

УДК 541.64 : 542.954

О СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНА

*A. B. Рагимов, С. И. Садых-заде, Т. Ш. Закиров,
А. А. Берлин*

Метод окислительной поликонденсации бензола, предложенный Ковалчиком [1, 2], дал возможность синтезировать высокотермостабильные полифенилены [3] и их гомологи [4, 5]. Мы использовали данную реакцию для синтеза производных полифенилена, содержащих функциональные группы.

Нами изучен процесс окислительной поликонденсации диметилового эфира гидрохинона (ДЭГ) в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 и исследованы продукты поликонденсации. ДЭГ в качестве исходного мономера был выбран по той причине, что наличие метоксильных групп в полимере позволило нам надеяться на получение полифениленов с улучшенными физико-механическими свойствами.

При поликонденсации ДЭГ в *n*-гептане и в массе выходы полидиметоксифенилена (ПДМФ) (таблица) близки к выходам полифенилена [1].

Некоторые свойства синтезированных полимеров

Полимер	Температура реакции, °C	Выход, %	Элементный состав, %			ЭОЕ, мэ-экв/г	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	\bar{M}_n^*	Т. размягч., °C
			С	Н	О				
ПДМФ-1	37	28,2	67,21	5,62	27,17	0,91	—	—	360 **
ПДМФ-1 _{эф}	37	9,4	68,01	5,53	26,46	—	0,06	610	60
ПДМФ-3	100	64,4	68,23	4,82	26,95	0,88	0,21	1326	110—115
ПДМФ-4	100	49,0	68,43	5,68	26,89	0,12	0,24	1505	170 **
Гидролизованный:									
ПДМФ-1	—	—	64,92	6,07	29,01	17,40	0,12	—	>360 **
ПДМФ-1 _{эф}	—	—	64,32	6,17	29,51	9,15	0,10	—	>360 **
ПДМФ-3	—	—	65,10	6,06	28,84	13,10	0,11	—	>360 **

* \bar{M}_n — среднечисленный молекулярный вес. ** Разложение.

и полинафтилина [4], полученных по этой реакции. Однако замена *n*-гептана полярными растворителями приводит к заметному увеличению выхода полимера: в нитробензоле выход достигает 49,0%, в нитрометане — 64,8%. Следует отметить, что нитрометан ингибирует процесс дегидрополиконденсации бензола в данной системе.

Варьирование температуры реакции в интервале 44—100° (рис. 1, а) существенно меняет выход полимера при проведении поликонденсации в нитрометане. Наибольшие выходы полимеров при поликонденсации ДЭГ в гептане и в расплаве мономера получаются при 37—55°.

Основная часть полимера образуется уже в начальной стадии поликонденсации ДЭГ (рис. 1, б). Увеличение продолжительности реакций до 10 час. способствует повышению выхода полимеров на 3—16%. Следует

отметить, что многоатомные фенолы (гидрохинон, цирокатехин, резорцин) в указанных условиях образуют незначительные количества (2–3%) полимеров.

Полимеры, полученные при поликонденсации ДЭГ в *n*-гептане (ПДМФ-1) и в расплаве мономера (ПДМФ-2), имеют окраски красно-кирпичного цвета. Они частично растворяются в эфире (~30%), ацетоне (45–60%) и диметилформамиде (ДМФ). Фракция, растворимая в эфире (ПДМФ-1_{аф}), имеет желтый цвет (в расплавленном состоянии – красный) и размягчается при 55–60°. Она образует прочные прозрачные пленки и

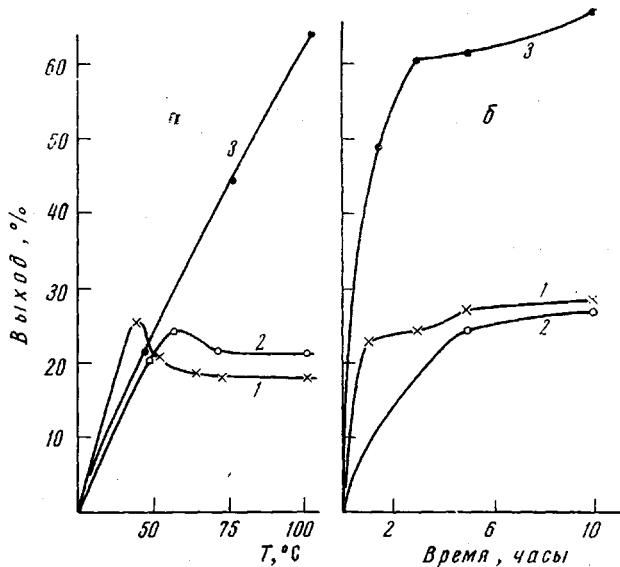


Рис. 1. Зависимость выхода ПДМФ от температуры (время реакции 5 час.) (а) и от времени при $37 \pm 0,5$ (1), $56 \pm 0,5$ (2) и $100 \pm 0,5$ ° (3) (б) в гептане (1), в расплаве мономера (2) и в нитрометане (3)

обладает относительно хорошей адгезией к стеклу и металлам (50–55 г/см²). ПДМФ-1_{аф} под воздействием формалина и катализатора отверждается.

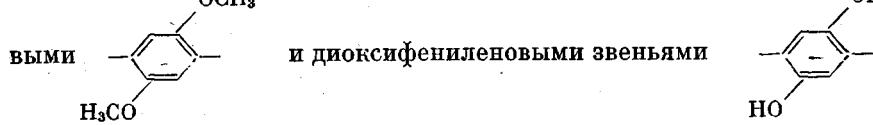
Полимер, полученный в нитрометане (ПДМФ-3), является черным стеклообразным продуктом, хорошо растворимым в эфире (49,7%), ацетоне (94,6%) и ДМФ. Его теплостойкость выше (110–115°), чем ПДМФ-1_{аф}. По-видимому, ПДМФ-3 состоит из линейных и разветвленных макромолекул более высокого молекулярного веса (таблица), чем ПДМФ-1_{аф}. Этот полимер тоже образует пленки из растворов и расплава.

Заниженное содержание углерода в полученных полимерах (таблица) по сравнению с рассчитанным (70,6%) связано с частичным гидролизом метоксильных групп в процессе синтеза и обработки полимера. Это подтверждается определением электронообменной емкости (ЭОЕ) и анализом ИК-спектров полимеров. Как видно из рис. 2, в спектрах полимеров, наряду с полосами ароматического кольца ($1604, 1582, 1489$ и 1404 см^{-1}), метоксильных (2837 см^{-1}), метильных групп ($2935, 1459\text{ см}^{-1}$) и простой эфирной группы (1039 см^{-1}), появляются интенсивные полосы поглощения фенольных групп ОН в 1204 и 3380 см^{-1} .

Идентичность основных полос в спектрах полимеров (рис. 2) указывает на то, что проведение поликонденсации в различных условиях не влияет на структуру звеньев макромолекул, но, по-видимому, влияет на молекулярный вес и степень их разветвления. Наблюдается некоторое различие в ИК-спектре фракции ПДМФ-1, растворимой в эфире, по сравнению со спектрами других полимеров: появляется интенсивная полоса

поглощения хинонных карбонилов 1656 cm^{-1} , которая после восстановления исчезает.

Все приведенные выше данные показывают, что при поликонденсации ДЭГ в указанных условиях получаются полимеры с диметоксифенилено-



Образование полигидрохинонов при гидролизе указанных полимеров также подтверждают предложенные выше структуры полиметоксифениленов.

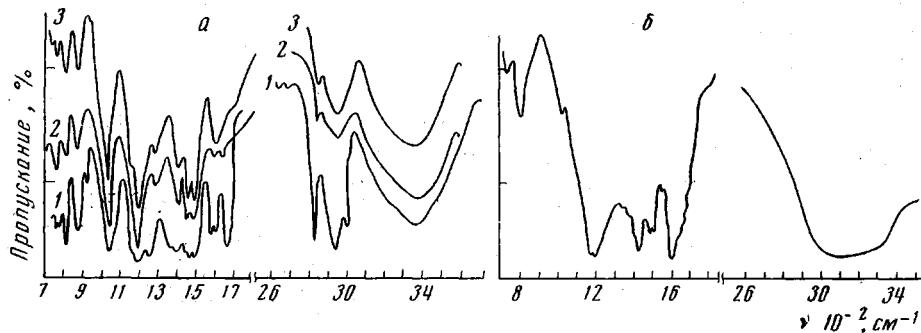


Рис. 2. ИК-спектры ПДМФ-1_{эф} (1), ПДМФ-1 (2) и ПДМФ-3 (3) (а) и гидролизованного ПДМФ-1 (б)

Как видно из таблицы, найденный элементный состав гидролизованных полиметоксифениленов хорошо согласуется с рассчитанным составом полигидрохинона: С — 65,43%, Н — 5,48%, О — 29,09%. Высокое значение ЭОЕ (т. е. содержание гидрохинонных групп) у этих полимеров и приобретение растворимости в водных щелочах тоже указывает на образование полигидрохиноновых структур при гидролизе полиметоксифениленов. Как и следовало ожидать, в ИК-спектрах (рис. 2) последних значительно уменьшается (или исчезает) интенсивность полосы группы CH_3O и CH_3 , усиливаются и расширяются полосы группы OH в 1200 и 3357 cm^{-1} . Благодаря увеличению числа межмолекулярных водородных связей спектры становятся диффузными.

Полигидрохиноны являются темно-коричневыми аморфными порошками, частично растворяются в полярных растворителях и не плавятся; разлагаются выше 360° . Полигидрохиноны имеют электрообменные свойства и высокие значения ЭОЕ (таблица).

Экспериментальная часть

Полимеризация ДЭГ. 0,1 моль ДЭГ (т. пл. 55 — 56°) загружали в трехгорловую колбу объемом 200 мл, содержащую 60 мл н-гептана («эталонный»), и при перемешивании добавляли смесь катализаторов, состоящую из 0,05 моль безводного AlCl_3 (х.ч.) и 0,05 моль CuCl_2 (ч.), и 0,3 мл дистиллированной воды. Далее реакционную колбу, соединив с обратным холодильником, нагревали до $37 \pm 0,5^\circ$. Через 5 час. реакционную массу отделяли от гептана фильтрованием и отмывали горячей дистиллированной подкисленной водой до полного удаления ионов меди, а далее чистой дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора; непрореагировавший мономер отделяли отгонкой парами воды, полимер сушили при 105° в течение 6 час. Растворимые полимеры дважды переосаждали из ацетоновых растворов бензолом либо гептаном.

Гидролиз ПДМФ. В трехгорловую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещали смесь 2,1 г полимера, 10 г фенола, 6,3 г H_3PO_4 , 3 г P_2O_5 и 10 г KI и при перемешивании в течение 5 час. поддерживали температуру 120° . По завершении гидролиза реакционную массу отмывали горячей водой от фенола, растворяли в 40%-ном растворе KOH, фильтровали. При этом гидролизованный поли-

мер переходил в раствор. Для выделения полигидрохинона из раствора его переосаждали добавлением 120 м.л конц. HCl. Далее полимер фильтровали, тщательно отмывали от Cl⁻ горячей дистиллированной водой и сушили при 105°.

ИК-спектры полимеров сняты на спектрометре ИКС-14А, образцы готовили прессованием смеси KBr (500 мг) + полимер (4,5 мг).

Приведенную вязкость измеряли в 1%-ном растворе в ДМФ при 25° в вискозиметре Уббелоде.

\bar{M}_n определяли криоскопическим методом в диоксановых растворах полимеров.

Выводы

1. Исследован процесс окислительной поликонденсации диметилового эфира гидрохинона и установлены оптимальные условия реакции.

2. Синтезированы и охарактеризованы пленкообразующие производные полифенилена, которые в зависимости от условий поликонденсации имеют различные физико-химические и физико-механические свойства.

3. Гидролизом полиметоксифенилена получен полигидрохинон, обладающий электронообменными свойствами и высоким значением электронообменной емкости.

Сумгайитский филиал Института
нефтехимических процессов АН АзербССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovacic, A. Kugio kys, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.
2. P. Kovacic, J. Oziomek, J. Organ. Chem., 29, 100, 1964.
3. N. D. Vicent, J. Macromol. Sci., 43, 485, 1969.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черников а, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
5. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская, Высокомолек. соед., А12, 2351, 1970.