

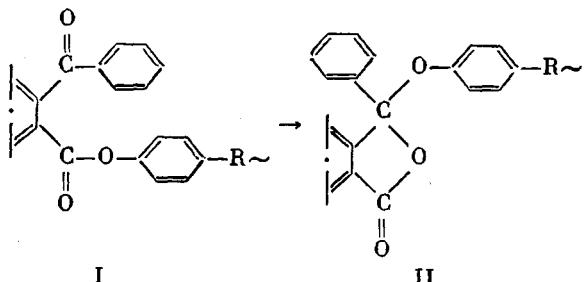
УДК 541.64:542.954

**ПЕРЕГРУППИРОВКА АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В КАРБОЦЕПЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
ПОЛИАРИЛЕНОВОГО ТИПА**

*Виноградова С. В., Салаэкин С. Н., Мелехина Г. Н.,
Комарова Л. И., Коршак В. В.*

Обнаружена возможность превращения ароматических простых полизифиров, содержащих феноксифталидные фрагменты, в полиарилены со свободными гидроксильными группами. Такая перегруппировка происходит в результате чисто термического воздействия при 200–300°, а в присутствии катализатора при более низких температурах (25–100°). Показано на модельных системах, что феноксифталидная структура обладает большей лабильностью при перегруппировке по сравнению с изомерной ей формой нормального эфира.

Недавно нами описаны [1] новые ароматические полизифиры, получаемые на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот, способных к циклоцепенной таутомерии. Показано, что в зависимости от условий синтеза возможно образование полимеров двух типов (I и II)



Было отмечено, что наибольший интерес представляют ароматические простые полизифиры II, характеризующиеся своеобразием химического строения, обусловленным наличием в макромолекуле феноксифталидных фрагментов. Особенности химического строения 3-фенил-3-феноксифталида, являющегося моделью элементарного звена ароматического простого полизифира, и некоторые данные о его химических превращениях [2, 3] позволили предположить возможность следующей химической реакции:

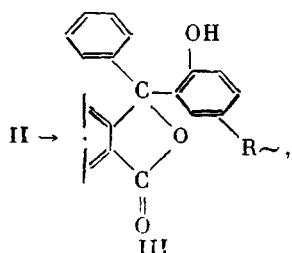


Таблица 1

Условия и результаты перегруппировки простого ароматического полизэфира VII в присутствии катализаторов

Условия проведения реакции *				Выход поли-ацетилена, %
растворитель	катализатор	T°	продолжительность, час	
Бензол	AlCl ₃	25	24	95 **
	AlCl ₃	100	5	88
	AlCl ₃	100	10	80
	FeCl ₃	25	24	88
Нитробензол	AlCl ₃	100	10	70
	AlCl ₃	25	24	70
	FeCl ₃	100	10	65
	FeCl ₃	25	24	70

* Реакцию проводили в токе аргона с перемешиванием при концентрации полимера 0,06 г./мл; ²⁵ тир исходного полимера VII в трикрезоле 0,42 дл./г. Соотношение полимер : хлористый алюминий = 1 : 2 осново-моль/моль; хлорное железо брали в количестве 2 мол.% к полимеру в виде раствора в нитробензоле. Во всех приведенных случаях степень превращения в поликарбонате 100%.

** η_{pp}^{25} в трикрезоле 0,20 дл/г.

Таблица 2

Условия и результаты перегруппировки простого ароматического полизэфира VII в отсутствие катализаторов

Условия проведения реакции *				Степень превращения, %
растворитель	T°	продолжительность, час	Выход полиарилена, %	
Совол	200	10	93	70
Трихлорбензол	220	10	92	79
Порошок полимера	220	10	99	70
α-Хлорнафталин	250	10	93	80
Порошок полимера	250	10	99	70
Совол	300	10	87	80
Порошок полимера	300	1	97 **	80

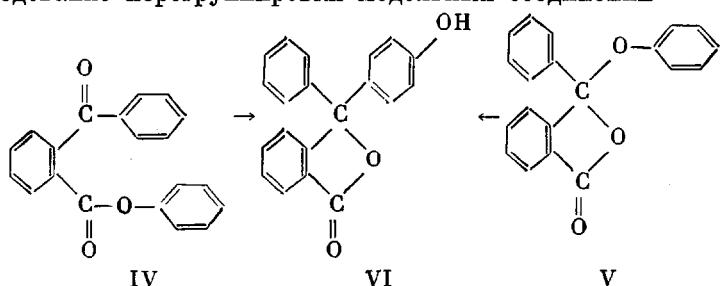
* Реакцию вели в токе аргона; при использовании растворителя концентрация раствора составляла 0,5 осново-моль/л; $\eta_{\text{пр}}$ исходного полимера VII в трикрезоле 0,42 дл/г.

** $\eta_{\text{пр}}^{25}$ образовавшегося полиарилена в трикрезоле 0,22 дЛ/г.

представляющей интерес для получения нового типа полиариленов со свободными гидроксильными группами.

Решение такой сложной задачи, связанной с поиском возможностей и условий осуществления этой реакции, потребовало предварительного изучения модельных систем.

Исследование перегруппировки модельных соединений



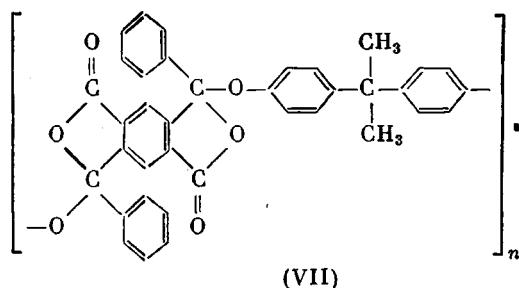
было нами проведено с помощью ИК-спектроскопии. Оказалось, что нагревание соединений IV и V сопровождается полным изменением их ИК-

спектров. Полная конверсия этих соединений приводит к образованию продуктов, спектры которых полностью идентичны, что свидетельствует о превращении их при нагревании в одно и то же вещество. Количественную оценку конверсии мы проводили по полосам валентных колебаний C=O и OH. В спектре кристаллического соединения IV наблюдаются две полосы валентных колебаний C=O – 1675 (кетогруппа) и 1742 см^{-1} (сложноэфирная группа). Поглощение в области валентных колебаний OH-групп отсутствует. В спектре кристаллического образца V валентному колебанию C=O фталидного цикла соответствует дублет 1780, 1770 см^{-1} ; поглощение в области валентных колебаний OH-групп отсутствует. В спектре соединения VI наблюдается полоса валентных колебаний фталидного цикла 1748 см^{-1} и широкая полоса валентных колебаний OH-групп с максимумом при 3400 см^{-1} .

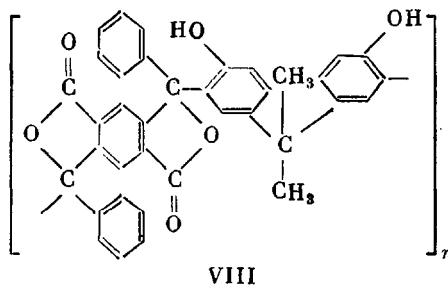
Изучение перегруппировки на модельных соединениях позволило установить большую лабильность циклического эфира V по сравнению с его изомером IV. Так, например, нагревание без катализатора образца IV при 200 и 250° в течение 10 час практически не приводит к заметному его изменению, в то время как эфир V уже при 200° за 10 час полностью (~90%) превращается в соединение VI*. Применение катализаторов ускоряет перегруппировку. Так, в присутствии 1 вес.% бензоата натрия удается осуществить перегруппировку циклического эфира IV в соединение VI за 10 час при 220 и 250° на 30 и 100% соответственно.

Таким образом, вышеуказанные результаты исследования модельных систем свидетельствуют о возможности успешного превращения эфиров IV и V в соединение VI чисто термически без применения растворителей и кислот, использованных для этих целей ранее [2, 3], а также о большей лабильности циклического эфира V по сравнению с его изомером IV. Это позволило считать целесообразным исследование подобной перегруппировки на полиэфирах, содержащих феноксифталидные фрагменты.

Возможность перегруппировки полимера была исследована нами на примере полиэфира следующей структуры:



превращение которого должно было привести к образованию полиарилена со свободными гидроксильными группами



* При 250° превращение циклического эфира V в соединение VI осложняется небольшим (~10%-ным) превращением в соединение IV.

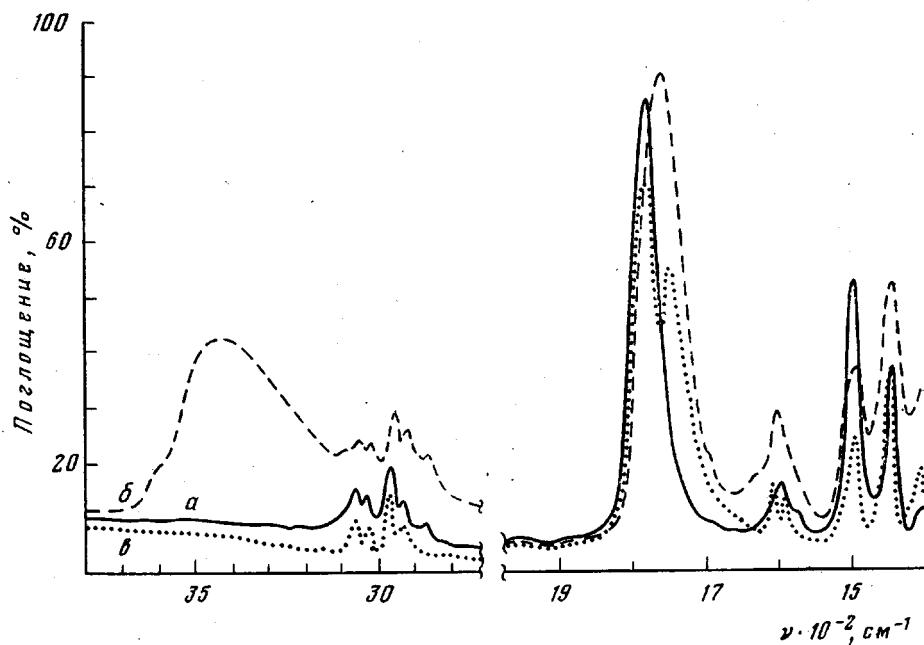


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры:

a — исходный полиэфир VII, *b* — полиарилен VIII, полученный прогреванием полиэфира VII при 300° в течение 10 час, *c* — бензоилированный полиарилен VIII

Рис. 2. Термомеханические кривые:

1 — исходный полиэфир VII, *2* — полиарилен VIII, полученный прогреванием полиэфира VII при 300° в течение 10 час

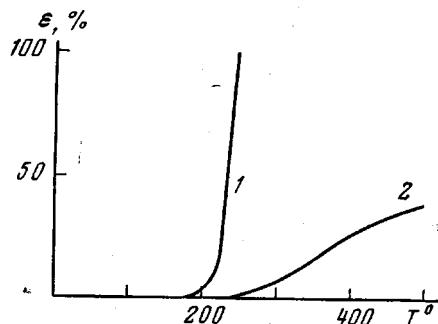


Рис. 2

Перегруппировка полиэфира VII в соединение VIII была изучена нами в среде растворителя как в присутствии катализаторов (хлористого алюминия или хлорного железа), так и без них, а также в твердом полимере и в его расплаве.

Строение полимера, образующегося в результате перегруппировки, оценивали по ИК-спектрам, по результатам его бензоилирования и по изменению свойств.

Степень превращения при перегруппировке оценивали по количеству образовавшихся свободных гидроксильных групп, определяемых по результатам микроанализа полимера, бензоилированного хлорангидридом *n*-бромбензойной кислоты (при полном превращении содержание брома в бензоилированных образцах составляло 17–18%, теоретическое содержание — 17,06%)*.

В табл. 1 и 2 приведены условия перегруппировки полиэфира VII в полиарилен VIII и полученные при этом результаты. Из них видно, что в присутствии катализаторов достигнуто практически полное превраще-

* Для некоторых образцов наблюдали завышенное (по сравнению с теоретическим) содержание брома (до 25–30%), что было обусловлено наличием в полимере остатков катализатора, приводившего к бензоилированию в ядро по реакции Фриделя – Крафтса.

ние соединения VII в полиарилен VIII в сравнительно мягких условиях (температура 25–100°, продолжительность 5–24 час). Однако и при проведении процесса в отсутствие катализатора при 200–300° удается получить разновидный полиарилен, проведя процесс до степени превращения 70–80%.

В ИК-спектре исходного полиэфира нет полос поглощения в области валентных колебаний OH-групп, а полоса поглощения валентных колебаний C=O фталидной группы наблюдается у 1780 см⁻¹. В ИК-спектре полиарилена, полученного перегруппировкой полиэфира, карбонильная полоса смещается в длинноволновую область и проявляется у 1760 см⁻¹. Кроме того, в спектре полиарилена появляется довольно широкая полоса в области поглощения OH-групп с максимумом 3400–3500 см⁻¹ (рис. 1).

В то время как исходные полиэфиры прекрасно растворимы в хлороформе и ряде других растворителей, перегруппированные полимеры теряют растворимость в хлороформе и тетрахлорэтане, но хорошо растворяются в ацетоне, циклогексаноне, ТГФ, диоксане, ДМФ, трикрезоле, т. е. в растворителях, способных к образованию водородных связей. Потеря растворимости полиарилена в ряде хлорированных растворителей связана с возможным возникновением межмолекулярных водородных связей в таком полимере (фталидная C=O-группа взаимодействует с образовавшимися при перегруппировке фенольными гидроксилами). Наличие таких водородных связей подтверждается смещением полосы валентных колебаний C=O в длинноволновую область (от 1780 к 1760 см⁻¹) и ее уширением (рис. 1). В ряде случаев (перегруппировка в присутствии катализатора и неполное его удаление) полимеры после перегруппировки не растворяются ни в одном из перечисленных выше растворителей.

Бензоилирование таких полимеров, в том числе и нерастворимых, восстанавливает их растворимость в хлороформе. В ИК-спектре бензоилированного полимера исчезает полоса поглощения, характерная для OH-групп, а карбонильная полоса фталида снова проявляется в области 1780 см⁻¹. Кроме того, появляется полоса 1740 см⁻¹, характерная для C=O сложноэфирной связи Ar—CO—O—Ar (рис. 1, в).

Переход от структуры ароматического простого полиэфира VII к полиарилену VIII приводит не только к изменению растворимости, но и к увеличению теплостойкости (рис. 2).

Следует отметить, что исследованное нами превращение полиэфира VII в полиарилен VIII происходит значительно легче по сравнению с известной для сложных полиэфиров перегруппировкой Фриса [4, 5].

Таким образом, обнаруженная нами реакция образования полиариленов со свободными гидроксильными группами VIII из ароматических простых полиэфиров VII представляет собой новый способ превращения ароматических гетероцепенных полимеров в карбоцепные, которые способны к дальнейшим химическим превращениям по фенольной и фталидной группам. Это открывает возможности модификации свойств ароматических простых полиэфиров как при превращении их в полиарилены, так и путем дальнейших химических реакций полиариленов по фенольной и фталидной группам.

Так, например, полученные нами полиарилены со свободными фенольными группами вступают во взаимодействие с эпоксидными олигомерами, т. е. полиарилен может быть использован как полимерный отвердитель для эпоксидов. Об отверждении, происходящем при 100° за 6 час в присутствии катализитических количеств третичного амина или при 200° за 5 час без катализатора, свидетельствуют потеря системой растворимости, текучести и ИК-спектры (исчезают полосы эпоксидных групп).

Фениловые эфиры IV и V получали по описанной методике [3].

Модельное превращение эфиров IV и V в соединение VI. Превращение циклического эфира V и его изомера IV в соединение VI осуществляли следующим образом. В ампулу из пирексового стекла загружали 0,31 г нормального или циклического эфира и добавляли (если требуется) 0,003 г бензоата натрия. Ампулу заполняли

аргоном и запаивали. Нагревание вели в течение 10 час при требуемой температуре (200–250°). Полученный продукт анализировали методом ИК-спектроскопии.

Перегруппировка полизэфира VII в полиарилен VIII в отсутствие катализатора (табл. 2). В качестве примера приведена перегруппировка при 300°. В конденсационную пробирку, снабженную насадкой для подачи аргона, загружали 0,3 г порошка полизэфира VII и прогревали его в аргоне при 300° 1 час. Строение полученного продукта определяли методом ИК-спектроскопии. Степень превращения 80%.

Перегруппировка полизэфира VII в полиарилен VIII в присутствии катализаторов (табл. 1). В качестве примера приведена перегруппировка в присутствии AlCl_3 . В предварительно продутую аргоном трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, насадкой для подачи аргона, обратным холодильником, загружали 0,2 г полизэфира VII и 3 мл растворителя. После тщательного перемешивания к реакционной массе при 100° добавляли 0,09 г безводного хлористого алюминия. Синтез вели в течение 5 час при 100°. Охлажденную до комнатной температуры реакционную массу выливали в серный эфир, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1%-ным водным раствором соляной кислоты, отмывали водой до нейтральной реакции, сушили при 100°. Степень превращения 100%, выход 88% (от исходного соединения VII).

Бензоилирование полиарилена VIII хлорангидридом *n*-бромбензойной кислоты. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали навеску полиарилена и 5-кратный избыток хлорангидрида *n*-бромбензойной кислоты. Синтез вели с перемешиванием в течение 5 час при 200°. Реакционную массу высаждали в метанол, отфильтровывали, промывали метанолом, серным эфиром и сушили при 100°. Содержание брома определяли микроанализом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 X 1979

Литература

1. B. B. Korshak, C. B. Vinogradova, C. N. Salazkin, G. N. Melakhina, A. A. Kul'kov, L. I. Komarova, Высокомолек. соед., A19, 181, 1977.
2. F. F. Blicke, R. D. Swisher, J. Amer. Chem. Soc., 56, 923, 1934.
3. B. B. Korshak, C. B. Vinogradova, C. N. Salazkin, G. N. Melakhina, A. A. Kul'kov, L. I. Komarova, ВИНТИ, Деп. № 422-78, 1978; РЖХим, 1978, 12 №14.
4. B. B. Korshak, C. B. Vinogradova, C. A. Silling, Высокомолек. соед., 8, 1608, 1966.
5. B. B. Korshak, C. P. Raфиков, C. B. Vinogradova, З. Я. Фомина, Высокомолек. соед., 7, 1908, 1965.

THE TRANSFORMATION OF AROMATIC HETEROCHAIN POLYMERS INTO CARBOCHAIN POLYMERS OF POLYARYLENE TYPE

Vinogradova S.V., Salazkin S.N., Melekhina G.N.,
Komarova L.I., Korshak V.V.

Summary

The possibility of the transformation of aromatic polyethers containing phenoxyphthalic fragments into polyarylenes with hydroxyl groups has been found. At 200–300° such transformation is a result of thermal action while at lower temperatures (25–100°) it proceeds in the presence of the catalyst. It has been shown on model systems that the phenoxyphthalic structure has a higher lability during the transformation comparing with isomeric form of normal ester.