

УДК 678.76

О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ ФЕНОКСИ- И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

**А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева,
Ю. Г. Асеев, Е. И. Баркан, П. П. Кисилица**

За последние годы появился ряд работ по синтезу полимеров на основе ацетилена и его производных [1—4]. Было установлено, что во всех случаях образуются олигомерные продукты, обладающие обнаруживаемым ЭПР парамагнетизмом, повышенной электропроводностью и термостойкостью. Однако до настоящего времени остается невыясненным строение по-

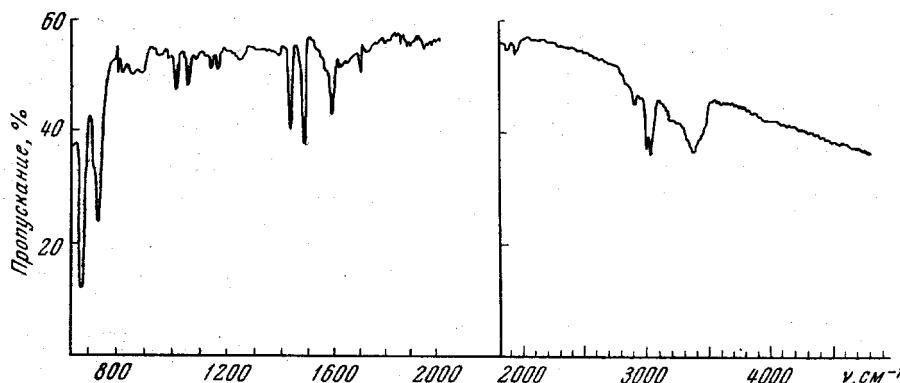


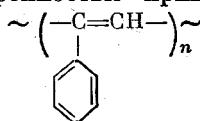
Рис. 1. ИК-спектр ПФАЦ (NaCl, LiF)

лимеров (регулярность структуры, расположение заместителей в пространстве и т. д.).

В этой работе на основании данных термической и катализитической полимеризации фенокси- и фенилацетилена, а также ИК- и рентгеновских спектров сделана попытка выяснить строение полимеров ацетиленового ряда.

Обсуждение результатов

В ранее изученных нами полимерах фенилацетилена (ПФА), полученных как термически, так и на катализаторах Циглера — Натта [2, 3], валентное колебание связи C=C из-за высокой симметрии (с транс-конфигурацией фенильных групп) не было активно в ИК-спектре (рис. 1). Это не позволяло с достаточной уверенностью приписать полимерам структуру



Однако почти полная идентичность ИК-спектрам полистирола (за исключением полос поглощения, связанных с колебаниями групп CH₂) [3])

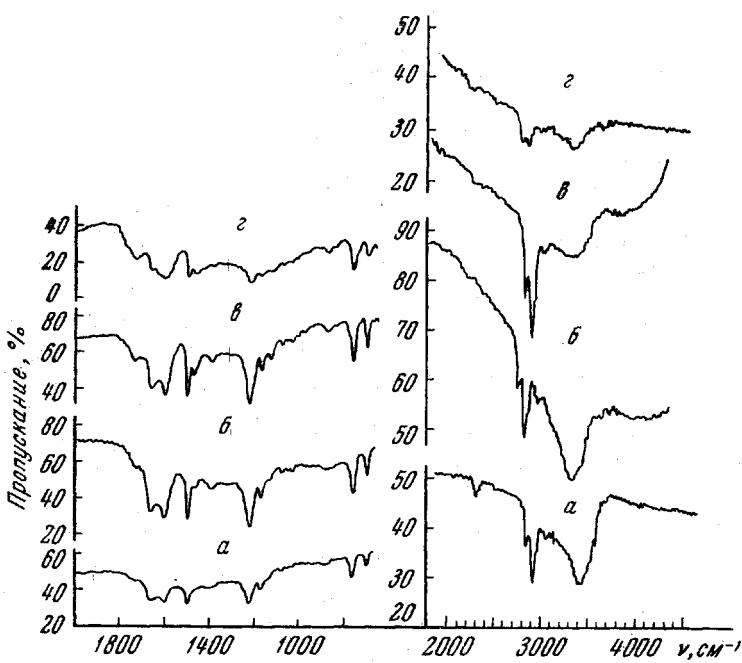


Рис. 2. ИК-спектры полимеров:
а — ПФОА-Н, б — ПФОА-Р, в — ПФОА-в, г — ПФОА-в (200°, 6 час.,
воздух)

давала основание предполагать, что ПФА представляет собой линейный полимер, содержащий систему сопряженных двойных связей и боковые фенильные группы.

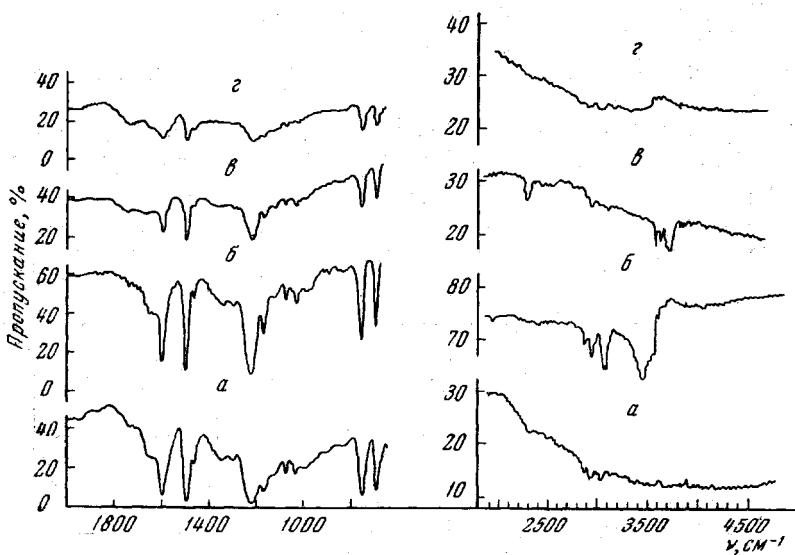


Рис. 3. ИК-спектры полимеров:
а — ПФОАТ-Н, б — ПФОАТ-Р, в — ПФОАТ-в, г — ПФОАТ-в (200°, 6 час., воздух)

В этой работе были изучены ИК-спектры полимеров феноксиацетилена (ПФОА), полученных как на катализаторе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_4$, так и термически (рис. 2, 3). Следовало ожидать в основном совпадения ИК-спектров поглощения данных полимеров с полученными ранее при полимеризации фенилацетилена. В спектрах должны были появиться полосы поглощения,

связанные с колебанием связи С—О—С. Предполагалось также появление полос поглощения, связанных с колебаниями связи С=С вследствие деформации ее электронного облака близлежащим атомом кислорода.

Как видно из рис. 2, все полимеры имеют структуру типа полистирола. В то же время на всех спектрах прослеживаются полосы 1220 и 1170 см^{-1} , относящиеся к асимметричному и симметричному колебаниям связи С—О—С (соответственно). В области колебаний двойных связей появляется полоса поглощения 1660 см^{-1} с перегибом около 1650 см^{-1} (транс-конфигурация), отнесенная к валентному колебанию связи С=С. Нерастворимый полимер в отличие от растворимого характеризуется значительным фоном поглощения (~50%).

В области валентных колебаний СН (призма из LiF) у низкомолекулярного полимера (рис. 2, в) наряду с валентным колебанием СН ароматического (3040 см^{-1}) и =СН (3065 см^{-1}) наблюдаются слабые полосы поглощения, связанные, очевидно, с колебаниями концевых метиленовых групп. В более высокомолекулярных продуктах (рис. 2, а и б) эти полосы почти не прослеживаются.

Полимеры феноксиацетилена, полученные термически (рис. 3), имеют аналогичное строение. В их ИК-спектрах также обнаружены (хотя и более слабовыраженные) валентные колебания связи С=С.

Наличие транс-конфигурации в полимерах подтверждается также данными по изучению ИК-спектров цис- и транс-стильбенов. В ИК-спектре цис-стильбена появляется полоса 1620 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи С=С, а в спектре транс-стильбена валентное колебание связи С=С (вследствие высокой симметрии) неактивно.

Рис. 4. Термостойкость полимеров:

- 1 — ПФОА-в (250°, воздух);
- 2 — ПФОА-Р (200°, воздух);
- 3 — ПФОАТ-Н (200°, воздух);
- 4 — ПФОАТ-Р (200°, воздух);
- 5 — ПФОАТ-Р (200°, аргон);
- 6 — ПФОАТ-Н (200°, аргон);
- 7 — ПФОА-Р (200°, аргон)

Для полиацетилена также характерна транс-конфигурация полиеновой цепи [1, 5].

При термообработке ПФОА (рис. 4) до 200° как в аргоне, так и на воздухе происходит отщепление до 30% фенола и образование нерастворимых полимеров.

Условия полимеризации и некоторые свойства полимеров фенокси- и фенилацетилена

Тип полимера	Условия полимеризации	Условия выделения полимеров	M_n	Т. размгч., °C	ЭПР, спн/г
ПФОАТ-Н	Термич., 50°	Нерастворим в органических растворителях	—	>550	$0,7 \cdot 10^{17}$
ПФОАТ-Р	То же	Высажен петролейным эфиром	2700	125—128	$1,4 \cdot 10^{17}$
ПФОА-в	»	Низкомолекулярный	840	85—88	$0,9 \cdot 10^{17}$
ПФОА-Н	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_4$, —35°	Нерастворим в органических растворителях	—	—	$1,1 \cdot 10^{17}$
ПФОА-Р	То же	Высажен петролейным эфиром	4100	138—140	$8,3 \cdot 10^{17}$
ПФОА-в	»	Низкомолекулярный	710	—	$7,5 \cdot 10^{16}$
ПФАЦ	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$, +70°	Высажен метанолом	5000	190—200	$1,0 \cdot 10^{17}$
ПФА	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$, +70°	То же	800	142—145	$7,1 \cdot 10^{16}$

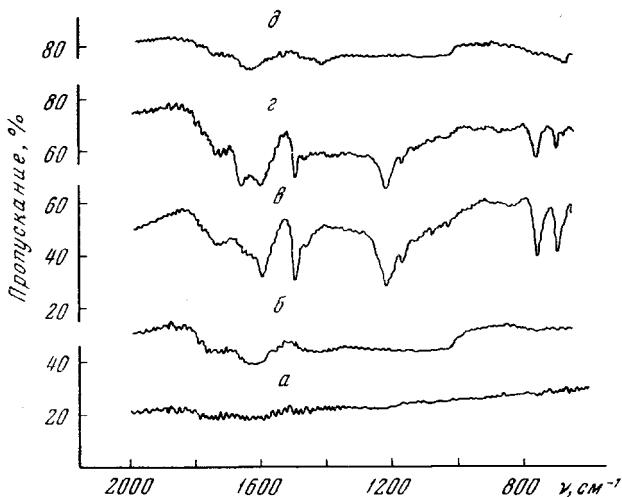


Рис. 5. ИК-спектры прогретых на воздухе полимеров:
а — ПФОА-Р (300°); б — ПФОАТ-Р (300°); в — ПФОАТ-Р
(200°); г — ПФОА-Р (200°); д — ПФОАТ-Н (400°)

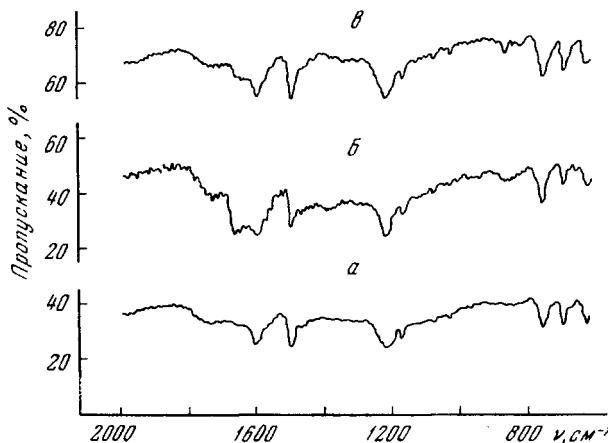


Рис. 6. ИК-спектры прогретых полимеров (200°, аргон):
а — ПФОАТ-Р, б — ПФОА-Р, в — ПРОАТ-Н

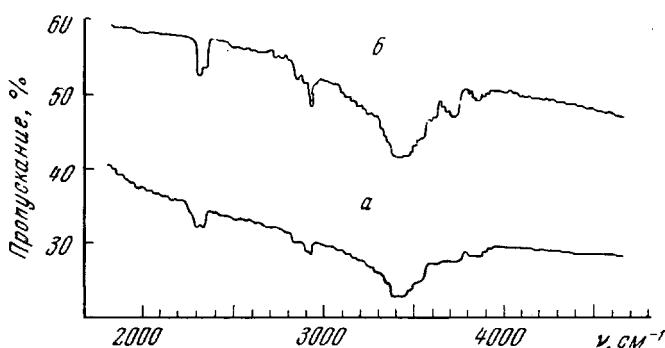


Рис. 7. ИК-спектры прогретых на воздухе полимеров:
а — ПФОАТ-Р (300°), б — ПФОАТ-Н (400°)

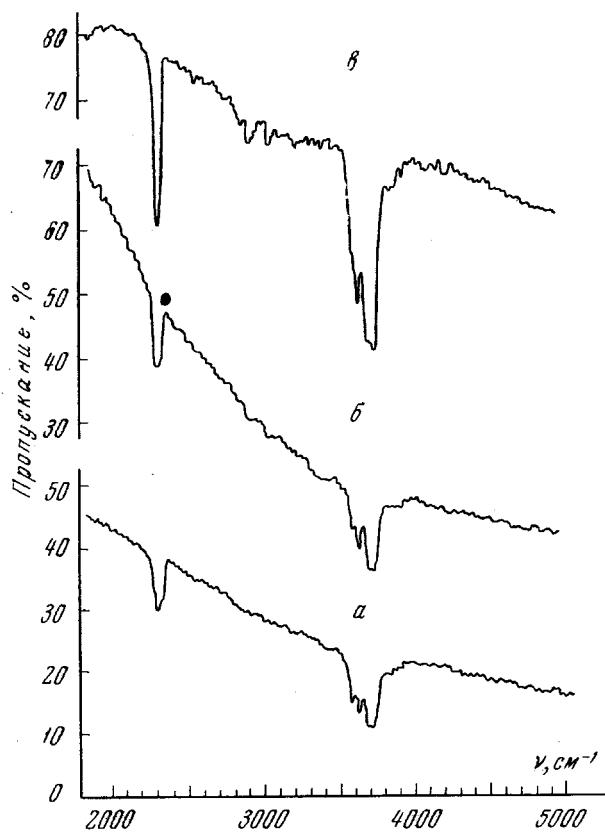


Рис. 8. ИК-спектры полимеров, прогретых на воздухе:
 α — ПФОА-Р (300°), β — ПФОАТ-Р (200°), γ — ПФОА-Р (200°)

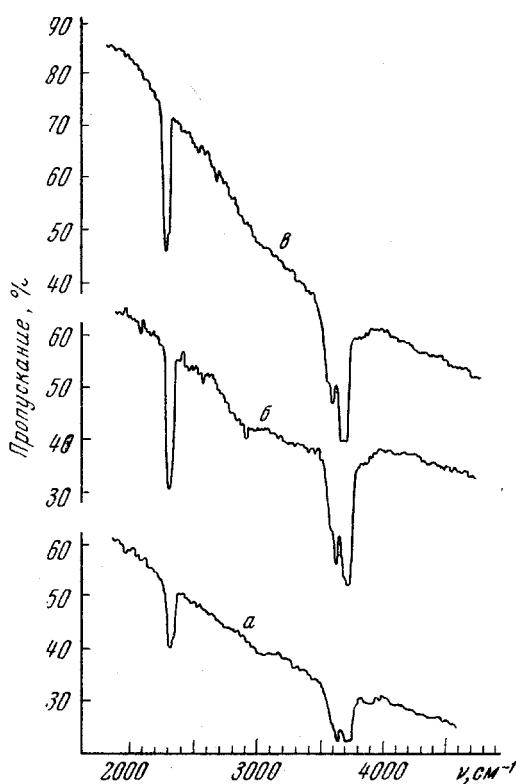


Рис. 9. ИК-спектры полимеров, прогретых в аргоне:
 α — ПФОАТ-Р (200°), β — ПФОА-Р (200°),
 γ — ПФОАТ-Н (200°)

Для образцов полимеров катализитического ПФОА, прогретых до 200° (рис. 5—9), в ИК-спектре наблюдается значительный фон поглощения (~70%). Образцы полимеров термического ПФОА, прогретые до 200° в атмосфере аргона, имеют значительно больший фон поглощения, чем прогретые на воздухе. Однако и те и другие полимеры имеют полосы поглощения (хотя и более диффузные), аналогичные исходным полимерам. Сохранение в ИК-спектре прогретых до 200° полимеров основных полос поглощения дает основание предполагать, что в этих условиях происходит межмолекулярная сшивка полиеновых цепей по реакции Дильса — Альдера в отдельных местах макромолекул, сопровождающаяся отщеплением фенола и образованием сетчатых полимеров.

Нагревание полимеров до 300—400° приводит к дальнейшей сшивке макромолекул с образованием, очевидно, конденсированных ароматических структур. Для ИК-спектров этих полимеров характерен сплошной фон поглощения по всей области спектра. Полученные данные о строении ПФА и ПФОА подтверждаются также исследованием рентгеновских спектров.

На рентгенограмме ПФА и ПФОА, полученных на катализаторе Циглера — Натта, наряду с диффузными кольцами имеются линии, характерные для кристаллических полимеров. Нагревание ПФОА до 200° практически не приводит к заметному изменению в структуре полимеров (рис. 10). Лишь при температуре выше 300° межмолекулярная сшивка в полимере приводит к росту величины и количества упорядоченных участков, что сопровождается появлением на рентгенограмме новых полос.

Совокупность полученных данных дает основание предполагать, что при полимеризации фенокси- и фенилацетилена образуются линейные полимеры с транс-конфигурацией основной полиеновой цепи и боковыми заместителями, расположеннымными в транс-положении (транс-транс-конфигурация).

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты образцы ПФА и ПФОА, полученные как на катализаторе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_4$ (ПФОА), $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$ (ПФАЦ), так и термически (ПФОАТ). Условия полимеризации, выхода полимеров, способы выделения, очистка и физико-химические свойства полимеров были сообщены нами ранее [3, 6]. Основные свойства изученных нами продуктов приведены в таблице.

ИК-спектры полимеров были сняты на спектрофотометре ИКС-14 (призмы NaCl и LiF) в области от 5000 до 670 cm^{-1} . Образцы запрессовывали в таблетки с KBr по обычной стандартной методике.

Рентгенограммы полимеров снимали на установке УРС-55 с излучением $K_\alpha Cr$ и ванадиевым фильтром от β -излучения по методу Дебая.

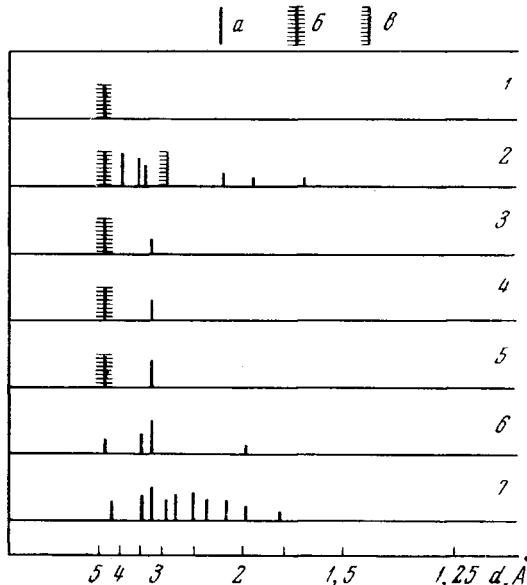


Рис. 10. Схемы рентгенограмм полимеров

1 — ПФА; 2 — ПФАЦ; 3 — ПФОА-Р; 4 — ПФОАТ-Н (200°, воздух); 5 — ПФОА-Р (200°, аргон); 6 — ПФОАТ-Р (300°, воздух); 7 — ПФОА-Н (200°, 350°, воздух); а — дифракционная линия; б — диффузное кольцо; в — размытая линия

Выводы

На основании изучения ИК-спектров полимеров фенокси- и фенилацетиленов, продуктов их термообработки, а также данных рентгеноструктурного анализа высказано предположение, что поликарилацетилены имеют линейное строение (*транс*-конфигурация полиеновой цепи) с боковыми заместителями в *транс*-проложении.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Coradini, Atti Acad. naz. Lincei. Rend. Classe sci. fis. mat. e naz., 25, 3, 1958.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолек. соед., 6, 1773, 1964.
4. A. F. Donda, E. Cervone, M. A. Bianciflori, Recueil trav. chim., 81, 585, 1962.
5. Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1009.
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 55.

ABOUT STRUCTURE OF POLYMERS OF PHENOXY- AND PHENYLACETYLENE

*A. A. Berlin, M. I. Cherkashin, I. P. Chernysheva,
Yu. G. Aseev, E. I. Barkan, P. P. Kisilitsa*

Summary

Structure of polyphenoxy and polyphenylacetylene has been studied by means of X-ray analysis and IR-spectroscopy. Comparison of IR-spectra of the polymers shows that the nature of substituent in conjugated bond effects electron density distribution and stretching vibrations of conjugated double bonds. Absence of these modes in polyphenylacetylene is explained with their high symmetry (with *trans*-configuration of phenyl rings).