

УДК 541(64 + 24) : 546(623 + 562)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД,
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И СТРУКТУРУ ОЛИГОАРИЛЕНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ
И ХЛОРНОЙ МЕДИ

*Н. И. Астраханцева, А. А. Берлин, А. А. Брикенштейн,
В. А. Григоровская, В. К. Скачкова**

Олигоарилены — представители класса полимеров с системой сопряжения — вызывают особый интерес исследователей прежде всего благодаря исключительно высокой устойчивости к термическим и радиационным воздействиям.

Одним из наиболее перспективных способов синтеза такого рода продуктов является σ -полимеризация ароматических соединений в присутствии $AlCl_3$ и $CuCl_2$ [1, 2]. Данные по влиянию температуры, концентрации мономера и т. д., описанные в литературе для полифенилена, часто противоречивые [3, 4], по-видимому, не могут быть автоматически перенесены на олигоарилены на основе конденсированных ароматических соединений, обладающие рядом специфических особенностей. В данной работе исследовано влияние времени и температуры синтеза, соотношения мономеров, концентрации сокатализатора (воды) и условий загрузки катализаторов на выход, молекулярный вес и структурные особенности олигоариленов на основе конденсированных ароматических мономеров.

Экспериментальная часть

Методика получения сополимера нафталина с бензолом (НБ) описана в [5]. Молекулярные веса растворимых олигоариленов определяли термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [6]. ИК-спектры в диапазоне 3300—400 cm^{-1} снимали на приборе UR-10; образцы готовили в виде таблеток (2—3 mg полимера на 400 mg КВг). Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина при нагрузке 0,8 kN/cm^2 .

Обсуждение результатов

Влияние времени и температуры синтеза. Согласно данным табл. 1, процесс характеризуется отсутствием индукционного периода, быстрым достижением максимальной скорости и затем постепенным замедлением. Молекулярный вес растворимых олигоариленов меняется симбатно с выходом. Рост цепи сильно замедляется с увеличением продолжительности синтеза; на поздних стадиях происходят преимущественно процессы образования полиядерных структур путем межмолекулярной и внутримолекулярной циклизации [7], в результате чего уменьшается доля растворимой фракции сополимера.

Термостабильность сополимеров на воздухе по данным термогравиметрического анализа практически не меняется при изменении времени син-

* В работе принимала участие Г. И. Давыдова.

теза от 10 до 420 мин. (начало интенсивного разложения — 520–525°). Увеличение длины цепи полимеров с системой сопряжения, как правило, приводит к возрастанию термостабильности. Однако в нашем случае при этом одновременно увеличивается разветвленность цепи (по данным ИК-спектров, увеличивается относительная интенсивность полосы поглощения при 700 см^{-1} , характеризующей концевые фенильные группы (табл. 1)). По-видимому, в исследованном ряду НБ два фактора — увеличение \bar{M}_n и уменьшение регулярности структуры — взаимно компенсиру-

Таблица 1

Выход и свойства сополимеров НБ, полученных при разных временах синтеза при 40° *

Время синтеза, мин.	Выход полимера, % на нафталин	Растворимая часть в полимере, %	\bar{M}_n растворимого полимера	K^{**}	Т. размягч., °C
10	44,5	97,8	640	0,32	180
30	51,2	91,1	1000	0,55	—
60	59,0	85,0	1000	0,64	—
420	78,5	70,0	1150	0,80	235

* Здесь и в табл. 2, 4 нафталин — 1 моль, бензол — 6,7 моля, AlCl_3 — 1 моль, CuCl_2 — 2,5 моля, H_2O — 0,1 моля.

** За коэффициент разветвления K принято отношение «пиковых» интенсивностей полосы поглощения фенильных групп при 700 см^{-1} и полосы поглощения при 460 см^{-1} , характерной для нафталина и его производных.

Таблица 2

**Выход и свойства сополимеров НБ, полученных при различных температурах синтеза
(Продолжительность 2 часа)**

Температура синтеза, °C	Выход полимера, % на нафталин	Растворимая часть в полимере, %	\bar{M}_n растворимого полимера
20	66	97,7	910
40	73,5	76,0	1030
70	70	59,0	1350

ются, так что термостабильность сополимеров в заметной степени не изменяется. На ранних стадиях полимеризации в ИК-спектрах полимеров наблюдается плечо $806–810 \text{ см}^{-1}$, характерное для *n*-фениленовых групп, интенсивность которого уменьшается с возрастанием времени синтеза, так что уже при 60 мин. синтеза оно становится незаметным.

Данные табл. 2 показывают, что повышение температуры синтеза в пределах 20–70° практически не влияет на общий выход полимера, однако, при этом значительно понижается доля растворимого полимера. Причиной может быть как повышение молекулярного веса полимера, так и внутримолекулярная и межмолекулярная циклизация, которой благоприятствует повышение температуры. Эти результаты находятся в противоречии с данными Ковачика с сотр. [4, 7] о том, что при полимеризации хлорбензола на системе AlCl_3 — CuCl_2 с повышением температуры выход полимера повышается, а молекулярный вес понижается. Противоречивые результаты, полученные на одной и той же катализитической системе, объясняются различной активностью мономеров. Бензол и нафталин являются гораздо более активными мономерами, чем хлорбензол, так что уже при

сравнительно низких температурах ($20-40^\circ$) достигается максимальный выход, чего не наблюдается для хлорбензола. Рост молекулярного веса сополимера НБ, по-видимому, связан с ослаблением устойчивости комплексов растущего иона с ароматическим субстратом при повышении температуры и, следовательно, увеличением его реакционноспособности. Именно комплексообразование оказывает наиболее существенное влияние на изменение молекулярного веса олигоариленов на основе нафталина и бензола с температурой как вследствие более высоких, чем в случае хлорбензола и бензола, донорных свойств среды, так и большей степени резонансной стабилизации растущего нафтониевого иона, по сравнению с бензониевым и хлорбензониевым. В противоположность этому, в случае полимеризации хлорбензола и бензола наиболее существенное влияние на

Таблица 3

Влияние соотношения нафталин : бензол на выход и свойства НБ
(40° , продолжительность синтеза 2 часа; мономеры (нафталин + бензол) — 4 моля, разбавитель (до постоянного объема) — хлороформ;
 AlCl_3 — 1, CuCl_2 — 2,5, H_2O — 0,1 моля)

Полимеры, №	Содержание нафталина и бензола, моли	Выход сополимера, % на сумму мономеров	Растворимая часть в сополимере, %	\bar{M}_n растворимого сополимера	Т. размягч., °C
1	1 : 6,7	13,3	78,5	1030	230
2	0,5 : 3,5	27,4	76,0	1380	230
3	1 : 3	34,4	89,4	1300	200
4	2 : 2	45,6	99,0	1100	170

величину \bar{M}_n при повышении температуры могут оказывать такие факторы, как деполимеризация, потеря протона растущим карбониевым ионом и обрыв цепи путем взаимодействия растущего конца с различными компонентами полимеризационной системы [4]. Все эти факторы могут приводить к уменьшению \bar{M}_n с повышением температуры.

Влияние соотношения мономеров. Представляло интерес проследить, как изменяются выход и свойства сополимеров НБ с изменением соотношения мономеров в системе.

Из табл. 3 следует, что с ростом соотношения нафталин : бензол выход сополимеров увеличивается, что связано с более высокой реакционноспособностью нафталина по сравнению с бензолом. Молекулярный вес при этом несколько уменьшается. Последнее может быть объяснено как увеличением вероятности образования нафтониевого иона, обладающего большей степенью резонансной стабилизации, чем бензониевый, так и увеличением донорных свойств ароматического субстрата, что также способствует дополнительной стабилизации растущего иона. Роль среды в стабилизации катиона проявляется также в заметном повышении молекулярного веса в присутствии хлороформа, который обладает электроноакцепторными свойствами, при сохранении соотношения сомономеров и общего объема неизменными (табл. 3, полимеры 1 и 2).

Из данных табл. 3 также следует, что с понижением мольного отношения бензол : нафталин повышается процентное содержание растворимой части в полимере. Это может быть связано как с некоторым понижением молекулярного веса (судя по соответствующим значениям для растворимой части полимера), так и с более высоким содержанием нафталиновых звеньев в сополимере с увеличением количества нафталина в мономерной смеси (известно, что олигоарилены на основе нафталина обладают значительно более высокой растворимостью, чем полифенилены [7]).

Влияние концентрации сокатализатора (воды). Оптимальная концентрация воды как сокатализатора при полимеризации бензола на системе $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$, по-видимому, чрезвычайно мала, и при больших концентрациях наблюдается очень резко выраженное обратное влияние воды на выход полимера [3]. Вероятно, и в нашем случае оптимальная концентрация сокатализатора в системе очень незначительна. Действительно, изменение количества воды от 0,1 до 1,0 моля на 1 моль AlCl_3 , при использовании тщательно обезвоженных компонентов полимеризационной системы не привело к заметному изменению выхода сополимера. Вместе с тем, при сополимеризации нафталина с бензолом не было обнаружено столь резкого падения выхода при избытке сокатализатора, как это имело место в случае полифенилена; лишь при концентрациях воды выше 1 моля

Таблица 4

Выход и свойства НБ, полученных при различных температурах загрузки AlCl_3 и CuCl_2
(40°, продолжительность синтеза 2 часа)

Температура загрузки, °C	Выход полимера, % на нафталин	Растворимая часть в полимере, %	\bar{M}_n растворимого полимера	Т. размягч., °C
40	94	98	1120	180
20	75	85	1050	240
10	74	80	1030	245

на 1 моль AlCl_3 отмечалось некоторое падение выхода НБ (с 75 до 51% при содержании 3 моля воды на 1 моль AlCl_3).

Несовпадение с литературными данными для полифенилена может быть объяснено следующим образом. Падение выхода в случае полимеризации бензола связано с гидролизом и дезактивацией AlCl_3 в присутствии избытка воды [3], которые могут протекать до начала полимеризации, в индукционном периоде. Вместе с тем с-полимеризация конденсированных ароматических соединений характеризуется отсутствием индукционного периода. Возможно, что в этом случае активные центры образовывались еще до введения воды в систему в процессе загрузки, и поэтому избыток воды не сказывался резко на выходе полимеров.

Действительно, если при сополимеризации нафталина с бензолом избыток воды (3 моля) вводить в AlCl_3 (1 моль) до загрузки нафталина, наблюдается полное подавление процесса образования полимера, вероятно, из-за гидролиза и дезактивации AlCl_3 .

Сохранение молекулярного веса сополимеров НБ в пределах 1000–1100 при увеличении концентрации воды до 3 молей на 1 моль AlCl_3 говорит о том, что обрыв цепи избытком сокатализатора в заметной степени не происходит.

Следует отметить, что все образцы НБ, полученные с различными количествами сокатализатора, характеризуются очень близкими ИК-спектрами и примерно одинаковой термостабильностью.

Влияние условий загрузки катализаторов. Начальная температура синтеза оказывает существенное влияние на выход и свойства олигоарилленов на основе конденсированных ароматических соединений.

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что с повышением температуры смеси нафталина с бензолом, при которой загружаются AlCl_3 и CuCl_2 , при неизменной температуре синтеза возрастает выход сополимера и содержание в нем растворимой части. Однако при этом получаются более разветвленные полимеры, что подтверждается увеличением растворимости, снижением температуры размягчения, а также увеличением в ИК-спектрах относительной интенсивности полосы поглощения

при 700 см^{-1} , характерной для фенильных групп, которые, как известно, составляют разветвление цепи [8]. Отмеченный факт связан, по-видимому, с возрастанием концентрации активных центров на основе бензола, возникающих уже при загрузке AlCl_3 и CuCl_2 , с повышением температуры загрузки.

В заключение отметим, что выявленные и обсужденные в работе закономерности, имеющие место при синтезе олигоариленов на основе конденсированных ароматических соединений в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 , позволяют направленно влиять на выход, молекулярный вес, а также некоторые структурные характеристики получаемых олигомерных продуктов.

Выходы

1. Обнаружено, что образование сополимеров нафталина с бензолом в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 протекает без индукционного периода. Повышение температуры синтеза в пределах $20-70^\circ$ практически не влияет на общий выход полимеров, однако уменьшает процентное содержание растворимых полимеров и повышает величину \bar{M}_n .

2. Показано, что с ростом отношения нафталин : бензол при сохранении общей концентрации мономеров неизменной увеличивается выход сополимеров и несколько понижается их молекулярный вес. Процентное содержание растворимой части в полимере возрастает с ростом отношения нафталин : бензол.

3. Обнаружено, что избыток сокатализатора (воды) в системе до 1 моль на 1 моль AlCl_3 не оказывает существенного влияния на выход \bar{M}_n и структурные характеристики сополимеров нафталина с бензолом.

4. Установлено, что с повышением температуры загрузки AlCl_3 и CuCl_2 при неизменной температуре синтеза возрастает общий выход полимера и содержание в нем растворимой части, что связано с увеличением степени разветвленности структуры образующихся олигоариленов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovacic, A. Kugiaakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
3. P. Kovacic, J. Oziomek, J. Organ. Chem., 29, 100, 1964.
4. P. Kovacic, L. C. Hsu, J. Polymer Sci., 4, A-1, 5, 1966.
5. В. А. Григоровская, Диссертация, 1969.
6. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
7. P. Kovacic, J. T. Uchic, L. C. Hsu, J. Polymer Sci., 5, A-1, 945, 1967.
8. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., А12, 1497, 1970.

INFLUENCE OF THE SYNTHESIS CONDITIONS ON THE YIELD, MOLECULAR WEIGHT AND STRUCTURE OF OLIGOARYLENES OBTAINED IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM CHLORIDE AND CUPRIC CHLORIDE

N. I. Astrakhantseva, A. A. Berlin, A. A. Brikenstein,
V. A. Grigorovskaya, V. K. Skachkova

Summary

A study has been made of the effect of the synthesis time and temperature, the monomers ratio, the cocatalyst concentration and the charging conditions on the yield, molecular weight and structure of oligoarylenes obtained by σ -polymerization of condensed aromatic monomers, as exemplified by copolymerization of naphthalene and benzene.