

УДК 66.095.264+678.769

ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ.
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ
(C₂H₅)₃Al·TiCl₃А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев,
И. М. Щербакова

Ранее было показано [1], что при термической полимеризации фенилацетиленов (ФА) образуются легко растворимые олигомеры с $\bar{M}_n = 1\ 000 - 4\ 500$, обладающие парамагнетизмом ($\sim 10^{17}$ спинов/г) и устойчивостью к действию кислорода. Эти данные были подтверждены рядом работ, посвященных как термической, так и радиационной и инициированной полимеризации этого мономера [2—6]. В отличие от этого, при полимеризации алкилацетиленов (гексин-1, пентин-1) [7] образуются диамагнитные высокомолекулярные каучукоподобные полимеры ($\bar{M}_n = 40\ 000 - 80\ 000$) с нарушением вследствие изомеризации делокализации π -электронов. Учитывая, что в ФА отсутствуют необходимые для изомеризации растущей цепи α -водородные атомы, представлялось интересным исследовать каталитическую полимеризацию этого мономера в присутствии комплекса (C₂H₅)₃Al·TiCl₃ и сравнить свойства каталитического и термического полимеров.

Обсуждение результатов

Проведенными исследованиями показано, что ФА в присутствии комплексного катализатора (C₂H₅)₃Al·TiCl₃ сравнительно легко полимеризуется при температурах от 20 до 70° с образованием олигомерных поливиниленов, растворимых в органических растворителях (бензол, CCl₄, циклогексан и др.).

Наибольший выход полимера при постоянной концентрации катализатора (0,96 ммоль, 40°) наблюдается при соотношении (C₂H₅)₃Al : TiCl₃ = 1 (см. табл. 1).

При увеличении соотношения Al : Ti понижается степень превращения мономера и возрастает выход нерастворимого продукта.

Повышение температуры реакции от 20 до 70° приводит к росту количества прореагировавшего ФА. Однако при более высоких температурах возрастает выход низкомолекулярных фракций, содержащих 1,3,5-трифенилбензол. Изменения соотношения (C₂H₅)₃Al : TiCl₃ в системе показывают, что количество заподимеризовавшегося ФА является линейной функцией концентрации катализатора. Во всех случаях образуются полимеры желто-оранжевого цвета ($\bar{M}_n = 5\ 000$), дающие характерные для непредельных соединений цветные реакции с трихлоруксусной кислотой и SbCl₅ (светло-зеленое окрашивание). Концентрация парамагнитных частиц в полимерах $\sim 10^{17}$ спин/г (см. табл. 2).

В отличие от легко окисляющихся полиалкилацетиленов [7] полифенилацетилен термический (ПФА-Т) и полифенилацетилен каталитиче-

Таблица 1

Полимеризация фенилацетилена на катализаторе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$

Опыт, №	Мономер, моли	$(C_2H_5)_3Al$, ммоль	$TiCl_3$, ммоль	Молярное соотношение $Al : Ti$	Температура, °C	Время, часы	Количество растворителя (бензола), мл	Выход полимера, % на мономер	Содержание в полимере фракции, не растворимой в бензоле, %
Влияние соотношения катализаторов при постоянной концентрации									
1	0,017	0,48	0,48	1:1	40	6	16	96,3	32,8
2	0,017	0,64	0,32	2:1	40	6	16	63,0	39,5
3	0,017	0,72	0,24	3:1	40	6	16	51,2	42,4
4	0,017	0,76	0,19	4:1	40	6	16	41,0	54,2
Влияние температуры									
5	0,091	7,17	2,39	3:1	70	6	60	89,3	10,7
6	0,091	7,17	2,39	3:1	50	6	60	65,2	--
7	0,091	7,17	2,39	3:1	20	6	60	35,4	--
Влияние концентрации катализатора									
8	0,098	7,50	2,50	3:1	70	6	60	85,4	--
9	0,091	3,58	1,19	3:1	70	6	60	66,7	--
10	0,091	7,17	2,38	3:1	70	6	60	89,3	--

Таблица 2

Свойства полимеров фенилацетилена

Тип полимера	\bar{M}_n	Содержание, %		$\eta_{уд}$ 2,5%-ного раствора	[η]	Т. размягч., °C	Качественная реакция с $SbCl_3$	Электропроводность		Сигнал ЭПР парамагнитных частиц, на э
		С	Н					$lg\sigma_{300}$	$E, \text{вв}$	
ПФА-Т (150°)	1060	94,54	5,79	0,08	0,02	175—180	Зеленое окрашивание	—15	0,67	2,4 · 10 ¹⁷
ПФА-К [(C ₂ H ₅) ₃ Al · TiCl ₃ , 70°]	5000	93,87	6,12	0,38	0,12	190—200		—16	0,75	1,0 · 10 ¹⁷

Таблица 3

Продукты бромирования полимеров

Полимер	Условия бромирования		Количество Br, г на 100 г полимера		Анализ, %		
	растворитель	время, часы	присоединение	замещение	С	Н	Br
ПФА-Т	CCl ₄	24	6,2	21,2	67,02	4,02	28,93
ПФА-Т	В паре	1	--	--	64,50	4,04	32,08
ПФА-К	CCl ₄	24	7,2	14,7	66,12	3,92	28,80
ПФА-К	В паре	1	--	--	60,56	3,73	35,05

ский (ПФА-К) устойчивы к действию кислорода воздуха при нормальной и повышенных (300—400°) температурах.

ПФА резко отличается от полиалкилацетиленов [7] малой активностью в реакциях присоединения, бромирования, образования аддуктов, гидрирования. Данные табл. 3 показывают, что при проведении реакции бромирования ПФА-К наряду с реакцией присоединения (2,2 моля брома на средний макромолекулу полимера) в значительной степени протекает реак-

ция замещения (4,6 молей брома на средний макромолекулу). Количество брома, вступающего в реакцию присоединения и замещения, в случае ПФА-Т соответственно составляет 0,4—1,5 молей.

Данные элементарного анализа показывают, что содержание брома в обоих продуктах одинаково (28,80 и 28,93%). Даже при бромировании в парах брома содержание брома в полимерных продуктах не превышает 32—35%. Таким образом, количество присоединенного брома в среднем составляет $\sim 1/2$ моля или один атом Br на 8—10 звеньев. Тот факт, что для ПФА преобладает реакция замещения над присоединением, по-видимому, объясняется тем, что полученные полимеры имеют «ароматический характер» и что электрофильные реакции для них, как и в ароматическом ряду, мало распространены. «Ароматический характер» полимеров ФА оказывает существенное влияние на их взаимодействие с малеиновым ангидридом. Полифенилвинилены не вступают в реакцию Дильса — Альдера в растворе в бензоле или ксилоле. Однако, аналогично ряду небензоидных ароматических соединений, в более жестких условиях они способны образовать аддукты. Так ПФА при их нагревании с избытком малеинового ангидрида в декалине образуют полимерные аддукты, представляющие собой порошки темно-коричневого цвета.

На основании омыления продуктов спиртовой щелочью было показано, что количество присоединенного малеинового ангидрида к ПФА-К и ПФА-Т составляет 64,7%.

Для выяснения структурных особенностей ПФА были получены ИК-спектры каталитического и термического полимеров, а также низкомолекулярных продуктов, образующихся при полимеризации ФА. Все ИК-спектры сравнивали со спектром полистирола. Приведенные ИК-спектры полифенилацетиленов идентичны между собой и в основном совпадают с ИК-спектром полистирола. По сравнению с полистиролом в спектрах полимеров ФА пропадает полоса 1376 см^{-1} , а также уменьшаются по интенсивности полосы поглощения 757 и 1456 см^{-1} . Во всем остальном полученные спектры полностью идентичны спектру полистирола. Уменьшение интенсивности полос можно связать с исчезновением колебаний метиленовых групп (деформационные 1456 см^{-1} и маятниковые 757 см^{-1}), которые накладываются на полосы полистирола. С этими же группами, очевидно, связано и исчезновение полосы 1376 см^{-1} . Рядом исследователей эта полоса в полистироле была отнесена к составному колебанию или связывалась с СН-деформационными колебаниями. Исследование ИК-спектров полимеров ФА, в линейной цепи которых отсутствуют метиленовые группы (последние, вероятно, могут находиться в полимере только в виде концевых групп), приводит к исчезновению полосы 1376 см^{-1} . Все это дает основание сделать вывод, что эти полосы в полистироле следует отнести к составному колебанию, связанному с CH_2 -группой.

ИК-спектр низкомолекулярного продукта ($\bar{M}_n = 310$) ПФА-Т полностью идентичен ИК-спектру более высокомолекулярного продукта и не содержит полос, характерных для замещенных производных бензола, тогда как в спектре низкомолекулярной части ($\bar{M}_n = 400$) ПФА-К по сравнению с высокомолекулярным продуктом, обнаружены также полосы, характерные для 1,3,5-трифенилбензола ($760, 750, 872$ и 893 см^{-1}). Образование 1,3,5-замещенных бензола наблюдалось рядом исследователей при полимеризации соединений ацетиленового ряда на катализаторе $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_4$.

Экспериментальная часть

Фенилацетилен (ФА) очищали разгонкой на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок, т. кип. $86^\circ/90\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5484$, $d_4^{20} 0,9285$.

Треххлористый титан. Продукт в виде фиолетового порошка ($\alpha\text{-TiCl}_3$) получен восстановлением TiCl_4 кремнием. Перед применением TiCl_3 дробили в вибромельнице (размер частиц $\sim 1\text{ м}$), сушили в вакууме и держали под аргоном в за-

паянных ампулах. Применяемый в качестве разбавителя бензол сушили над хлористым кальцием и перегоняли над натрием на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а затем над натрием в атмосфере аргона.

Триэтилалюминий перегоняли в вакууме (т. кип. 75—80°/5 мм).

Полимеризацию ФА проводили в специальных, герметически закрывающихся ампулах емкостью 50 мл. Ампулы предварительно в течение 0,5 часа продували аргоном и помещали в термостат, снабженный аппаратом для встряхивания. Затем при помощи шприцов в ампулу вводили растворитель (бензол), $TiCl_3$ (тонкая взвесь 7 г $TiCl_3$ в 100 мл гептана) и триэтилалюминий (0,5 М раствор в гептане). После выдерживания полученного катализатора в течение 0,5 часа, приливали мономер. Полученные продукты реакции переносили в колбу, добавляли бензол и многократно обрабатывали смесью метанола и 10%-ной HCl. После отмывки водой от ионов хлора, отделяли нерастворимое вещество красного цвета, а полимер осаждали метанолом, отфильтровывали и сушили в вакууме при 40°.

Из метанольно-бензольной смеси были выделены низкомолекулярные продукты.

Указанное выше нерастворимое красное вещество даже после тщательной отмывки соляной кислотой содержало неорганические примеси.

Найдено, %: С 90,18; 90,81; Н 6,16; 5,71; зола 2,49; 2,60.

Условия полимеризации и выхода полимеров приведены в табл. 1 (см. выше).

Для получения больших количеств полимеров опыты проводили в реакторе с рубашкой емкостью 500 мл, снабженном мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газа. Способ обработки и выделения полимеров аналогичен приведенному для ампульной полимеризации.

Термическую полимеризацию ФА проводили в колбе с обратным холодильником при 150° в атмосфере аргона или на воздухе. Продукты растворяли в бензоле, а затем высаживали метанолом. Полимер (ПФА-Т) отфильтровывали и сушили в вакууме при 40°. При изучении сравнительных свойств полимеров применяли образцы ПФА, полученного с применением катализаторов при 70° (ПФА-К). Условия полимеризации и выход полимерных продуктов, свойства которых были изучены, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Выход продуктов каталитической и термической полимеризации фенилацетилена

Условия полимеризации	Количество мономера, г	Выход продуктов, г		
		низкомолекулярный продукт	полимер ПФА-Т и ПФА-К	Нерастворимый продукт
150° (без катализатора и растворителя)	100	7,2 ($\bar{M}_n = 310$)	31,8	—
70° (опыт 5, табл. 1)	9,3	3,0 ($\bar{M}_n = 400$)	4,3	1,0

Реакция Дильса-Альдера. В колбу с обратным холодильником емкостью 100 мл помещали 30 мл очищенного декалина, 0,9 г ПФА, 0,72 г малеинового ангидрида (избыток ~ 70%) и смесь нагревали при температуре кипения растворителя в течение 24 час. К полученному продукту добавляли 100 мл бензола, отфильтровывали нерастворимую часть и полученный раствор аддукта в бензоле тщательно отмывали водой от малеинового ангидрида. Растворитель отгоняли в вакууме при комнатной температуре, полученные темно-коричневые твердые продукты сушили в вакууме при 40°. Выход растворимых аддуктов для каталитического и термического полимеров соответственно составлял 0,46 г (т. размягч. 77—82°) и 0,52 г (т. размягч. 99—107°).

Аддукт ПФА-К. Найдено, %: С 81,02; Н 7,37; О (по разности) 11,31.

Аддукт ПФА-Т. Найдено, %: С 80,41; Н 7,41; О (по разности) 12,18.

Омыление аддуктов. В колбу емкостью 100 мл, снабженную шаровым холодильником, через который осуществляется перемешивание, помещали 0,33 г аддукта, 30 мл диоксана, 20 мл 0,196 н. КОН и смесь нагревали в течение 3 час. После охлаждения смесь разбавляли диоксаном до 100 мл и титровали 0,1 н. раствором HCl. Одновременно ставили контрольный опыт. С учетом глухого опыта на омыление 1 г аддукта ПФА-К и ПФА-Т расходуется 0,239 г КОН вместо 0,366 г для случая присоединения малеинового ангидрида по всем двойным связям полимеров.

Бромирование полимеров проводили в растворе в CCl_4 при 20°. При этом определяли количество брома, вступившего как в реакцию присоединения, так и замещения. Для сравнения проведены опыты по бромированию ПФА в твердой фазе парама брома. Условия проведения реакции и свойства продуктов приведены в табл. 3.

Молекулярные веса полимеров измеряли методом абзулоскопии и криоскопии. Вязкость бензольных растворов измеряли вискозиметром Уббелюде. ИК-спектры полимеров были сняты на спектрофотометре ИКС-14 (призмы из NaCl и LiF) в

области от 5 000 до 670 см^{-1} . Образцы запрессовывали в таблетки с КВг по обычной стандартной методике. Для измерения электропроводности полимеров готовили образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм. Сравнительные свойства полимеров ФА приведены в табл. 2.

Выводы

1. Показано, что при каталитической полимеризации фенилацетилен на $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{TiCl}_3$ при соотношении $\text{Al}:\text{Ti} = 1$ образуются полимеры с более высоким средним молекулярным весом ($\bar{M}_n = 5\,000$), чем в случае термической, инициированной или радиационной полимеризации ($\bar{M}_n = 800\text{--}1\,200$).

2. Установлено, что наряду с полимером при каталитической полимеризации образуются низкомолекулярные продукты, содержащие трифенилбензол, в то время как при термической полимеризации 1,3,5-замещенных бензола в заметных количествах не образуется.

3. Парамагнитные полифенилацетилены, полученные при каталитической или термической полимеризации, устойчивы к действию кислорода и мало реакционноспособны в реакциях электрофильного присоединения (бромирование), с трудом гидрируются и образуют аддукты с малеиновым ангидридом. При этом в случае бромирования протекает главным образом реакция замещения.

4. ИК-спектры полифенилацетиленов идентичны между собой, в основном совпадают с ИК-спектром полистирола и не показывают наличия 1,4-замещенных фениленовых звеньев в цепи. На основании обнаруженных отличий в ИК-спектре полифенилацетилен по сравнению с полистиролом, сделано предположение об отнесении полосы 1376 см^{-1} в полистироле к комбинированному колебанию, связанному с C_H_2 -группой.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
2. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
3. G. Champetier, M. Martynoff, Compt. rend., 252, 633, 1961.
4. W. Osomoto, L. Gordon, F. Movsovicens, H. Hellman, W. Brenner, J. Chemistry and Industry, 49, 2004, 1961.
5. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.
6. Го Минь-гао, Диссертация, М., 1963.
7. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 5, 1354, 1963.

POLYMERS WITH A CONJUGATED SYSTEM. POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE IN THE PRESENCE OF $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{TiCl}_3$

A. A. Berlin, M. I. Cherkashin, Yu. G. Aseev,
I. M. Shcherbakova

Summary

The polymerization of phenylacetylene in the presence of $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{TiCl}_3$ has been investigated at temperatures ranging from 20 to 70° and the effect of the Al/Ti ratio, temperature and catalyst concentration on the polymer yield has been determined. It has been shown that under the above conditions, besides low molecular and insoluble products the main product is polymers with $\bar{M}_n = 5000$. The latter are not oxidized by atmospheric oxygen, are brominated only with difficulty, undergo hydrogenation and form adducts with maleic anhydride. The data obtained have been compared with the properties of thermal polyphenylacetylene. Suggestions as to the structure of phenylacetylene polymers have been made on the basis of their IR spectra and data on their hydrogenation, bromination and Diehls — Alder reaction and an attempt has been made to explain their reactivity.