

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:547.53

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФОРМАЛЬДЕГИДА

*Аулова Н. В., Арсеньева Э. Д., Гашникова Н. П.,
Крупенина Т. И.*

Приведены результаты исследований состава, строения и некоторых свойств реакционноспособных олигомеров на основе ароматических углеводородов формулы $\text{Ph}-\text{X}-\text{Ph}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{CH}_2, \text{CH}_2-\text{CH}_2$) и формальдегида. По химической активности в реакции взаимодействия с формальдегидом в кислой среде в присутствии активного разбавителя исследуемые ароматические углеводороды следует разместить в следующей последовательности: дифениловый эфир $>$ дифенилсульфид $>$ дитолилметан $>$ дибензил $>$ дифенил. Среди изомеров дитолилметана наиболее реакционноспособными являются *ортого*- и *пара*-изомеры. Наряду с линейными образуются разветвленные олигомеры. Наиболее разветвленными являются олигомеры на основе дифенилового эфира. Олигомеры на основе дифенилового эфира, дифенилсульфида и дитолилметана при нагревании в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса способны образовывать полимеры пространственного строения.

Полимеры, содержащие в макромолекуле бензольные ядра, разделенные метиленовой группой или атомами S, O и другими, представляют значительный интерес, так как обладают высокой термостабильностью.

Литературные данные о составе и свойствах подобных олигомеров и полимеров на их основе ограничены; большая часть исследований относится к полимерам на основе дифенилового эфира (см., например, [1, 2]).

В настоящей работе исследовали состав и свойства олигомеров на основе дифенилового эфира (ДФЭ), дифенилсульфида (ДФС), дитолилметана (ДТМ – смесь изомеров), дифенила и дибензила, образующихся при взаимодействии ароматических углеводородов с формальдегидом в присутствии активного разбавителя.

Получение, выделение и анализ олигомеров осуществляли по методике [2].

Мольное соотношение ароматических углеводородов и формальдегида составляло 1:2. Катализатор – концентрированную серную кислоту – использовали в количестве от 4,5 до 32% от веса ароматического углеводорода и формальдегида. Количество активного разбавителя – этилового спирта – составляло от 7 до 70% от веса реагирующих веществ. Продолжительность реакции 7 час., температура 100°. Выход олигомера определяли в процентах от веса ароматического углеводорода.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Олигомеры отверждали при нагревании на воздухе в присутствии 1% хлорного олова (от веса олигомеров) по режиму: 4 часа при 130° и 14 час. при 200°.

Количество гель-фракций определяли экстракцией толуолом в аппарате Сокслета. Точкой гелеобразования считали время, когда отверждаемые продукты не растворялись в кипящем толуоле. Гель-фракцию высушивали до постоянного веса при 60–80° и остаточном давлении 5–10 тор.

Ранее было показано, что ДФЭ взаимодействует с формальдегидом в присутствии серной кислоты и этилового спирта, применяемого в качестве активного разбавителя, с образованием реакционноспособных олигомеров, содержащих метиольные, этоксиметильные, метиленэфирные и ацетальные группы [3].

Таблица 1

Состав и свойства олигомеров, полученных в присутствии 4,5% серной кислоты

Углеводород	Выход олигомеров, %	Количество непрореагировавшего углеводорода, %	Функциональный состав, %		Содержание кислорода, входящего в метиленэфирные и ацетильные связи, %	Молекулярная масса	Выход гель-фракции, %
			OC ₂ H ₅	OH			
ДФЭ	66,0	30,0	6,1	0,8	7,4	710	98
ДФС	64,2	46,3	6,1	0,6	8,4	390	99
ДТМ	43,9	53,0	4,3	0,5	2,8	500	58

Таблица 2

Состав и свойства олигомеров, полученных в присутствии 32% серной кислоты

Углеводород	Выход олигомеров, %	Количество непрореагировавшего углеводорода, %	Функциональный состав, %		Содержание кислорода, входящего в метиленэфирные группы, %	Молекулярная масса	Выход гель-фракции, %
			OC ₂ H ₅	OH			
ДФЭ	100,0	1,0	10,6	0,9	0,9	470	100
ДФС	95,5	5,0	10,6	—	0,5	380	73
ДТМ	43,9	53,0	12,4	0,7	1,0	310	56
Дифенил	36,0	72,7	8,2	0,9	—	330	4
Дибензил	28,6	75,8	10,9	0,4	0,3	310	Растворим в толуоле

Минимальное количество серной кислоты, в присутствии которого образуются олигомеры с достаточно высоким выходом, составляет 2–5%. Активный разбавитель использовали в количестве 7–10%.

В описанных условиях дифенил и дибензил нереакционноспособны. Наибольшей активностью наряду с ДФЭ обладает ДФС. Количество непрореагировавшего ДФС составляет 46,3%, выход олигомеров достигает 64,2% (табл. 1).

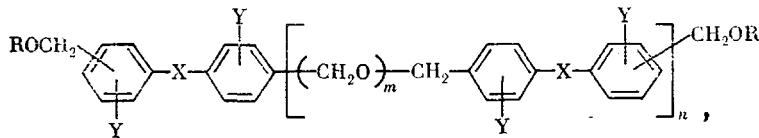
Олигомеры содержат этоксиметильные, метилольные, метиленэфирные функциональные группы, продукты на основе ДТМ отличаются пониженным содержанием функциональных групп (табл. 1).

В описанных условиях выход олигомеров невысок и не превышает 66% от веса ароматического углеводорода; увеличение выхода олигомеров наблюдается при возрастании количества катализатора. Так, в присутствии 30% серной кислоты их выход увеличивается до 100%. Количество активного разбавителя (этилового спирта) составляет 35–70%; вследствие разбавления протекание межмолекулярных реакций затруднено и образование геля не наблюдается.

В этих условиях дифенил и дибензил взаимодействуют с формальдегидом и образуют олигомеры с молекулярной массой 310–330, выход которых не превышает 36,0% для дифенила и 28,6% для дибензила. Количество непрореагировавшего дифенила составляет 72,7%, дибензила 75,8% (табл. 2).

Увеличение количества катализатора от 4,5 до 32,0% приводит к возрастанию выхода олигомера на основе ДТМ от 20,4 до 43,9%. Количество непрореагировавшего ДТМ уменьшается, однако остается значительным — 53,0% (табл. 2).

Синтезированные продукты представляют собой низкомолекулярные вещества с числом звеньев два — четыре и концевыми метилольными и этоксиметильными группами. Их строение можно представить следующей формулой:



где $m=0-2$; $n=1-3$; $\text{R}=\text{H}, \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{Y}=\text{H}, \text{CH}_3$.

Если олигомеры получены в присутствии больших количеств серной кислоты ($>30\%$), то значение m близко к нулю. Содержание кислорода, входящего в метиленэфирные группы, невелико и не превышает 1,0% (табл. 2).

Данные ИК-спектроскопии (рисунок) подтверждают результаты функционального анализа. Так, интенсивные полосы поглощения в области 2980 и 1105 cm^{-1} свидетельствуют о значительном количестве этоксильных групп в олигомерах на основе ДФЭ. Незначительное поглощение в области валентных колебаний OH-групп ($\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$) и отсутствие заметного поглощения в области $\sim 1000-1090 \text{ cm}^{-1}$ позволяют сделать вывод о том, что содержание метилольных групп в олигомерах ДФЭ невелико; метиленэфирные группы либо отсутствуют, либо содержатся в незначительном количестве.

Изучение ИК-спектров в области $700-900 \text{ cm}^{-1}$ позволило установить, что наряду с линейными образуются разветвленные молекулы. Разветвленность и тип замещения в ароматическом ядре определяется природой ароматического углеводорода.

Наиболее разветвленными являются олигомеры ДФЭ: широкая полоса поглощения $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектре указывает на присутствие ароматических ядер, замещенных в положениях 1, 2, 4 и 1, 2, 3, 4. Наряду с этим в ИК-спектрах продуктов на основе ДФЭ, а также дифенила и дифенила содержатся интенсивные полосы в области 700 cm^{-1} , относящейся к монозамещенным ароматическим ядрам.

Менее разветвленными являются олигомеры на основе дифенила, ДФС, ДТМ и дифенила: они содержат в основном дизамещенные ароматические ядра, незначительное количество тризамещенных и практически не содержат тетразамещенных ядер.

Присутствие группы полос поглощения 695, 760, 810–830 cm^{-1} в спектрах олигомеров дифенила и ДФС позволяет установить присутствие 1,3- и, возможно, 1,3,5-замещенных ароматических ядер. В ИК-спектре продуктов из дифенила полосы 760 и 810 cm^{-1} следует отнести к 1,2- и 1,4-замещенным ароматическим ядрам.

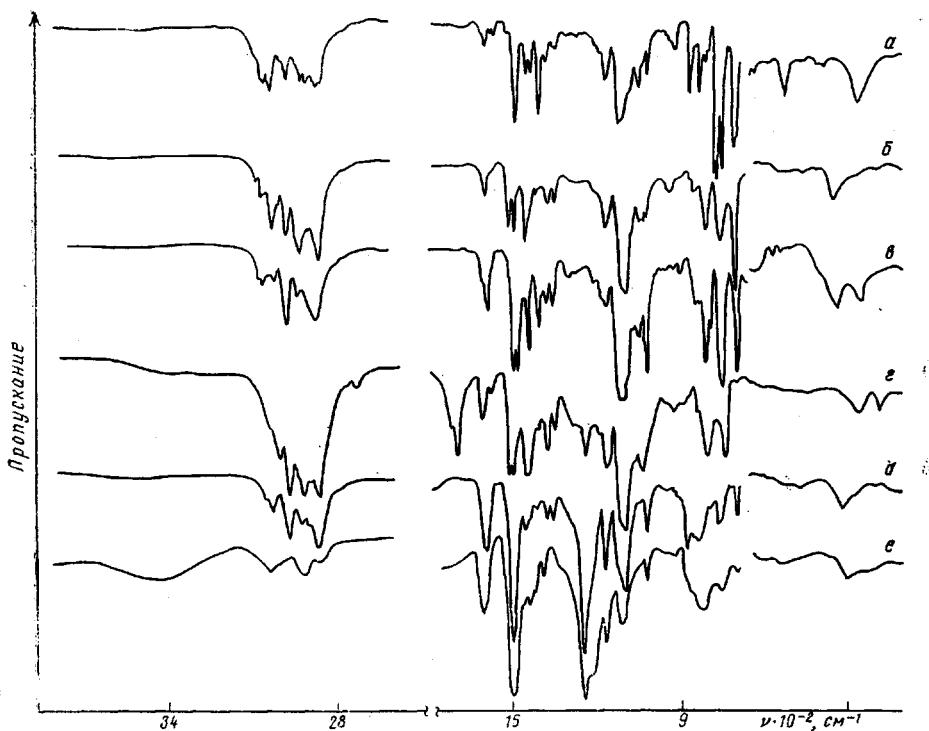
В ИК-спектре олигомера из ДТМ имеются полосы поглощения, относящиеся к ди- и тризамещенным (1,2-; 1,4- и 1,2,4) ароматическим ядрам (1815 и 750 cm^{-1}).

ИК-спектр олигомера на основе ДФЭ, полученного в слабокислой среде, отличается слабым поглощением в области валентных колебаний, характерных для этоксигрупп, возрастанием интенсивности полосы, присущей OH-группам, и отсутствием полос поглощения, характерных для монозамещенных ароматических ядер. Изменения в области $700-900 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$) свидетельствуют о присутствии в основном 1,2,4- и 1,4-замещенных ароматических ядер (рисунок, е).

При нагревании в присутствии кислых катализаторов (хлорного олова) все олигомеры, за исключением производных дифенила, переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Степень отверждения, определенная по выходу гель-фракции, зависит от реакционной способности ароматических углеводородов (табл. 2).

Наличие метиленэфирных связей приводит к увеличению степени отверждения олигомеров: если выход гель-фракций из олигомера на основе ДФС, содержащего 0,5% кислорода в метиленэфирных группах, составляет



ИК-спектры олигомеров на основе дифенила (а), ДФС (б), дибензила (с), ДТМ (д) и ДФЭ (е), полученных в присутствии 32 (а–д) и 4,5% (е) серной кислоты

73%, то увеличение содержания кислорода до 8,4% приводит к возрастанию степени отверждения до 100%.

Степень отверждения производных ДФЭ приближается к 100% и не зависит от количества кислорода в метиленэфирных и ацетальных группах, что, по-видимому, следует объяснить высокой реакционной способностью ДФЭ и разветвленностью его олигомеров.

Химическая активность ароматических углеводородов формулы Ph—X—Ph зависит от природы атома или группы атомов, расположенных между ароматическими ядрами. Дифенил и дибензил, обладающие равномерно распределенной электронной плотностью, имеют подобно бензолу невысокую реакционную способность. Наличие кислорода в ДФЭ увеличивает электронную плотность ароматических ядер в *ортого*- и *пара*-положениях [4]. В ДФС наибольшей реакционной способностью отличается *мета*-положение. Увеличение электронной плотности облегчает протекание реакций электрофильного замещения, к которым следует отнести взаимодействие ароматических углеводородов с формальдегидом [5] и, вероятно, реакции, сопровождающие отверждение олигомеров.

Среди изомеров ДТМ наиболее реакционноспособными являются *ортого*- и *пара*-изомеры.

В соответствии с реакционной способностью в указанных реакциях исследуемые ароматические углеводороды можно разместить в следующий ряд: дифениловый эфир > дифенилсульфид > дитолилметан > дибензил > дифенил.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Ноосельцев, В. А. Засова, В. В. Коршак, И. А. Кулькова, В. А. Саламагова, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1970, № 1, 9.
 2. Н. В. Аурова, Э. Д. Арсеньева, М. Б. Фромберг, В. В. Коршак. Ж. прикл. химии, 47, 2280, 1974.
 3. Н. В. Аурова, Э. Д. Арсеньева, В. В. Коршак, М. Б. Фромберг, Ю. В. Жердев, Г. И. Пашенцева, Высокомолек. соед., A16, 1049, 1974.
 4. Нинагава Акира, Имото Минори, Makromolek. Chem., 116, 270, 1968.
 5. Н. К. Мошинская, Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида, «Техника», Киев, 1970.
-

REACTIVE OLIGOMERS BASED ON AROMATIC HYDROCARBONS AND FORMALDEHYDE

Aulova N. V., Arsenieva E. D., Gashnikova N. P., Krupenina T. I.

Summary

The results are presented of the investigation of structure, composition and certain properties of reactive oligomers based on aromatic hydrocarbons of the formula Ph-X-Ph (X=O, S, CH₂, CH₂-CH₂) and formaldehyde. According to chemical activity in the reaction of interaction with formaldehyde in acidic medium in the presence of active diluent, the aromatic hydrocarbons investigated have to be arranged in the following sequence: diphenyl ether > diphenyl sulfide > ditolyl methane > dibenzyl > diphenyl. The most reactive among ditolyl methane isomers are *o*- and *p*-isomers. The branched oligomers are formed along with the linear ones; the most branched oligomers are those obtained on the basis of diphenyl ether. The oligomers based on diphenyl ether, diphenyl sulfide and ditolyl methane subjected to heating in the presence of the Friedel-Krafts catalysts, are capable to form polymers of three-dimensional structure.
