

УДК 541.64:678.76

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛБУТАДИНА

М. Г. Часеер, И. Д. Калихман, М. И. Черкашин,
А. А. Берлин

Химическая модификация полимеров, являющаяся важной областью современной химии высокомолекулярных соединений, дает возможность направленно изменять свойства полимеров и делать определенные заключения о структуре и реакционной способности исходных веществ.

Однако исследованию химических превращений полимеров с системой сопряжения уделялось крайне мало внимания. Изучая реакции гидрирования, бромирования и нитрования полидифенилбутадиинов, мы преследовали две цели: с одной стороны, продукты химической модификации представляли интерес в качестве исходных веществ для получениячувствительных полупроводниковых материалов, с другой,— можно было ожидать получения дополнительной информации о структуре и свойствах полисопряженных систем на основе дифенилбутадиона. Последнее и является предметом данного сообщения.

Экспериментальная часть

Термическая и катализитическая полимеризация исходных полидифенилбутадиинов описана ранее [1].

Гидрирование полимеров проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,5 л. В автоклав загружали 300 мл декалина, 2 г полимера и 5—10 г суспензии катализатора (никель Ренея), продували автоклав водородом для удаления воздуха и доводили давление до 100—135 ат при 140—150°. В процессе реакции, которая продолжалась 30 час., один раз добавляли свежую порцию катализатора. По окончании гидрирования катализатор отфильтровывали, промывали его бензолом, из фильтрата отгоняли под вакуумом растворитель и сухой остаток переосаждали из бензола в метанол.

Бромирование полидифенилбутадиинов проводили по следующей стандартной методике. К раствору 0,7 г полимера в 50 мл CCl_4 при перемешивании и охлаждении до -15° прикалывали под слой раствора в течение примерно 3 час. раствор

0,4 мл брома в 20 мл CCl_4 (из расчета 2 моля брома на звено $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$). В заключение перемешивали еще 45 мин. при -7° , нагревали раствор до комнатной температуры, выливали его в избыток петролейного эфира и полимер сушили.

Нитрование полимеров осуществляли нитрующей смесью следующим образом. К смеси 10 мл 68%-ной HNO_3 и 12 мл концентрированной H_2SO_4 при -10° медленно прикалывали при перемешивании раствор полимера в CCl_4 , поднимали температуру до 0—5° и выливали реакционную массу в ледяную воду. Образовавшийся темный, почти черный осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 80° до постоянного веса.

ИК-спектры поглощения снимали на приборе UR-10. Образцы для съемки готовили в виде таблеток из KBg по стандартной методике.

Спектры ЯМР снимали на приборе JNM-3H-60. Образцы готовили в виде 15—20%-ных растворов в CCl_4 . Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2. Определение концентрации спинов производили в условиях, исключающих насыщение, при достаточно слабых токах СВЧ-детектора.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на автоматических весах типа АТВ-2 [2] и ВТВ-1 конструкции ИХФ АН СССР при скорости подъема темпе-

ратуры 3 град/мин и остаточном давлении (при исследовании в вакууме) около 10^{-4} мм.

Термомеханические кривые спрессованных в виде таблеток образцов диаметром 8 мм и высотой 2–3 мм снимали на приборе [3] при постоянном нагружении, удельном давлении 0,8 кг/см² и скорости подъема температуры около 100 град/час.

Молекулярный вес с использованием термоэлектрической методики измерения определяли согласно [4].

Результаты и их обсуждение

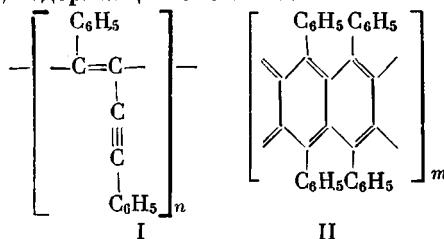
Химическим превращениям подвергали полимеры, полученные термической полимеризацией в блоке при 150° (П-150), каталитической полимеризацией (П-К), а также продукты их термообработки при 400° в среде аргона (П-400).

Гидрирование полидифенилбутадиинов. Гидрирование П-150 приводит к продукту с практически неизменившейся окраской и молекулярным весом, полностью растворимому в тех же органических растворителях, что и исходный полимер [1]. Близость молекулярных весов исходного и гидрированного полимеров указывает, очевидно, на отсутствие деструкции в процессе превращения.

Интенсивность сигнала ЭПР продуктов гидрирования уменьшается на 2–3 порядка по сравнению с сигналом исходного полимера и составляет 10^{15} – 10^{16} спин/г.

В отличие от исходного неплавкого полимера, образец после гидрирования, по термомеханическим данным, размягчается и течет в интервале 220–250°*.

На основании имеющихся данных о структуре полидифенилбутадиинов [1, 5], взятый для гидрирования полимер П-150 можно рассматривать как блок-сополимер, содержащий блоки I и II:



На рис. 1, а, б приведены ИК-спектры П-150 и продукта его гидрирования. У последнего, по сравнению со спектром П-150, уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для ароматических соединений, и появляются три новые полосы при 2935, 2860 и 1465 см⁻¹, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей С—Н группы —CH₂—. Из ИК-спектра нельзя сделать вывода о природе CH₂-группы, т. е. связать ее обнаружение в спектре с гидрированием полиеновой цепи, боковой тройной связи, блоков конденсированных ароматических систем или фенильных заместителей. Очевидно лишь, что полосы поглощения CH₂-групп не связаны с присутствием в образце остатков растворителя, поскольку длительная тренировка образцов при 150°/10⁻⁴ мм рт. ст. не изменяет соотношения интенсивностей ароматических и алифатических полос.

Этот вывод подтверждается и результатами термогравиметрического анализа продуктов гидрирования П-150 (рис. 2), свидетельствующими о протекании химических превращений в процессе гидрирования.

Определенный ответ на поставленный вопрос дает информация, полученная методом ЯМР. Из сравнения интегральных интенсивностей пиков ароматических ($\delta = 7,3$ м.д.) и алифатических ($\delta = 1,3$ м.д.) протонов,

* Термомеханические и термогравиметрические данные получены О. Г. Сельской, которой авторы выражают искреннюю признательность.

относящихся как 1:2, следует, что насыщение водородом не только полиеновых участков, боковых тройных связей и блоков конденсированных ароматических систем, но и всей непредельности, за исключением фенильных заместителей, не отвечает найденному результату. Полученные методом ЯМР данные можно объяснить лишь в том случае, если предположить и гидрирование фенильных заместителей.

Способность к гидрированию имеющихся в П-150 двойных связей возрастает, по-видимому, в следующем ряду [6]: C_6H_5 — блоки конденсированных ароматических систем — полиеновые сегменты — тройная связь. В соответствии с приведенным рядом и данными ЯМР продукт гидрирования должен представлять собой смесь полностью гидрированного и исходного П-150.

Если это действительно так, то в рассматриваемом случае степень гидрирования по данным ЯМР равна 45 %. Эта величина вполне удовлетворительно согласуется с данными табл. 1, в которой сопоставлены расчетные и экспериментальные данные элементарного состава гидрированного полимера.

По литературным данным (на примере полистирола), продукт неполного гидрирования также рассматривают как смесь

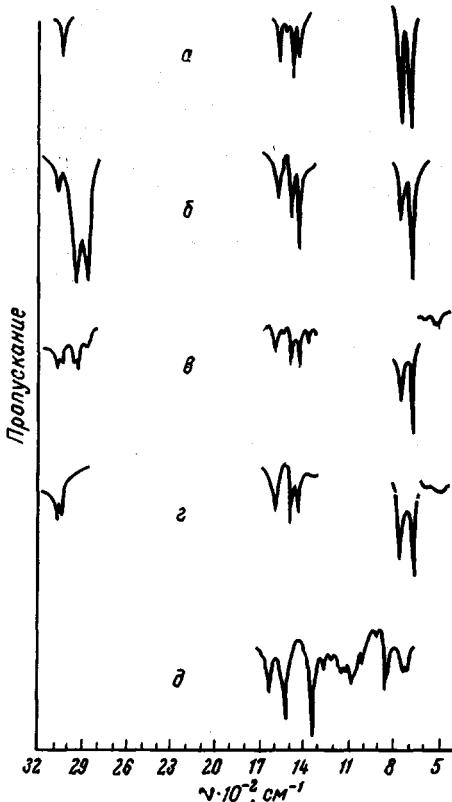


Рис. 1. ИК-спектры полидифенилбутадиинов:

a — П-150; *b* — продукт гидрирования; *c* — П-150-І (см. табл. 2); *d* — П-150-ІІІ (см. табл. 2); *e* — продукт нитрования

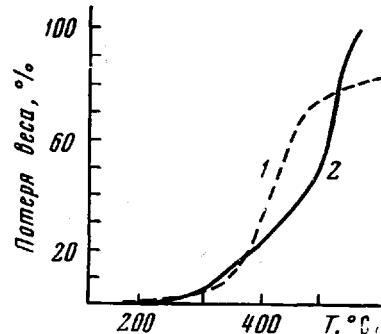


Рис. 2. Термостабильность гидрированного полидифенилбутадиина в вакууме 10^{-4} мм (1) и на воздухе (2)

полностью гидрированного (поливинилциклогексана) и исходного (полистирола) продуктов [7, 8], причем 100 %-ная степень гидрирования достигается в значительно более жестких ($250-270^\circ$, $250-260$ at), чем в данной работе, условиях [8].

Бромирование полидифенилбутадиинов. Выбранные условия бромирования полимеров характерны для проведения реакции электрофильного присоединения к олефинам и электрофильного (нуклеофильного) присоединения к ацетиленам.

Бромирование в идентичных условиях всех изученных полидифенилбутадиинов, полученных в различных условиях, протекает аналогично. Поэтому более подробно рассмотрены результаты бромирования на примере П-150, занимающего по структуре и свойствам промежуточное положение между П-К и П-400.

Все бромированные полимеры хорошо растворимы в тех же растворителях, что и исходные. Количество галоида в бромированном образце, его молекулярный вес и парамагнитные свойства сильно зависят от условий последующей обработки полимера, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Таблица 1

Вычисленные и найденные данные элементарного состава гидрированного П-150

Формула звена	C, %	H, %
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{C}}{\underset{\text{(A)}}{ }}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	95,02	4,98
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{(Б)}}{ }}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$	87,19	12,81
Смесь 55% А и 45% Б	91,50	8,50
Найдено для гидрированного полимера	92,12 92,13	7,94 7,93

Наиболее характерным отличием ИК-спектра П-150-I (рис. 1, ε) от спектра П-150 (рис. 1, а) является, наряду с полосой поглощения связи C—Br при 560 см^{-1} , появление полос валентных и деформационных колебаний C—H в алифатических CH_3 - и CH_2 -группах при 2960, 2930, 2870, 2850 и 1380 см^{-1} , которые не проявляются в аналогичных друг другу

Таблица 2

Свойства бромированных полидифенилбутадинов в зависимости от условий их обработки после получения

Шифр образца	Условия обработки *			Найдено, %			\bar{M}_n	Сигнал ЭПР в вакууме $\cdot 10^{-4}$, м.м. **
	T, °C	вакуум, мм	время, часы	C	H	галоген		
П-150-I	20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	6	74,80 73,63	4,77 3,77	21,20 22,18	835	$6,3 \cdot 10^{17}$
П-150-II	100	$10^{-3} - 10^{-5}$	24	74,25 76,84	3,82 3,95	19,40 19,22	—	$1,4 \cdot 10^{19}$
П-150-III	200	10^{-4}	1	79,46 78,26 79,85 78,09 78,62	4,08 4,13 4,02 4,02 4,15	15,33 14,69 15,23 15,41 15,67	2160	$2,7 \cdot 10^{19}$

* П-150-I получен бромированием образца П-150; П-150-II — при обработке П-150-I в указанных в табл. 2 условиях, а П-150-III — продукт обработки П-150-II.

** Ширина линии ЭПР исходного и бромированного образцов одинакова.

ИК-спектрах образцов П-150-II и П-150-III (рис. 1, ε). Несомненно, что появление полос, характерных для CH_3 - и CH_2 -групп, связано с неполным удалением из образца петролейного эфира, который являлся осадителем при выделении бромированного полимера.

В этой связи следует принять, что, по-видимому, и растворитель CCl_4 неполностью удален из полимера П-150-I. При определении элементарного состава бромированных полимеров разделение хлора и брома не проводили, и приведенное в табл. 2 количество галоида отвечает суммарному содержанию хлора и брома в образце.

Наличие в полимере П-150-I низкомолекулярных примесей (растворителей) понижает его среднечисловой молекулярный вес и уменьшает интенсивность сигнала ЭПР по сравнению с исходным П-150. Удаление этих примесей приводит к возрастанию молекулярного веса и интенсивности сигнала ЭПР (табл. 2). ИК-спектр П-150-III (рис. 1, г) при этом аналогичен спектру исходного П-150, за исключением полосы поглощения связи C—Br при 560 см^{-1} и изменения интенсивностей полос поглощения в области 1450 — 1600 см^{-1} . Последнее изменение наблюдается и при термической обработке полидифенилбутадиинов [1]. В случае бромирования оно наиболее отчетливо проявляется, когда исходным образцом служил П-К.

Таблица 3
Данные элементарного анализа
продуктов нитрования полидифенил-
бутадиинов *

Исходный полимер	Найдено, %			
	C	H	N	O (по разности)
П-150	65,22	3,30	8,98	22,50
П-К	65,24	3,71	8,17	20,88
П-400	65,06	3,47	8,71	22,7

* Вычисленное для звена $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{C}}{\underset{=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2}{|}}\text{O}$ количество C, H, N и O равно соответственно 65,76; 2,76; 9,58 и 21,90%.

брос в данных элементарного анализа (табл. 2) является следствием неоднородности по составу продуктов бромирования. Неоднородность по составу продуктов химических реакций и, в частности, продуктов бромирования, является своеобразной особенностью 1,5-полиеновых систем [9, 10] и связана с протеканием химических реакций по внутримолекулярному цепному механизму, обусловленному взаимодействием двойных связей в таких системах.

В литературе отсутствуют данные по бромированию систем, подобных изученным нами. Однако следует отметить, что если при бромировании в идентичных условиях полимеров с насыщенной основной цепью и боковой ацетиленовой группой бром присоединяется к тройной связи и вычисленное и найденное в полимере количества брома удовлетворительно совпадают [11], бромирование дифенилполиинов приводит к смеси бромидов с пониженным содержанием брома. Считают [12, 13], что бромирование дифенилбутадиина и дифенилгексатриина дает соответственно фенилтрибромнафталин и тетрабромхризен.

В согласии с изложенными экспериментальными результатами (аналогия в ИК-спектрах бромированных и термообработанных полимеров, отсутствие замещения бензольного ядра, неоднородность продуктов бромирования и пониженное содержание в них брома) находится процесс, по которому бромирование вызывает внутримолекулярную циклизацию с присоединением брома по концам образовавшихся лестничных сегментов. Примерно одинаковое количество брома в продуктах бромирования полидифенилбутадиинов, независимо от способа получения исходных полимеров и, следовательно, их строения, свидетельствует об идентичности структуры конечных бромированных, а не исходных, полимеров. В соответствии с этим можно полагать, что даже термическая обработка при 400° не приводит к полной внутримолекулярной циклизации.

Нитрование полидифенилбутадиинов. Как и в случае бромирования, количество азота во всех полимерах после нитрования примерно одинаково и отвечает вступлению двух нитрогрупп в звено полимера (табл. 3),

Аналогия в ИК-спектрах исходного и бромированного полидифенилбутадиинов свидетельствует о том, что реакция электрофильного замещения бензольного ядра не протекает. Сравнение среднечисловых молекулярных весов полимеров П-150 и П-150-III с данными элементарного анализа показывает, что в среднем к макромолю полимера присоединяется около двух молей брома, что значительно меньше количества брома, взятого в реакцию (18 молей брома на макромоль).

Возможно, что некоторый раз-

а ИК-спектры аналогичны (рис. 1, δ). Это свидетельствует в пользу единого для всех полимеров, независимо от их структуры, механизма нитрования.

В ИК-спектрах продуктов нитрования (рис. 1, δ), по сравнению со спектрами исходных полимеров, появляются интенсивные полосы поглощения группы $C-NO_2$ при 1530 , 1350 и 850 см^{-1} . Определение типа замещения бензольного ядра затруднено, поскольку в ароматических нитросоединениях внеплоскостные деформационные колебания $C-H$ могут быть сдвинуты к более высоким частотам, а полоса при 740 см^{-1} может принадлежать как этим, так и деформационным колебаниям связи $C-N-O$ [14].

Поскольку в полиеновых участках нециклизованных сегментов нет атомов водорода, а в выбранных условиях следует ожидать протекания нитрования по механизму электрофильного замещения, можно полагать, что замещение идет в бензольное ядро. Подтверждением этому послужило сравнительное изучение спектров ЭПР нитрованных и исходных образцов полидифенилбутадиинов и полифенилацетиленов [15].

Нитрование полидифенилбутадиинов не сопровождается деструктивными процессами: молекулярный вес полученных продуктов обычно вырастает в соответствии с количеством вступивших нитрогрупп.

Нитрополидифенилбутадиины теряют растворимость в неполярных растворителях, но хорошо растворяются в полярных органических средах.

Выходы

1. Изучены реакции гидрирования, бромирования и нитрования полимеров дифенилбутадиена.

2. Продукт гидрирования представляет собой смесь полностью гидрированного ($\sim 45\%$) и исходного полимеров.

3. Бромирование вызывает внутримолекулярную циклизацию полидифенилбутадиинов с присоединением брома по концам образовавшихся лестничных сегментов. Примерно одинаковое количество брома в бромированных полимерах, независимо от способа получения исходных образцов, позволяет считать, что даже термическая обработка полидифенилбутадиинов при 400° не приводит к полной внутримолекулярной циклизации.

4. Нитрование, отвечающее вступлению двух нитрогрупп в звено полимера, протекает по механизму замещения боковых бензольных циклов.

5. Изученные химические превращения полидифенилбутадиинов протекают без деструкции макромолекул.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чaucer, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., A9, 2219, 1967.
2. Л. Н. Гальперин, Ж. физ. химии, 36, 2294, 1962.
3. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
5. М. Г. Чaucer, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнерев, Т. И. Процук, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 916, 1968.
6. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959.
7. Н. Staudinger, Berg., 59, 3019, 1926; Н. Staudinger, V. Wiedersheim, Berg., 62, 2406, 1929.
8. H.-G. Elias, O. Etter, J. Macromolec. Sci., A1, 943, 1967.
9. Б. А. Догадкин, М. М. Резниковский, Коллоидн. ж., 12, 102, 1950.
10. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Ж. физ. химии, 39, 2157, 1965.
11. F. F. D'Alelio, R. C. Evers, J. Polymer Sci., 5, A-1, 999, 1967.

12. F. Straus, Liebig's Ann. Chem., 342, 196, 229, 1905.
 13. H. Schlubach, V. Franzen, Liebig's Ann. Chem., 572, 116, 1951.
 14. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 61.
 15. А. А. Берлин, Т. Н. Вакульская, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, В. М. Чубрикин, А. Н. Чигирь, Докл. АН СССР, 182, 581, 1968.
-

CHEMICAL MODIFICATION OF THE POLYMERS ON THE BASIS OF DIPHENYLBUTADIENE

*M. G. Chauser, I. D. Kalikhman, M. I. Cherkashin,
A. A. Berlin*

Summary

Hydrogenation, bromination and nitration of polybutadienes have been studied. The hydrogenation product represents a mixture of the completely hydrogenated and initial polymer. Bromination results in intramolecular cyclization and in addition of bromine atoms to the ends of the ladder-like fragments. Approximately equal amounts of bromine in all the polymers unable to propose that even thermal treatment at 400° C does not cause complete cyclization. Nitration results in entry of two nitrogroups into the monomer unit and proceeds on the mechanism of substitution of the side benzene rings. All the reactions occur without degradation of the macromolecules.
