

УДК 541(64+127):547.314

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНОКСИ-
И ФЕНИЛТИОАЦЕТИЛЕНА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

***Г. Г. Наумова, А. Х. Филиппова, В. Н. Салауров,
М. Г. Воронков***

Методом дилатометрии изучена кинетика термической полимеризации фенокси- (ФОА) и фенилтиоацетиленов (ФТА). Показано, что ФОА полимеризуется с большей скоростью. Полиеновая структура полимеров подтверждена методами ИК- и ЭПР-спектроскопии и химическими превращениями (диеновая конденсация, хлорирование и бромирование). Методами ТГА и ДТА исследована термостабильность полимеров ФОА.

Ацетиленовые эфиры и тиоэфиры ароматического ряда $\text{ArX}\equiv\text{CH}$, где $\text{X}=\text{O}, \text{S}$, являются исключительно реакционноспособными соединениями, легко вступающими в ионные и гомолитические реакции [1–3]. Одним из наиболее интересных превращений этих соединений является полимеризация, сопровождаемая образованием полиенов с системой кратных связей в макроцепи (ПСС).

Сведения о полимеризации арилэтиниловых эфиров ограничены несколькими работами [4–7]. В них показано, что феноксиацетилен легко полимеризуется термически, причем обычные ионные и радикальные инициаторы практически не ускоряют этот процесс; исключение составляют катализаторы Циглера — Натта [5]. Специфическая реакционная способность арилэтиниловых эфиров побудила нас более подробно исследовать процесс их полимеризации с привлечением кинетических методов. Ниже изложены результаты исследования кинетики термической полимеризации фенокси-(ФОА) и фенилтиоацетиленов (ФТА) и свойств полученных полимеров.

Исходные ФОА и ФТА синтезированы по методике [8] и очищены многократной перегонкой. При перегонке приемники охлаждали твердой углекислотой во избежание полимеризации мономера. Характеристика исследованных ФОА и ФТА приведена в табл. 1. Степень чистоты определяли с помощью хроматографа ХЛ-4 на неподвижной фазе полизиленгликоль с $M=15\,000$ (10%) — полифениловый эфир (5%), носитель — тefлон-6, температура в испарителе 150°. Чистота ФОА — 99,6–99,7, ФТА — 99,8%. Единственной примесью к обоим мономерам являлся соответствующий виниловый эфир или тиоэфир, от которого не удалось полностью избавиться даже методом зонной плавки.

Термическую полимеризацию осуществляли при 25, 40, 50, 60, 70° в запаянных стеклянных дилатометрах емкостью 1–2 мл с капиллярной трубочкой ($d=2,4$ – $2,8$ мм).

Дегазацию, переконденсацию мономеров и заполнение дилатометров проводили на глубоковакуумной установке при 10^{-2} – 10^{-3} тор. Дилатометры нагревали в ультратермостате У-10.

Конверсию U вычисляли по формуле [9] $U=\Delta v/vK \cdot 100\%$, где v — первоначальный объем мономера при заданной температуре, мл; Δv — изменение объема к моменту времени t , мл, равное $\pi r^2 \Delta h$, где r — радиус капилляра, см; Δh — смещение мениска раствора мономера в капилляре к моменту времени t , см; K — коэффициент контракции

$$K = \frac{v_m - v_p}{v_m} = \frac{d_p - d_m}{d_p},$$

где v_m , v_p , d_m , d_p — удельные объемы и плотности мономера и полимера. Плотность полимеров при различных температурах определяли флотационным методом и рассчитывали по формуле, приведенной в работе [10]. Значения d_m и d_p , а также K приведены в табл. 1.

Полученные полимеры очищали переосаждением из раствора в бензоле петролейным эфиром и сушили до постоянного веса при нагревании. ИК-спектры полимеров (таблетки из КВГ) снимали на спектрофотометре UR-20. Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре THN-250 «Томсон» (Франция) с разрешающей способностью $0,06 \text{ Гц}$ и чувствительностью $5 \cdot 10^{10} \text{ спин/г.}$

Таблица 1
Свойства исходных мономеров и значения коэффициента K

Мономер	T, кип., °C/топ	n_D^{20}	T, °C	d_m^t	d_p^t	K
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}\equiv\text{CH}$	50/12	1,5171	20	1,0114	1,2763	0,2076
			25	1,0088	1,2600	0,1993
			40	1,0010	1,2129	0,1745
			50	0,9958	1,2019	0,1715
			60	0,9906	1,1840	0,1634
			70	0,9854	1,1500	0,1430
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}\equiv\text{CH}$	72/6	1,5954	20	1,0804	1,3592	0,2050
			25	1,0730	1,3456	0,2020
			40	1,0632	1,3150	0,1916
			50	1,0534	0,2958	0,1866
			60	1,0440	1,2755	0,1812
			70	1,0356	1,2552	0,1745

Кривые ТГА и ДТА снимали на дериватографе; скорость нагревания $4,5 \text{ град/мин}$, величина навески 50 мг , чувствительность по ДТА $1:3$, вещество сравнения — Al_2O_3 . Наличие системы сопряженных связей в полимерах определяли с помощью реакций конденсации с малеиновым ангидридом, а также хлорированием и бромированием. Конденсацию с малеиновым ангидридом осуществляли по методике [5] в ксилиоле. При хлорировании через раствор $0,25 \text{ г}$ полимера ФОА в 20 мл бензола пропускали сухой хлор при $20\text{--}25^\circ$ в течение 10 мин. до исчезновения темной окраски. Осажденный петролейным эфиром хлорированный полимер имел, в отличие от исходного, светло-желтый цвет.

Бромирование проводили при $20\text{--}25^\circ$ прибавлением к раствору $0,25 \text{ г}$ полимера в 20 мл бензола $0,78 \text{ г}$ брома. При этом окраска не изменялась, но сразу же наблюдалось осаждение темно-коричневого полимера.

Кинетические кривые, иллюстрирующие ход термической полимеризации ФОА и ФТА, представлены на рис. 1. Они свидетельствуют о том, что процесс не имеет индукционного периода, а следовательно, об отсутствии ингибирующего действия кислорода. Общая скорость полимеризации закономерно увеличивается с повышением температуры.

Поскольку трудноотделимой примесью к ФОА является виниловый эфир фенола (ВЭФ), было проведено специальное исследование влияния его на скорость полимеризации. В результате установлено, что присутствие ВЭФ в количестве от $0,4$ до $3,5\%$ изменяет конверсию мономера в полимер на $2\text{--}3\%$ и практически не понижает скорость реакции. В присутствии больших количеств соответствующих виниловых эфиров (более 4%) как для ФОА, так и для ФТА наблюдается некоторое уменьшение скорости полимеризации.

Зависимость $\lg(a-x)=f(\tau)$ и полулогарифмическая анаморфоза $\lg \frac{\Delta v_{\max}}{\Delta v_{\max}-\Delta v_\tau}=f(\tau)$ подтверждают первый кинетический порядок реакции.

Константы скорости вычислены двумя методами — графически и с использованием интегральной формы кинетического уравнения; совпадение результатов хорошее (их средние значения приведены в табл. 2). Энергии активации E_a , вычисленные графически, для ФОА и ФТА равны $20,8$ и $19,6 \text{ ккал/моль}$ соответственно (рис. 2).

Полимеры ФОА и ФТА — твердые вещества от светло-коричневого до черного цвета, отличающиеся в зависимости от условий получения температурой плавления и растворимостью. Так, при 70° образуется в основном плохо растворимый полимер феноксиацетилена, не плавящийся до 300°. При 50, 40 и 25° образуется растворимый полимер с т. пл. 70–80°, а при 60° выделены как растворимая, так и нерастворимая в бензole фракции.

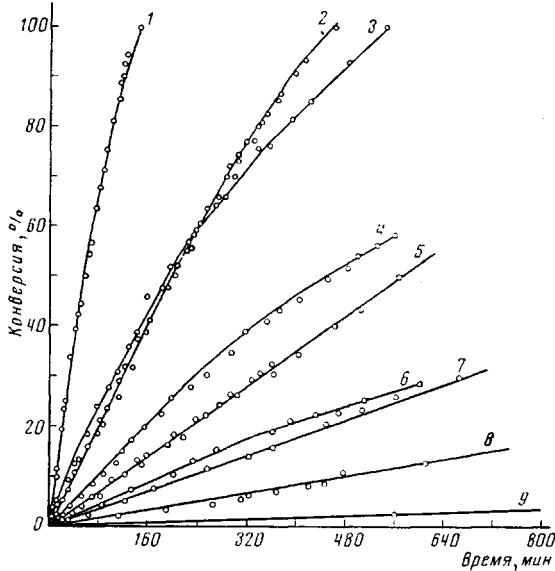


Рис. 1. Кинетические кривые термической полимеризации ФОА (1, 2, 5, 7, 9) и ФТА (3, 4, 6, 8) при 70 (1, 3), 60 (2, 4), 50 (5, 6), 40 (7, 8) и 25° (9)

ФТА при 40–70° образует растворимый полимер с т. пл. 70–85°. Молекулярные массы полимеров ФОА составляют 1500–2500 (метод обратной эбуллиоскопии). Синтезированные полимеры ФОА и ФТА обладают электропроводностью ($\sigma = 10^{-13} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), характерной для высокоменных полупроводников. Аналогично полифенилацетилену [11] они характеризуются достаточно высокой концентрацией парамагнитных частиц ($10^{17} - 10^{18} \text{ спин/г}$).

Таблица 2

Значения констант скорости k термической полимеризации
ФОА и ФТА

Мономер	$k \cdot 10^{-3} (\text{мин}^{-1})$ при температуре, °С			
	70	60	50	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}\equiv\text{CH}$	9,835	2,785	0,946	0,402
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}\equiv\text{CH}$	3,210	1,365	0,571	0,195

Наличие сопряженной полиеновой структуры [4–6] в полимерах ФОА и ФТА подтверждается также их химическими свойствами.

Так, реакция Дильса — Альдера с малеиновым ангидрилом, характерная для сопряженных диенов, приводит в случае полимеров ФОА и ФТА к образованию продукта, содержащего 25–30% малеинового ангидрида, что соответствует 50–60% прореагировавших двойных связей. Реакции хлорирования и бромирования протекают весьма легко. Хлорированный полимер ФОА содержит 35,8% хлора, что соответствует почти теоретич-

скому значению (37,6%) из расчета присоединения по всем двойным связям. В результате бромирования получен полимер с содержанием брома вдвое меньше теоретического. ИК-спектры обоих полимеров характеризуются большей разрешенностью в области двойных связей по сравнению с исходными полимерами ФОА (рис. 3). Это может быть следствием изменения характера двойных связей и появления связей нового типа. Новая ин-

Рис. 2. Зависимость константы скорости термической полимеризации ФОА (1) и ФТА (2) от температуры

Рис. 3. ИК-спектры:

1 — исходный полимер ФОА; 2 — хлорированный; 3 — бромированный полимер ФОА; 4, 5 — растворимая и нерастворимая фракция аддукта с малеиновым ангидрилом; 6 — аддукт ФТА с малеиновым ангидрилом; 7 — полимер ФТА

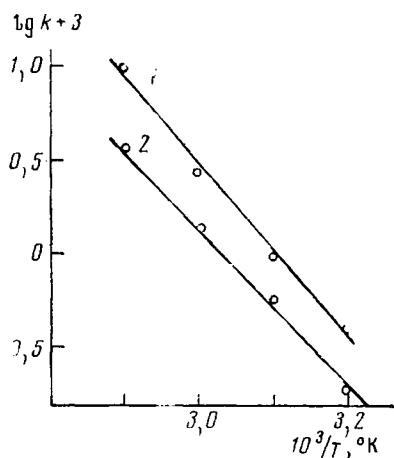


Рис. 2

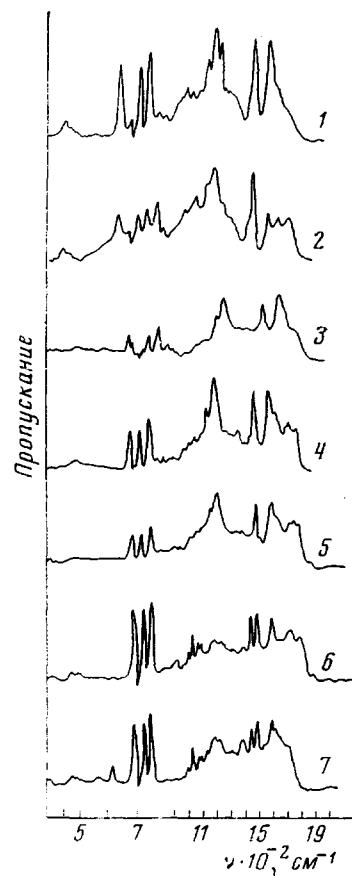
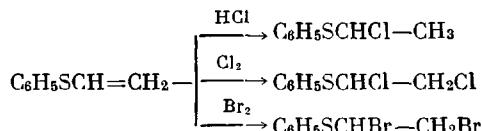


Рис. 3

тенсивная полоса 840 см^{-1} в спектрах обоих полимеров свидетельствует о наличии процесса заместительного галогенирования в *пара*-положении бензольного кольца.

Бромирование поли-ФТА, вероятно, сопровождается отщеплением фенилтиильных групп. Об этом свидетельствует существенное снижение содержания серы (4,20%) по сравнению с теоретическим из расчета присоединения брома к каждой двойной связи полиеновой цепи (10,9%), что подтверждено нами специальными опытами по гидрохлорированию и бромированию фенилтиоэтена:



Получаемые при этом α , β -галогенэфиры в отличие от соответствующих кислородных аналогов являются очень неустойчивыми.

Характеристика полученных галогенированных полимеров дана в табл. 3. Галогенсодержащие полимеры обладают пониженной горючестью

Таблица 3

Характеристика полимеров ФОА и ФТА и продуктов их превращения

Полимеры на основе	Продукт реакции	Т. размягч., °С	Найдено, %				Растворимость
			C	H	S	галоген	
ФОА	— С малеиновым ангидридом	120–134	79,12	4,80	—	—	Бензол, ацетон
		180–200	73,24	4,50	—	—	Бензол, ацетон
	С хлором С бромом	>250	71,55	4,36	—	—	Нерастворим в бензолове, ацетоне
		>300	49,14	3,89	—	35,77	Бензол, ацетон
ФТА	— С малеиновым ангидридом С бромом	>200	38,73	5,72	—	25,12	Ацетон, диметилсульфоксид
		74–84	69,45	4,19	22,16	—	Бензол, ацетон
		92–108	66,83	4,14	18,12	—	Ацетон
		138–146	—	—	4,20	33,62	Нерастворим в ацетоне

Таблица 4

Продукты, образующиеся при нагревании полимера ФОА на воздухе (4 часа)

T, °C	Потеря массы, %	Найдено, %			Спектр ЭПР			
		C	H	C/H	в вакууме		на воздухе	
					N·10 ¹⁷ , спин/г	ΔH, эс	N·10 ¹⁷ , спин/г	ΔH, эс
Исходный полимер	77,48	5,11	15,2	2,4	—	5,7	—	—
100	8,0	78,36	5,02	15,6	1,6	6,5	3,5	7,0
200	37,7	75,73	4,10	18,5	7,1	5,5	10,8	5,5
300	56,6	72,55	2,94	24,7	30,2	4,7	63,0	5,6

по сравнению с исходными и содержат реакционноспособные атомы галогенов, которые могут послужить центрами новых полимераналогичных превращений.

Ранее показано [4, 6], что термодеструкция полимера ФОА сопровождается отрывом феноксигрупп и структурированием с образованием конденсированных ароматических систем. Нам представлялось интересным более детально исследовать поведение поли-ФОА при нагревании методами ТГА и ДТА.

Как видно из рис. 4, деструкция полимера ФОА начинается выше 120° и протекает почти с постоянной скоростью до 350°, когда потеря массы достигает 45 %. При повышении температуры до 480° скорость деструкции заметно понижается, по-видимому, вследствие образования более термостойкой структуры. Выше 500° начинается ускоренное выгорание, заканчивающееся при 650°. Это подтверждает интенсивная экзотерма с максимумом при 550° на кривой ДТА. Вероятно, на первой стадии деструкции (до 350°) происходит выделение фенола за счет отрыва групп C₆H₅O, на что также указывает наличие эндотермы в области 200–330°. Указанный процесс приводит к межмолекулярной конденсации полиеновых цепей с образованием более устойчивых к дальнейшему нагреванию полиароматических структур (рис. 4). Это подтверждается изучением нагревания полимера ФОА на воздухе при 100, 150, 200, 300° в течение 4 час. Как видно из табл. 4, повышение температуры нагревания резко увеличивает отношение С/Н, что указывает на образование продукта карбонизации, который обладает высокой концентрацией парамагнитных центров. Такое поведение при нагревании характерно для большинства ПСС. Одновременно происходит окисление, на что указывает увеличение относительной интенсивности полосы поглощения групп C=O при 1720 см⁻¹ (рис. 5, кри-

вая 3). Интересно отметить, что отношение интенсивностей полос поглощения при 1490 (скелетные колебания связей C=C кольца) и 1200 cm^{-1} (валентные колебания C—O—C) остается постоянным (кривые 1, 2), а отношение интенсивностей полос поглощения при 1585 (валентные колебания C—H бензольного кольца) и 1620 cm^{-1} (полиеновая цепочка + конденсированная ароматическая система) (кривая 4) почти линейно уменьшается с ростом температуры нагревания полимера.

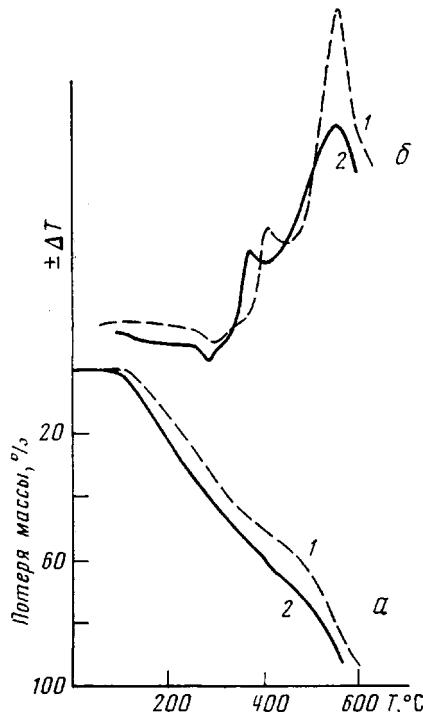


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) растворимой (1) и плохо растворимой (2) фракций поли-ФОА

Рис. 5. Отношение интенсивностей полос $I_{\text{отн}}$ в ИК-спектрах полимеров, прогретых при 100–300°:

1 — D_{1200}/D_{750} , 2 — D_{1490}/D_{1200} , 3 — D_{1720}/D_{1620} ,
4 — D_{1585}/D_{1620}

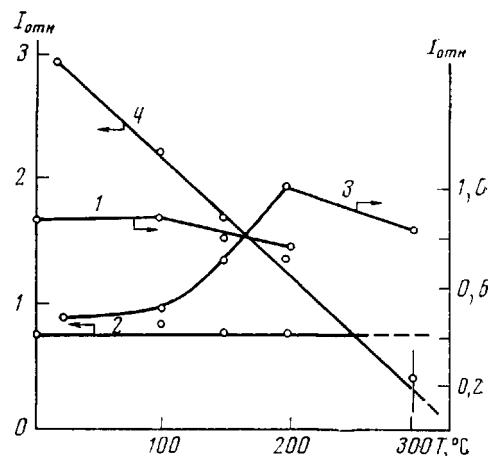


Рис. 5

Таким образом, ИК-спектры продуктов нагревания полимеров ФОА подтверждают протекание деструкции с преимущественным отрывом групп $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ и одновременным образованием поликонденсированных ароматических структур. Увеличение содержания последних в карбонизованном остатке приводит к повышению его термостойкости и согласуется с данными ЭПР и термографии.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Борисова, Диссертация, 1969.
2. А. И. Борисова, А. Х. Филиппова, В. К. Воронков, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2498.
3. А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, Г. С. Ляшенко, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 162.
4. T. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Ameg. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 55.
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Ю. Т. Асеев, Е. И. Баркан, П. П. Кисилица, Высокомолек. соед., A9, 1840, 1967.
7. G. Simionescu, S. Dumitrescu, V. Percec, Makromolek. Chem., 150, 95, 1971.
8. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, Г. С. Ляшенко, Ж. органич. химии, 5, 986, 1969.
9. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964, стр. 160.
10. П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, 1962, стр. 466.
11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.