

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 5

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ГРУППЫ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Харас Е. Я.,
Журавлева И. В., Коршак В. В.

Проведен синтез олигофениленов из диэтинилбензола, фенилацетиlena и этинилхлорвинилбензола и исследованы некоторые свойства полученных продуктов. Винилхлоридная группа этинилхлорвинилбензола сохраняется в процессе поликлотримеризации, что приводит к увеличению ненасыщенности образующихся олигомеров. Установлено, что фенилацетилен обладает большей, чем этинилхлорвинилбензол, реакционной способностью при взаимодействии с диэтинилбензолом.

Как известно, поликлотримеризация ацетиленовых соединений является весьма общим методом синтеза реакционноспособных олигофениленов [1–3]. В настоящее время по этой реакции получены олигомеры, содержащие этинильные [1], винильные [2], карбоксильные и другие группы [4], которые могут быть различными методами переведены в полимеры трехмерного строения.

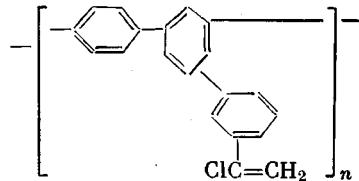
Известно, что в определенных условиях поликлизации винилэтинильных производных в образующихся олигофениленах сохраняется двойная связь [5]. Поэтому представляло интерес изучение возможности получения путем поликлотримеризации олигофениленов, содержащих винилхлоридные реакционноспособные группы, и исследование свойств полимеров на их основе. Интерес к синтезу олигофениленов обусловлен также и тем, что в процессе получения исходного диэтинилбензола (ДЭБ) по хлорному методу в продукте реакции содержится примесь этинилхлорвинилбензола (ЭХВБ), отдельить который технически трудно и который мог бы представлять интерес в качестве одного из мономеров процесса сополиклотримеризации.

Олигомеры получали по методикам, опубликованным ранее [1, 2, 4]. В качестве исходных мономеров использовали ЭХВБ, представляющий собой по данным газожидкостной хроматографии смесь *мета*- и *пара*-изомеров в мольном соотношении 4 : 5, техническую смесь ДЭБ и ЭХВБ, а также фенилацетилен (ФА).

Исследовали тримеризацию ЭХВБ, совместную поликлотримеризацию ДЭБ и ЭХВБ, а также совместную поликлотримеризацию ДЭБ, ЭХВБ и ФА.

Как видно из спектров ПМР, протоны винилхлоридной группы в мономерах и олигомерах проявляются в области 5,25–5,75 м.д., протоны фенильных ядер – в области 7–8 м.д. и протоны остаточных этинильных групп – в виде синглета при 2,9 м.д. (рис. 1). Отношение протонов винилхлоридной группы к протонам фенильной группы в соответствии с данными интегральных кривых ПМР для продукта тримеризации ЭХВБ равно 2,5, а для растворимой части олигофенилена, полученного из ДЭБ и ЭХВБ (мольное соотношение 1 : 2), составляет 5,5, что аналогично *трист*(хлорвинилфенил)бензолу и соответственно олигомеру с элементарным

звеном следующего строения:

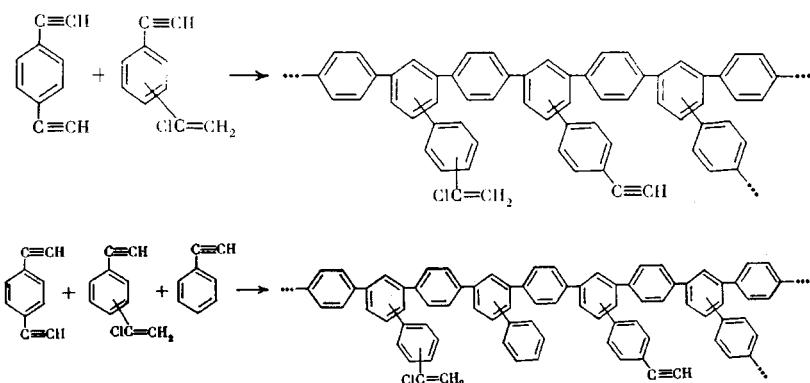


В ИК-спектре продукта тримеризации ЭХВБ отсутствует полоса поглощения 3300 cm^{-1} , характерная для $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связи, а также полоса 965 cm^{-1} , типичная для *транс*-дизамещенной концевой двойной связи.

В ИК-спектре продукта тримеризации ЭХВБ и продукта его взаимодействия с ДЭБ и ФА имеются полосы поглощения 835 и 870 cm^{-1} , характерные для 1,2,4- и 1,3,5-замещенных бензольных циклов.

Наличие $\text{C}=\text{C}$ -связи винилхлорида было качественно подтверждено спектром комбинационного рассеивания (СКР), в котором наблюдалось поглощение в области 1650 cm^{-1} .

На основании этих данных процесс синтеза олигофениленов можно представить в виде следующих схем:



В табл. 1 приведены данные по конверсии ЭХВБ при сополициклотримеризации его с ДЭБ и с ДЭБ и ФА.

Из табл. 1 следует, что ЭХВБ является весьма реакционноспособным соединением совместной полициклотримеризации с ДЭБ. Все полученные при этом олигофенилены представляют собой аморфные порошки желтого цвета.

Ненасыщенность олигофениленов определяли по величинам иодных чисел и по внутреннему стандарту ИК-спектроскопии. Предварительно были определены иодные числа исходных мономеров и установлено, что они дают количественную оценку двойных связей и только качественную оценку тройных.

В табл. 2 показано влияние соотношения исходных мономеров на свойства олигомеров из ДЭБ, ЭХВБ и ФА. Из табл. 2 видно, что двойные сополимеры ДЭБ и ЭХВБ растворяются лишь частично. Полностью растворимые олигофенилены можно получить путем введения в исходную смесь ФА, при этом по мере увеличения в смеси доли ФА растворимость тройного сополимера возрастает.

Увеличение доли ФА в исходной смеси способствует и уменьшению молекулярной массы тройного сополифенилена. Аналогично влияние ЭХВБ. Количество концевых этинильных групп в расчете на 100 бензольных колец (по данным внутреннего стандарта ИК-спектроскопии) уменьшается по мере роста доли ФА в исходной смеси, а влияние ЭХВБ противоположно. Общие иодные числа олигомеров возрастают за счет роста ненасыщенности по мере увеличения доли ЭХВБ в исходной смеси.

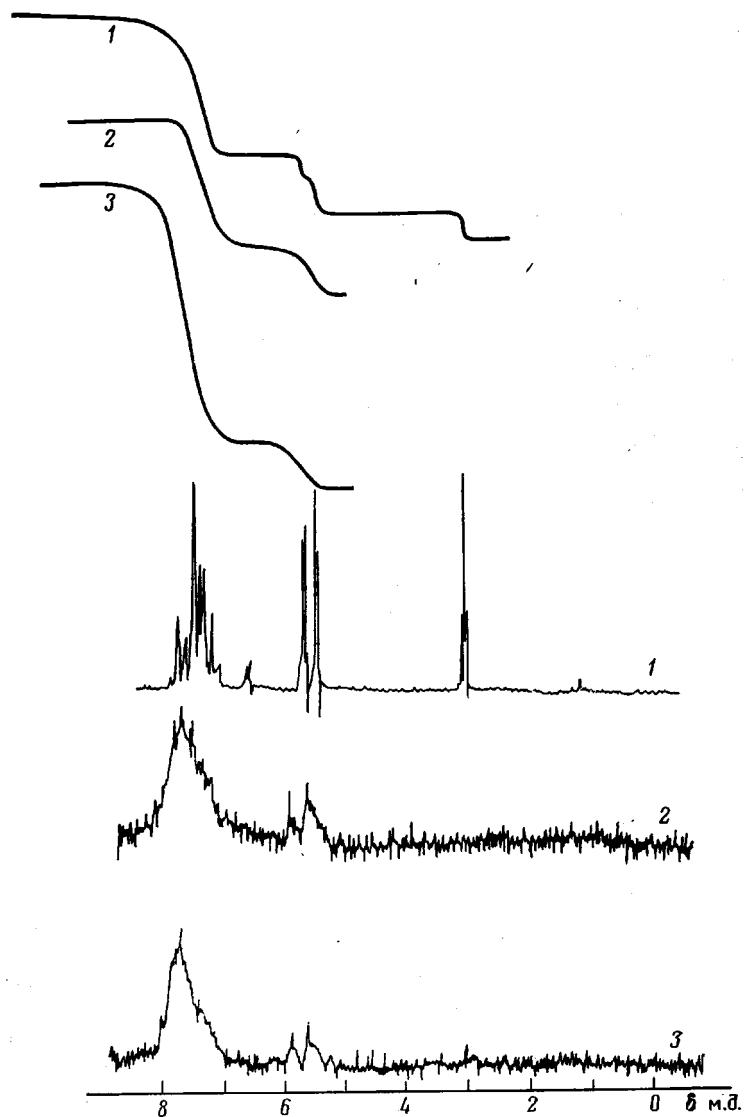


Рис. 1. Спектры ПМР ЭХВБ (1), продукта тримеризации ЭХВБ (2) и растворимой части сополимера на основе ДЭБ и ЭХВБ (мольное соотношение 1:2) (3)

Из характера изменения ненасыщенности и растворимости олигоацетиленов на основе указанных выше мономеров следует, что ФА обладает большей реакционной способностью в реакции сополициклотримеризации с ДЭБ, чем ЭХВБ. Так, для получения полностью растворимого олигомерра требуется использовать ДЭБ и ФА в мольном соотношении 1:1,5; получить растворимый олигомер из ДЭБ и ЭХВБ невозможно. Образование нерастворимого продукта происходит, по-видимому, вследствие спшивания ДЭБ, и остановить этот процесс можно блокировкой этинильных групп моноацетиленовым мономером. ФА более энергично вступает в реакцию совместной поликлотримеризации с ДЭБ, что приводит при определенных условиях к образованию растворимого продукта.

Наличие атома хлора в винилхлоридной группе ЭХВБ понижает вследствие индуктивного эффекта электронную плотность тройной связи ацетиленовой группы по сравнению с электронной плотностью тройной связи

Таблица 1

Конверсия ЭХВБ в олигомер

Мольное соотношение ДЭБ:ЭХВБ:ФА	Количество ЭХВБ в исход- ной смеси, мол. %	Конверсия ЭХВБ в олигомер, %
1:3:0	75,0	75
1:1:0	50,0	70
1:3:1	60,0	79
1:3:2	50,0	77
1:1:1	33,3	69
1:1:2	25,0	61

Таблица 2

Влияние соотношения ДЭБ, ЭХВБ и ФА на свойства олигофениленов

Полимер, №	Мольное соотношение ДЭБ:ЭХВБ: :ФА	Растворимость в бен- золе и хлоро- форме	* Мол. масса	Количество этинильных групп (по ИК- спектрам)		Иодное число, г иода/100 г олиго- мера			Количество хлорвиниль- ных групп в молекуле	
				на 100 бензоль- ных ко- лец	в моле- куле	общее	для этиниль- ных групп	для хлорви- нильных групп	по иод- ному числу	по содер- жанию хлора
1	1:0,2:1,3 (техниче- ская смесь)	Растворим	1800	13,4	3,1	62	45	17	1,1	0,7
2	1:0,2:1,5 (техниче- ская смесь)	То же	1650	10,7	2,3	52	35	17	1,0	-
3	1:0,2:2 (техниче- ская смесь)	"	1400	7,4	1,3	41	24	17	0,9	0,9
4	1:1:1	"	1040	16,4	2,2	93	57	36	1,5	1,8
5	1:1:1,5	"	890	15,4	1,5	100	56	44	1,7	1,7
6	1:1:2	"	950	13,0	1,6	102	43	59	2,1	-
7	1:3:1	Частично растворим	-	18,2	-	-	-	-	-	-
8	1:3:1	То же	-	13,9	-	-	-	-	-	-
9	1:3:3	Растворим	-	12,2	-	-	-	-	-	-
10	1:1:0	Частично растворим	-	35,8	-	-	-	-	-	-
11	1:3:0	То же	-	33,3	-	-	-	-	-	-

* Определена эбуллиоскопически в бензоле.

ФА. Ориентация молекул в одной плоскости в случае ЭХВБ в соответствии с координационным механизмом вследствие этого затрудняется. Требуемая для объединения трех молекул ацетилена в цикл регибридизация углеродных атомов алкина из sp - в sp^2 -состояние затрудняется уменьшением тенденции тройной связи к образованию π-комплекса с центральным атомом металла.

Из табл. 2 видно, что растворимые тройные сополимеры содержат в среднем от 1 до 3 этинильных и от 1 до 2 винилхлоридных групп на макромолекулу.

Как видно из рис. 2, образцы частично растворимых олигофениленов имеют небольшую область текучести, их деформация невелика (20–40%). Деформация полностью растворимых олигофениленов больше (50–70%); область текучести у них выражена более четко и большинство из них обладают способностью переходить в неплавкое и нераствори-

мое состояние путем спшивания при термообработке. Следует отметить, что такой текучестью, деформацией и термореактивностью обладает и олигомер, полученный из технической смеси ДЭБ и ЭХВБ с ФА (полимер 1, табл. 2). В тех случаях, когда концентрация концевых реакционноспособных групп мала (полимер 3), на термомеханической кривой наблюдается только область текучести. Сравнение термомеханических кривых различных олигофениленов показывает, что величина деформации возрастает с уменьшением общей ненасыщенности олигофенилена, при этом на величину деформации влияет ненасыщенность как по двойным (полимеры 4–5, табл. 2), так и по тройным связям (полимеры 1 и 2). В общем, с увеличением количества ЭХВБ в исходной смеси возрастает ненасыщенность

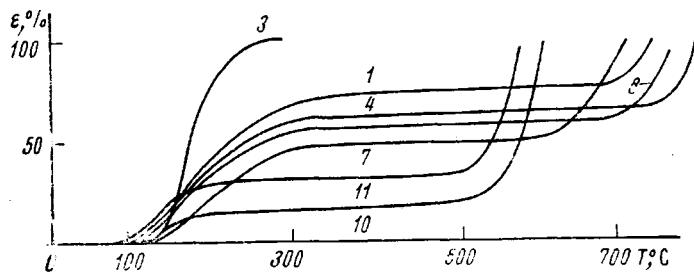


Рис. 2. Термомеханические кривые олигофениленов (здесь и на рис. 3, 4 номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 2)

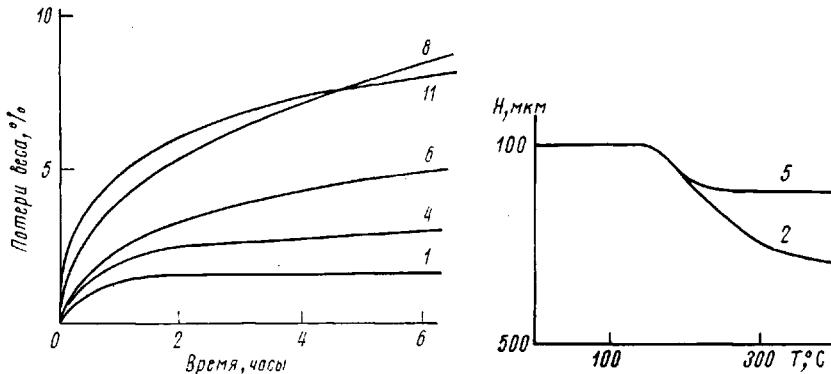


Рис. 3. Кривые изотермического ТГА. (Нагревание на воздухе при 300°.)

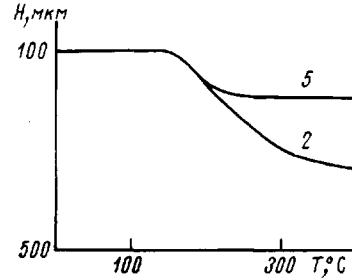


Рис. 4. Пластометрические кривые олигофениленов

олигофенилена π, следовательно, уменьшается деформация. Область спшивания полученных сополимеров лежит в интервале температур 180–220°.

Как видно из рис. 3, потери веса образцов в процессе изотермического нагревания на воздухе при 300° варьируют от 1 до 8%, что практически не отличается от потерь веса олигофениленов из ДЭБ и ФА. Меньшая стабильность олигофениленов, содержащих значительное количество винилхлоридных групп, вызывается выделением HCl, которое начинается уже при 80°. Наименьшие потери веса наблюдаются у полимеров с небольшим содержанием винилхлоридных групп, полученных из технического ДЭБ и ФА. Наибольшие потери веса образцов происходят в течение 1 часа и в дальнейшем возрастают медленнее.

На рис. 4 представлены пластометрические кривые олигофениленов, отпрессованных при 250° и давлении 1500 кГ/см². Как видно, деформация образца, содержащего значительное количество винилхлоридных групп (полимер 5), при высоких температурах меньше, чем у образцов,

содержащих небольшое количество таких групп (полимер 2). Это явление связано, вероятно, с плотностью спивки и, следовательно, с теплостойкостью полимера и поэтому введение винилхлоридной группы в олигофенилен повышает теплостойкость материалов на его основе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., **B14**, 886, 1972.
 2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомолек. соед., **B16**, 201, 1974.
 3. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Appl. Polymer Symp., **26**, 237, 1975.
 4. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1488.
 5. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Organ. Chem., **26**, 2234, 1962.
-