

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1977

УДК 541.64:539.109

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЕНОВ

A. E. Чучин, Н. П. Гашников

Приведены основные характеристики низкомолекулярных, аморфных полиариленметиленов и полиариленэтиленов, синтезированных по реакции Фриделя – Крафтса. Наличие сигнала ЭПР и окраска полиариленэтиленов, получаемых взаимодействием ароматического компонента с 1,2-дихлорэтаном, обусловлены примесными количествами полиеновых структур, образующихся в результате поликонденсации 1,2-дихлорэтана. С помощью ИК-спектров проведены сопоставительный анализ и оценка возможных типов замещения в ароматическое ядро; показано, что преимущественными типами замещений являются 1,2-, 1,2,3- и, возможно, 1,2,4-замещения.

Обнаруженный недавно эффект, следствием которого является способность полиариленалкиленов (ПАА) [1] и их гидроперекисей [2] выступать в роли ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров, потребовал синтеза ПАА, не содержащих функциональных групп, понижающих устойчивость ПАА к действию высоких температур (хлорметильные, алcoxсиметильные и др.).

Был синтезирован ряд низкомолекулярных ПАА, содержащих метиленовые и этиленовые звенья между соответствующими ароматическими фрагментами*. Все ПАА получали в присутствии апротонных кислот как катализитических добавок: полиариленметилены – в результате поликонденсации хлорметил- или алcoxсиметилзамещенных бензола, дифенила, дифенилового эфира и нафтилина, а полиариленэтилены – по реакции соответствующего ароматического соединения с 1,2-дихлорэтаном. За исключением полибензила – продукта поликонденсации хлористого бензила – полиариленметилены получали поликонденсацией ароматических соединений, содержащих хлорметильные или алcoxсиметильные группы, и ароматических соединений, не содержащих таких групп. Это позволило синтезировать олигомеры, не способные принимать участие в дальнейших превращениях по типу реакций Фриделя – Крафтса.

В табл. 1 приведены условия получения, а в табл. 2 характеристики ПАА, формулы которых представлены в общем виде и отражают характер присутствующих в них звеньев, идентифицированных ИК-спектральным анализом, но не типы замещений, ибо большинство олигомеров имеет разветвленное строение вследствие замещения более двух атомов водорода в ароматическом фрагменте [8].

Поликонденсацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. По окончании реакции реакционную смесь охлаждали, разбавляли в 2 раза бензолом, промывали водой до нейтральной реакции и осаждали в пятикратный избыток этилового спирта. Осадок тщательно промывали этанолом и сушили под вакуумом при 20–70° до постоянного веса.

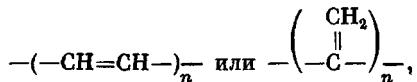
Все ПАА являлись аморфными, более или менее окрашенными или бесцветными смоло- и порошкообразными веществами. Окраска некоторых

* Синтез осуществлен Л. Л. Проскуриным.

ПАА, указанных в табл. 2, как и многих других, получаемых по реакции Фриделя — Крафтса, может быть обусловлена несколькими причинами, среди которых наиболее вероятной представляется наличие в полимере остаточных количеств окрашенных комплексов катализатора (например, хлорного олова [9]) или участков сопряжения, поглощающих в видимой области спектра.

По данным эмиссионного анализа на спектрографе ИСП-22 в угольной дуге концентрация остаточных количеств катализатора как в окрашенном и дающем сигнал ЭПР ПФОЭ-IV, так и в бесцветном ПФОМ-II, составляет менее 10^{-2} вес. %.

Характерно, что синтезированные на основе 1,2-дихлорэтана полиариленэтилены дают заметный сигнал ЭПР *, который, очевидно, связан с образованием полисопряженных структур в процессе синтеза. Известно [10], что при взаимодействии 1,2-дихлорэтана с хлористым алюминием при температурах выше 50° имеет место возникновение полиеновых структур типа



которые могут образоваться в качестве примесей при синтезе полиариленэтиленов. Они дают узкий, без сверхтонкой структуры сигнал ЭПР, соответствующий концентрации парамагнитных частиц (ПМЧ) 10^{17} — 10^{19} г^{-1} , и легко окисляются с изменением окраски от коричневой до желтой, что имеет место и при жидкокомпозитном окислении полифенилэтилена (ПФЭ) кислородом воздуха [11]. Уменьшение интенсивности окраски связано, очевидно, с окислением по двойным связям и нарушением системы сопряжения [12]. ПФЭ, окисленный в кумоле до гидроперекиси, дает значительно меньший сигнал ЭПР, чем исходный ПФЭ (рис. 1), а ПФОЭ-IV, прогретый 24 часа при 200° , не дает сигнала ЭПР ни при 25, ни при 180° .

ЭПР-спектры полиариленэтиленов при 25° имеют форму синглета с шириной линии 8 э , тогда как в спектре ПФОЭ-III, имеющего достаточно высокую концентрацию ПМЧ, при 180° наблюдается усиление сигнала ($2,5 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$) и появление сверхтонкой структуры, состоящей из трех линий и обусловленной, возможно, образованием феноксильных радикалов (рис. 1, 5). Усиление сигнала ЭПР наблюдается при повышении температуры до 180° у ПФЭ-І и ПФОЭ-ІV, тогда как у полифенилметиленов (ПНМ) сигнал отсутствует при 25 и 70° . Сигнал ЭПР также не наблюдается при нагревании на воздухе ПФМ-І, ПФОМ-І и ПФОМ-ІІ до 180° .

Сопоставительный анализ УФ- и ЭПР-спектров ПФЭ-І и полифениленивинилена (ПФВ) **, полученного путем бромирования и дегидробромирования ПФЭ [13], показал, что во всех случаях ответственным за возникновение полисопряженных структур при синтезе полиариленэтиленов, обуславливающих интенсивное окрашивание полимера и сигнал ЭПР, является 1,2-дихлорэтан.

Окраска полифенилметиленов ПФМ-І и ПФМ-ДО вызвана, видимо, образованием комплексов за счет остаточного катализатора. Тщательной

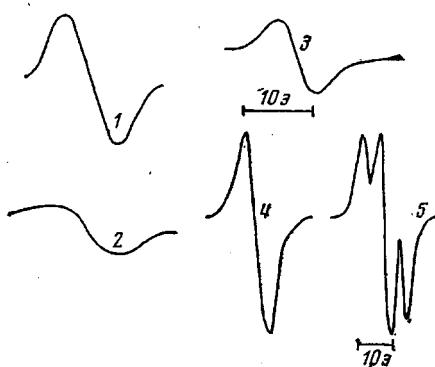


Рис. 1. ЭПР-спектры:
1, 3 — ПФЭ-І, 2 — гидроперекись ПФЭ-І, полученная окислением в кумоле, 4 — ПФОЭ-ІV, 5 — ПФОЭ-ІІІ. Спектры сняты при 20 (1, 2) и 180° (3—5)

* Спектры ЭПР сняты А. Л. Коварским.

** Образец ПФВ был предоставлен А. Я. Вайннером.

Таблица 1

Условия получения и выход ПАА $H-[Ar-(CH_2)_m-]_n-X$

Ar	Название	X	m	n	Условное обозначение	Условия получения			Выход, %			
						исходные продукты, их мольное соотношение	T, °C	время, часы				
C_6H_4	Полифениленметилен	C_6H_5	1	11	ПФМ-I	Хлористый бензил : бензол : $SnCl_4$ (1:0,2:0,01)	20	4 ^a	92			
				5	ПФМ-II		60	2-				
		Cl $C_6H_4OC_6H_5$	8	5	ПФМ-Cl-I ПФМ-ДО	Хлористый бензил : бензол : $AlCl_3$ (1:0,5:0,01)	20	4 ^a	65			
				5		Хлористый бензил : $SnCl_4$ (1:0,01)	20	4	75			
$C_6H_4OC_6H_4$	Полифеноксифениленметилен	$C_6H_4OC_6H_5$	1	2	ПФОМ-I	Хлористый бензил : дифениловый эфир : $SnCl_4$ (1:0,2:0,012)	20	6	70			
				2	ПФОМ-II	n -ЭМ-ДФЭ ^b : дифениловый эфир : $SnCl_4$ (1:0,4:0,01)	110	4,5 ^a	—			
		$C_6H_4OC_6H_5$	9		ПФОМ-III		150	2				
				14 ^c	ПФОМ-IV-1	ХМ-ДФЭ ^a : дифениловый эфир : $AlCl_3$ (1:1:0,01)	20	3	76			
				10	ПФОМ-IV-2		100	1				
$C_6H_4-C_6H_4$	Полидифениленметилен	$C_6H_4-C_6H_5$	1	—	ПДФМ-I	ХМ-ДФЭ : дифениловый эфир : $SnCl_4$ (1:0,4:0,01)	140	0,5	75			
							20	0,5				
Нафтилен	Полинафтитленметилен	Нафтил	1	1,7 ^{**}	ПНМ-I-1	ХМ-Н ^a : нафталин : $SnCl_4$ (1:1:0,01)	120	2,5	56			
				2,5	ПНМ-I-2		120	4				
				3	ПНМ-II	ЭМ-Н ^{**} : нафталин : $SnCl_4$ (1:0,5:0,01)	80	10	21			
							20	4	63			
							120	2	22			
									86			

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Аг	Название	Х	m	n	Условное обозначение	Условия получения			Выход, %
						исходные продукты, их мольное соотношение	T, °C	время, часы	
C ₆ H ₄	Полифенилен-этилен	C ₆ H ₅	2	7	ПФЭ-I	Бензол : дихлорэтан : AlCl ₃ (1:1:0,05)	Кипение смеси	2	80
C ₆ H ₄ O ₂ H ₄	Полифенокси-фениленэтилен	C ₆ H ₄ O ₂ H ₅	2	7 2	ПФОЭ-III ПФОЭ-IV	Дифениловый эфир : дихлорэтан : AlCl ₃ (1:1:0,2)	Кипение	10 6 ^a	46 23
C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	Полидифениленэтилен	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	2	3	ПДФЭ-I	Дифенил : дихлорэтан : AlCl ₃ (1,5:1:0,1)	70	3	55
Нафтилен	Полинафтилен-этилен	Нафтитил	2	—	ПНЭ-I	Нафталин : дихлорэтан : AlCl ₃ (1,5:1:0,1)	120	1,5	10 ^c

^a Синтез проводили под азотом.^b n-Этоксисиметилдифениловый эфир (содержание основного вещества 99,2%).^c Хлорметилдифениловый эфир — продукт хлорметилирования дифенилового эфира [3]; содержание Cl 14,5%.^g ПФОМ-IV был разделен на две фракции осаждением из бензольного раствора в этиanol; фракция ПФОМ-IV-1 (*n*=14) была отделена сразу; фракция ПФОМ-IV-2 (*n*=10) отделена после отстаивания бензольно-спиртовой смеси в течение 2 дней при комнатной температуре.^d n-Метоксисиметилдифениловый эфир; *n*_D²⁰ 1,5680 (по лит. данным [4]) *n*_D²⁰ 1,5683).^e Хлорметилдифенил — продукт хлорметилирования дифенила [5]; смесь 4,4'-ди-(хлорметил)дифенила, 4-хлорметилдифенила и непрореагировавшего дифенила [6], содержащая 2,6% Cl.^f ПНМ-I был разделен на две фракции: растворимую в ацетоне на холода (ПНМ-I-1) и нерастворимую в ацетоне (ПНМ-I-2).^g α-Хлорметилнафталин, синтезированный по методике [7]; содержание Cl 20,70%.^h α-Этоксисиметилнафталин — продукт этоксирования α-хлорметилнафталина; содержание этоксигрупп 21,01%.ⁱ Растворимая фракция.

Характеристика

Условное обозначение	Мол. масса		Элементный состав, %		
	найдено криоскопически	вычислено (для соединения брутто-формулы)	найдено		вычислено
			C	H	
ПФМ-I	1040	1067 ($C_{83}H_{71}$)	92,67 93,30	6,62 6,70	
ПФМ-II	550	526 ($C_{41}H_{34}$)	93,20 93,56	6,68 6,44	
ПФМ-Cl-I	760 *	747 ($C_{56}H_{48}C$)	88,07 89,00	7,26 6,35	-
ПФМ-ДО	590	619 ($C_{47}H_{39}O$)	90,58 91,10	7,44 6,30	2,60
ПФОМ-I	590	534 ($C_{38}H_{30}O_3$)	85,56 85,40	5,96 5,60	9,00
ПФОМ-II	590	534 ($C_{38}H_{30}O_3$)	85,62 85,40	5,39 5,60	9,00
ПФОМ-III	1790	1807 ($C_{129}H_{99}O_{10}$)	85,10 85,66	5,71 5,47	8,87
ПФОМ-IV-1	2880	2717 ($C_{197}H_{149}O_{15}$)	85,12 85,68	5,44 5,48	8,84
ПФОМ-IV-2	1920	1989 ($C_{142}H_{109}O_{11}$)	84,49 85,67	5,56 5,48	8,84
ПНМ-I-1	370	365 ($C_{28,7}H_{20,6}$)	91,92 94,36	5,83 5,64	-
ПНМ-I-2	480	477 ($C_{37,5}H_{27}$)	90,52 94,84	5,84 5,66	-
ПНМ-II	580	547 ($C_{43}H_{31}$)	91,23 94,34	5,61 5,66	-
ПФЭ-I	780	805 ($C_{62}H_{61}$)	92,50 92,43	7,62 7,57	-
ПФОЭ-III	1560	1541 ($C_{110}H_{98}O_8$)	85,43 85,65	6,47 6,08	8,32
ПФОЭ-IV	540	441 ($C_{30}H_{33}O_3$)	84,08 81,68	6,28 7,50	10,87
ПДФЭ-I	670	693 ($C_{54}H_{44}$)	92,41 93,65	6,72 6,35	-
ПНЭ-I	510 **	590 ($C_{46}H_{38}$)	91,34 93,27	5,78 6,73	-

* Молекулярная масса, вычисленная по концевым атомам Cl 810, а степень поликонденсации $n = 8,6$.

** Определено эбулиоскопически в бензоле.

промывкой и переосаждением, а также удалением катализатора увлажненной содой с последующей фильтрацией и переосаждением удается получать почти бесцветные олигомеры, ведущие себя в изученных гомолитических реакциях аналогично окрашенным.

Таблица 2

полиариленалкиленов

Характер и содержание функциональных групп, %	Окраска и консистенция при 20°	T _C , °C		Форма сигнала и концентрация ПМЧ, ε ⁻¹ (при 25°)	<i>n</i> _D ²⁰
		в капилляре	по термомеханическим данным		
Cl отсутствует	Оранжевая смола	50	20	Сигнал отсутствует	—
0,03 Cl	То же	—	-8	То же	1,640
4,32 Cl	»	—	—	—	—
0,27 Cl	»	—	-6	—	1,6880
0,02 Cl; 0,84 CH ₂ OH; 0,11 OC ₂ H ₅	Слабоокрашенная смола	—	5	Сигнал отсутствует	1,6435
0,02 Cl	Бесцветная смола	—	8	То же	1,6430
0,02 Cl; 1,19 CH ₂ OH	Бесцветный порошок	70–74	—	—	—
OCH ₃ отсутствуют; 1,06 CH ₂ OH	То же	78–80	—	—	—
OCH ₃ отсутствуют	»	70–74	—	—	—
0,03 Cl	Светло-желтый порошок	55–60	—	Сигнал отсутствует	—
0,02 Cl	Бесцветный порошок	108–110	—	То же	—
0,05 Cl; 0,21 OC ₂ H ₅	Оранжевый порошок	100–106	—	»	—
0,02 Cl	Красно-коричневая смола	—	—	Синглет 3·10 ¹⁷	1,6100
0,03 Cl	Оранжевый порошок	—	18	Синглет 4·10 ¹⁸	—
0,02 Cl	Красно-коричневая смола	—	-10	Синглет 1·10 ¹⁸	1,6260
Cl отсутствуют	Светло-желтая смола	—	—	—	—
То же	Коричневый порошок	—	—	—	—

Изучение УФ-спектров полибензилов, получаемых поликонденсацией хлористого бензила на катализаторах AlCl₃ и SnCl₄, позволило обнаружить присутствие антраценовых звеньев по характерному для антраценовых структур поглощению спектра в области 300–500 нм [14]. Аналогичный характер УФ-спектра в этой области обнаруживает ПФМ-II, полученный в присутствии бензола. По методике [14] было определено, что относитель-

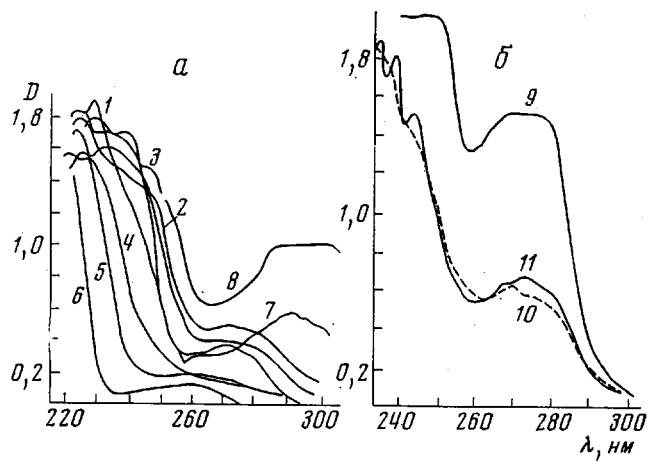


Рис. 2. УФ-спектры растворов ПАА в хлороформе (а) и ПФОЭ в бензоле (б):

1 — дифениловый эфир, 2 — ПФОМ-I, 3 — ПФОМ-II, 4 — ПФМ-ДО, 5 — ПФЭ-I, 6 — дибензил, 7 — ПНМ-I-1, 8 — ПНМ-II, 9 — ПФОЭ-IV, 10 — ПФОЭ-III, 11 — ПФОЭ-IV, прогретый на воздухе при 200° 24 часа. Концентрация, осново-моль/л; 1 — 0,108, 2—6 — 0,09, 7, 8 — 0,095, 9—11 — 0,015; толщина слоя, мм: 1—6 — 0,011, 7, 8 — 4,0, 9 — 0,204, 10, 11 — 0,0507

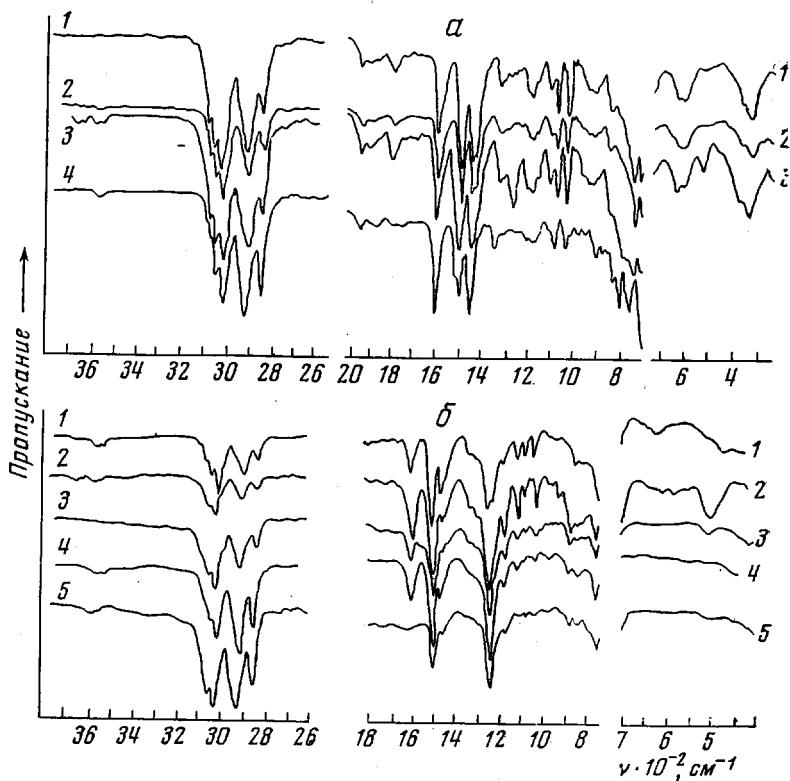


Рис. 3. ИК-спектры ПАА, не содержащих (а) и содержащих дифенилоксидные звенья (б):

а: 1 — ПФМ-I, 2 — ПФМ-II, 3 — ПФМ-С-I, 4 — ПФЭ-I; б: 1 — ПФМ-ДО; 2 — ПФОМ-I, 3 — ПФОМ-II, 4 — ПФОЭ-III, 5 — ПФОЭ-IV

ное содержание концевых антраценовых групп по отношению к бензильным составляет 0,014. На возможность образования дигидроантраценовых звеньев в процессе синтеза полиариленметиленов указывали Коршак и Колесников [15]. На рис. 2 представлены УФ-спектры растворов некоторых ПАА в области 220–300 нм. На этом же рисунке приведены для сравнения спектры дибензила и дифенилового эфира.

Двойные связи и полисопряженные структуры могут присутствовать в ПАА в виде примесей, т. е. их доля в олигомерах весьма мала, что подтверждают данные ИК-спектроскопии, с помощью которой не удается обнаружить двойные связи.

Хотя к настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных изучению строения ПАА с помощью ИК-спектроскопии, перечень обследованных таким образом ПАА достаточно мал, а в интерпретации их строения имеются отдельные разнотечения, что следует из анализа публикаций, большая часть ссылок на которые приведена в обзоре [16].

На рис. 3 представлены ИК-спектры ряда ПАА, снятые на приборе UR-10. Образцы представляли собой тонкие пленки, полученные из растворов в CCl_4 . Полосы 3085, 3050 и 3025 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей СН в ароматических ядрах; 2910–2920 и $2845–2855 \text{ см}^{-1}$ — к валентным колебаниям СН в метиленовых группах, 1595 и 1495 см^{-1} — к валентным колебаниям связей в ароматических ядрах, 1450–1440 см^{-1} — к плоскостным деформационным колебаниям метиленовых групп и 1240 см^{-1} — к валентным колебаниям простой эфирной связи в дифенилоксидных звеньях [17].

Сопоставление ИК-спектров полифениленметиленов (ПФМ), полученных поликонденсацией хлористого бензила в отсутствие (ПФМ-Cl) и в присутствии бензола (ПФМ-I, ПФМ-II) или дифенилового эфира (ПФМ-ДО), позволяет установить их значительное сходство. Однако в типах замещения, характеризующихся областями 900–700 и $2000–1600 \text{ см}^{-1}$, имеются определенные различия.

В области $800–700 \text{ см}^{-1}$ в спектрах углеводородов наблюдаются полосы маятниковых колебаний метиленовых групп ($\sim 730–720 \text{ см}^{-1}$). Заметную интенсивность эти полосы приобретают в соединениях, содержащих не менее четырех и, в редких случаях, трех метиленовых групп. В ПС, например, полосы, соответствующие группам $-\text{CH}_2-$ в интервале частот $800–700 \text{ см}^{-1}$, не наблюдаются [18]. На рис. 4 представлены ИК-спектры ПФМ в указанных областях. Основные, наиболее интенсивные полосы в области $700–900 \text{ см}^{-1}$ имеют одинаковое положение — 700 и 732 см^{-1} . Во всех спектрах наблюдается также слабая полоса при 845 см^{-1} , которая, возможно, относится к маятниковым колебаниям группы $-\text{CH}_2-$. Остальные полосы очень слабы, и их трудно использовать для идентификации. Из рассмотрения области $1600–2000 \text{ см}^{-1}$ следует, что основные полосы 1790 и 1940 см^{-1} наблюдаются во всех образцах. В сочетании с более слабыми эти полосы наиболее вероятны для замещений типа 1,2,3- ($1800–1790$, $1890–1880$, $1940–1930 \text{ см}^{-1}$) и типа 1,2- (1780 , 1880 , 1910 см^{-1}) [19]. Полосы 730 и 700 см^{-1} относятся, очевидно, к моно- и орто- (или ди-ортого)-замещенным ароматическим ядрам, так как для мета- и пара-замещений наблюдаются обычно более высокие частоты неплоских деформационных колебаний бензольного кольца [20].

В пользу замещений такого типа свидетельствует также узкая полоса средней интенсивности при 1032 см^{-1} . ПФМ-I и ПФМ-II, отличающиеся лишь молекулярной массой, имеют сходные спектры в обеих областях. Наиболее вероятными типами замещений в этих ПАА являются 1,2- и 1,2,3-замещения в ароматических ядрах. В ИК-спектре ПФМ-Cl-I наблюдается более четкий максимум при $\sim 1900 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с ИК-спектрами ПФМ-I и ПФМ-II, что позволяет предположить наличие в нем большой доли 1,2-замещений. В спектре ПФМ-ДО имеется максимум при 1880 см^{-1} , что указывает на уменьшение доли 1,2-замещений. Отчетливый

слабый пик при $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ также более характерен для 1,2,3-замещений.

Во всех спектрах отсутствует поглощение в области $895\text{--}870 \text{ см}^{-1}$, которое обычно наблюдается при наличии замещений типа 1,2,4-, а также четырех- и пятизамещенных ароматических ядер.

Таким образом, в олигомере, полученном из хлористого бензила, в основном преобладает 1,2-замещение, тогда как в олигомерах, полученных поликонденсацией хлористого бензила в присутствии бензола или дифенилового эфира, преобладает 1,2,3-замещение.

В ИК-спектре ПФМ-ДО наблюдается сильное поглощение вблизи 1240 см^{-1} , соответствующее, как уже отмечалось, простой эфирной связи

Таблица 3

Поликонденсация хлористого бензила (компонент А) в присутствии ароматических соединений (компонент В) *

Условное обозначение олигомера	Компонент В	Время поликонденсации, часы	Выход олигомера, %	Содержание Cl, %	ММ (криоскопически)
ПФМ-СІ-II	—	3	—	2,42	920
ПФМ-Т	Тетралин	8	82	0,42	570
ПФМ-ДФ	Дифенил	8 **	78	0,15	540
ПФМ-Н	Нафталин	8	86	0,20	500
ПФМ-К	Кумол	8 **	64	0,08	610
ПФМ-Б	Бензол	17	90	0,24	830

* Во всех опытах осуществляли поликонденсацию 2 молей хлористого бензила в присутствии 0,4 моля В и 0,02 моля SnCl_4 при 20°.

** Реакционную смесь выдерживали дополнительно 20 час. без перемешивания при 20°.

дифенилоксидных звеньев. Многие полосы поглощения ароматических ядер имеют те же значения частот, что и в других рассмотренных ПФМ, однако наблюдается большая интенсивность полос при 1105 и $\sim 1018 \text{ см}^{-1}$ и заметное поглощение в области $850\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, что можно отнести за счет содержания в ПФМ-ДО небольшого количества ароматических ядер, замещенных в положениях 1,4- и, возможно, 1,2,4-.

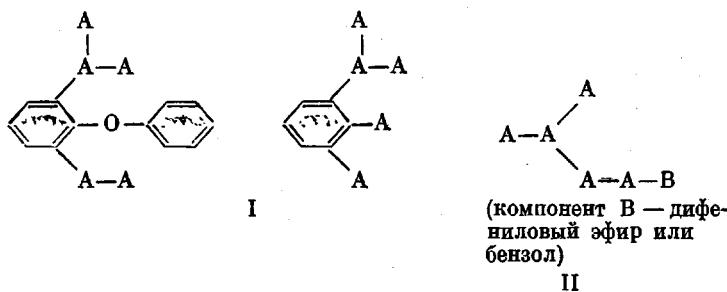
Поликонденсацию хлористого бензила по Фриделю — Крафтсу можно рассматривать как поликонденсационный процесс гетерофункционального соединения, в котором функциональной группой одного типа является CH_2Cl , а другого — связи С—Н ароматического ядра. Поликонденсацию хлористого бензила в присутствии ароматических соединений, не содержащих реакционноспособного хлора (бензол, нафталин, дифенилоксид и др.), можно, таким образом, рассматривать как полиреакцию гетерофункционального соединения (компонент А) в присутствии гомофункционального соединения (компонент В), причем последнее может служить обрывателем растущих цепей, как это имеет место в других поликонденсационных процессах подобного типа. В этом случае обрыватель должен находиться на конце цепи. Действительно, присутствие гомофункционального ароматического соединения, как это видно из табл. 3, во всех случаях приводит к уменьшению содержания хлора в полимере и молекулярной массы последнего.

Ниже приведены данные по влиянию содержания дифенилового эфира в смеси хлористый бензил — дифениловый эфир на содержание хлора в олигомере, полученном в присутствии SnCl_4 как катализатора.

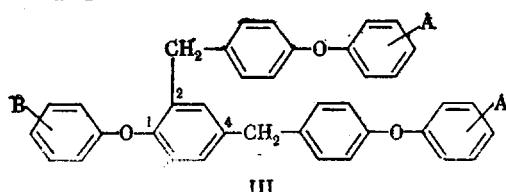
Мол. доля дифенилового эфира в смеси	0,217	0,100	0,05
ММ олигомера	850	1080	1720
Содержание Cl, %	0	0,15	0,38

Шрайнер и Бергер [21] при изучении поликонденсации бензилгалогенидов пришли к выводу, что образующиеся полимеры имеют преимущественно замещения типа 1,4- или 1,2-, причем их соотношение составляет 1 : 6. В более поздних работах [22, 23] было показано, что полимеры из бензилхлорида, получаемые в присутствии кислого катализатора, обладают нерегулярным замещением и представляют собой разветвленные молекулы, содержащие два типа замещенных ядер: малое количество сильно замещенных и сравнительно большое количество монозамещенных ядер — бензильных подвесок.

В случае обычного обрыва поликонденсационной кинетической цепи ароматическим соединением В тип 1,2-замещений в ПФМ в целом не должен меняться. Однако приведенные выше ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о том, что образующийся в присутствии ароматического компонента В полифениленмethylene имеет преимущественно 1,2,3-замещения. Это может происходить в том случае, если молекула компонента В вступает в реакцию на стадии роста или обрывается более одной растущей цепи. Причем, ПМФ, полученный в присутствии дифенилового эфира (ПФМ-ДО), имеет большую долю 1,2,3-замещений, чем олигомер, полученный в присутствии бензола, что свидетельствует, очевидно, о различной реакционной способности указанных соединений, выступающих в роли компонента В в обсуждаемых реакциях. Значит, при использовании компонента В (бензол или дифениловый эфир) структура I должна быть предпочтительнее структуры II (большая доля 1,2,3-замещений), причем в случае дифенилового эфира в большей степени, чем в случае бензола (A — бензильные звенья)



В ИК-спектрах ПФОМ-I и ПФОМ-II (рис. 3, б) интенсивность поглощения при 1240 см^{-1} (простая эфирная связь) возрастает по сравнению с ПФМ-ДО. Изменяется характер спектра и в областях 900–700 и 2000–1600 cm^{-1} . В ИК-спектре ПФОМ-I наблюдается поглощение при 874 (ср), 830 (сл), 810 (сл), 752 (ср) и 700 (ср) cm^{-1} . Обращает на себя внимание повышение интенсивности поглощения в области 880–800 cm^{-1} . Поглощение при 752 cm^{-1} можно отнести к *ortho*- (возможно, *ди-ortho*-)замещениям, при 810 cm^{-1} — к 1,4-замещениям и при 860–830 cm^{-1} — к 1,2,4- и более замещенным ядрам. Сопоставление ИК-спектра ПФОМ-I со спектром дифенилового эфира, а также учет того обстоятельства, что ПФОМ-I содержит лишь три дифенилоксидных фрагмента, позволяет считать, что значительная часть молекул ПФОМ-I имеет одно трехзамещенное звено компонента В (дифенилового эфира).



Это ядро замещено либо в положения 1,2,6-(ди-ортого), либо в положения 1,2,4-, как изображено на приведенной структуре III. Очевидно, ПФОМ-I представляет собой смесь указанных изомеров с линейным аналогом, имеющим замещения в *пара*-положениях.

ИК-спектр ПФОМ-II сходен с ИК-спектром ПФОМ-I (рис. 3, б), однако в нем почти не проявляется поглощение при 810 см^{-1} и несколько возрастает интенсивность полосы 790 см^{-1} , что связано, очевидно, с уменьшением доли 1,4-замещения и возрастанием доли структур типа III. Погло-

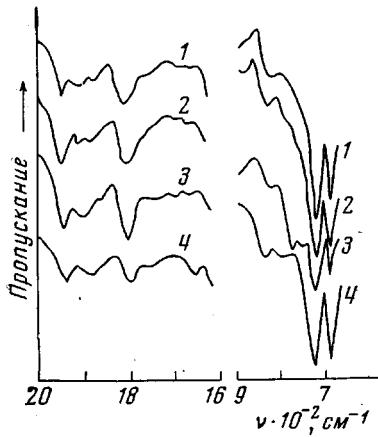


Рис. 4

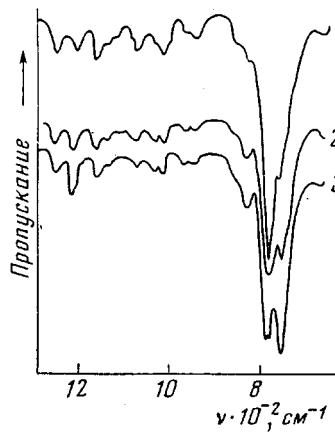


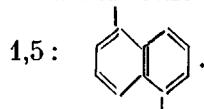
Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры полиариленметиленов в областях $2000\text{--}1600$ и $900\text{--}700 \text{ см}^{-1}$: 1 — ПФМ-I, 2 — ПФМ-II, 3 — ПФМ-СI, 4 — ПФМ-ДО

Рис. 5. ИК-спектры полинафтиленметиленов: 1 — ПНМ-I-1, 2 — ПНМ-I-2, 3 — ПНМ-II

щение в области $1600\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ имеет основной максимум при 1890 см^{-1} и более слабое поглощение при 1940 , 1775 и 1710 см^{-1} . Первые две полосы характерны для замещений типа 1,4- и в меньшей мере для 1,2,4-замещений, две вторые полосы — для *ортого*- и *ди-ортого*-(1,2,6)-замещений.

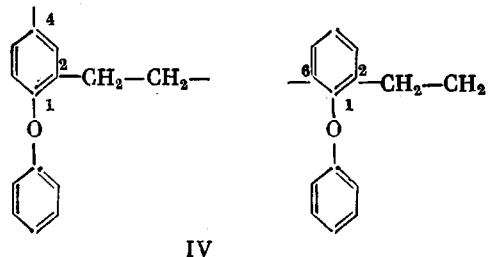
ИК-спектры ПНМ, полученных из α -хлорметилнафтилина и нафтилина (ПНМ-I-1, ПНМ-I-2) и α -этоксиметилнафтилина и нафтилина (ПНМ-II), сходны в области $3700\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Они подтверждают наличие конденсированных ароматических ядер (3065 , 3044 , 3010 см^{-1} , а также 790 и 760 см^{-1}) и метиленовых групп (2902 , 2844 , 1440 см^{-1}). В области внешнеплоскостных деформационных колебаний $800\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5) все спектры имеют самую интенсивную полосу с двумя максимумами — 760 и $785/795$ (дублет) см^{-1} , но соотношение их интенсивностей различное. Слабые изменения в спектрах наблюдаются также в областях 1220 и 1020 см^{-1} ; они связаны, очевидно, с изменением типов замещений при переходе от димера — тримера (ПНМ-I-1) к тетрамеру (ПНМ-II). По-видимому, как и в предыдущих случаях, поликонденсация α -хлорметилнафтилина (A) в присутствии нафтилина (B) представляет собой продукт присоединения одной и более молекул компонента A к одной молекуле B. При этом олигомерная молекула может содержать монозамещенные нафтиловые ядра (димер — динафтилметан), моно- и дизамещенные (тример) моно- и тризамещенные (тетramer). Авторы работы [24] считают, что при поликонденсации α -хлорметилнафтилинов в присутствии хлоридов металлов основным типом замещения является замещение в положение



Относительно строения ПФЭ, получаемого конденсацией бензола и 1,2-дихлорэтана в присутствии AlCl_3 , в литературе имеются противоречивые данные. Так, Козырева и Нуждина основным типом замещения в ПФЭ считают 1,4-замещение [25]. Юкельсон, Глуховской и др. [26, 27] на основании изучения ИК-спектров считают наиболее вероятным 1,3- или 1,2,4-замещения. Очевидно, нет никаких оснований утверждать, что ПФЭ, получаемый по реакции Фриделя – Крафтса, является линейным, а не разветвленным, как и остальные ПАА, получаемые этим методом. В силу своей разветвленности они должны содержать различные типы замещений, из которых наиболее предпочтительными являются, видимо, 1,2- и 1,2,3-замещения, что следует из сравнения ИК-спектра ПФЭ-I со спектрами ПФМ. Возрастание в ИК-спектре ПФЭ-I поглощения вблизи 1880 см^{-1} по сравнению со спектрами ПФМ и появление полосы при $\sim 790 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии 1,2,3-замещений. Возможны также 1,4- и 1,2,4-замещения.

В спектрах полифениленалкиленов (ПФМ-I, ПФМ-II, ПФМ-Cl-I, ПФМ-ДО, ПФЭ-I) наблюдается интенсивная полоса при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$. По литературным данным [17, 19] эта полоса (705 – 690 см^{-1}) характерна для монозамещенных ароматических ядер. В сочетании с некоторыми другими полосами она также наблюдается в ИК-спектрах мета- и симм-тризамещенных ароматических ядер. Полосу 700 см^{-1} с большой вероятностью можно отнести к монозамещению, обусловленному разветвленной структурой ПАА, что соответствует представлениям о структуре полибензильных полимеров, получаемых поликонденсационным методом из хлористого бензила [22, 23].

По сравнению с ИК-спектрами ПФОМ ИК-спектры ПФОЭ имеют более интенсивные полосы поглощения, характерные для метиленовых групп (2930 – 2920 , 2850 , 1450 см^{-1}), поскольку концентрация последних в ПФОЭ в 2 раза выше. В ИК-спектре ПФОЭ-IV очень интенсивны полосы при 752 и 700 см^{-1} , характерные для орто- и ди-ортого-(1,2,6)-замещенных ядер. Широкая полоса $\sim 830 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к 1,2,4-замещенным ядрам. В ИК-спектре ПФОЭ-III, молекулярная масса которого в 3 раза больше, чем у ПФОЭ-IV, несколько возрастает интенсивность последней полосы, и ее максимум более четко определяется при $\sim 825 \text{ см}^{-1}$, что характерно для 1,2,4-замещенных ядер [19]. Наиболее вероятным, как в случае ПФОМ, представляется полизамещение в одном из ароматических ядер дифенилоксидного звена:



В работе [5] подробно изучен синтез полидифениленэтилена (ПДФЭ) из дифенила и 1,2-дихлорэтана и обсуждено его строение, исходя из данных ИК-спектроскопического исследования. Авторы приходят к выводу, что в ПДФЭ преобладает орто-замещение. Это согласуется с данными, полученными нами для других ПАА. Приписывая ПДФЭ строение

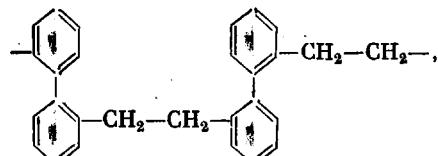
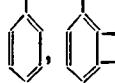
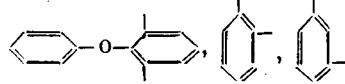
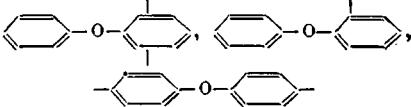
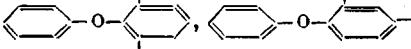
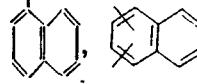
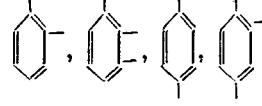
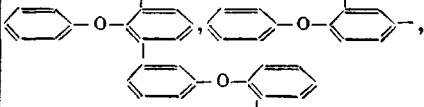
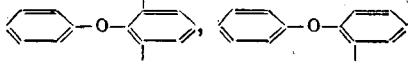
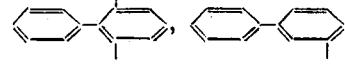


Таблица 4

Наиболее вероятные типы замещений в ПАА

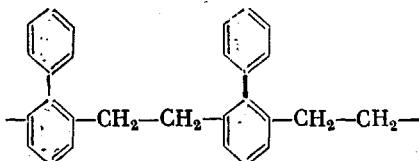
ПАА	Тип и количество ариленалкиленовых звеньев в ПАА	Наиболее вероятные типы замещений в ароматических ядрах
ПФМ-I	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---} \right]_n$	
ПФМ-II	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---} \right]_5$	То же
ПФМ-Сl-I	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---} \right]_6$	»
ПФМ-ДО	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---} \right]_5$	
ПФОМ-I	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---} \right]_2$	
ПФОМ-II	То же	
ПНМ	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---CH}_2\text{---} \right]_{1,2}$	
ПФЭ-I	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_5$	
ПФОЭ-III	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]$	
ПФОЭ-IV	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_2$	
ПДФЭ-I	$\left[\text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_3$	

авторы работы [5] объясняют примесями дифенила наличие полосы 750 см^{-1} , слишком сильной, однако, для небольших количеств монозамещенного ароматического производного и концевых звеньев олигомеров с мол.массами 3500–5500. Возможно, именно отсутствие очистки ПДФЭ путем переосаждения в работе [5] приводит к расхождению полос погло-

щения ПДФЭ, полученного в этой работе и нами. Ниже приведены значения полос поглощения для ПДФЭ-І и ПДФЭ (см^{-1}) из работы [5].

ПДФЭ-І	1940	1890	1865	1797	1750	1670
ПДФЭ [5]	1964	1920	1895	1815	1780	1715

Для орто-замещений в области 2000–1650 см^{-1} самая интенсивная полоса наблюдается выше 1900 см^{-1} [17]. Для 1,2,3-замещенных характерна группа полос, сходная со спектром монозамещенных ароматических ядер, но первая самая сильная полоса находится вблизи 1900 см^{-1} или в области несколько больших длин волн. В спектре ПДФЭ-І наблюдается полоса при 1890 см^{-1} . Максимумы 759 и 700 см^{-1} по положению очень сходны с таковыми в спектрах ПС, что в сочетании с областью 2000–1650 см^{-1} свидетельствует в пользу значительного количества монозамещенных ароматических ядер. Присутствие полосы 1890 см^{-1} одновременно с полосой 790 см^{-1} позволяет предположить присутствие 1,2,3-замещенных ядер. Слабый максимум 830 см^{-1} может быть обусловлен 1,2,4-замещениями. Таким образом, в ПДФЭ-І обнаруживается тот же тип 1,2,3-замещений, что и у ПФОЭ.



В табл. 4 сведены обобщенные данные, характеризующие наиболее вероятные типы замещений в ПАА.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектио-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
17 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, Докл. АН СССР, 229, 156, 1976.
2. А. Е. Чучин, В. В. Рожков, Докл. АН СССР, 229, 402, 1976.
3. И. Г. Турянчик, М. Г. Руденко, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2067.
4. М. Г. Руденко, И. Г. Турянчик, Нефтехимия, 5, 256, 1965.
5. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова, О. Г. Колесникова, Высокомолек. соед., 8, 481, 1966.
6. Г. И. Голивец, Наук. зап. Одесск. политехн. ин-та, 50, 88, 1963.
7. А. А. Шмук, А. Р. Гусева, Докл. Акад. с.-х. наук, 14, 3, 1950.
8. В. V. Parker Derek, Europ. Polymer J., 5, 93, 1969.
9. N. Grassie, J. G. Meldrum, Europ. Polymer J., 7, 645, 1971.
10. Е. Н. Зильберман, А. Е. Кругликова, Н. К. Трайкова, А. Н. Смирнов, Докл. АН СССР, 174, 1094, 1967.
11. А. Е. Чучин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1605, 1971.
12. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Корпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 173.
13. Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, И. В. Журавлева, В. В. Родз, А. И. Сиднев, Высокомолек. соед., A13, 923, 1971.
14. G. Montaudo, R. Passeriti, F. Bottino, S. Caccamese, P. Finocchiaro, Ann. Chimica, 57, 879, 1967.
15. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 375.
16. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Успехи химии, 38, 2155, 1969.
17. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
18. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
19. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
20. P. H. Pierson, A. H. Fletcher, Analyt. Chem., 28, 1218, 1956.
21. R. L. Shriner, L. Berger, J. Organ. Chem., 6, 305, 1941.
22. H. Haas, D. Livingston, M. Saunders, J. Polymer Sci., 15, 503, 1955.
23. W. C. Overhults, A. D. Katley, Makromolek. Chem., 95, 143, 1966.
24. О. А. Осипов, В. И. Минкин, О. Е. Каширенинов, Высокомолек. соед., 3, 1774, 1961.
25. Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., 6, 975, 1964.
26. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., 11, 900, 1968.
27. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, А. М. Романихин, Л. А. Малая, Высокомолек. соед., B11, 547, 1969.