

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

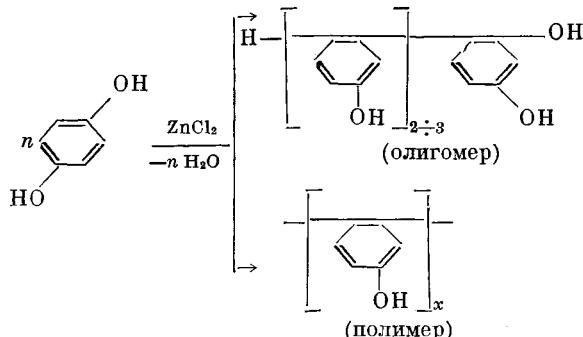
№ 6

УДК 541.64:678.71

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ И ПОЛИОКСИФЕНИЛЕНОВ ИЗ ОДНОАТОМНЫХ И МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров

В литературе описан ряд методов получения полифениленов [1—6], по которым получают отличающиеся по свойствам полимеры. В настоящей статье рассмотрен новый метод синтеза полифенилена и его производных, строение, свойства полимеров и возможные пути их использования. Метод заключается в нагревании фенолов в присутствии хлористого цинка. При использовании фенола и его алкилпроизводных синтезированы полифенилен и алкилзамещенные полимеры. Из ди- и триоксибензолов образуются оксизамещенные полифенилены, о получении которых прямым путем из мономеров в литературе сообщений не имеется*. В случае гидрохинона реакция протекает следующим образом:



Образование полимеров с хорошим выходом наблюдается при нагревании фенолов до 200—350° с избытком хлористого цинка. Влияние условий реакции на выход и свойства полимеров изучали на примере фенола и гидрохинона. Выявлено, что увеличение продолжительности реакции ведет к возрастанию выхода и понижению растворимости получаемых веществ. К такому же результату приводит, как правило, и повышение температуры синтеза. Оптимальное отношение мономер : хлористый цинк составляет 1 : 3 — 1 : 4. Отклонение от этих величин снижает количество образующихся полимеров. В случае двух- и трехатомных фенолов реакция начинается при более низких температурах, и выход полимеров значительно выше, а расход ZnCl_2 может составлять 0,1—0,3 моля.

Все полученные полимеры имеют черную или коричневую окраску. Они слабо растворимы в органических растворителях, наилучшие из кото-

* После того, как настоящая статья была представлена авторами, Элерсон (США) в сентябре 1966 г. на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в г. Токио была доложена работа по получению полиоксифениленов окислительной, катионной полимеризацией фенолов в присутствии треххлористого железа.

Таблица 1

Синтез и свойства полифениленов

(Температура реакции 350° (№№ 1—5) и 200° (№ 6); продолжительность — 6 час.)

Поли- мер, №	Исходные мономеры	Структура звена поли- мера	Выход полимера, % от теоретич.		Элементарный состав, %				Мол. вес раствори- мой части	
			раство- римая часть	нерас- творимая часть	найдено		вычислено			
					C	H	C	H		
1	Фенол		9,8	22,2	91,21	4,93	94,74	5,26	1050	
2	<i>m</i> -Крезол		19,6	7,1	88,28*	5,71	93,33	6,67	950	
3	<i>n</i> -Трет. бутилфенол		12,4	2,8	89,92*	5,86	90,33	9,15	1100	
4	Гидрохинон		30,6	54,4	78,62	4,5	78,28	4,34	1730	
5	Резорцин		67	9,3	77,4	4,5	то же	то же	1450	
6	Пирогаллол		87	нет	67,7	3,28	66,67	3,73	1840	

* Полифенилены плохо выжигаются, поэтому С и Н занижены.

рых — диметилформамид и пиридин. Фракции оксизамещенных полифенилов (полиоксифениленов), растворимые в ацетоне, полностью растворяются и в водных растворах щелочей, более высокомолекулярные фракции — частично. Растворимые фракции полимеров низкомолекулярны, молекулярный вес нерастворимых фракций, вероятно, несколько выше. Результаты опытов и некоторые характеристики полимеров приводятся в табл. 1.

Таблица 2

Характеристика фракций полиоксифенилена, синтезированного из гидрохинона

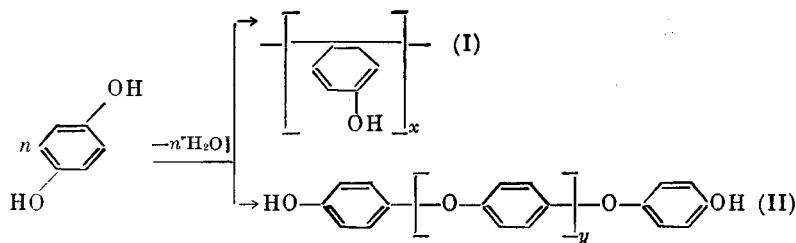
Мол. вес	T. пл., °C	Элементарный со- став, %				Гидро- ксильное число, %		Строение	
		найдено		вычислено		найдено	вычислено		
		C	H	C	H				
330	249	160—180	73,73	4,77	73,46	4,76	22,8	23,12	
460	478	360—380	74,75	4,52	75,31	4,63	21,3	21,34	
2020	2043	>500	77,43	4,91	77,59	4,44	19,6	19,14	

Полученные вещества полимолекулярны, что можно было ожидать, учитывая условия их получения. Низкомолекулярные фракции легко выделяются селективными растворителями.

Один из полиоксифениленов, полученных из гидрохинона, фракционирован был разделен на семь фракций. Свойства некоторых из них приведены в табл. 2.

Элементарный состав и гидроксильные числа полимеров зависят от молекулярного веса, так как одно из конечных фенильных ядер содержит две гидроксильные группы.

Полиоксифенилены представляют собой типичные фенолы, а не эфиры фенолов, образование которых можно ожидать по реакции II:



На направление реакции (I) и структуру полимеров указывают: высокие гидроксильные числа, близкие к рассчитанным, растворимость полиоксифениленов в водных растворах щелочей, их цвет. В ИК-спектрах полиоксифениленов наблюдается интенсивное поглощение в области 3200—3600 cm^{-1} , характерное для OH-групп (рис. 1, a).

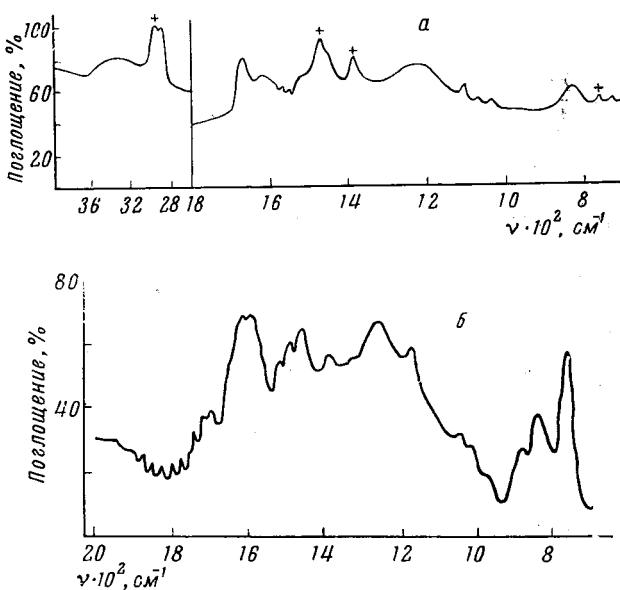


Рис. 1. ИК-спектры полиоксифенилена (a), синтезированного из гидрохинона (крестиками отмечены полосы поглощения вазелинового масла) и полифенилена (б)

В спектре полифенилена, полученного из фенола (рис. 1, б), в области внешнеплоскостных деформационных колебаний групп CH ароматических соединений наиболее интенсивен пик при 760 cm^{-1} , что, вероятно, указывает на преобладающее 1,2-соединение бензольных ядер. Структура полимера подобна, по-видимому, строению *o*-полифениленов, описанных

в литературе [7]:



Используя трехатомные фенолы, авторы ожидали получить полисопряженные ароматические полимеры, каждое бензольное кольцо которых содержало бы две гидроксильные группы — полидиоксифенилены. В качестве мономера использовали широгаллол. Исследование растворимых продуктов реакции показало, что они представляют собой низкомолекулярные вещества ароматической природы с большим количеством гидроксильных групп.

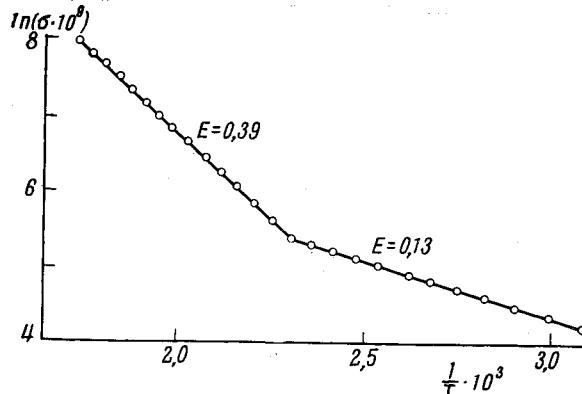
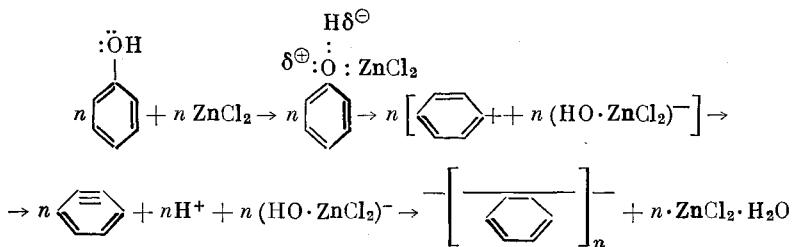


Рис. 2. Зависимость электропроводности синтезированного из гидрохинона полиоксифенилена от температуры

Растворимый в диметилформамиде полидиоксифенилен, полученный из пирогаллола при 200°, имеет мол. вес 1840, т. пл. 350—370°, содержит %: С 67,7; Н 3,28, ОН 32,8 (вычислено для структуры опыта № 6 табл. 1, %: С 66,67; Н 3,73; ОН 31,48).

Полимеры образуются, очевидно, через промежуточно возникающие при отщеплении воды от фенолов дегидробензол и его производные:



Полимеризация промежуточных продуктов может происходить, например, термически. Оксизамещенным полифениленом присущи многие реакции,

Электрофизические свойства полифениленов

№ поли- мера из табл. 1	Электропро- водность при 50° , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Энергия ак- тивации, эв	№ поли- мера из табл. 1	Электропро- водность при 50° , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Энергия ак- тивации, эв
1	$3,26 \cdot 10^{-9}$	0,123 0,471	5	$6,78 \cdot 10^{-8}$	0,196 0,56
4	$7,1 \cdot 10^{-9}$	0,13 0,393	6	$7,61 \cdot 10^{-9}$	0,206 0,393

тические для фенолов, и они могут представлять собой значительный интерес, как многоатомные фенолы для получения различных производных.

Исследование электрофизических свойств полимеров показало, что по величине электропроводности и характеру зависимости ее от температуры (рис. 2) они могут быть отнесены к классу органических полупроводников. Значения электропроводности некоторых синтезированных нами полимеров приведены в табл. 3.

Это может служить некоторым подтверждением указанных структур полимеров, предполагающих наличие сопряжения в цепи.

В противоположность описанным полиоксифениленам, полифениловый эфир, обладая различиями в ряде свойств, имеет низкую электропроводность. Он является изолятором с сопротивлением около $10^{17} \text{ om} \cdot \text{cm}$.

Выводы

1. Раэработан общий метод синтеза полифенилена и его производных дегидратацией одно- и многоатомных фенолов в присутствии хлористого цинка, показано, что выход полимеров из многоатомных фенолов значительно выше, чем из одноатомных.

2. Синтезированные полимеры представляют собой органические полупроводники с электропроводностью при 50° порядка $10^{-9}—10^{-8} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

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

Поступила в редакцию
12 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Coldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
2. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, С. А. Низова, В. А. Трюпина, Л. С. Полак, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекуларной химии, Токио, 1966.
3. P. Kovacic, A. Kuriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 453, 1963.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689 1960.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 705.
6. C. Marvel, G. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
7. J. A. Cade, A. Pilbeam, J. Chem. Soc., 1964, 114.

SYNTHESIS OF POLYPHENYLENES AND POLYOXIPHENYLENES FROM MONOATOMIC AND POLYATOMIC PHENOLES

Ya. M. Paushkin, O. Yu. Omarov

Summary

Polyphenylenes and their oxiderivatives have been synthesized by water exersion from phenoles in presence of ZnCl_2 . The effect of the reaction conditions on the polymers yield and behaviour has been studied. The reaction mechanism has been proposed. The polymers are thermostable of high melting temperature and semiconductor behaviour.