М. ТЕПЛЯКОВ,
Д. М. КАКАУРИДЗЕ, Н. В. КРАВЧЕНКО

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО КЕТАЛЯ *m*-ДИАЦЕТИЛБЕНЗОЛА

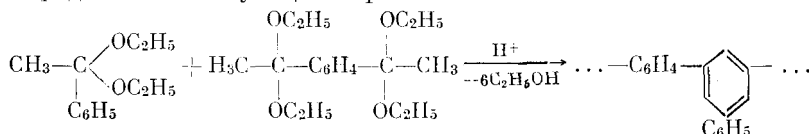
Одним из перспективных методов синтеза полифениленов является полициклоконденсация (п.д.к.) кеталей ацетильных соединений (^{1, 2}). П.д.к. позволяет в мягких условиях получать растворимые полимеры с относительно невысоким молекулярным весом и активными концевыми группами, способные при нагревании превращаться в пространственные полимеры, обладающие высокой термостойкостью. В качестве исходных кеталей для синтеза полифениленов использовали этиловые кетали *n*-диацетилбензола (*n*-ДАБ) и 4,4'-диацетилдифенила с кеталем ацетофенона. Однако получение высокомолекулярных полифениленов в этом случае может препятствовать ухудшение растворимости с ростом молекулярного веса и, как результат, вынужденное прекращение процесса при малых степенях превращений. Введение шарнирных группировок, как было нами показано на модельных соединениях (³), увеличивая растворимость, приводит к снижению термических характеристик. Целью данной работы было изучение синтеза и свойств полифениленов на основе этилового кетала *m*-диацетилбензола (*m*-ДАБ), поскольку известно, что у *m*-олигофенилов нарушение симметрии из-за возможности свободного вращения звеньев приводит к значительному улучшению растворимости по сравнению с *n*-олигофенилами (⁴). Следует отметить также успешное использование *m*-фенилендизамещенных мономеров в таких процессах как полициклотримеризация этильных соединений (⁵) или нитрилов (⁶), которые в определенной степени близки к исследуемому нами процессу п.д.к. кеталей.

Этиловый кеталь *m*-ДАБ. *m*-ДАБ получали по методу Поджера и Ритчи (⁷) диазотированием хлорагидрида изофталевой кислоты с последующим восстановлением бис-диазокетона НЛ. Т.пл. 31°, лит. (⁷) 31°. Этиловый кеталь *m*-ДАБ получен по аналогии с (⁸) обработкой *m*-ДАБ этилортоформатом в присутствии следов кислого катализатора, т. кип. 146°С (4 мм).

Найдено. %: С 69,70; Н 9,63
C₁₈H₃₀O₄. Вычислено. %: С 69,75; Н 9,65

n_D^{25} 1,4705; d_4^{25} 0,9780 г/см³; найдено *MR* 88,7; вычислено *MR* 88,4.

П.д.к. проводили в растворе бензола при пропускании сухого HCl, по ранее описанной методике (²). Схему реакции в первом приближении можно представить следующим образом:



Полученные результаты приведены в табл. 1, из данных которой видно, что применение кетала *m*-ДАБ приводит к получению полифениленов относительно невысокого молекулярного веса; эти полимеры хорошо растворимы в бензоле, хлороформе, толуоле и диоксане.

Таблица 1

Свойства полимеров на основе этиловых кеталей *n*-ДАБ, *m*-ДАБ и
ацетофенона (АЦФ)

№ п.п.	Молярное соотношение сомономеров			Продолжительность синтеза, мин.	Время гелеобразования, мин.	Приведенная вязкость в СИС ₂ , дЛ/г	Молекулярный вес (эбулиоск. в СИС ₂)	Растворимость в толуоле, г/л	Количество осадителя EtOH, мл
	кеталь <i>n</i> -ДАБ	кеталь <i>m</i> -ДАБ	кеталь АЦФ						
1	0	1	1	180	—	0,07	3000	200	0,45
2	0	1	1	720	—	0,09	2500	200	0,46
3	0	1	1	4320	—	0,14	4300	200	0,50
4	0	1	0,7	180	—	0,10	2800	200	0,52
5	0	1	0,65	180*	—	0,10**	—	200	—
6	0,15	0,85	1	30	40	0,08•	2600	200	0,52
7	0,5	0,5	1	48	60	0,1	2300	200	0,52
8	0,7	0,3	1	25	40	0,1	1250	200	1,96
9	0,7	0,3	1	36	40	0,1	1350	200	1,96
10	0,85	0,15	1	25	30	0,1	3200	20	—
11	1	0	1	20	25	0,08	1400	14	—

* 25% нерастворимой части.

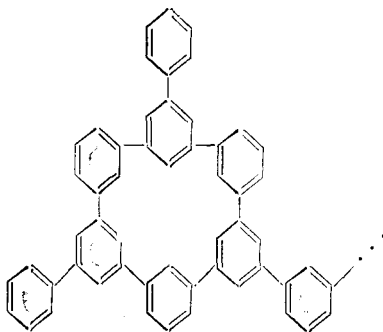
** Для растворимой части.

Количественно растворимость определяли по методике (11). Из данных табл. 1 видно, что небольшая часть *m*-фениленовых фрагментов резко увеличивает растворимость.

По данным элементного анализа содержание углерода в полимерах ниже, чем рассчитанное для элементарного звена (С 94,70; Н 5,30), например, для полимера № 3 табл. 1 С 90,37; Н 5,50; что можно объяснить наличием дефектных дипноновых фрагментов, поскольку концевых кетальных групп по данным п.м.р. не оказалось.

В и.к. спектрах данных полимеров наблюдается сигнал в области 880 см⁻¹, что является характерным для внеплоскостных деформационных колебаний изолированного атома водорода 1,3- и 1,3,5-замещенных бензольных колец. Наличие полосы в области 1680 см⁻¹, характерной для валентных колебаний С=О-группы ароматических кетонов, указывает на содержание ацетильных групп, а полос в области 1220 и 1660 см⁻¹ — дефектных дипноновых фрагментов в полимере. По данным и.к. спектроскопии трудно судить о наличии концевых кетальных групп, так как их характерные полосы 1175—1125, 1110—1070 и 1070—1000 см⁻¹ могут перекрываться полосами плоскостных деформационных колебаний С—Н-связи 1,3- и 1,3,5-замещенных бензольных колец (9). В спектре п.м.р. отсутствуют сигналы при 8,05 м.д. (τ), соответствующие метильным протонам концевых кетальных групп.

Полученные результаты дают возможность предположить, что получение высокомолекулярных полифениленов препятствует образованию в процессе п.д.к. макроциклических структур *m*-фениленовых фрагментов, наименьшим из которых будет замещенный циклогекса-*m*-фенилен:



Известно, что макроциклические соединения такого типа были синтезированы и выделены при конденсации соединений Гриньяра из *m*-дибромбензола, 3,3'-дибромдифенила и 3,3''-дибром-*m*-терфенила⁽¹⁰⁾. Аналогичное образование макроциклических структур, по-видимому, происходит при синтезе полифениленов из *m*-диэтилнлбензола⁽⁵⁾.

С целью уменьшения доли образования макроциклических структур и увеличения молекулярного веса при сохранении достаточно хорошей растворимости были синтезированы сополимеры на основе кеталей *n*-ДАБ, *m*-ДАБ и ацетофенона. Свойства синтезированных сополимеров приведены в табл. 1. Как и следовало ожидать, растворимость полученных сополимеров значительно выше, чем полимера на основе кетали *n*-ДАБ. Максимальным молекулярным весом обладает сополимер при мольном соотношении кеталей *n*-ДАБ и *m*-ДАБ 0,85:0,15.

Кривые ТГА термообработанных⁽¹⁾ полимеров говорят об их высокой термостойкости (рис. 1), сравнимой с термостойкостью конечных полимеров на основе кеталей *n*-ДАБ и 4,4'-диацетилдифенила⁽²⁾.

Таким образом, применение в процессе п.д.к. кеталей *n*-ДАБ и *m*-ДАБ в качестве сомономеров позволяет получить хорошо растворимые полимеры, способные образовывать конечные системы с высокими термическими характеристиками.

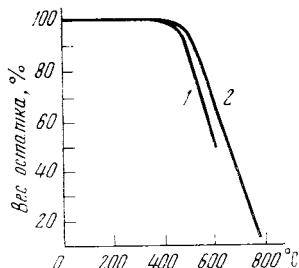


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе термообработанных полифениленов на основе этиловых кеталей *n*-ДАБ (I), *m*-ДАБ (II) и ацетофенона (III). 1 — I : II : III = 1,0 : 1,0; 2 — I : II : III = 0,5 : 0,5 : 1,0

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. № 416369 (1974) по заявке № 1623513, Бюлл. изобр., № 7, стр. 78 (1974). ² В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомолекулярные соединения, А16, 497 (1974). ³ В. П. Чеботарев, М. М. Тепляков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1407. ⁴ В. Рид, Д. Фрайтаг, Усп. хим., т. 39, 662 (1970). ⁵ W. Bracke, J. Polym. Sci., A-1, v. 10, 2097 (1972). ⁶ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., ДАН, т. 214, 107 (1974). ⁷ P. M. Pojer, E. Ritchie, Austral. J. Chem., v. 21, 1375 (1968). ⁸ H. Adkins, G. J. Pfeijer, J. Am. Chem. Soc., v. 53, 1048 (1931). ⁹ А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, 1961, стр. 88. ¹⁰ Н. А. Staab, F. Binning, Chem. Ber., v. 100, 293 (1967). ¹¹ А. И. Торонцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л., 1972, стр. 106.