

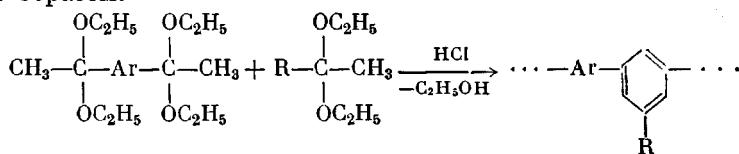
УДК 541.64:547.589

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА
НА ОСНОВЕ ЭТИЛКЕТАЛЯ 4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛА
ПУТЕМ РЕАКЦИИ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ**

***В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Какауридзе,
Д. А. Шапиро, Е. Л. Вулах***

Полициклоонденсацией в растворе в бензole в присутствии газообразного HCl с последующей термообработкой образующихся форполимеров синтезированы и исследованы полимеры полифениленового типа на основе этилкеталая 4,4'-диацетилдифенила. С целью получения растворимых форполимеров проводили совместную полициклоонденсацию кеталей 4,4'-диацетилдифенила и *m*-диацетилбензола с кеталем ацетофенона, а также синтезировали полимеры с использованием в качестве монофункционального мономера, кеталей *n*-метил-, *n*-этил- и *n*-*n*-пропилацетофенонов, *n*-бромацетофенона, 2-ацетилфлуорена и 4-ацетил-1,3,5-трифенилбензола. Изучены термо- и теплостойкость синтезированных полимеров.

Одним из новых методов синтеза полифениленов является полициклоонденсация этилкеталей ди- иmonoацетильных ароматических соединений [1–5]. На первой стадии этого процесса в растворе в мягких условиях образуются разветвленные полифенилены с относительно невысокой среднечисленной молекулярной массой \bar{M}_n [6] и активными концевыми группами (форполимеры). Схематически процесс можно изобразить следующим образом:



В качестве мономеров были использованы бискетали *n*- и *m*-диацетилбензола 4,4'-диацетилдифенила, 4,4'-диацетилдифенилоксида, этилкеталь ацетофенона и другие.

Механизм процесса циклоонденсации, как было предложено нами ранее на примере этилкетала ацетофенона [3], предполагает образование 1,3,5-замещенных бензольных колец, что обусловлено энергетическим выигрышем при формировании ароматического цикла. Доля макроциклических фрагментов незначительна [3]. Как было показано с помощью масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии [7, 8], в условиях синтеза в полимерной цепи присутствуют также дипноновые (α -метилхалконовые) фрагменты.

Полученные форполимеры при термообработке превращаются в нерастворимые трехмерные полимеры с высокой тепло- и термостойкостью. Наиболее термостойкими полимерами из числа синтезированных оказались полифенилены на основе этилкеталей, образующих чисто ароматическую цепь, и в первую очередь 4,4'-диацетилдифенила и ацетофенона. Следует отметить, что указанный диацетил является технологически доступным продуктом и легко получается ацетилированием дифенила по

Таблица 1
Свойства полимеров, полученных поликонденсацией этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенила, *m*-диацетилбензола и ацетофенона

Мольное соотношение этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенила, <i>m</i> -диацетилбензола и ацетофенона	время, мин.	Форполилены			Трехмерные полимеры		
		$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$, $0,4/2$ (в CHCl_3)	\bar{M}_n (абутилпиро- нический в CHCl_3)	раствори- мость в толуоле, $\varepsilon/4$	относительная оптическая плотность по ИК-спектрам		D_{880}/D_{1660}
					D_{880}/D_{1660}	D_{1660}/D_{1860}	
1 : 0 : 1	20	22	0,08	1400	2,5	140—150	0,10
0,75 : 0,25 : 1	42	45	0,08	1400	3,0	130—140	0,20
0,50 : 0,50 : 1	58	61	0,08	1500	4,0	120—130	0,30
0,35 : 0,65 : 1	86	88	0,09	1700	5,0	110—120	0,35
0,25 : 0,75 : 1	300	—	0,10	1800	>200	90—95	0,50

реакции Фриделя — Крафтса [9]. Однако недостатком этих полимеров является относительно невысокая растворимость в толуоле и бензole, что затрудняет их синтез и усложняет переработку в изделия.

В настоящей работе синтезированы и исследованы полифенилены на основе этилкетала 4,4'-дикацетилдифенила. С целью получения растворимых полимеров нами были выбраны два пути синтеза. Первый из них заключается в полициклоконденсации этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенила, *m*-диацетилбензола и ацетофенона. Второй путь — поликонденсация этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенила с монофункциональными кеталами различного строения.

В табл. 1 приведены характеристики полимеров, синтезированных сополиклоконденсацией этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенила, *m*-диацетилбензола с кеталем ацетофенона.

Как видно из табл. 1, с увеличением доли *мета*-замещенных фрагментов увеличивается время гелеобразования τ_g . Это позволяет проводить реакцию до более глубоких степеней превращения.

Строение полученных полимеров подтверждают ИК-спектры, в которых наблюдаются полосы, характерные для 1,3,5-замещенных бензольных колец при 880 см^{-1} . С увеличением доли *мета*-замещенных бензольных колец понижается количество кетальных концевых групп (1060 см^{-1}). Это, по-видимому, можно объяснить способностью *мета*-замещенных кеталей образовать макроциклические цикло-*m*-гексафениленовые и циклофениленовые структуры [4, 10]. Помимо бензольных ядер полимер содержит «дефектные» дипноновые фрагменты (1660 и 1220 см^{-1} [7]), причем с увеличением доли *m*-диацетилбензола содержание дефектных фрагментов уменьшается, поскольку уменьшается величина отношения оптических плотностей D_{1660}/D_{1860} .

Из табл. 1 видно, что растворимость синтезированных полимеров в толуоле низка и лишь полимер, полученный при содержании в исходной смеси 0,75 моля *m*-диацетилбензола, обладает хорошей раствори-

мостью. Следует отметить, что в хлороформе все синтезированные полимеры растворяются достаточно хорошо на холоду.

Температура текучести форполимеров, определенная на пластомере для таблетированного холодным прессованием образца, понижается с увеличением доли *мета*-замещенных фрагментов от 150 до 90°.

Термообработка форполимеров при 350–400° в инертной атмосфере в течение 4 час. дает термостойкие спицые полимеры полифениленового типа. В ИК-спектрах этих полимеров отсутствуют полосы в области 1680 и 1660 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). Полосы в области 1120–1130 cm^{-1} можно отнести либо к О–С колебаниям концевых групп, либо, что более вероятно, к плоскостным деформационным колебаниям С–Н для различных типов замещения в бензольном кольце. По данным динамического ТГА (табл. 1), начало потери в весе на воздухе по мере увеличения доли *мета*-замещенных бензольных фрагментов в цепи понижается до 390–410°.

Таким образом, введение *мета*-замещенных бензольных колец оказывает существенное влияние на свойства синтезированных полимеров только при их высоком содержании в макромолекулярной цепи.

Одним из путей направленного изменения свойств, и в первую очередь растворимости форполимера, является синтез полимера с использованием этилкеталейmonoацетильных соединений различного строения. Известно, что введение в цепь полифенилена метильных заместителей значительно изменяет их свойства [11]. С этой целью были синтезированы полимеры полициклоцендесацией этилкеталей 4,4'-диацетилфенила и *n*-алкилацетофенонов. Кроме того, были использованы 2-ацетилфлуорен, *n*-бромацетофенон и 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензол. Синтез форполимеров проводили по методике [2]. Свойства полученных форполимеров приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, элементный состав полученных полимеров отличается от состава вычисленного для элементарного звена соответствующего полифенилена, что обусловливается наличием дефектных дипноновых фрагментов. Кроме того, следует иметь в виду данные Стилла с сотр. [12], который сообщает о плохой сжигаемости полифениленов в условиях элементного анализа. Боковые алкильные заместители, по-видимому, влияют на характер протекания процесса полициклоцендесации, направляя его в определенной степени в сторону образования полидипнонов. На это указывает тот факт, что при циклоцендесации моноэтилкеталей *n*-алкилацетофенонов выход 1,3,5-три-(*n*-алкилфенил)бензола не превышает 15–25%, тогда как из этилкетала ацетофенона 1,3,5-трифенилбензол получается с 84%-ным выходом.

Исходя из этого, можно предположить, что элементарные звенья полимеров с 1,3,5-трифенилбензольными кольцами чередуются с дипноновыми фрагментами, которые в свою очередь за счет их дальнейшей циклоцендесации могут, по всей вероятности, увеличивать также долю замещенных циклооктатетраеновых звеньев [8].

В ИК-спектрах указанных полимеров присутствует полоса 810 cm^{-1} , характерная для внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н *n*-дизамещенного бензольного кольца. В спектрах полимеров на основе этилкетала 4,4'-диацетилдифенила наблюдается весьма слабая полоса 880 cm^{-1} , что соответствует внеплоскостному деформационному колебанию связей С–Н 1,3,5-замещенного бензольного кольца [7]. Полосы в области 1175–1110 и 1060 cm^{-1} указывают на содержание в полимере концевых кетальных групп. Частичный гидролиз концевых групп в процессе выделения полимера подтверждается полосой в области 1680 cm^{-1} . Карбонильная полоса при 1660 cm^{-1} указывает на содержание дефектных дипноновых фрагментов.

Форполифенилены с боковыми флуореновыми и трифенилбензольными заместителями (табл. 2) характеризуются сравнительно невысокой растворимостью в толуоле, но они хорошо растворяются в бензоле, хлороформе и диоксане.

Таблица 2

Свойства форполимеров на основе этилкетала 4,4'-дикаетилдифенила и R-C(OCH₂H₅)₂CH₃

Полимер, №	R	Мольное соотношение бискеталь : монокеталь	Время, мин.		$\eta_{\text{пр}},$ dL/g (в CHCl ₃)	Элементный состав, % (найдено/вычислено) *		Раствори- мость в то- луоле, г/л	Т. пл. в капил- ляре, °C
			синтеза	гелеобразо- вания		C	H		
1	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	1:1	12	15	0,14	90,23 91,02	5,7 6,01	10	210-220
2	C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -	1:0,5	13	14	0,20	-	-	<200	150-160
3	То же	1:1	16	18	0,25 **	88,56 91,95	6,5 6,31	То же	160-170
4	»	1:1,5	28	31	0,30 ***	-	-	»	470-480
5	»	1:5	48	-	0,12 ****	91,41 93,20	7,42 6,8	»	-
6	n-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄ -	1:1	26	29	0,14	88,38 90,73	6,78 6,74	»	175-190
7		1:1	16	18	0,11	90,86 90,98	5,32 5,83	2	105-115
8	3,5-(C ₆ H ₅) ₂ -C ₆ H ₃ -C ₆ H ₄ -	1:1	26	30	0,12	90,70 91,85	5,68 5,81	10	160-190
9	n-Br-C ₆ H ₄ -	1:1	17	20	0,12	78,15 75,15	4,78 4,90	50	180-200

* Вычислено для форполимера с двумя концевыми группами и степенью полимеризации 6 (для полимеров 1 и 6), 10 (для полимеров 2-4) и 4 (для полимеров 5, 7-9).

** $\overline{M}_w = 50\,000$ и $\overline{M}_n = 7400$ (из данных седиментационного анализа).

*** $\overline{M}_w = 56\,000$ (седиментация).

**** $\overline{M}_n = 1400$ (збульвиоскопия).

Как видно из табл. 2, введение этильной, а также пропильной групп в форполифенилены резко повышает растворимость в толуоле. При мольном соотношении этилкеталей 4,4'-диацетилдифенила и *n*-этилацетофенона 1:0,5, несмотря на непродолжительность синтеза, получаются хорошо растворимые форполифенилены с приведенной вязкостью 0,20 дл/г, а при мольном соотношении указанных кеталей 1:1 вязкость достигает 0,25–0,30 дл/г.

Температура размягчения форполимера лежит в области 150–200°, т. е. в том интервале температур, когда не происходит заметного взаимодействия концевых групп. Это открывает возможность для формирования изделий из форполимера.

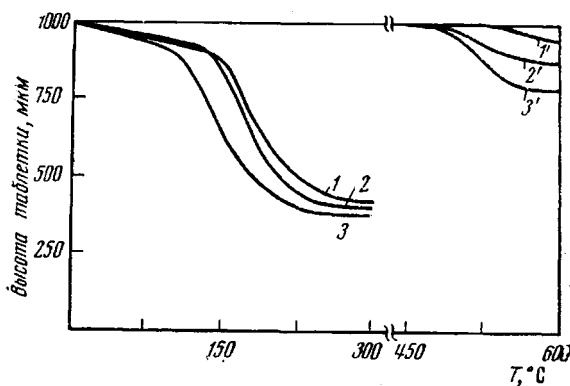


Рис. 1

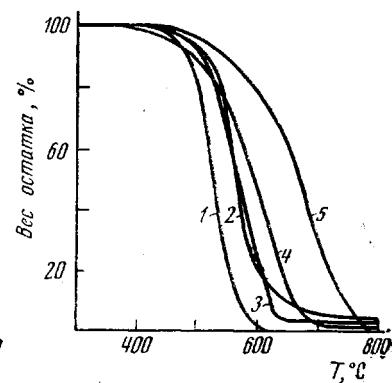


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые полимеров на основе этилкеталей 4,4'-диацетилдифенила и *n*-этилацетофенона, полученные при мольном отношении 1:1,5 (1); 1:1 (2) и 1:0,5 (3); 1'-3' – термообработанные полимеры

Рис. 2. Кривые динамического ТГА термообработанных полимеров на основе этилкетала 4,4'-диацетилдифенила и этилкеталей моноацетила:

1 – 2-ацетилфлуорена, 2 – *n*-этилацетофенона, 3 – *n*-бромацетофенона, 4 – *n*-метилацетофенона, 5 – избытка *n*-этилацетофенона

Термообработанные полимеры с этилбензольными фрагментами в цепи практически не деформируются до разложения ($\sim 500^\circ$, рис. 1). Кривые динамического ТГА этих полимеров (рис. 2) показывают, что термостойкость на воздухе полимеров, обработанных в инертной атмосфере при 400–450° в течение 4 час., высокая и лежит в области 450–640°.

С целью выяснения причин столь высокой тепло- и термостойкости этилзамещенного полифенилена и выявления роли этильных групп в процессе

Таблица 3

Характеристики форполимера и трехмерного полимера на основе этилкеталей 4,4'-диацетилдифенила и 4-этилацетофенона с блокированными функциональными группами

Полимеры	Элементный состав *				$\frac{D_{1680}}{D_{1600}}$	$\frac{D_{2980}}{D_{1600}}$	Температура начала потери в весе, °С			
	найдено, %		вычислено, %							
	C	H	C	H						
Форполимер 5 из табл. 2 То же после обработки при 450°	91,41 94,26	7,42 5,56	93,2 94,74	6,8 5,26	0,11–0,18 –	1,29 0,20	300–320 450–500			

* Элементный состав вычислен для форполимера с молекулярной массой 1400 и для элементарного звена конечного полимера предполагаемого строения.

отверждения форполимера были синтезированы форполифенилены с блокированными концевыми кетальными группами на основе этилкеталей 4,4'-диацетилдифенила и избытка *n*-этилацетофенона. Полученный форполимер содержит незначительное количество концевых кетальных или ацетильных групп. Аналитическим методом оксимирования карбонильную группу обнаружить не удалось. Форполимер имел η_{sp} в хлороформе 0,10–0,12 дL/g, хорошо растворялся в толуоле, диоксане, бензole и других растворителях.

Термообработку полученного форполимера проводили по вышеописанной методике в токе аргона при 450° в течение 4 час. Характеристики форполимера и термообработанного полимера сплошной структуры приведены в

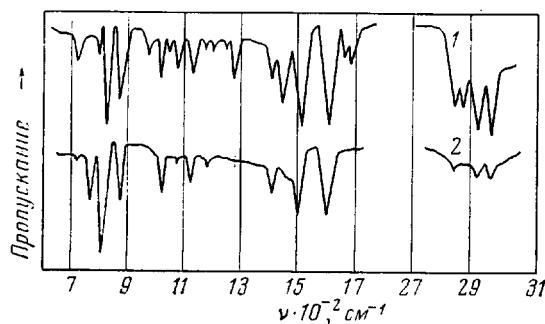


Рис. 3. ИК-спектры полимера с блокированными концевыми группами: 1 – форполимер, 2 – он же после термообработки

табл. 3, из которой видно, что в процессе термообработки происходит сшивание форполимера. Так как содержание концевых функциональных групп весьма низко, сшивание форполимера, судя по уменьшению количества этильных групп в термообработанном полимере (табл. 3, рис. 3), происходит по алкильным группам. Об уменьшении доли этильных групп в термообработанном полимере мы судили по уменьшению отношения D_{2984}/D_{1600} . Высокая термостойкость данного полимера (кривая 5, рис. 2), по-видимому, является следствием его плотной трехмерной сетки.

Введение брома в полимер придает ему негорючность и понижает количество летучих при термообработке.

Таким образом, применение в процессе полициклоконденсации этилкеталей 4,4'-диацетилдифенила и *пара*-замещенных ацетофенонов, и в первую очередь *n*-этилацетофенона, позволяет получить хорошо растворимые форполимеры, которые легко перерабатываются и после термообработки дают термостойкие полимеры.

Исходные вещества. Бромацетофенон использовали марки ч., т. пл. 50°; 4,4'-диацетилфенил – т. пл. 191–192° (лит. данные т. пл. 191° [9]).

Ацетильные соединения получали по реакции Фриделя – Крафтса. Метилацетофенон – т. кип. 78–80°/2–3 тор, n_D^{20} 1,5330 (лит. данные т. кип. 93,5°/7 тор, n_D^{20} 1,5335 [13]); *n*-этилацетофенон – n_D^{25} 1,5272 (лит. данные n_D^{25} 1,5277 [14]); *n*-*n*-пропиляцетофенон – т. кип. 82–85°/2 тор, n_D^{24} 1,5120 (лит. данные n_D^{24} 1,5122 [15]); 2-ацетилфлуорен – т. пл. 129–130° (лит. данные т. пл. 128–130° [16]); 4-ацетил-1,3,5-трифенилбензол – т. пл. 147–148° (лит. данные т. пл. 147–148° [17]); *m* – диацетилбензол – т. пл. 31° (лит. данные т. пл. 31° [18]).

Этилкеталь ацетофена получали по реакции Кляйзена [19] обработкой ацетофенона этилортогоформатом, n_D^{20} 1,4775 (лит. данные n_D^{20} 1,4778 [19]).

Этилкеталь *m*-диацетилбензола – n_D^{24} 1,4705 (лит. данные n_D^{24} 1,4705 [4]); этилкеталь 4,4'-диацетилдифенила – т. пл. 78° (лит. данные т. пл. 78° [2]); этилкеталь *n*-бромацетофенона – т. пл. 20–22°.

Найдено, %: С 52,70; М 6,4; Br 29,0. $C_{12}H_{17}O_2Br$. Вычислено, %: С 52,65; Н 6,24; Br 29,3.

Этилкеталь *n*-метилацетофенона – n_D^{20} 1,4777; d_{20}^{20} 0,9458 г/см³. Найдено, %: С 73,96; Н 9,63; MR 62,10. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено, % С 74,53; Н 9,63; MR 61,57.

Этилкеталь *n*-этилацетофенона — n_D^{25} 1,4352; d_{25}^{25} 0,9488 $\text{г}/\text{см}^3$. Найдено, %: С 75,47; Н 9,96; MR 67,03. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 75,60; Н 9,92; MR 66,54.
Этилкеталь *n*-*n*-пропилацетофенона — n_D^{20} 1,4840; d_{20}^{20} 0,9215 $\text{г}/\text{см}^3$. Найдено, %: С 77,10; Н 10,45; MR 74,2. $C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено, %: С 76,40; Н 10,10; MR 75,05.
Этилкеталь 2-ацетилфлуорена — т. пл. 57°. Найдено, %: С 80,68; Н 8,18. $C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 80,70; Н 7,98.

Синтез форполифениленов. Получение форполифениленов проводили по следующей методике. В колбу с мешалкой, системой для пропускания газообразного HCl и термометром загружали исходные мономеры в бензолье (концентрация кетальных групп 1 $\text{г-экв}/\text{д}$) и при 15–20° пропускали HCl. Реакцию прекращали через определенное время и полимер высаживали в этиловый спирт, образующийся порошок желтого цвета промывали на фильтре до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 60°.

Полифенилен с блокированными концевыми группами синтезировали аналогично форполифениленам с той разницей, что первоначально загружали исходные кетали в эквимольном соотношении и в процессе пропускания HCl через 10 мин. дважды добавляли 1,5 моля кетала *n*-этилацетофенона. После насыщения раствора HCl реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 2 суток.

Термообработку форполимеров проводили в конденсационных пробирках в токе аргона при 400–450° в течение 4 час.

Термомеханические кривые определяли на плоскостном пластомере [20] при удельной нагрузке 25 $\text{kГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры 5 $\text{град}/\text{мин}$.

TGA проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 $\text{град}/\text{мин}$. Молекулярную массу определяли эбулийоскопически в хлороформе (эбулиометр марки ЭП-68) и седиментацией (ультрацентрифуга Г-120 «МОМ»).

ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе UR-10. Анализ ацетильных групп осуществляли по методике [21].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, M. M. Тепляков, B. П. Чебогарев, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 589, 1973.
2. B. B. Коршак, M. M. Тепляков, B. П. Чебогарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
3. M. M. Тепляков, B. П. Чебогарев, Acta chim. (Budapest), 81, 281, 1974.
4. B. B. Коршак, M. M. Тепляков, Д. М. Какауридзе, Н. В. Кравченко, Докл. АН СССР, 219, 117, 1974.
5. B. B. Коршак, M. M. Тепляков, И. А. Хотина, B. П. Чебогарев, Высокомолек. соед., A17, 501, 1975.
6. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, B. B. Коршак, Д. М. Какауридзе, M. M. Тепляков, Высокомолек. соед., B17, 909, 1975.
7. M. B. Шишкина, M. M. Тепляков, B. П. Чебогарев, B. B. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1510, 1975.
8. Б. В. Розынов, M. M. Тепляков, B. П. Чебогарев, B. B. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1602.
9. M. M. Дащевский, Б. Н. Шамис, Укр. химич. ж., 30, 938, 1964.
10. W. Bracke, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2097, 1972.
11. S. Cleasson, R. Gehm, W. Kern, Makromolek. Chem., 7, 46, 1951.
12. H. F. Van Kerckhoven, Y. K. Gilliams, Jr., K. Stille, Macromolecules, 5, 541, 1972.
13. C. R. Noller, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 46, 1893, 1924.
14. D. T. Mowry, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1107, 1946.
15. O. Widman, Ber., 11, 2224, 1888.
16. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 52.
17. G. S. Lewis, J. Organ. Chem., 30, 2798, 1965.
18. P. M. Pojer, E. Ritchie, Austral. J. Chem., 21, 1375, 1968.
19. H. Adkins, G. J. Pfeiffer, J. Amer. Chem. Soc., 117, 337, 1931.
20. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, Сб. Машины и приборы для испытания материалов, «Металлургия», 1971, стр. 96.
21. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 155.