

УДК 541.64:547.561

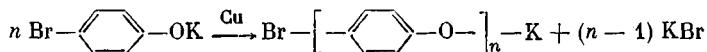
**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
*n*-БРОМФЕНОЛЯТА КАЛИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ДЛИНЫ ЦЕПИ  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОЛИГОФЕНИЛЕНОКСИДОВ**

***Э. С. Панкова, Е. Л. Марценичена, А. А. Берлин***

Исследована поликонденсация по Ульману *n*-бромфенолята калия в среде дифенилоксида. Установлено, что вследствие гетерогенности системы реакции протекает в две стадии, первая из которых представляет происходящий со значительным тепловыделением процесс превращения твердого бромфенолята с образованием низкомолекулярных  $\alpha$ -бром- $\omega$ -оксиолигофениленоксидов, а вторая — последующую поликонденсацию этих олигомеров. При использовании *n*-дибромбензола в качестве регулятора молекулярной массы выявлены оптимальные условия получения  $\alpha,\omega$ -дигромолигофениленоксидов с молекулярной массой в интервале 600–1700, заданной мольным отношением мономер : регулятор.

Как мы установили ранее [1], поликонденсация по Ульману *n*-бромфенолята калия в присутствии молекулярно-массовых регуляторов (*n*-дибромбензола и монометилового эфира гидрохинона) дает возможность получать олигофениленоксиды заданной молекулярной массы и с идентичными концевыми функциональными группами — атомами брома или OH-группами. Поскольку сведения, касающиеся поликонденсации указанного мономера, весьма ограничены, то нам представлялось целесообразным изучить эту реакцию более детально с целью выявления ее закономерностей и определения оптимальных условий регулирования длины олигомерной цепи.

Поликонденсация *n*-бромфенолята калия протекает по схеме



В качестве реакционной среды использовали дифенилоксид. В блоке, т. е. в отсутствие разбавителя, процесс развивается очень бурно, с интенсивным тепловыделением (температура повышается на 100° в течение 3–5 мин.). В результате в основном образуются продукты с разветвленной и спиральной структурой. В среде дифенилоксида тепловыделение значительно меньше. Когда температура в реакционной массе достигает ~185°, протекает быстрая реакция. Она продолжается 3–5 мин., в течение которых температура поднимается на 15–20°. При этом наблюдается практически полное исчезновение твердого бромфенолята и переход образовавшегося олигомера в раствор, после чего температура начинает падать. При более низкой температуре бромфенолят конденсируется, но со значительно меньшей скоростью. Как видно из табл. 1, при 135–140° для его количественного превращения требуется 1,5 часа. В обоих случаях реакция заканчивается образованием  $\alpha$ -бром- $\omega$ -оксиолигофениленоксидов с молекулярной массой порядка 700.

Варьирование количества катализатора (табл. 2) позволило установить его оптимальное значение — 0,025 г/ат на 1 моль мономера. В области значений катализатора ниже оптимального степень превращения бромфеноля-

та увеличивается с повышением количества катализатора. Также соответственно изменяется и молекулярная масса образующихся олигомеров.

На рис. 1 показано изменение содержания брома в продукте в ходе дальнейшего прогревания реакционной массы. Судя по количеству брома, молекулярная масса продукта постепенно повышается, что свидетельствует о поликонденсации олигомерных цепей. После 3 час. выдержки при

Таблица 1

**Поликонденсация *n*-бромфенолята калия при 135–140°**  
(Количество мономера – 0,04 моля, дифенилоксида – 20 мл)

[Cu] · 10 <sup>4</sup> , г/ат	{ <i>n</i> -Дибром- бензол} · 10 <sup>4</sup> , моли	Продолжи- тельность опыта, часы	Степень превращения мономера, %	Характеристика олигомеров		
				Br, %	$\bar{M}$ (расчи- танный по количество брома)	$\bar{n}$
44 *	—	1,5	83,3	11,65	680	6,5
44	—	14	88,6	10,24	780	7,8
44	110	1,5	53,2	30,0	—	—
24	110	3,5	82,2	24,6	650	4,5
24 **	24	8	94,0	11,34	705	6,8

\* Молекулярная масса продукта, определенная по гидроксильному числу, составляет 690 ( $\bar{n}=6,8$ ).

\*\* Молекулярная масса, определенная по гидроксильному числу, составляет 600 ( $\bar{n}=5,8$ ). Гидроксильные группы определены омылением сложноэфирных групп в ацетилированном продукте; ацетилирование проводили по методике, описанной в работе [2].

Таблица 2

**Влияние количества катализатора на степень превращения  
*n*-бромфенолята калия и молекулярную массу олигомеров \***  
(Количество мономера – 0,04 моля, дифенилоксида – 20 мл)

[Cu] · 10 <sup>4</sup> , г/ат	Степень превраще- ния мономера, %	Характеристики олигомеров			[Cu] · 10 <sup>4</sup> , г/ат	Степень превраще- ния мономера, %	Характеристики олигомеров		
		Br, %	$\bar{M}$ **	$\bar{n}$			Br, %	$\bar{M}$ **	$\bar{n}$
1	63,3	20,60	370	3,0	44	95,7	11,80	680	6,6
10	84,4	14,22	560	5,2	100	93,7	11,04	720	6,9
24	93,0	12,58	630	6,0					

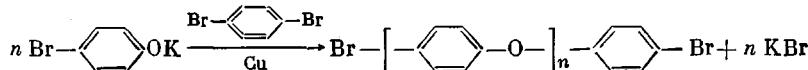
\* Опыты прекращали после окончания экзотермической реакции.

\*\* По содержанию брома.

185–190° молекулярная масса практически больше не изменяется. Повышение температуры приводит соответственно к возрастанию скорости реакции, в результате чего понижается время достижения предельной молекулярной массы. Следует отметить, что значение ее невелико и составляет величину порядка 2000. Принимая во внимание гетерогенность системы, можно предположить, что трудность роста цепей обусловлена уменьшением эффективности катализа вследствие значительного понижения концентрации функциональных групп. Не исключено также, что при такой молекулярной массе возрастает роль ассоциативного порядка в олигомере.

Выявление оптимальных условий регулирования длины олигомерной цепи проводили с использованием в качестве молекулярно-массового регулятора *n*-дибромбензола. В его присутствии образуются  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигромоли-

гофениленоксиды по схеме



Регулятор применяли в количестве, которое требуется для синтеза олигомеров со степенью поликонденсации  $n=3-17$ . Полученные данные сведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты исследования регулирования длины цепи олигофениленоксидов

(Количество мономера — 0,04 моля, дифенилоксида — 20 мл)

[Cu] · 10 <sup>4</sup> , г/ат	[ <i>n</i> -Ди- бромбен- зол] · 10 <sup>4</sup> , моля	T, °C	Продол- житель- ность, часы	Характеристика олигомеров		
				Br, % (по Шо- нигеру)	$\bar{M}$ (по со- держанию Br)	$n$ по содер- жанию Br вычислено из мольного отношения мономер: регулятор
24	26	185-190	2	11,61	—	—
24	24	185-190	3	9,76	1640	15,2
15	24	185-190	3	9,80	1630	15,2
10	26	185-190	3	10,17	1570	14,5
24	26	220-225	1	9,65	1650	15,4
24	26	220-225	3	9,49	1690	15,5
10	34	185-190	2	12,48	—	—
10	34	185-190	3	11,58	1380	12,5
31	34	220-225	1	11,68	1370	12,3
44	48	185-190	1	16,15	—	—
44	48	185-190	2	12,75	1250	11,1
44	48	185-190	3	14,15	1100	9,4
24	48	220-225	3	13,56	1180	10,3
24	70,6	185-190	1	18,42	—	—
24	70,6	185-190	2	16,15	990	8,2
24	70,6	220-225	3	16,68	960	7,8
44*	97	185-205	5 мин.	19,82	807	6,2
100**	110	185-205	5 мин.	21,07	760	5,7
44	132	185-205	5 мин.	19,51	820	6,3
100***	110	—	5 мин.	26,49	600	4,0

\* Найдено, %: С 63,92; Н 3,53; Br 19,51. Вычислено для  $M=807$  ( $n=6,2$ ), %: С 64,29; Н 3,59; Br 19,88.

\*\* Найдено, %: С 63,28; Н 4,01; Br 21,13. Вычислено для  $M=761$  ( $n=5,7$ ), %: С 63,45; Н 3,55; Br 21,00.

\*\*\* Опыты проводили в растворе в сульфолане. В этом случае поликонденсация протекает без заметного температурного скачка, поэтому нагревание реакционной массы прекращали после того, как температура достигала 205°.

На рис. 2 представлены результаты исследования реакции в присутствии регулятора при разных условиях поликонденсации. Кривая I рис. 2 построена по данным первой стадии реакции, когда происходит превращение твердого бромфенолята. Восходящий участок этой кривой отражает возрастание количества брома в продукте по мере увеличения в реакционной смеси количества регулятора, причем, судя по нижнему перегибу, *n*-дибромбензол начинает заметно вступать в реакцию, когда его содержание достигает 0,06 молей на 1 моль мономера. «Запределивание» кривой свидетельствует о полном исчерпании в реакции КО-групп, что происходит при количестве *n*-дибромбензола, близком к 0,24 моля на 1 моль мономера. Образующиеся на этой стадии продукты представляют собой  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромолигофениленоксиды с одинаковой степенью поликонденсации 5,5-6,0. Эта величина соответствует степени поликонденсации  $\alpha$ -бром- $\omega$ -оксиолигофениленоксида, выделяемого после завершения поликонденсации исходного мономера в отсутствие регулятора, но оказывается выше значений, рассчитанных из тех мольных отношений мономер : регулятор, которые использовали в приведенных экспериментах. Отсюда можно сделать следующее заключение. Поскольку поликонденсация бромфенолята протекает в

основном в твердой фазе, скорость этой реакции намного превышает скорость реакции мономера с регулятором, который находится в растворе, т. е. в другой фазе. Поэтому *n*-дибромбензол реагирует не с бромфенолятом, а с образующимися в результате его поликонденсации низкомолекулярными продуктами, переходящими в раствор. Таким образом, в первой стадии процесса *n*-дибромбензол, по существу, не принимает участия в регулировании длины цепи. Поэтому при выбранных условиях реакции  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромолигофениленоксиды со степенью поликонденсации 5 или ниже получить невозможно. Однако, если регулятор находится в одной фазе с мономером, т. е. либо в растворе (последний опыт

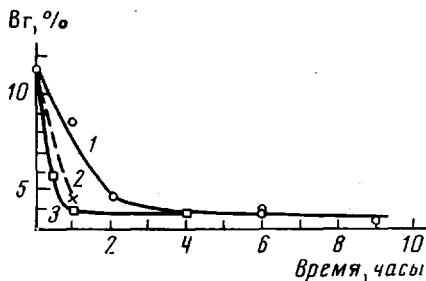


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания брома в олигомере в зависимости от продолжительности и температуры реакции: 1 — 185—190°, 2 — 220—225°, 3 — 240—245°

Рис. 2. Изменение содержания брома в олигомере в зависимости от количества *n*-дибромбензола (Per):

I — первая стадия реакций; II — теоретическая кривая; III — при разных условиях поликонденсации: 1 — 185—190°, 2 часа; 2 — 185—190°, 3 часа; 3 — 220—225°, 1 час; 4 — 220—225°, 3 часа; 5 — первая стадия реакции

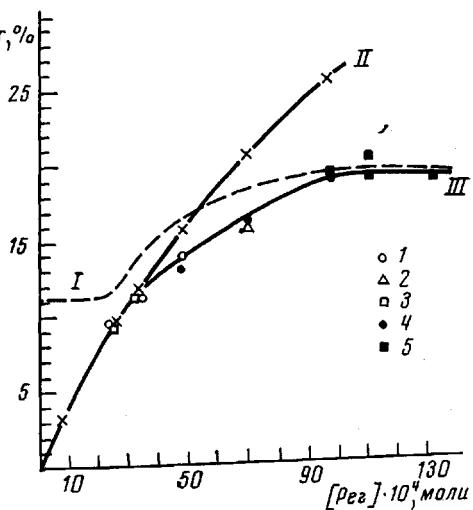


Рис. 2

табл. 3), либо в твердой фазе, когда в качестве регулятора используют метоксифенолят калия [1], то при соотношении мономер : регулятор = 0,04 : 0,011 получаются соответственно  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромолигофениленоксид и  $\alpha$ -окси- $\omega$ -метоксиолигофениленоксид со степенью поликонденсации, заданной этим соотношением, т. е.  $\sim 4$ . Такой же эффект достигается уменьшением скорости поликонденсации при понижении температуры (табл. 1). В этом случае, участвуя в поликонденсации твердого бромфенолята в качестве передатчика, *n*-дибромбензол заметно замедляет реакцию, поэтому полное превращение мономера при 135—140° происходит в присутствии регулятора не за 1,5, а за 3 часа. Следует, однако, отметить, что при этой температуре, судя по данным табл. 1, значительно понижена как скорость поликонденсации низкомолекулярных продуктов, так и скорость взаимодействия с ними *n*-дибромбензола. Вследствие этого исключается практическая целесообразность получения при такой температуре олигомеров с  $n > 6$ .

Как видно из табл. 3, регулирование молекулярной массы осуществляется в период дальнейшей поликонденсации олигомерных цепей. Следует отметить, что в присутствии регулятора, когда он находится в количествах  $< 0,24$  моля на 1 моль мономера, реакционная масса после превращения твердого бромфенолята представляет собой смесь, состоящую из низкомолекулярных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибром- и  $\alpha$ -бром- $\omega$ -оксиолигофениленоксидов, а также непрореагировавшего остаточного *n*-дибромбензола. Как следует из верхнего перегиба кривой I (рис. 2), отражающего исчерпание КО-групп в ходе первой стадии реакции, *n*-дибромбензол полностью взаимодействует

с образующимися при этом низкомолекулярными продуктами только при 1,5-кратном избытке его по отношению к их количеству. Поэтому даже тогда, когда мольное отношение *n*-дibромбензола и низкомолекулярных продуктов ниже единицы, в реакционной массе всегда находится некоторое количество свободного *n*-дibромбензола.

Из сопоставления приведенных в табл. 3 результатов следует, что молекулярная масса определяется в изученных условиях только количеством присутствующего в системе регулятора. Период же завершения процесса регулирования, о котором можно судить по «запределиванию» количества брома в продуктах, зависит от температурного и временного режима реакции. Для каждого заданного значения *n* существуют определенные оптимальные условия. Чем выше молекулярная масса олигомера, тем более жесткие условия требуются для его получения.

Кривые II и III на рис. 2 показывают изменение содержания брома в продуктах реакции (их средней молекулярной массы) в зависимости от количества *n*-дibромбензола соответственно для случаев: рассчитанного из отношения мономер : регулятор и определенного для продуктов, полученных в условиях экспериментов, при которых реакция заканчивается (кривая III). Как видно, начиная с количества *n*-дibромбензола, требуемого для синтеза олигомера с  $\bar{n} \approx 12$ , экспериментальная кривая резко отклоняется от теоретической и при количестве *n*-дibромбензола, необходимом для получения олигомера с  $\bar{n}=14$ , совпадает с кривой, полученной для первой стадии поликонденсации — превращения твердого бромфенолята. Такой ход кривой, по-видимому, обусловлен двумя факторами: специфичностью протекания процесса поликонденсации в две стадии с образованием на первой из них низкомолекулярных продуктов с  $\bar{n} \approx 6$  и, вероятно, большей скоростью взаимодействия этих продуктов между собой по сравнению со скоростью их реакции с *n*-дibромбензолом. Поэтому заданная молекулярная масса может быть получена только для олигомеров со степенью поликонденсации  $\bar{n} > 12$ . При синтезе более низкомолекулярных олигомеров образуются продукты со средней степенью поликонденсации несколько выше рассчитанной. Методика эксперимента приведена в работе [1].

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
25 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Панкова, Е. Л. Марценичена, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A17, 1415, 1975.
2. C. Pinazzi, H. Hammerer, V. Steiner, D. Durand, H. Gueniffey, Compt. rend., C274, 44, 1972.