

УДК 541.64+678.6

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ ИЗ ФЕНОЛОВ

*Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров*

В настоящее время имеется ряд методов получения полифениленов — полимеров с сопряженными ароматическими циклами. Полимеры такого типа могут быть получены действием на *пара*-дигалоидные производные бензола или *n,n'*-дигалоидные производные дифенила металлическим натрием [1] или активированной медью [2], окислением дилитийдифенила бромистым кобальтом [3] и др. Нами исследовалась возможность получения полифениленов из фенола и его производных дегидратацией в присутствии хлористого цинка и дальнейшей полимеризацией промежуточно образующихся бензина и его производных. Об указанном методе получения полифенилена в литературе сообщений не имеется. Были получены полимеры из фенола, *m*-крезола, *n*-трет.бутилфенола. Опыты проводили при 250—400°, время реакции составляло от 2 до 8 час., соотношение фенол : ZnCl<sub>2</sub> менялось от 1 : 2 до 1 : 6. ZnCl<sub>2</sub> перед опытами тщательно обезвоживали. Реакцию проводили в запаянных ампулах, вставленных в автоклав; температуру измеряли термопарой. Выгруженный продукт отмывали от хлористого цинка и непрореагировавших мономеров соляной кислотой, водным аммиаком, метиловым спиртом, дистиллированной водой. Отмытые продукты сушили в вакууме при 50—80° до постоянного веса, взвешивали и определяли выход полимера, после чего проводили следующие исследования: определяли молекулярный вес растворимых фракций, элементарный состав, температуру плавления, снимали спектры ЭПР и ИК-спектры, определяли растворимость в различных органических и неорганических растворителях. Изучали влияние условий реакции на выход и растворимость полимеров. Выход полимеров возрастает с увеличением продолжительности реакции: при продолжительности реакции 2 часа выход полимера составил 13,5%, а при продолжительности опыта 8 час.—35%. Повышение температуры опыта от 300 до 350° приводит к возрастанию выхода полимера. Дальнейшее повышение температуры уменьшает выход продукта. В таблице приведены результаты некоторых опытов, иллюстрирующие влияние условий на выход полимеров.

На выход полимера значительное влияние оказывает соотношение мономер : ZnCl<sub>2</sub> (продолжительность реакции 6 час., температура 350°):

Фенол: ZnCl <sub>2</sub>	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Выход, % от	19	31,6	32	18,2	18,2
теоретич.					

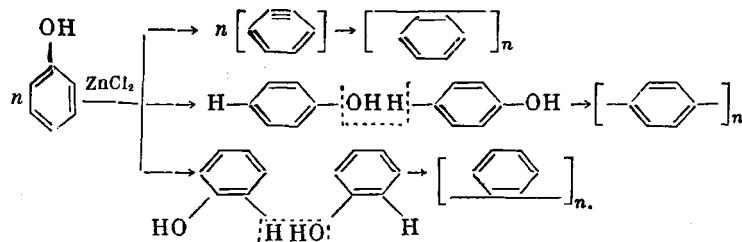
Определяли количество не вошедшего в реакцию фенола. В опыте, где выход полимера составил 19%, не прореагировало 67,7% фенола. Такое расхождение между количеством полученного полимера и прореагировавшим фенолом объясняется, очевидно, значительными потерями продукта при обработке. Полученные полимеры представляют собой продукты коричневого цвета, от светлых до темных тонов (в зависимости от условий опыта), нерастворимые в обычных органических растворителях. Они

частично растворяются в диметилформамиде, феноле, пиридине, диоксане, концентрированной серной кислоте. С повышением температуры и увеличением длительности реакции растворимость полимеров понижается. Молекулярный вес фракции полифенилена, растворимой в диметилформамиде и феноле, определенный криоскопически в феноле, составляет 750:

## **Влияние температуры и продолжительности реакции на выход полимеров**

Мономер	Полимер	Условия опытов		Выход полимера, % от теоретич.
		температура, °C	время, часы	
Фенол	Не образуется	250	6	—
То же	Полифенилен	300	6	20,9
» »	То же	350	6	32
» »	» »	400	6	20
» »	» »	350	2	13,5
» »	» »	350	4	25
<i>m</i> -Крезол	Полиметилфенилен	350	6	26,7

молекулярный вес фракции, растворимый в диоксане, равен 350. Температура размягчения растворимой в диметилформамиде фракции полифенилена равна 117–120°; нерастворимая часть до 500° не плавится. Вычисленный элементарный состав полифенилена без учета концевых групп равен: С 94,74%, Н 5,26%. Найденный элементарный состав растворимой части полифенилена: С 90,71%, Н 5,23%. Вероятно, в состав полимеров входит небольшое количество кислорода, возможно, в виде концевых гидроксильных групп. Полимеры имеют узкий сигнал в спектре ЭПР. Число неспаренных электронов для растворимой в диметилформамиде фракции полифенилена составляет  $4,10 \cdot 10^{18}$  на 1 г, для нерастворимой части это число равно  $3,4 \cdot 10^{19}$  на 1 г. Из рассмотрения ИК-спектра полифенилена видно, что бензольные кольца соединены между собой преимущественно в *ортоположении* и небольшая часть в *пара-положении*. Полоса поглощения при  $760 \text{ см}^{-1}$  соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н для 1,2-дизамещенных ароматических углеводородов; полоса поглощения при  $840 \text{ см}^{-1}$  соответствует внеплоскостным колебаниям для 1,4-дизамещенных ароматических углеводородов. Полосы поглощения  $1600$ ,  $1495$  и  $1455 \text{ см}^{-1}$  соответствуют плоскостным валентным колебаниям связей С=С ароматического кольца. Система полос в области  $1600$ – $2000 \text{ см}^{-1}$ , характерная для каждого вида ароматического замещения, сложна и не может быть интерпретирована с достаточной точностью. На основании изучения ИК-спектров полученных полимеров можно предполагать, что реакция протекает через образование аринов. Так, в случае превращения фенола в промежуточной стадии образуется бензин (дегидробензол), который далее полимеризуется. Наличие в полимере бензольных колец, соединенных в *пара-положении*, свидетельствует о том, что одновременно протекает и поликонденсации фенола или изомеризация в *пара-положение* между фениловыми ядрами. Данная реакция может рассматриваться как реакция дегидратации и полимеризации промежуточного бензина или как реакция поликонденсации:



Нам представляется более вероятным первое направление реакции, так как образуются главным образом полимеры с *ортого*-соединением бензольных ядер. При поликонденсации реакция шла бы преимущественно в *пара*-положении, которое в феноле более реакционноспособно. Тот факт, что эта реакция протекает при температуре выше 250°, говорит в пользу механизма дегидратации фенола.

### Выходы

1. Исследовалась возможность получения полифениленов из фенолов.
2. Изучено влияние условий реакции на выход и растворимость полимеров.
3. Получены полимеры невысокого молекулярного веса, имеющие узкий сигнал в спектре ЭПР. Число неспаренных электронов  $10^{18}$ — $10^{19}$  на 1 г.
4. Исследовалась структура полимеров. Вероятно, бензольные кольца соединены в *ортого*-положении.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
29 VI 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
2. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
3. J. Barcel, R. René, Compt. rend., 17, 1801, 1961.

## SYNTHESIS OF POLYPHENYLENES FROM PHENOLS

Ya. M. Paushkin, O. Yu. Omarov

### Summary

Polyphenylene has been prepared by dehydration of phenol in the presence of zinc chloride. The effect of temperature, reaction time and monomer: ZnCl<sub>2</sub> ratio on the solubility of the polymer has been investigated. The polymer is a black powder, partially soluble in dimethylformamide. The soluble fraction melts at about 120°, while the insoluble one does not melt up to 500°. In order to elucidate the structure of the polymer its elementary composition was determined and the IR spectrum was taken.