

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛОВ С СОЛЯМИ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

*E. E. Барони, В. Н. Караванопуло, К. А. Ковырзина,
Н. С. Курсанова*

В настоящее время большой интерес вызывают продукты конденсации, в которых ароматические звенья связаны между собой кислородными мостиками.

Такие полифениленоксиды, особенно *мета*-разветвленные, отличаются термической и химической устойчивостью [1] и находят практическое применение. В литературе [2] описан способ получения высокоплавких (т. пл. 180–300°) и растворимых галогензамещенных полифениленоксидов линейной структуры конденсацией галогензамещенных фенолятов в среде высококипящих органических растворителей в присутствии иода или бронзы.

Представляет интерес получение и исследование полифениленоксидов с разветвленной структурой, образующихся, например, при конденсации солей двухатомных фенолов с полигалогенпроизводными ароматических

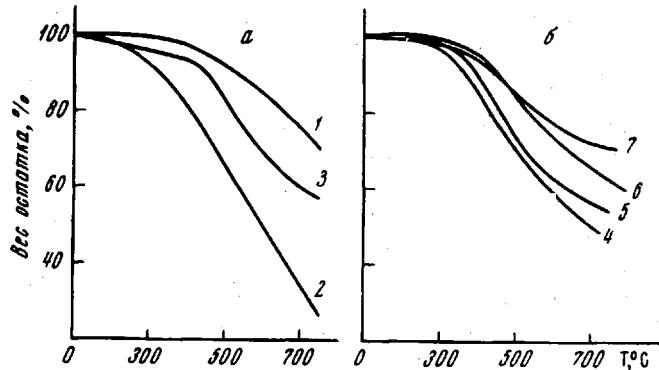


Рис. 1. Зависимость степени разложения от температуры при нагревании в атмосфере азота:

а — продуктов поликонденсации, *n*-дигромдифенила (1), три-
бромбензола (2), тетрабромбензола (3);
б — продуктов поликонденсации хлорметилированных *n*-ксилола
(4), *m*-ксилола (5), дифенилоксида (6), дифенила (7)

соединений. С этой целью были исследованы реакции дигромдифенила, три- и тетрабромбензолов, а также дихлорметилпроизводных *n*- и *m*-ксилолов, дифенила и дифенилового эфира с солями резорцина и гидрохинона. Реакцию поликонденсации проводили в жестких условиях (250–300°) в отсутствие растворителя в инертной атмосфере. В качестве катализатора применяли порошкообразную медь.

Продукты реакции представляли собой темноокрашенные порошки, неплавкие, нерастворимые в кислотах, щелочах и обычных органических растворителях. Термическую устойчивость полученных продуктов поликонденсации исследовали методом термогравиметрического анализа. Исследование проводили в атмосфере азота и воздуха. Образцы (в виде порошка) помещали в кварцевую чашечку, подвешенную на длинной кварцевой нити к торзионным весам, и нагревали в блоке, помещенном в печь. Навеска образца составляла 150–200 мг. Результаты измерений представлены в виде графиков, отражающих зависимость потери веса образцов от температуры при постоянной скорости нагревания (3 град/мин). На рис. 1, а приведены кривые термического разложения продуктов поликонденсации *n*-дигромдифенила, трибромбензола и тетрабромбензола при нагревании их в атмосфере азота. При сравнении этих кривых видно, что

наибольшей устойчивостью обладает полимер, полученный из *n*-дибромдифенила (рис. 1, *a*, кривая 1), заметное разложение которого в атмосфере азота начинается выше 450° , в то время как продукт поликонденсации тетрабромбензола (кривая 3) начинает разлагаться при 400° , а трибромбензола — при 300° .

На рис. 1, *b* изображены аналогичные кривые, полученные для полимеров из хлорметилированных *n*- и *m*-ксилолов, дифенилоксида и дифенила.

Рассматривая эти кривые, можно заметить, что продукты поликонденсации, полученные из хлорметилированных дифенила и дифенилового эфи-

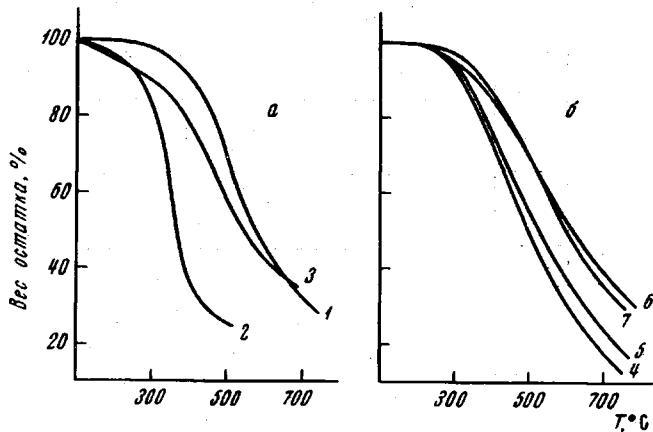


Рис. 2. Зависимость степени разложения от температуры при нагревании на воздухе:

a — продуктов поликонденсации *n*-дибромдифенила (1), трибромбензола (2), тетрабромбензола (3);
b — продуктов поликонденсации хлорметилированных *n*-ксилола (4), *m*-ксилола (5), дифенилоксида (6), дифенила (7)

ра (кривые 7, 6), более устойчивы к термодеструкции. Разложение их в атмосфере азота начинается выше 400° , тогда как полимер из хлорметилированного *m*-ксилола устойчив только до 350° , а из хлорметилированного *n*-ксилола — до 300° .

При испытании всех образцов в атмосферных условиях происходила сильная окислительная деструкция полимеров (рис. 2, *a* и *b*). Так, за 4 часа нагревания до 750° на воздухе полимеры теряли 70—85% своего веса.

Экспериментальная часть

Исходные вещества получены по известным методикам (1,3,5-трибромбензол [3]; 1,2,4,5-тетрабромбензол [4]; 1,4-диметил-2,5-дихлорметилбензол и 1,3-диметил-4,6-дихлорметилбензол [5]; 4,4'-дихлорметидифенил [6]; 4,4'-дихлорметидифенилоксид [7]); константы их соответствуют литературным данным.

Методика поликонденсации. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газообразного азота, получают фенолят из резорцина (или гидрохинона), растворенного в абсолютном спирте, и металлического натрия (или калия). К полученной сухой соли добавляют соответствующее галогензамещенное ароматическое соединение и медный порошок в качестве катализатора. Реакцию проводят при нагревании в атмосфере азота.

Образовавшийся твердый продукт измельчают, обрабатывают кипящей водой, спиртом, бензolem.

Условия реакции и характеристика полученных продуктов приведены в таблице.

Авторы выражают свою признательность Э. Д. Ломадзе и Л. А. Овакимян за проведенные анализы.

Условия реакции и характеристика полученных продуктов

галогензамещенное	Исходные вещества						Температура реакции, °C	Продолжительность, часы	Выход, %	Найдено, %			Формула звена	Вычислено, %		
	количество, моли	двуатомный фенол	количество, моли	металл	количество, г-ат	C				C	H	Hal		C	H	Hal
<i>n</i> -Дибромдифенил	0,094	Резорцин	0,133	Na	0,200	300—320	4	90	80,69	4,28	1,20	(C ₁₈ H ₁₂ O ₂) ₂₅ Br	82,07	4,56	1,22	
1,3,5-Трибромбензол	0,008	То же	0,015	K	0,026	290—300	3	50	65,25	3,87	9,90	(C ₁₈ H ₁₁ O ₄) ₅ Br ₂	66,87	3,46	9,91	
1,2,4,5-Тетрабромбензол	0,013	Гидрохинон	0,040	K	0,051	290—300	4	~ 100	65,28	3,40	9,40	(C ₁₈ H ₁₀ O ₄) ₈ Br ₃	67,50	3,13	9,38	
1,4-Диметил-2,5-дихлорметилбензол	0,044	То же	0,054	Na	0,095	280—300	4	75	80,21	6,34	—	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	80,00	6,67	—	
1,3-Диметил-4,6-дихлорметилбензол	0,073	» »	0,063	Na	0,110	280—300	4	90	81,55	6,80	—	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	80,00	6,67	—	
4,4'-Дихлорметилдифениленоксид	0,067	» »	0,050	Na	0,087	240—250	5	95	79,50	5,51	—	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	78,95	5,26	—	
4,4'-Дихлорметилдифенил	0,037	» »	0,036	Na	0,066	300—310	3	85,5	84,02	5,52	—	C ₂₀ H ₁₆ O ₂	83,33	5,55	—	

П р и м е ч а н и е. Медный катализатор добавляли в количестве 0,1—0,2 г.

Выводы

1. Изучена поликонденсация *n*-дибромдифенила, симметричных три- и тетрабромбензолов, а также дихлорметилпроизводных *n*- и *m*-ксилолов, дифенилоксида и дифенила с солями резорцина и гидрохинона.

2. Показано, что в результате взаимодействия этих соединений в жестких условиях образуются неплавкие и нерастворимые продукты.

3. Исследована термостойкость полученных продуктов поликонденсации методом термогравиметрического анализа. Показано, что наибольшей устойчивостью к термодеструкции обладают полимеры, полученные из *n*-дибромдифенила и хлорметилированных дифенилоксида и дифенила.

Сухумский физико-технический
институт

Поступила в редакцию
21 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Engng News, 37, 64, 1959; Chem. Engng, 1960, N 9, 77. Франц. пат. 1 238 643, 1959; Пат. США 3 081 355, 1960; Англ. пат. 847 979, 1958.
2. Англ. пат. 999 134, 1961.
3. Синтезы органических препаратов, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1949. стр. 467.
4. A. Schenfelen, F. Ullmann, P. Sponalge, Liebig's Ann. Chem., 231, 187, 1885.
5. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Ж. прикл. химии, 33, 2151, 1960.
6. J. Graup, G. Irmisch, J. Nelles, Ber., 66, 1471, 1933.
7. J. D. Doedens, E. H. Rosenbrock, Chem. Zbl., 134, 10277, 1963.

УДК 678.01:53:678.762

ВЛИЯНИЕ *цис*-*транс*-ИЗОМЕРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВ

*В. Г. Куличихин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин,
Л. И. Редькина, И. А. Копъева*

В связи с освоением новых методов стереоспецифической полимеризации возникла проблема установления связи между микротактичностью полимера и его физическими свойствами. В настоящее время только еще началось накопление экспериментального материала в этом направлении, причем известные результаты (обзор которых интересующиеся могут найти в сборнике под редакцией Б. Ки [1]) во многих отношениях противоречивы и не позволяют указать те физико-химические параметры, на которые наиболее резко влияет изменение микротактичности. К числу наименее исследованных в этом отношении полимеров относится полибутадиен. Хотя ему посвящено немалое число исследований, однозначного ответа на вопрос, с чем связаны наблюдающиеся изменения физико-химических свойств — микротактичностью, молекулярным весом, молекулярновесовым распределением или разветвленностью цепи — получено не было (см. [2]).

Целью настоящей работы было изучение влияния микротактичности (*цис*-*транс*-изомерии) полибутадиена при строго неизменных других характеристиках полимера — молекулярном весе, молекулярновесовом распределении, степени разветвленности, содержания 1,2 звеньев на его физические свойства.