

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

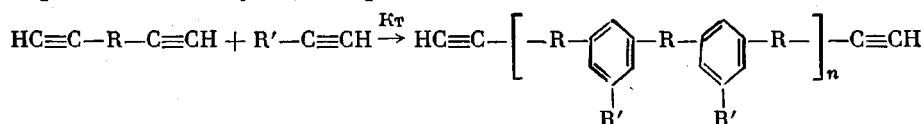
№ 1

УДК 541.64:547.314

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*B. V. Коршак, B. A. Сергеев, B. K. Шитиков,
B. Г. Данилов*

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при полициклотримизации диэтинильных производных ароматического ряда образуются полимеры типа полифенилена. Однако при синтезе таких полифениленов могут быть получены либо спищие продукты, переработка которых в изделия затруднена, либо олигофенилены разветвленного строения, имеющие невысокий молекулярный вес. С целью устранения перечисленных выше недостатков у получаемых полифениленов нам казалось интересным блокировать в процессе реакции роста цепи одно активное положение в образующемся бензольном кольце. Для этого в качестве исходных мономеров была использована смесь моно- и диэтинильных производных ароматического ряда, и реакцию их совместной полициклотримизации можно представить следующим образом:



Совместная полициклотримизация была исследована на примере смеси фенилацетилена (ФА) и диэтинилбензола (ДЭБ). Реакцию проводили в тех же условиях, что и получение полифенилена на основе ДЭБ [1]: в среде органических растворителей (например, толуола, бензола, диоксана, спирта и т. п.) или их смесей при температуре 70–100° и выше в присутствии катализаторов (Кт).

В качестве Кт были опробованы различные комплексные соединения кобальта, однако в присутствии триэтилфосфитного комплекса кобальта $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ были получены полифенилены с большими выходами. Поэтому совместную полициклотримизацию ФА* и ДЭБ в дальнейшем изучали в присутствии этого комплекса.

В табл. 1 приведены результаты полициклотримизации смеси ФА и ДЭБ в растворе в этаноле при 70°. Как видно из этой таблицы, с уменьшением начальной концентрации ДЭБ в смеси (опыты 3–5), общий выход продуктов реакции уменьшается, причем в случае опыта 5 получены только растворимые продукты реакции.

Следует отметить, что наряду с растворимыми полимерами в опытах 1–4 образуются также нерастворимые продукты, выход которых зависит не только от начальных концентраций ДЭБ и ФА и их мольного соотноше-

* Совместная полициклотримизация нами была изучена с применением как хроматографически чистого ФА, так и перегнанного продукта, выпускаемого промышленностью. В этих случаях не наблюдалось существенных различий в реакционной способности ФА.

ния в исходной смеси, но также и от концентрации катализатора и от продолжительности реакции поликлотримеризации.

Из табл. 1 также видно, что нерастворимые полифенилены образуются даже тогда, когда на 1 моль ДЭБ приходится 3 моля ФА. Образование нерастворимых полимеров в данном случае можно, по-видимому, объяснить только значительно большей скоростью превращения ДЭБ по сравнению со скоростью превращения ФА.

Таблица 1
Совместная поликлотримеризация ДЭБ и ФА в этаноле при 70°

Опыт. №	[ДЭБ] ₀ , моль/л	[ФА] ₀ , моль/л	Количество катализатора		Продолжительность реакции, мин.	Выход продуктов реакции, %	
			мол. % (к сумме молей ацетиленов)	моль/л		общий	растворимых
1	1,33	1,33	1,0	0,027	250	66,7	27,5
2	0,40	0,80	2,5	0,030	50	53,2	47,9
3	0,36	0,72	2,5	0,027	360	84,6	47,0
4	0,11	0,35	2,5	0,012	360	56,0	40,0
5	0,05	0,43	2,5	0,012	360	29,5	29,5

В этой связи представляло интерес изучить процесс циклотримеризации ФА в выбранных ранее условиях поликлотримеризации. В табл. 2 приведены результаты опытов по циклотримеризации ФА в растворе в этаноле при 70° в присутствии триэтилфосфитного комплекса кобальта.

Следует отметить сравнительно невысокий общий выход трифенилбензолов, который в указанных выше условиях циклотримеризации достигает максимально 33,5 %.

Для более детального исследования процесса циклотримеризации и связанной с ним скорости расходования ФА в растворе в спирте нами были

Таблица 2
Циклотримеризация ФА в растворе в этаноле

[ФА] ₀ , моль/л	Количество катализатора		Продолжительность реакции, мин.	Выход трифенилбензолов *, %
	мол. %	моль/л		
0,49	2,16	0,011	180	30,5
0,49	5,40	0,026	180	33,5
0,72	2,19	0,016	360	25,7
1,22	0,86	0,011	180	18,8

* После разделения на хроматографической колонке методом ТСХ был выделен 1,2,4-трифенилбензол (т. пл. 106°) с небольшой примесью 1,3,5-трифенилбензола (т. пл. 170°).

изучены некоторые кинетические закономерности этого процесса с целью сравнения скоростей конверсии ФА и ДЭБ *. Как и ранее [1], нами был выбран хроматографический метод анализа реакционных смесей с помощью газожидкостной хроматографии.

В табл. 3 приведены данные ряда опытов по выяснению влияния начальных концентраций ФА и концентраций катализатора на степень превращения ФА, который был определен графически из кинетических кривых, представленных на рис. 1.

* Скорость поликлотримеризации ДЭБ определена в [1].

Как видно из этой таблицы и рис. 1, степень превращения ФА достигает максимума практически через 180 мин. и раньше, причем конверсия ФА в растворе в этаноле происходит более интенсивно с увеличением концентрации катализатора (или его мольной доли по отношению к ФА), чем с увеличением начальной концентрации ФА.

Как видно из рис. 1, на начальных стадиях процесса скорости превращения ФА достигают максимального значения. С увеличением начальной

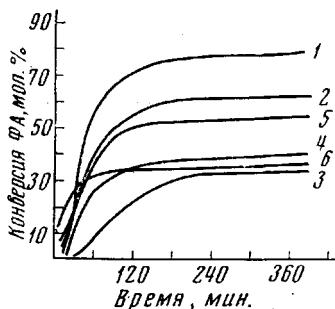


Рис. 1

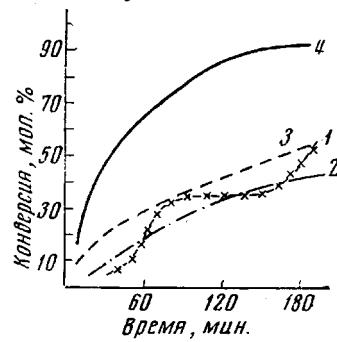


Рис. 2

Рис. 1. Конверсия ФА в процессе циклотримеризации. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3

Рис. 2. Скорости превращения ДЭБ и ФА при их совместной поликиклотримеризации

$[ДЭБ]_0 = 0,33$; $[Кт] = 0,04$; $[ФА]_0 = 1$ (1); $0,9$ (2); $0,8$ (3) и 0 (4) моль/л

концентрации ФА или с увеличением концентрации катализатора максимальная скорость превращения ФА увеличивается. Однако при увеличении начальной концентрации ФА до 1,96 моль/л, несмотря на увеличение максимальной скорости превращения его, степень превращения ФА уменьшается до 35,5 мол. %.

Как и ранее [1], для определения порядка реакции был проведен анализ кинетических результатов с помощью интегрального метода. По изме-

Таблица 3

Зависимость скорости и степени превращения ФА от начальной концентрации ФА и концентрации катализатора

Опыт, №	$[ФА]_0$, моль/л	Количество катализатора		Максимальная скорость превращения ФА на начальных стадиях процесса $v \cdot 10^3$, моль/л·мин	Конверсия ФА, мол. %	
		мол. %	моль/л		через 180 мин.	через 360 мин.
1	0,49	5,10	0,025	6,12	75,5	78,5
2	0,49	3,57	0,017	3,12	60,0	62,0
3	0,49	2,55	0,012	1,67	29,5	33,5
4	0,68	1,82	0,012	3,12	37,5	39,5
5	0,83	1,50	0,012	6,12	52,0	54,0
6	1,96	0,64	0,012	11,25	35,0	35,5

нению значения константы скорости, рассчитанной для реакций первого, второго и третьего порядков, однозначно определить порядок реакции по ФА нам не удалось. Это можно объяснить сложностью процесса циклотримеризации ФА в данных условиях. Процесс циклотримеризации ФА в этаноле, как и процесс поликиклотримеризации ДЭБ, имеет индукционный период, который возрастает с уменьшением начальной концентрации ФА или концентрации катализатора (рис. 1, кривая 3). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что наиболее медленная реакция — образование ка-

Таблица 4
Совместная полициклотримеризация ДЭБ и ФА в смеси диоксан — этанол (3 : 1)
при 70°

Опыт, №	[ДЭБ] ₀ , моль/л	[ФА] ₀ , моль/л	Количество катализатора		Продолжительность реакции, мин.	Степень превращения исходных ацетиленов *, моль. %	Выход продуктов, нерастворимых в спирте, %
			моль. % (к сумме моляр исходных ацетиленов)	моль/л			
1	1,00	1,00	1,0	0,02	160	—	62,5
2	1,00	1,00	2,0	0,04	150	96,8	желе
3	0,33	1,00	3,0	0,04	190	67,0	50,7
4	0,33	0,90	3,2	0,04	180	59,7	37,3
5	0,33	0,80	3,5	0,04	180	68,8	53,8
6	0,33	0,80	3,5	0,04	150	69,6	42,7
7	0,67	1,59	1,8	0,04	195	—	23,2

* По хроматограммам.

татитически активного сложного комплекса, с увеличением концентрации которого скорость реакции возрастает. Следует отметить, что каталитическая активность сложного комплекса катализатора с ДЭБ [1], по-видимому, гораздо выше каталитической активности сложного комплекса катализатора с ФА. Это подтверждается тем, что в растворе в этаноле при начальной концентрации ДЭБ 0,49 моль/л и концентрации катализатора 0,012 моль/л степень превращения ДЭБ достигает почти 100% через несколько минут, а степень превращения ФА составляет всего 33,5% через 360 мин. в тех же условиях.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что ДЭБ и ФА участвуют в построении полимерной молекулы с различной скоростью. Далее нами были проведены опыты по изучению

влияния соотношения ДЭБ и ФА на скорость их превращения. Учитывая относительно низкую растворимость продуктов реакции в этаноле, в дальнейшем для достижения более глубоких степеней превращения ДЭБ и ФА мы проводили полициклотримеризацию в диоксане, толуоле и др.

В табл. 4 приведены результаты полициклотримеризации смеси ДЭБ и ФА в растворе в диоксане и этаноле * (3 : 1 по объему). Как видно из этой таблицы, при эквимольном отношении ДЭБ и ФА на степень превращения исходных ацетиленов и на свойства продуктов реакции существенное влияние оказывает концентрация катализатора.

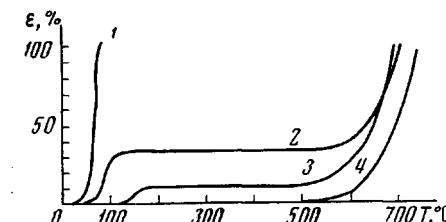


Рис. 3. Термомеханические кривые полифениленов на основе ДЭБ и ФА с $M = 360$ (1), 520 (2), 1400 (3) и 4800 (4)

На рис. 2 приведены кинетические кривые, рассчитанные на основании данных хроматографического анализа для процесса полициклотримеризации смеси ДЭБ и ФА, взятых в различных мольных соотношениях, при концентрации катализатора, равной 0,04 моль/л (табл. 4, опыты 3–5).

Как видно из рис. 3, только при начальных концентрациях ДЭБ 0,33 и ФА 0,8 моль/л (кривая 3) процесс полициклотримеризации в начальный период (в течение 120 мин.) происходит почти с одинаковой скоростью превращения ДЭБ и ФА, при этом конверсия ДЭБ достигает 84,5, а ФА –

* Присутствие этилового спирта способствует увеличению скорости превращения ДЭБ и ФА в диоксане.

40,5 мол.%. Затем скорость превращения ФА увеличивается и через 180 мин. его конверсия достигает 52,5 мол.%, а превращение ДЭБ происходит почти полностью.

Низкую степень превращения ФА в процессе совместной целикотримеризации по сравнению с ДЭБ можно, по-видимому, объяснить его меньшей электрофильностью, в результате чего склонность к образованию дативной связи с катализатором у ФА ниже, чем у ДЭБ.

С целью выяснения влияния природы растворителя на процесс поликлотримеризации смеси ДЭБ и ФА реакцию проводили в толуоле или в

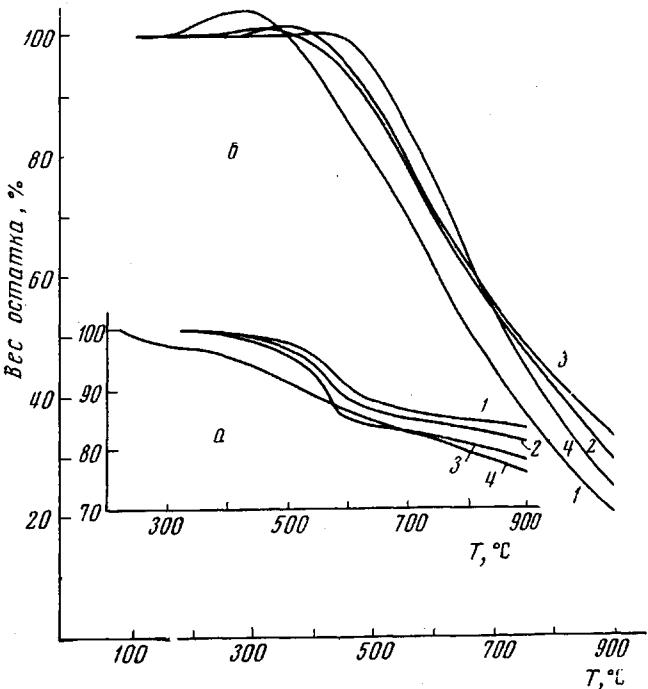


Рис. 4. Динамический ТГА полифениленов при нагревании
в гелии (а) и на воздухе (б) со скоростью 5 град/мин:
а — полимер на основе ДЭБ и ФА с $M = 1400$ (1), 520 (2), 360 (3)
и нерастворимый, полученный в условиях синтеза (4); б — полифенилен с $M = 4800$: 1 — исходный, 2 — отпрессованный при 300, 3 —
400° на воздухе, 4 — предварительно подвергнутый термообработке
до 900° в гелии

смеси толуола и спирта при 70–100°. Как видно из табл. 5, равномольная смесь ДЭБ и ФА (опыт 1) при нагревании в течение 180 мин. в присутствии комплексного катализатора (концентрация 0,02 моль/л) образует 26,8% растворимых и 16,7% нерастворимых в диоксане полифениленов. Так как образование нерастворимых полифениленов нежелательно, представляло определенный интерес исследовать реакцию поликлотримеризации ДЭБ и ФА в мольном соотношении 1:2 и 1:3 в присутствии наименьшего количества катализатора. Опыты 4 и 5 (табл. 5) показали, что при начальных концентрациях ДЭБ 0,31 и ФА 0,94 моль/л и концентрации катализатора 0,0125 моль/л с увеличением продолжительности поликлотримеризации с 180 до 210 мин. увеличивается не только общий выход продуктов реакции, но и содержание фракции, нерастворимой в этиловом спирте.

Для снятия ИК-спектров полифениленов, полученных в процессе поликлотримеризации смеси ДЭБ и ФА, были отпрессованы стандартные таблетки с КВг. Сравнительная количественная оценка содержания этинильных групп в полифениленах была проведена по отношению оптических плотностей полос 3300 cm^{-1} (валентные колебания C—H тройной связи) и 3000 cm^{-1} (валентные колебания C—H-связей ароматических колец).

Таблица 5
Полициклотримеризация смесей ДЭБ и ФА

Опыт, №	[ДЭБ] ₀ , моль/л	[ФА] ₀ , моль/л	Количество катализатора		T, °C	Продолжительность реакций, мин.	Растворитель	Выход, %	
			моль, % (к сумме молей исходных ацетиленов)	моль/л				общий	продуктов, нерастворимых в спирте
1	1,00	1,00	1,0	0,0200	78	180	Толуол + + спирт (3 : : 1 по объему)	43,5	16,7 *
2	0,19	0,38	2,5	0,0140	70	315	То же	46,4	9,7
3	0,31	0,94	1,2	0,0150	100	100	Толуол	—	29,2
4	0,31	0,94	1,0	0,0125	100	180	»	37,6	20,4
5	0,31	0,94	1,0	0,0125	100	210	»	50,7	38,4

* Продукт нерастворим в диксане.

С увеличением молекулярного веса полифениленов отношение оптических плотностей D_{3300} / D_{3000} изменяется от 2 : 5 до 1 : 8 и менее. Это свидетельствует об уменьшении содержания этинильных групп относительно ароматической части полимерной молекулы. Данные ЯМР находятся в соответствии с данными ИК-спектроскопии.

Полифенилены, полученные реакцией полициклотримеризации смеси ДЭБ и ФА, представляют собой маслянистые или твердые продукты, свойства которых находятся в прямой зависимости от условий проведения реакции и прежде всего от мольной доли ФА и от начальных концентраций ацетиленов. Были получены растворимые и нерастворимые полифенилены, окраска которых с увеличением молекулярного веса углубляется от светло-желтой до темно-коричневой.

По данным рентгеноструктурного анализа, полифенилены на основе смеси ДЭБ и ФА аналогичны полифениленам на основе ДЭБ и имеют аморфную структуру.

Молекулярный вес растворимых полифениленов на основе смеси ДЭБ и ФА был определен эбулиоскопически в хлороформе. С повышением молекулярного веса олигофениленов от 360 до 4800 относительная вязкость 1%-ного раствора в хлороформе изменяется в пределах 0,04–0,16.

Таблица 6
Зависимость продолжительности отверждения от температуры и молекулярного веса олигофениленов

Мол. вес олигофениленов	Продолжительность отверждения, сек.	
	при 150°	при 200°
360	1260	185
520	200	50
1400	Не размягчается	15

Растворимые полифенилены при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, причем скорость отверждения зависит не только от температуры, но и от молекулярного веса полифениленов (табл. 6).

Как видно из табл. 6, с увеличением молекулярного веса олигофениленов от 360 до 1400 температуру формования следует увеличивать, так как полифенилены, имеющие молекулярный вес ~1400 и выше, при 150° не размягчаются.

Термомеханические кривые сжатия олиго- и полифениленов приведены на рис. 3. Термомеханические испытания стандартных образцов проводили по методике, разработанной в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР. Как видно из этих кривых, с увеличением молекулярного веса олигофениленов с 360 до 1400 температура начала размягчения повышается с 40 до 120° соответственно, причем деформация образца уменьшается. Следует отметить, что у растворимого полифенилена с $M = 4800$ размягчения по термомеханической кривой не наблюдается и деформация образца незначительна вплоть до температур его термического разложения.

Такое поведение полифениленов можно объяснить тем, что одновременно с размягчением происходит процесс структурирования и образования неплавких и нерастворимых продуктов, которые не изменяют своей деформационной теплостойкости вплоть до температур их термического разложения (500–600°). При этих температурах также начинают интенсивно разлагаться образцы нерастворимых (полученных в процессе синтеза) и отверженных полифениленов, которые практически не имеют деформационных изменений до 400–500°.

Термическую деструкцию сополимеров ДЭБ и ФА изучали методом термогравиметрического анализа на электронных термовесах В-60 фирмы «ДАМ» (Франция). Из приведенных на рис. 4, б кривых ТГА видно, что с увеличением молекулярного веса полимера количество углеродистого остатка, образующегося при нагревании образца в атмосфере гелия в динамическом режиме до 900°, возрастет. По-видимому, эти данные можно объяснить тем, что с увеличением молекулярного веса содержание монозамещенных бензольных ядер по отношению к ди- и трехзамещенным уменьшается, в результате этого при термической деструкции таких сополимеров наблюдается большее выделение бензола по сравнению с полифениленом из ДЭБ. Среди летучих продуктов деструкции сополимера ДЭБ и ФА найдены бензол, толуол, метан, этан, этилен, водород и CO₂.

Характерная особенность рассматриваемых полифениленов – увеличение веса образца при его нагревании в динамическом режиме в атмосфере воздуха. Величина привеса у сополимеров ДЭБ и ФА обычно достигает 4–5% начального веса образца. С увеличением температуры тепловой обработки склонность полимеров к окислению уменьшается и их термостойкость в окислительных средах возрастает (рис. 4).

Выводы

1. Изучена совместная полициклотримеризация диэтинилбензола (ДЭБ) и фенилацетилена (ФА) в присутствии триалкилfosфитного комплекса кобальта в качестве катализатора, приводящая к образованию растворимых полифениленов с различным молекулярным весом.

2. При совместной полициклотримеризации ДЭБ и ФА последний является менее реакционноспособным мономером.

3. Обсуждены некоторые термомеханические и термогравиметрические свойства образующихся полифениленов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 27, 1973.

COPOLYCYCLOTIMERIZATION OF ACETYLENIC COMPOUNDS

V. V. Korshak, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, V. G. Danilov
Summary

A study has been made of the copolycyclotrimerization of diethynylbenzene and phenylacetylene in the presence of trialkyl phosphite complex of cobalt as catalyst yielding soluble polyphenylenes of different molecular weight. In the reaction studied phenylacetylene has been found to be less reactive. Some thermomechanical and thermogravimetric properties of the polyphenylenes formed are discussed.