

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 5

УДК 541.64:678.55

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ

B. B. Копылов, A. H. Праведников

Простые ароматические полизифиры издавна привлекали внимание различных исследователей, главным образом, вследствие ожидавшейся от них высокой термостабильности. Однако большинство попыток синтеза таких полимеров этого класса заканчивалось получением темноокрашенных хрупких нерастворимых порошков или продуктов олигомерного типа. Только такого результата удалось добиться Хантеру [1], исследовавшему поликонденсацию *n*-галофенолов по Ульману; Зюсу [2], изучавшему фотолиз *n*-диазофеноксида; Уоллу и Дьюару [3, 4], занимавшимся пиролизом тех же диазофенолов; Прайсу [5], описавшему получение полимеров разложением *n*-ацетилмеркурофенола и др. Многочисленные попытки получения полифениленоксидов теми же методами в различных модификациях суммированы в опубликованных недавно обзорах Хея, Кунитаке и Биали [6]. В то же время ряд исследователей [7—10], пытавшихся получить дифенохиноны окислением фенолов действием двуокиси свинца, хлорноватистой кислоты, персульфата серебра, феррицианида калия и т. п. окислителей, отмечали побочное образование ариленоксидных димеров, тримеров, олигомеров и полимеров, структура которых не исследовалась. В ходе этих работ было установлено также, что промежуточным продуктом взаимодействия феноксильных радикалов являются хиноловые эфиры [11]; некоторые из них позже удалось выделить в чистом виде [12]. Дальнейшее превращение хиноловых эфиров приводит либо к ароматическим эфирам, либо к дифенохинонам. Это направление завершилось в 1959—60 гг. разработкой метода окислительного сочетания фенолов до полифениленоксидов, осуществленного почти одновременно и независимо Хеем [13] и Прайсом [5], благодаря чему эти полимеры стали в настоящее время промышленно доступным материалом. Дальнейшая разработка этого метода показала, что в качестве катализаторов реакции окислительного сочетания кроме первоначально использованных соединений Cu, Fe и Pb могут успешно применяться соединения Co [14], Mn [15], Ni [16], персульфаты [17], три-трет.бутилфеноксильные радикалы [18] и др. соединения, способные окислять исходный фенол до феноксильного радикала, в том числе, как было установлено нами и органические перекиси. На примере медных солей Бланхард и Финкбайнер [19, 20] показали, что активность катализатора определяется, с одной стороны, способностью его к образованию солей с окисляемым фенолом, с другой стороны — способностью этих солей распадаться и генерировать феноксильные радикалы. Поэтому практическое значение приобрели не сами соли, а их комплексы с аминами, амидами и другими лигандами, модифицирующими стабильность фенолятов в нужном направлении. Работа Бутте и Прайса [21] убедительно показала, что инициирование этой реакции образования полимеров осуществляется по радикальному механизму. Уточнение механизма остальных стадий оказалось затруднительным и, хотя число опубликованных работ по синтезу и свойствам полифениленоксидов за 1960—66 гг. доходит уже до 100, вопрос о механизме реакции полимеризации до сих пор не решен. Купер [22], использовав оригинальную методику обрывка реакции в начальной стадии с помощью триметилхлорсилана, выделил ряд промежуточных продуктов и обнаружил, что в ходе полимеризации имеет место взаимодействие полимерных феноксильных радикалов, приводящее к усреднению молекулярного веса продуктов. Им же была рассмотрена гипотеза об образовании хиноловых эфиров как промежуточного этапа синтеза полимера, но прямых доказательств реальности этой гипотезы получить не удалось. Макнелис [23], рассматривая эту же гипотезу, показал, что реакция окислительного сочетания может проходить даже с фенолами, тризамещенными в 2-, 4- и 6-положениях; в частности, ему удалось получить поли-2,6-диметилфениленоксид из мезитола, при этом происходило отщепление метильной группы из положения 4. С другой стороны, Сегал [24] установил, что введение мезитола в реакционную систему полимеризации ксиленола приводит к обрывку реакции полимеризации. Рядом исследователей отмечались не-

которые факторы, оказывающие влияние на скорость реакции, выход полимера и его молекулярный вес, в том числе присутствие в реакционной системе следов минеральных щелочей, влаги, температурный режим проведения реакции и др. Однако, ввиду неясности общего механизма самой реакции окислительного сочетания, механизм действия этих факторов также остался неясен.

Данная работа посвящена, главным образом, кинетическим измерениям, которые позволили бы внести некоторую ясность в механизм реакции окислительного сочетания фенолов до полифениленоксидов.

Исходные вещества. Все растворители были высушены над CaCl_2 , Na_2SO_4 , KOH или P_2O_5 и подвергнуты фракционной перегонке с отбором фракций с т. кип., соответствующей справочным данным. Однохлористую медь марки ч. промывали разбавленной HCl и водой в атмосфере аргона, затем сушили в вакууме 10^{-3} мм. Мономеры перегоняли в вакууме, затем перекристаллизовывали из гептана до постоянной температуры плавления; *o*-крезол — 30° ; 2-метил-4-бромфенол — $64-64,5^\circ$; *o*-толилфениловый эфир перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. $108-109^\circ/2$ мм.

Предварительные опыты. Изучение зависимости скорости образования полимера от условий проведения реакции при окислении *o*-крезола по Хею [13] в пиридиновом растворе барботируемым через смесь кислородом в присутствии однохлористой меди показало, что наиболее существенное влияние оказывают температура, интенсивность перемешивания, скорость подачи кислорода, т. е., что фактором, определяющим кинетику процесса, в данном случае являются диффузия кислорода в раствор и его растворимость в реакционной смеси. Кроме того, в этих условиях приходится считаться с возможностью окисления метильных групп обрамления и даже самого бензольного кольца или его протонов. Такое окисление наблюдалось нами при барботировании кислорода через пиридиновый раствор *o*-толилфенилового эфира в присутствии солей меди при $80-100^\circ$. Постепенное изменение окраски раствора от зеленой до темно-коричневой и обнаружение смолистых неперегоняющихся в высоком вакууме продуктов реакции позволяют допустить возможность нежелательного окисления полимера в ходе его получения. Лабори-Гарде [25] удалось даже выделить поли-2-метилфениленоксиды с некоторым количеством карбоксильных групп в обрамлении. С другой стороны, было обнаружено, что кислород отнюдь не является необходимым участником реакции окислительного сочетания, так как после нагревания пиридинового комплекса *o*-крезолята Cu^{2+} в растворе в присутствии избытка солей Cu^{2+} в бескислородной атмосфере при $90-100^\circ$ удается выделить поли-2-метилфениленоксид с выходом до 40% на исходный *o*-крезол и характеристической вязкостью в пределах 0,05—0,12. К сожалению, выделение и очистка полимера, получаемого по этой методике, связаны со значительными потерями, что приводит к сильному разбросу данных и не позволяет использовать этот метод полимеризации для кинетических исследований. Получение полифениленоксидов из *n*-бромфенолов по Прайсу [5] межфазной поликонденсацией их в системе водная щелочь — бензол в присутствии феррицианида калия или двуокиси свинца заведомо связано с диффузионными процессами, осложняющими изучение кинетики самой реакции окислительного сочетания. Чтобы избежать этих трудностей, нами была использована комбинированная методика, суть которой сводится к следующему: через суспензию CuCl в смеси пиридина с органическим растворителем барботировали O_2 до полного окисления Cu^+ в Cu^{2+} ; затем раствор продували аргоном до удаления всех остатков растворенного кислорода, вводили в реактор 4-бром-2-метилфенол и все дальнейшие операции до выделения полимера проводили в атмосфере сухого чистого аргона. В качестве растворителя использовали смесь пиридина с диметилформамидом (ДМФА), так как оказалось, что в пределах исследованных концентраций почти все исходные, промежуточные и конечные продукты растворимы в этой системе.

Изучение влияния мольного соотношения мономер : медь показало, что образование полимера происходит только в пределах соотношений от 1 : 1 до 2 : 1 (выход от почти количественного до следов полимера). При дальнейшем повышении этого соотношения полимера не удалось выделить даже после многочасового кипячения смеси. Весьма существенные ре-

зультаты дало изучение влияния температуры на ход процесса при эквимолекулярных количествах мономера и меди. Было обнаружено, что до 65—75°, даже при многодневном стоянии, раствор *n*-бромкрезолята меди стабилен, а при более высокой температуре образуется полимер со скоростью, увеличивающейся с повышением температуры. Стабильность реакционного раствора при комнатной температуре была подтверждена как количественным выделением 4-бром-2-метилфенола, так и неизменностью интенсивности сигнала ЭПР, отвечающего Cu^{2+} , соотнесенного с эталоном $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании раствора выше 70° интенсивность сигнала ЭПР заметно убывала (рис. 1), а форма его существенно изменялась (рис. 2); причины этого явления будут более подробно рассмотрены ниже.

Кинетика образования поли-2-метилфениленоксида. Раствор *n*-бромкрезолята Cu^{2+} в смеси пиридиния с ДМФА термостатировали при 75—120° с периодическим отбором аликовотных проб. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси разбавленной HCl (1: 10) с последующим переосаждением 5%-ным водным раствором KOH из тетрагидрофурана

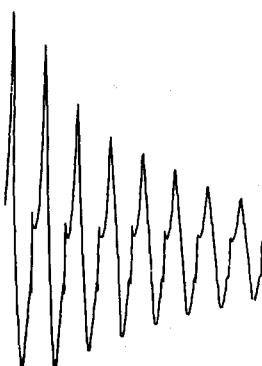


Рис. 1. Изменение интенсивности сигнала ЭПР при нагревании раствора *n*-бромкрезолята меди

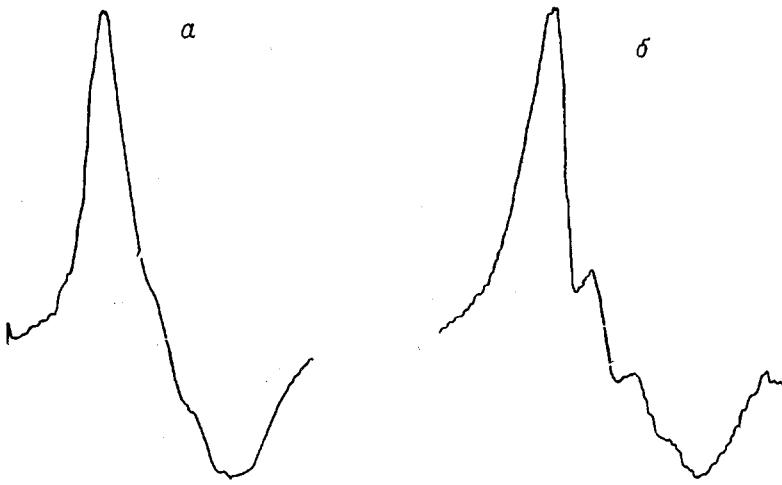


Рис. 2. Изменение формы сигнала ЭПР при нагревании раствора *n*-бромкрезолята меди:

a — до нагревания; *b* — после нагревания

(ТГФ) и метанолом из хлороформа и сушкой в вакууме (10^{-3} мм) до постоянного веса. Результаты кинетических измерений приведены на рис. 3, *a*, *b* и 4. Хотя молекулярный вес полученных в этих условиях полимеров не превышал 1000 (определенено криоскопически, $[\eta] = 0,025—0,035$), несомненно, что обнаруженные закономерности могут быть распространены на процесс окислительного сочетания в целом. Как видно из рис. 4, в этих условиях суммарная реакция образования полифениленоксида проходит по первому порядку относительно мономера с энергией активации

16,1 ккал/моль. Значения констант скоростей при различных температурах приведены в табл. 1.

Кинетика первой стадии образования поли-2-метилфениленоксида. Как отмечалось выше, процесс получения полифениленоксидов окислильным сочетанием — реакция многостадийная. Изучение кинетики по выходам дает закономерности, присущие процессу в целом. Для выделе-

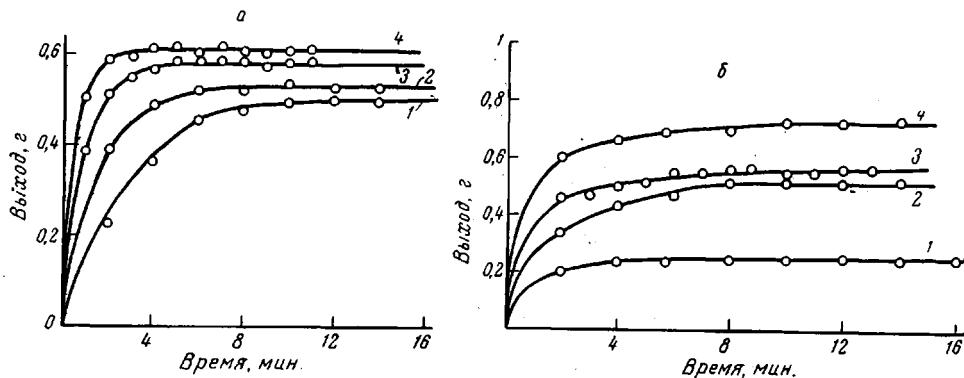


Рис. 3. Кинетика образования поли-2-метилфениленоксида:
 a — при постоянной концентрации (0,12 моль/л): 1 — 75; 2 — 85; 3 — 95; 4 — 105°; b — при постоянной температуре: 1 — 0,035; 2 — 0,07; 3 — 0,100; 4 — 0,140 моль/л

ния кинетических характеристик, относящихся к первой стадии процесса — гомолитическому распаду крезолята Cu^{2+} на крезоксирадикал и Cu^+ было использовано то, что Cu^{2+} дает сигнал ЭПР, а Cu^+ — нет. Известно также, что феноксильные радикалы дают сигналы ЭПР в той же области, что Cu^{2+} , т. е., что при их совместном присутствии эти сигналы должны накладываться друг на друга. Следовательно, если феноксильный радикал, образующийся при распаде фенолята, основательно стабилен, то общая интенсивность сигнала ЭПР должна оставаться неизменной, а форма должна меняться. Выше было показано, что в начальный период реакции имеет место обратная картина (рис. 1), т. е., что образующийся феноксильный радикал немедленно вступает в дальнейшую реакцию, вероятно, с образованием хинолового эфира. Длительное же нагревание раствора приводит к получению спектра ЭПР, суммарная интенсивность которого действительно близка к начальной, а форма напоминает картину наложения двух сигналов (рис. 2) — узкого синглета феноксирадикала на широкий синглет Cu^{2+} . Устойчивость первого из них хорошо согласуется с существованием в полифениленоксах стабильных полимерных феноксильных радикалов, описанных нами ранее [26]. Изучение изменений интенсивности спектра ЭПР при нагревании раствора *n*-бромкрезолята позволило определить кинетические характеристики стадии образования феноксильных радикалов. Результаты этих измерений представлены на рис. 5 и 6. Как видно из приводимых данных, эта стадия также протекает по первому порядку относительно мономера с энергией активации 17,6 ккал/моль. Значения констант скоростей при различных температурах даны в табл. 2.

О хиноловых эфирах. Гипотеза о существовании хиноловых эфиров,

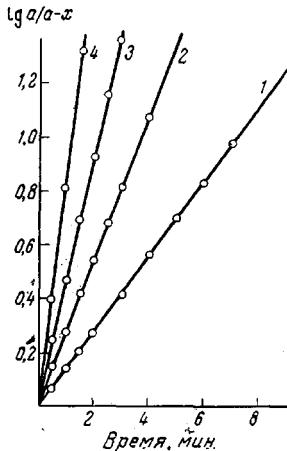


Рис. 4. Влияние температуры на скорость образования поли-2-метилфениленоксида:
1 — 75; 2 — 85; 3 — 95; 4 — 105°

как промежуточных соединений при получении полифениленоксидов, рассматривалась многими исследователями. Приведенные выше кинетические и спектральные данные свидетельствуют о том, что образование и исчезновение феноксильных радикалов в реакционной системе — реакции, идущие с большей скоростью, чем образование собственно полимера, по крайней мере, на начальных стадиях общего процесса. Следовательно, то промежуточное соединение, в которое превращаются феноксильные радикалы, на этой стадии должно накапливаться в растворе. Появление в спектре ЭПР на более поздних стадиях сигнала, отвечающего феноксильному

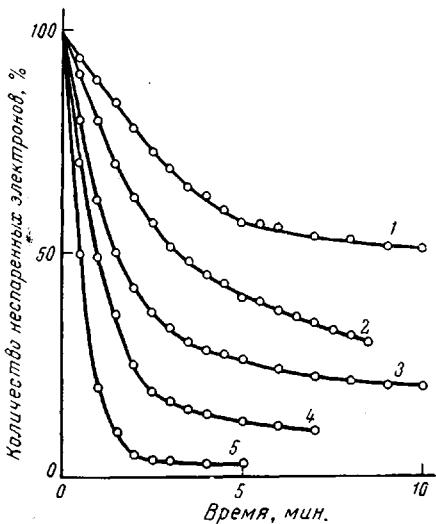


Рис. 5

Рис. 5. Изменение интенсивности сигнала ЭПР при изотермическом нагревании раствора *n*-бромкрезолята меди:
1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100; 5 — 110°

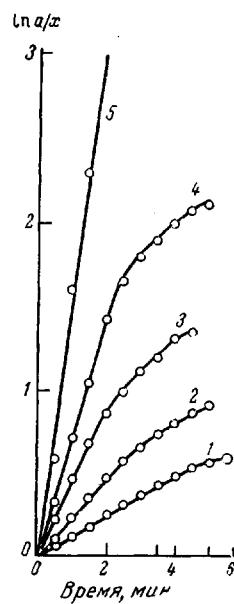


Рис. 6

Рис. 6. Влияние температуры на скорость уменьшения числа неспаренных электронов при нагревании раствора *n*-бромкрезолята меди:
1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100; 5 — 110°

1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100; 5 — 110°

радикалу, свидетельствует об относительной недолговечности существования этого промежуточного соединения. Была предпринята попытка выделить это промежуточное соединение. Учитывая литературные данные о свойствах арилзамещенных хиноловых эфиров [12], можно было предположить, что искомое соединение растворимо в ароматических углеводородах и метаноле, плохо растворимо в алифатических углеводородах и нерастворимо в воде. Эти свойства и были использованы для его выделения. Свежеприготовленный пиридиновый раствор оксихлорида меди был тщательно дегазирован в вакууме, к нему добавили *o*-крезол и, после нескольких минут нагревания на кипящей водяной бане, смесь быстро охладили в бане с твердой CO₂ и ацетоном. Затем смесь была медленно нагрета до 0° и выпита в воду. Смолистый осадок отделили, растворили в бензоле, полимер осадили метанолом и отделили; из фильтрата после упаривания выделено желтое застывающее масло, которое после нескольких перекристаллизаций из метанола дает твердый желтоватый продукт с т. пл. 136—137°. На воздухе и на свету продукт быстро темнеет. Элементный анализ свежеприготовленного продукта показал содержание (%): C 78,90; 79,05; H 6,72; 6,68; вычислено для C₁₄H₁₄O₂ (%): C 78,48;

Н 6,58. Молекулярный вес (криоскопия) найден равным 200; 202; вычислен — 214. В ИК-спектре полученного соединения — сильное поглощение в области 1495, 1590, 1660 и 1240 см^{-1} , что указывает на присутствие в нем ароматического кольца, простой эфирной связи и карбонильной группы. Эти данные позволяют считать выделенное соединение искомым хиноловым эфиром, т. е. 4-*o*-толилокси-2-метилциклогекса-2,6-диеноном.

Суммируя вышеизложенное, мы предлагаем следующую общую схему

Таблица 1

Кинетические параметры образования полифениленоксидов из 2-метил-4-бромфенола в присутствии оксихлорида меди
(Пиридиново-диметилформамидный раствор, концентрация 0,12 моль/л)

Температура, °C	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$\ln k_1$
75	0,142	-1,950
85	0,270	-1,310
95	0,485	-0,720
105	0,900	-0,106

$$E = 16,1 \text{ ккал/моль.}$$

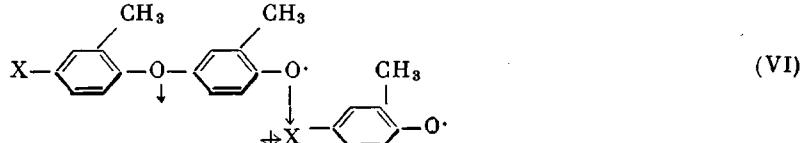
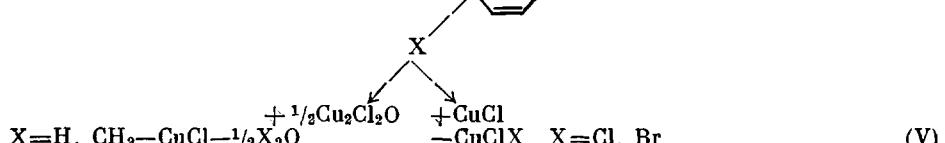
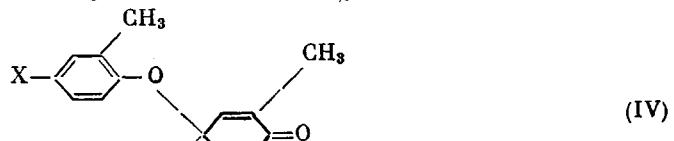
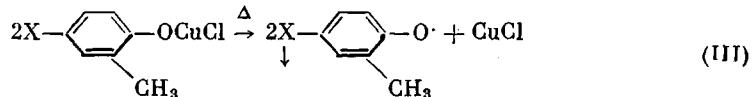
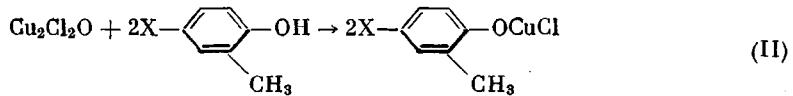
Таблица 2

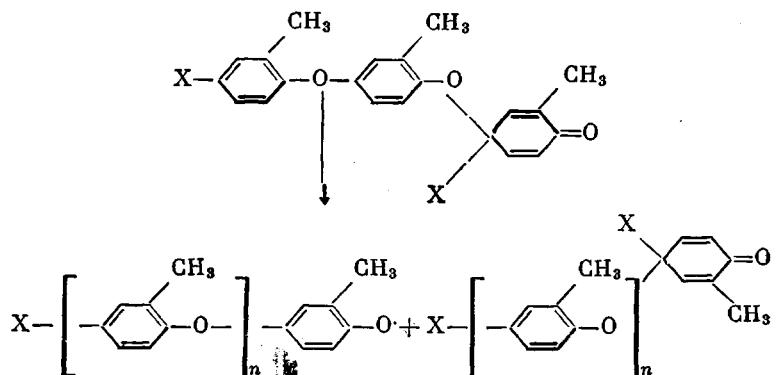
Кинетические параметры изменения числа неспаренных электронов при нагревании пиридиново-диметилформамидного раствора 2-метил-4-бромфенола в присутствии оксихлорида меди

Температура, °C	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$\ln k_1$
70	0,119	-2,13
80	0,232	-1,46
90	0,455	-0,765
100	0,715	-0,333
110	1,540	+0,430

$$E = 17,6 \text{ ккал/моль.}$$

реакции получения полифениленоксидов окислительным сочетанием фенолов и *n*-бромфенолов. В схеме не указано, что все реакции происходят в присутствии пиридина или иного комплексообразователя, и что, вероятно, все исходные и промежуточные соединения существуют в виде пиридиновых комплексов. Мы опустили это, учитывая, что, во-первых, влияние пиридина детально исследовано ранее и описано в работах химиков фирмы Дженерал Электрик [13, 19–22 и др.] и, во-вторых, это влияние может оказаться, главным образом, на скоростях реакций, но не на их общем направлении.





Как видно из приводимой схемы, весь процесс состоит из пяти основных стадий. Стадия VI и дальнейшие являются аналогами предыдущих и отдельно рассматриваться не будут. Характерно, что предлагаемая схема позволяет одинаково описать синтезы, проводимые с самими фенолами и с их *n*-бромпроизводными, за исключением стадии V. По-видимому, та же схема с незначительными корректировками приложима и в случае других катализаторов; в частности, в общих чертах сходная схема была предложена Прайсом для поликонденсации 2,6-диметил-4-бромфенола в присутствии феррицианида калия.

Стадия I в наших опытах проводилась предварительно и поэтому ее скорость не могла влиять на общую кинетику процесса и рассматриваться не будет. Стадия II не вызывает сомнений. Как всякая ионная реакция, она протекает практически мгновенно сразу по смешении реагентов и существенного влияния на общую кинетику процесса оказывать не должна, что подтверждается мгновенным изменением цвета раствора с темно-зеленого на темно-коричневый при добавлении фенола к раствору оксихлорида меди. Стабильность фенолятов меди при комнатной температуре подтверждается вышеотмеченым постоянством интенсивности сигнала ЭПР в этих условиях. Уменьшение этой интенсивности при нагревании (рис. 1) указывает на протекание реакции III. Тот факт, что при этом не было обнаружено соответствующего сигнала ЭПР от фенооксильного радикала, можно расценивать как доказательство значительно большей скорости реакции IV по сравнению с реакцией III. Очевидно, что скорость реакции VI должна быть такой же, как реакции IV, а по израсходовании всего мономера общая скорость процесса будет зависеть от скоростей равновесного диспропорционирования, описанного Кушером [22]. В целом же при рассмотрении схемы и сопоставления ее с результатами кинетических измерений становится ясно, что общая кинетика процесса может определяться либо стадией III, либо стадией V. Но, поскольку было установлено, что скорость стадии III выше, чем процесса в целом, следовательно, стадия V является самой медленной из рассмотренных и именно она определяет суммарную скорость получения полифениленоксидов по этому способу, а характеристики, приведенные в табл. 1, относятся именно к этой стадии.

Выводы

Исследование кинетики реакции получения полифениленоксидов окислительным сочетанием фенолов и бромфенолов привело к определению констант скоростей реакции первого порядка и энергий активации для отдельных стадий и всего процесса в целом. Показано, что при малых концентрациях катализатора по отношению к мономеру скорость процесса определяется растворением и диффузией кислорода в раствор, а при эквимолекулярном и большем количестве оксихлорида меди по отношению к мономеру введение в реакционную смесь кислорода не является необхо-

димым для получения полимера. Проведение реакции в специальных условиях позволило выделить хиноловый эфир — предполагаемый промежуточный продукт между мономером и полимером. На основании полученных данных предложена схема, описывающая в целом процесс окислительно-сочетания фенолов до полифениленоксидов.

Физико-химический институт
им. А. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Hunter et al., J. Amer. Chem. Soc., 39, 2640, 1917; 48, 151, 1926; 54, 2459, 1932; 55, 3701, 1933.
2. O. Su is, Liebig's Ann. Chem., 598, 121, 1956.
3. L. Wall, Rubber World, 139, 407, 1958.
4. M. J. S. D e w a r, A. J a m e s, J. Chem. Soc., 1958, 917.
5. C. C. P r i c e, G. D. S t a f f i n, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
6. A. S. H a y, Fortsch. Hochpol. Forsch., 4, 496, 1967; T. K u n i t a k e, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 22, 755, 1966; J. B a l l y, Polymer, 12, 1, 1967.
7. S. G o l d s c h i t t, Chem. Ber., 90, 19, 1957.
8. R. G. R. B a c o n, J. Chem. Soc., 1960, 1339.
9. C. G. H a y n e s, J. Chem. Soc., 1956, 2823.
10. W. B r a c k m a n, Recueil trav. chim., 74, 931, 1955.
11. C. M a r t i u s, Liebig's Ann. Chem. 607, 159, 1957.
12. K. D i m r o t h, Chem. Ber., 100, 132, 1967.
13. A. S. H a y, H. S. B l a n c h a r d et al. J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
14. Голланд. пат. 6 403 374. Chem. Abstrs, 64, 9836D, 1966.
15. Голланд. пат. 6 403 375. Chem. Abstrs, 64, 9836E, 1966.
16. D. S u g i t a, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 86, 607, 1966.
17. Пат. США 3236807. Chem. Abstrs, 64, 14386F, 1966.
18. J. R. H a l l, J. Polymer Sci., B4, 463, 1965.
19. Пат. США 3219625. Chem. Abstrs, 64, 8094F, 1966.
20. Пат. США 3219626. Chem. Abstrs, 64, 8095A, 1966.
21. C. C. P r i c e, W. H. B u t t e, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3567, 1962.
22. G. D. C o o r e p, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3996, 1965.
23. E. M c N e l i s, J. Organ. Chem., 31, 4255, 1966.
24. C. L. S e g a l, J. Polymer Sci., B4, 80, 1966.
25. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., 263, 1352, 1966.
26. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б10, 254, 1968.

STUDY OF REACTION OF FORMATION OF POLYPHENYLENEOXIDE

V. V. Kopylov, A. N. Pravednikov

Summary

Oxidation coupling of *o*-cresole and *p*-Br-*e*-cresole to polyphenyleneoxides has been studied. First order rate constants of the total process and of the first stage and activation energies (equal to 16,1 and 17,6 kcal/mol) have been found. The scheme of the multistage process has been proposed.
