

УДК 66.095.26:678.76

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИФЕНИЛБУТАДИИНА *

*A. A. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чусер,
Р. Р. Шифрина*

Известно, что химическая реакционноспособность и малая устойчивость полиенов, не имеющих заместителей в цепи и стабилизирующих концевых групп, ограничивает возможности их изучения и использования [1]. Эти недостатки удается преодолеть [2] при получении полимеров с системой сопряжения на основе алкил- и особенно арилзамещенных ацетиленов. Широкие возможности варьирования структуры и свойств получаемых полимеров открывает использование производных диацетилена, целенаправленная полимеризация которых по одной или двум ацетиленовым связям должна приводить к получению линейных или лестничных [3—6] полимеров с весьма ценными электрофизическими и термическими характеристиками.

Экспериментальная часть

Дифенилбутадиин (ДФБД), синтезированный по описанной методике [7], плавился после перекристаллизации при 87°.

Найдено, %: С 94,93; 94,99; Н 5,33; 5,3
 $C_{16}H_{10}$. Вычислено, %: С 95,02; Н 4,98

Попытка очистить ДФБД зонной плавкой в массе при ~90° не удалась из-за его частичного осмоления.

Термическую полимеризацию ДФБД при 80—400° ($\pm 5^\circ$) проводили в запаянных стеклянных ампулах (внутренний диаметр ампулы 16 мм, высота 165 мм, загрузка 1 г), предварительно продутых аргоном в течение 20—30 мин. Катализитическую полимеризацию на $(изо-C_4H_9)_3Al-TiCl_4$ при 25—60° ($\pm 0,1^\circ$) осуществляли по ранее описанному методу [4]. По окончании полимеризации полученную массу растворяли в бензоле (5%-ный раствор) и осаждали 10-кратным (по объему) количеством метанола. Вышавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса, по которому и рассчитывали выход полимера (рис. 1). Дополнительно полимер очищали экстракцией в приборе Сокслета последовательно метанолом и этанолом. Термическую обработку полимера (таблица, опыт 9) и его очистку проводили по методике, описанной выше для термической полимеризации; выход полимера составлял при этом ~93%. Фракционирование полимеров (рис. 2, опыты 10—12, см. таблицу) проводили методом дробного растворения [8]. Растворителем служил бензол, а осадителем — метанол. Продолжительность экстракции одной фракции при 20° составляла 10 мин. Молекулярный вес 1—2%-ных растворов полимера в бензоле определяли методом «обратной» эбулиоскопии при ~30° [9].

Из массы, полученной упариванием фильтрата на воздухе при комнатной температуре, длительной возгонкой (1—3 мм, 84°) удается выделить 45—90% непрореагировавшего ДФБД, а после ее экстракции при комнатной температуре абсолютным этанолом остаток представлял собой углеводород состава $C_{48}H_{30}$ с температурой плавления 225° (после двукратной перекристаллизации из толуола) и молекулярным весом 615.

ИК-спектры поглощения ДФБД и его полимеров различного молекулярного веса снимали на приборах UR-10 и Hitachi Perkin — Elmer модель 125. Образцы для съемок готовили в виде таблеток с KBr по стандартной методике и 0,5%-ных растворов

* 87-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения» [1—7].

в CCl_4 (толщина кюветы 5 мм). Электронные спектры поглощения снимали на приборе СФ-4. Образцы готовили в виде 1%-ных растворов в бензole и растворов в хлороформе с концентрацией порядка 10^{-5} моль/л при толщине слоя 1 см.

Концентрацию неспаренных электронов определяли сравнением спектров, снятых на стандартном спектрометре ИХФ-2, со стандартным образцом дифенилпикролигидразила.

Условия получения и свойства полимеров дифенилбутадиена

Опыт, №	Условия полимеризации		Анализ %			M_n	Сигнал ЭПР				
	время, часы	температура, °С			O (по таинности)		на воздухе		в вакууме (10^{-4} мм)		
			C	H			спинов/с	спектр	спинов/с	спектр	
1	6	120*	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	6	130	95,01	4,98	0,01	2300	$1,1 \cdot 10^{18}$	3,6	$3,27 \cdot 10^{17}$	4	
			94,98	4,98	0,04						
3	6	150	94,96	4,99	0,05	2140	$1,12 \cdot 10^{18}$	3,6	$3,35 \cdot 10^{17}$	4	
			95,06	5,02	—						
4	24	150	94,66	5,18	0,16		$1,1 \cdot 10^{18}$	4	$3,54 \cdot 10^{17}$	4,4	
			94,78	5,03	0,19						
5	6	170	95,11	4,90	—	2380	$4,47 \cdot 10^{18}$	4,4	$8,7 \cdot 10^{17}$	4,4	
			94,99	4,91	0,1						
6	24	170	94,85	5,16	—	2500	$5,55 \cdot 10^{18}$	4	$5,8 \cdot 10^{17}$	4,4	
			95,07	5,00	—						
7	6	195**	—	—	—	—	$3,82 \cdot 10^{18}$	—	—	—	
8	—	400	Взрыв								
9	6	400***	94,06	4,63	1,31	1970	$7,2 \cdot 10^{18}$	6,4	$6,98 \cdot 10^{18}$	6,4	
			93,81	4,68	1,51						
10	24	150****	93,50	5,34	1,16	1080	$1 \cdot 10^{16}$	3,8	$5 \cdot 10^{16}$	3,8	
			93,55	5,34	1,11						
11	24	150*****	93,55	5,17	1,48	1450	$5,85 \cdot 10^{16}$	4	$6,8 \cdot 10^{16}$	4	
			93,23	5,19	1,58						
12	24	150*****	92,62	4,54	2,84	3500	$3,04 \cdot 10^{18}$	4	$8,03 \cdot 10^{17}$	4	
			92,60	4,81	2,59						
13	25	25*****	89,98	5,86	4,16	1150	—	—	—	—	
			89,94	6,10	3,96						

* Полученный при полимеризации продукт полностью растворим в метаноле.

** Появляется нерастворимая в бензole фракция (для нее приведен сигнал ЭПР). Выход растворимой в метаноле, бензole и нерастворимой части составляет соответственно 22,4; 16,2 и 61,4 %.

*** Исходным продуктом служила растворимая в бензole фракция из опыта 3.

**** Фракция полимера, полученного в опыте 4.

***** Полимер получен на катализитической системе $(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$. Концентрация мономера 1 моль/л; мольное соотношение $\text{Al} : \text{Ti} = 2,7$, $\text{Ti} : \text{ДФБД} = 0,05$; бензол : гептан = 7 : 1 (по объему). Полимеризацию вели 10 час. при 25° и 15 час. при 20° .

Рентгеновские съемки производили на установке УРС-50 (излучение $\text{CrK}\alpha$) с фильтром от β -излучения.

Методика исследования электрических свойств описана в [6].

Результаты и их обсуждение

Термическая полимеризация ДФБД практически не протекает при температурах ниже 100° . Как видно из таблицы, полимеризация в течение 6 час. при 120° приводит к продукту, целиком растворимому в метаноле. Если при полимеризации в интервале $130 - 170^\circ$ (см. таблицу, опыты 1—6) образуется полностью растворимый в ароматических углеводородах, хлороформе, четыреххlorистом углероде, сероуглероде, диоксане и пераэстестворимый в спиртах коричневый полимер, то при 195° образуется уже $\sim 60\%$ нерастворимого черного продукта, а при 400° реакция протекает со взрывом (опыты 7 и 8). Двухстадийный процесс, в котором температура на первой стадии не превышает 195° , а на второй — 400° , дает возможность получить целиком растворимый в органических растворителях продукт

полимеризации (опыт 9). Из кинетических кривых блочной полимеризации ДФБД, приведенных на рис. 1, следует, что скорость полимеризации увеличивается с ростом температуры. Однако с изменением температуры (в пределах 130—170°) и продолжительности полимеризации молекулярный вес полимера в пределах ошибки измерения меняется незначительно (опыты, 2—6). Следует отметить, что скорость термической полимеризации в растворе (в диметилформамиде, нитробензоле) мала; выход полимера за 24 часа при 150° составляет около 1—2%.

Данные фракционирования полимера, полученного термическим путем (ПТ) приведены в таблице (опыты 10—12) и на рис. 2. Обращает на себя внимание малая полидисперсность полимера. Степень неоднородности $U = M_w / M_n - 1$ [10], которую условно можно принять за меру полидисперсности, равна в нашем случае 0,048. Это тем более удивительно, что условия полимеризации исключительно неблагоприятны для получения полимера однородного молекулярного веса.

На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры ДФБД и полимеров, полученных на его основе. В спектре ДФБД полосы при 690, 765, 920, 1030, 1070, 1160, 1180, 1440, 1490, 1590 (с плечом при 1570) и 3050 см^{-1} относятся к поглощению бензольного ядра, первые две из них характеризуютmonoзамещенное бензольное кольцо. При работе с раствором ДФБД в CCl_4

в области валентных колебаний C—H появляются полосы 3030, 3045, 3070 и 3090 с плечом при 3100 см^{-1} , что характерно для ароматических соединений [11]. Спектры нефракционированных образцов ПТ, полученных при 150 и 170°, идентичны и совпадают со спектрами высокомолекулярных фракций, выделенных при фракционировании, и продуктов термообработки при 400°. По сравнению со спектром ДФБД изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения в области 1450—1600 см^{-1} . Наиболее существенные отличия в спектрах полимеров, полученных каталитически (ПК), и низкомолекулярных функций ПТ от вышеописанных спектров находятся в области 2800—3000 см^{-1} : появление новых полос при 2840, 2860, 2920 и 2950 см^{-1} у ПК и 2850 и 2920 см^{-1} у низкомолекулярных ПТ. Тройная связь во всех спектрах изученных полимеров проявлялась слабо.

Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по молекулярным весам

По данным рентгеноструктурного анализа * полученные полимеры практически аморфны. Однако структура ПК более упорядочена, чем ПТ, в ней наблюдаются зоны, близкие к кристаллическим. Аналогичный струк-

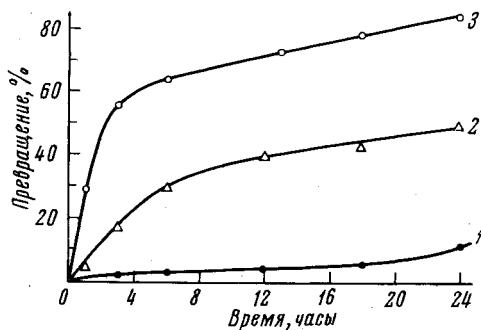
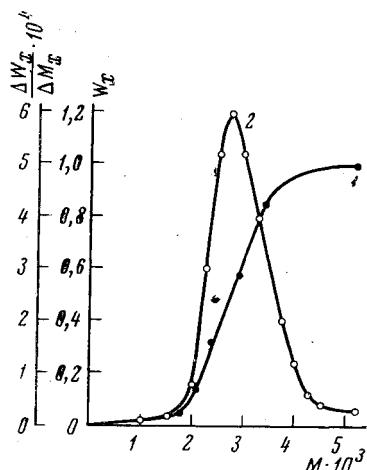
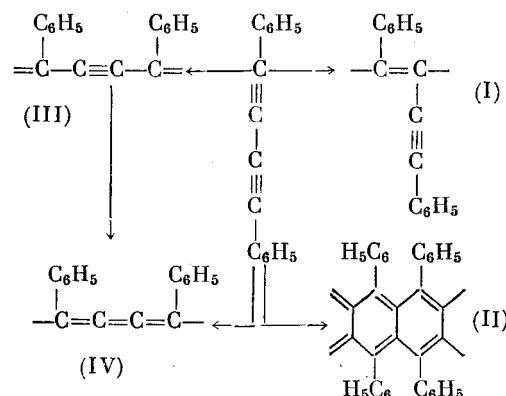


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход полидифенилбутадиена при блочной полимеризации
Temperatura polimerizacii, °C: 1 — 130; 2 — 150; 3 — 170



* Анализ проведен М. Я. Кушнаревым, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

турный порядок у ПТ появляется только после его термообработки при 500°:



При полимеризации ДФБД в результате 1,2-присоединения возможна реализация в полимере линейной структуры замещенного полиена (I) или лестничной структуры (II) полиацена, в котором все атомы водорода основной цепи замещены фенильными группами. Наряду с этим возможен и процесс 1,4-присоединения, приводящий к полимерам структуры III и IV. Рассмотрение моделей (построение структуры III невозможно) и данных ИК-спектроскопии (отсутствие поглощения в области 1950 cm^{-1} , характерного для алленов) не подтверждает образования структур III и IV.

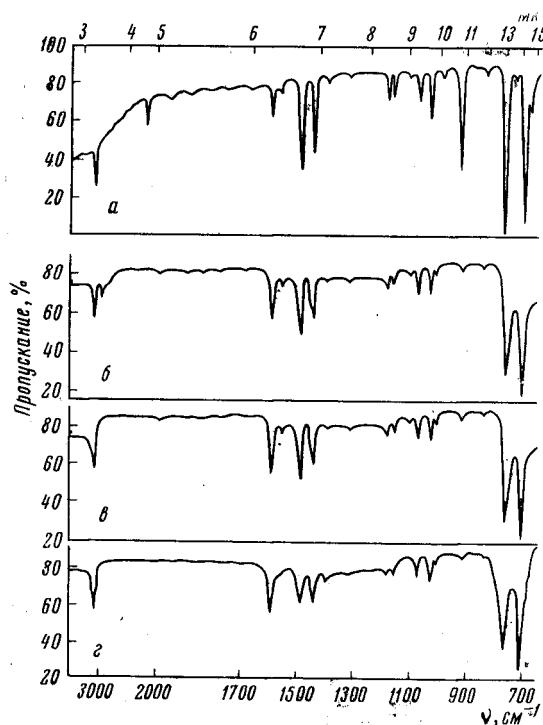


Рис. 3. ИК-спектры, снятые в таблетке с КВг, для:
а — мономера ДФБД; б — ПК (опыт 13); в — ПТ (опыт 3); г — ПТ (опыт 9)

новолновой области, хотя молекулярный вес при термообработке практически не меняется. Этот факт, как и перераспределение интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах, о котором было сказано выше, говорит, вероятно, об увеличении средней длины блоков сопряжения. Увеличение длины блока сопряжения при термообработке может происходить не только за счет перехода структуры I в II, но и копланарного расположения вывернутых до обработки частей молекулы, а также в результате уменьшения напряжения внутри циклических участков основной цепи.

Данные УФ-спектров являлись в работе [4] одним из основных доказательств перехода структуры I в II. Там же на основании резкого отличия УФ-спектров «олигомеров» от спектров «полимеров» (молекулярный вес полимера не превышал молекулярного веса олигомера более чем в 1,5 раза) указано на их различие, однако структура «олигомеров» осталась невыясненной. Нам удалось выделить из низкомолекулярной части 1,2,4-трист-фенил-3,5,6-трифенилбензол, температура плавления и УФ-

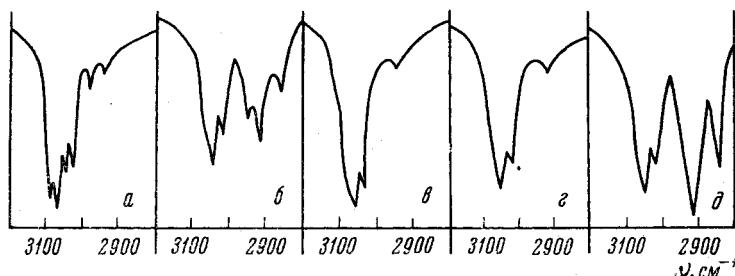


Рис. 4. ИК-спектры, снятые в 0,5%-ном растворе в CCl_4 (толщина кюветы 5 мм, стекло из NaCl), для:

a — мономера ДФБД, *б* — ПК (опыт 13); *в* — ПТ (опыт 3); *г* — ПТ (опыт 9); *д* — низкомолекулярного ПТ с $M_n = 980$

спектр которого совпали с литературными данными [12]. По-видимому, «олигомер», о котором идет речь в [4], состоит, главным образом, из этого гексазамещенного бензола.

Изложенные результаты, а также подробное рассмотрение спектров флуоресценции полимеров ДФБД, о которых мы сообщим особо, позволи-

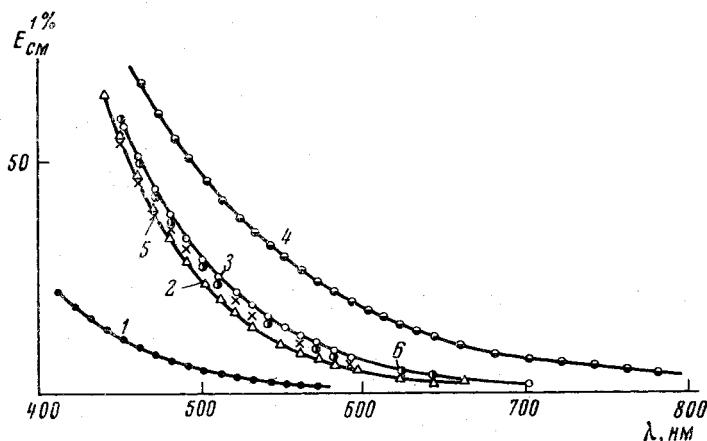


Рис. 5. Спектры поглощения полидифенилбутадиенов (1%-ный раствор в бензоле), полученных термическим путем

Опыты: 1 — 10; 2 — 11; 3 — 12; 4 — 9; 5 и 6 — 3 и 5

ли нам сделать вывод, что ПК и низкомолекулярные фракции ПТ имеют структуру I. Структура II реализуется у более высокомолекулярных ПТ и в результате термообработки ПК или низкомолекулярных ПТ. В пользу такого вывода говорит и более высокая термостойкость ПТ по сравнению с ПК. Если ПК теряет в весе 3% при 250° , то ПТ теряет в весе 3% только при 350° . Как видно из таблицы (опыты 2—6), полученные при 130 — 170° ПТ практически не содержат кислорода. Термическая обработка (опыт 9) также незначительно увеличивает содержание кислорода в полимере. ПК же уже в процессе синтеза присоединяет около 4% кислорода (опыт 13).

Известно, что на свету аценовые углеводороды взаимодействуют с кислородом, образуя мезотрансаннулярные фотоксиды. ПТ не образуют подобных перекисей [6]. Процессы окислительной деструкции полимеров связаны обычно с аномальным понижением при фракционировании молекулярных весов последних фракций [13]. Из таблицы (опыты 10—12) следует, что суммарное количество кислорода в ПТ растет при фракционировании, причем фракции с большим молекулярным весом присоединяют большее количество кислорода. Это дает основание предположить, что кислород образует с полимером комплекс донорно-акцепторного типа.

Тот факт, что низкомолекулярные фракции ПТ имеют структуру I, а гексазамещенное производное бензола образуется с чрезвычайно малым выходом в качестве побочного продукта, позволяет предположить, что в процессе термической полимеризации вначале образуется линейный полимер, приобретающий затем структуру II. Если обнаруженные в ИК-спектре ПК полосы валентных колебаний групп C — H, CH₃ и CH₂ можно отнести за счет концевых изобутильных групп, то наличие группы CH₂ в низкомолекулярных фракциях ПТ, имеющих структуру I, вероятно, связано с реакцией переноса водорода, которая активируется парамагнитными центрами [14].

Сигнал ЭПР для нефракционированных образцов незначительно меняется в зависимости от температуры (в пределах 130—170°) и времени полимеризации (опыты 2—6). При фракционировании он растет с увеличением молекулярного веса фракции, причем у низкомолекулярной части лежит за пределами чувствительности прибора (опыты 10—12).

Обнаруженный нами факт обратного влияния кислорода на интенсивность сигнала ЭПР, который может быть связан как с образованием новых парамагнитных центров, так и с эффектом насыщения, в настоящее время детально изучается.

Электрические и фотоэлектрические характеристики изученных полимеров совпадают с литературными данными [4, 6].

Выводы

1. Проведена термическая и катализическая полимеризация дифенилбутадиена.
2. Осуществлено фракционирование полимера, полученного при термическом инициировании, и установлена его малая полидисперсность.
3. Предположено, что в результате катализической полимеризации дифенилбутадиена образуется линейный полимер со структурой замещенного полиена, а при термическом инициировании в полимере реализуется лестничная структура полиациена, в котором все атомы водорода основной цепи замещены фенильными группами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
2. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мощковский, Высокомолек. соед., 5, 1354, 1963.
3. А. А. Берлин, М. Г. Часлер, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 264.
4. Ph. Teyssié, A. C. Kogn-Girard, J. Polymer Sci., A2, 2849, 1964.
5. F. Böhlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Böhlmann, Angew. Chem., 69, 82, 1957.
6. Б. Э. Давыдов, Г. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, 1, 876, 1965.
7. А. С. Ная, J. Organ. Chem., 25, 1275, 1960.
8. А. И. Шатенштейн и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения, изд-во «Химия», 1964, стр. 151.

9. A. Wilson, L. Biky, R. Gofstaedter, Analyt. Chem., **33**, 225, 1961.
10. G. Schulz, Z. phys. Chem., **B43**, 25, 1939.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 98.
12. W. Hübel, R. Werényi, Chem. Ber., **96**, 930, 1963.
13. J. Poláček, I. Kössler, J. Vodehnal, J. Polymer Sci., **A3**, 2511, 1965.
14. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, **154**, 627, 1964; В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.

POLYMERIZATION OF DIPHENYLBUTADIENE

A. A. Berlin, M. I. Cherkashin, M. G. Chauser, R. R. Shifrina

Summary

Thermal (in mass and in solution) and catalytic (with *iso*-Bu₃Al-TiCl₄) polymerization of diphenylbutadiene has been achieved. The polymers have been fractionated and its structure has been given.