

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ ДИ- И МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫХ
МОНОМЕРОВ И ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ МОНОМЕРОВ
В РЕАКЦИЮ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ**

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В.

Осуществлен синтез поли- и сополифениленов из *m*-диэтиленилбензола и его смеси с фенилацетиленом и показано, что замена *n*-диэтиленилбензола на *m*-диэтиленилбензол в исходных мономерах не приводит к принципиальным различиям в свойствах образующихся олигомеров, хотя вследствие этой замены наблюдается небольшое возрастание степени завершенности реакции по этинильным группам и некоторое увеличение относительной деформации растворимого полимера. На примере использования 1-(*n*-этинилфенил)-3,5-дифенилбензола в качествеmonoацетилены в реакции сополициклотримеризации с *n*-диэтиленилбензолом показано, что введение объемных monoацетиленовых мономеров в разветвленный сополициклотример не вызывает улучшения его растворимости, но способствует образованию более упорядоченной его структуры, состоящей из преимущественно 1,3,5-замещенных ароматических ядер. Установлено, что введение *n*-диэтиленилбензола по частям в процессе его сополициклотримеризации с фенилацетиленом приводит к повышению ненасыщенности полифенилена и его термореактивности.

В настоящей работе исследована полициклотримеризация *n*- и *m*-диэтиленилбензола (*n*-ДЭБ, *m*-ДЭБ) и его сополимеризация с фенилацетиленом (ФА).

Из табл. 1 видно, что выход продуктов реакции изменяется от 45 до 75%, растворимость полимера возрастает по мере увеличения доли ФА в исходной смеси мономеров так же, как это имеет место и при взаимодействии *n*-ДЭБ с ФА. Полная растворимость продукта реакции наблюдается при мольном соотношении *m*-ДЭБ к ФА, равном 1 : 2, т. е. при несколько меньшем соотношении, чем это наблюдается для случая взаимодействия *n*-ДЭБ с ФА (1 : 1,5).

Элементный состав растворимого полифенилена (опыт 5, табл. 1) близок к расчетному, что является следствием хороших условий удаления остаточных продуктов разложения катализатора.

Ненасыщенность полимера, рассчитанная по внутреннему стандарту ИК-спектроскопии, несколько ниже: отношение содержания этинильных групп к фенильным для сополимера *m*-ДЭБ и ФА 1 : 15, а для сополимера *n*-ДЭБ и ФА — 1 : 12 при одном и том же мольном соотношении ди- и monoацетиленов в исходной смеси мономеров (1 : 2,0). Реакция происходит до несколько больших степеней завершенности.

На ИК-спектре полимеров на основе *m*-ДЭБ (рис. 1) имеются полосы поглощения, характерные для 1,2,4- и 1,3,5-замещенных бензольных ядер (840 и 880 cm^{-1} соответственно), при этом наблюдается возрастание относительной интенсивности полосы 880 cm^{-1} по мере увеличения доли фенилацетиленена в смеси исходных мономеров (опыты 1 и 5 табл. 1).

Так же как и сополифенилены на основе *n*-ДЭБ и ФА сополифенилены на основе *m*-ДЭБ и ФА имеют остаточные концевые этинильные группы. Полосы поглощения 2940 и 2960 cm^{-1} , характерные для алифатических

связей, наблюдаются только у тех полифениленов, из которых плохо удалены остатки разложения катализатора (опыт 1 табл. 1).

Растворимые полифенилены на основе обоих изомеров имеют приблизительно одинаковую температурную область течения 150–200°, при этом сополимер на основе *m*-ДЭБ к ФА обладает несколько большей относительной деформацией в области течения образцов, чем его аналог на основе *n*-ДЭБ и ФА (рис. 2). Так, например, образец опыта 5 табл. 1 течет при

Таблица 1
Влияние условий синтеза на некоторые свойства полифениленов

Опыт, №	Мольное соотношение <i>m</i> -ДЭБ:ФА	Выход, %	Растворимость в бензole и хлороформе *	Ненасыщенность **	Элементный состав, % ***	
					С	Н
1	1:0	45	н. р	0,3474	82,69/95,23	4,76/4,77
2	1:1	55,2	ч. р	0,1447	—	—
3	1:1,25	61,3	ч. р	0,1193	—	—
4	1:1,5	74,5	ч. р	0,0711	93,57/94,62	5,54/5,38
5	1:2,0	59,2	р	0,0662	92,66/94,54	5,35/5,46

* н. р — нерастворим, ч. р — частично растворим, р — растворим.

** Здесь и в табл. 2 и 3 соотношение этинильных групп к фенильным по внутреннему стандарту ИК-спектроскопии.

*** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

140–170°, при этом его относительная деформация возрастает с 5 до 100%, а образец из *n*-ДЭБ и ФА имеет область течения 160–180° и относительную деформацию от 5 до 60%.

В настоящей работе рассмотрено также влияние объемистого моноацетиленена на некоторые свойства полифенилена, получаемого по реакции сополициклотримеризации.

Ранее было изучено влияние моноароматических, алифатических, алифатико-ароматических и ненасыщенных алифатических моноацетиленов на процесс их сополициклотримеризации с диацетиленами и строение получаемых полифениленов [1–5]. Как известно [6], введение большого по объему бокового заместителя в линейные полимеры, например в полиарилаты, приводит к повышению их растворимости вследствие ослабления межмолекулярных взаимодействий.

Можно было предполагать, что и в случае разветвленных полимеров введение объемистых концевых полiarоматических фрагментов будет способствовать пространственному разобщению центров ветвления и молекул в целом.

Нами в качестве объемистого моноацетиленена по методике работы [2] синтезирован 1-(*n*-этинилфенил)-3,5-дифенилбензол (I) с т. пл. 93,5° (лит. данные 94° [2]).

Мы исследовали циклотримеризацию I и его сополициклотримеризацию с *n*-ДЭБ.

Из табл. 2 видно, что выход полимера в среднем значителен и превышает 60%, продукт циклотримеризации полностью растворим, а этинильные группы исходного мономера в процессе реакции циклотримеризации полностью исчерпаны, $M=1050$.

Продукты сополициклотримеризации I с *n*-ДЭБ растворимы лишь частично при мольном соотношении 1,5 : 1, в то время как ФА с *n*-ДЭБ в этих условиях образуют полностью растворимые сополимеры.

На ИК-спектре продукта циклотримеризации I отсутствует полоса 3300 cm^{-1} , характерная для остаточных этинильных групп, а относительная интенсивность полосы 880 cm^{-1} в сравнении с полосой 840 cm^{-1} у циклотримера больше чем у мономера I. Из этого следует, что циклотри-

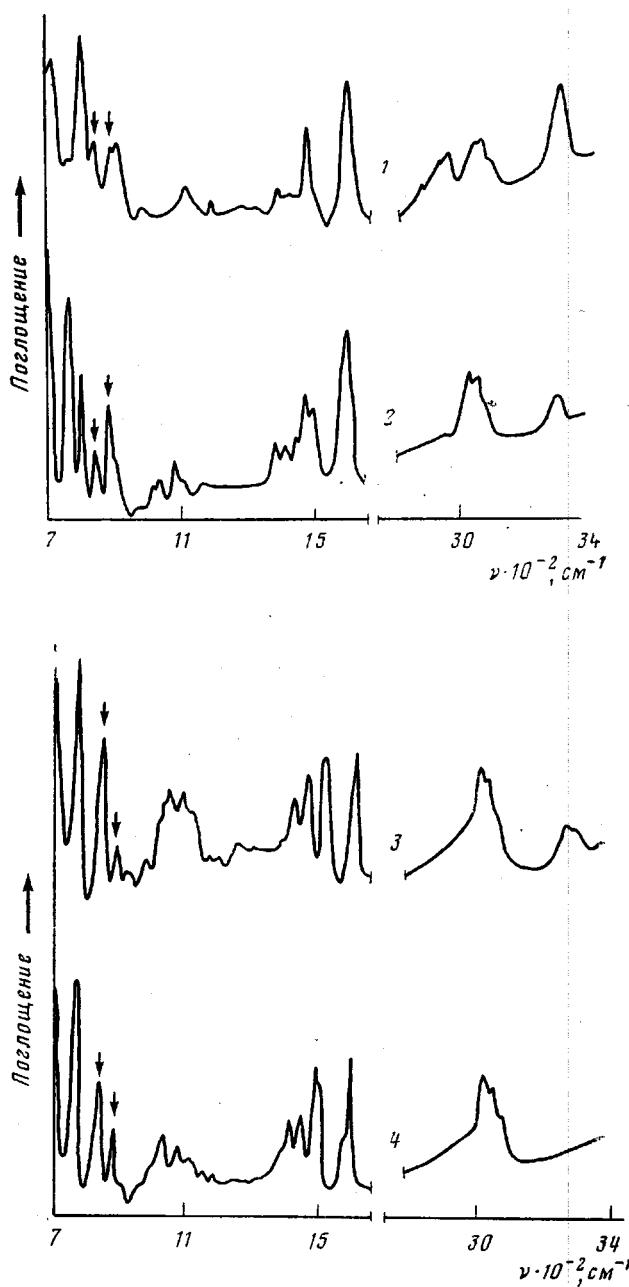


Рис. 1. ИК-спектры:
1 — поликyclотример *m*-ДЭБ, 2 — сополимер *m*-ДЭБ и ФА
(мольное соотношение 1 : 2), 3 — I, 4 — циклотример на основе I

меризация I идет главным образом в 1,3,5-положение, по-видимому, вследствие большого объема молекулы мономера. Влияние стерического фактора на избирательный характер реакции тримеризации ранее наблюдал Лютц [7], отметивший, что по мере возрастания молекулярной массы даже в случае алкина, вероятность образования симметричного тримера увеличивалась.

В ИК-спектрах сopolимеров *n*-ДЭБ и I имеются полосы, характерные для остаточных концевых этинильных групп (3300 cm^{-1}), а ненасыщен-

ность сополимеров практически близка по своим значениям к данным для сополимера *n*-ДЭБ и ФА (соотношение этинильных групп к фенильным, рассчитанное по внутреннему стандарту ИК-спектроскопии, равно 1 : 12 в сравнении 1 : 10 для мольного соотношения 1 : 1,5 соответственно).

Образцы на основе I и *n*-ДЭБ имеют практически одинаковую область размягчения в температурном интервале 150–200° по термомеханическим данным, в котором относительная деформация сначала быстро повышается с 3 до 20%, затем медленно возрастает, достигая при 400° величины 35–40%.

Однако плохая растворимость и плавкость сополициклотримеров на основе объемистых моноацетиленов, по-видимому, может быть обусловлена

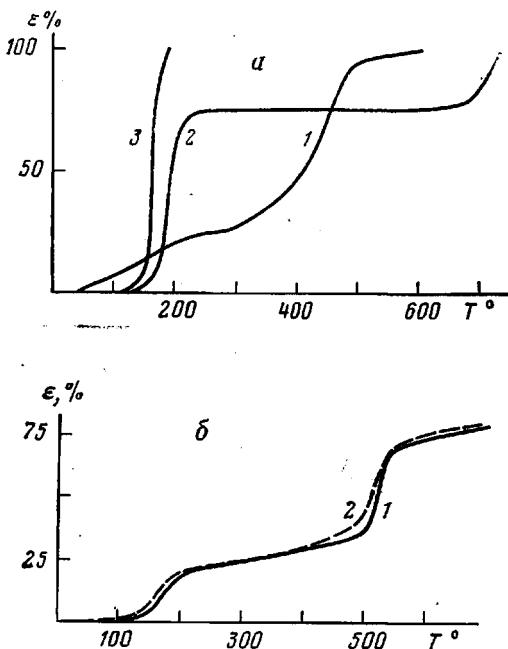


Рис. 2. Термомеханические кривые:

а: 1 — полициклотример *n*-ДЭБ, 2, 3 — сополимеры *n*-ДЭБ и ФА при мольном соотношении 1 : 1,5 и 1 : 2 соответственно; б: сополимеры I и *n*-ДЭБ при мольном соотношении 1,5 : 1 (1) и 1 : 1 (2)

влиянием стерических факторов на реакционную способность этинильных групп. Наличие жестких фрагментов между функциональными группами приводит к определенной разобщенности этинильных групп, требует от объемных молекул моноацетилена определенной ориентации для такого взаимодействия, в то время как взаимодействие молекул *n*-ДЭБ друг с другом облегчено. Это взаимодействие успевает привести к образованию спиральных структур прежде, чем может осуществиться взаимодействие с объемистым моноацетиленом.

Ранее нами было установлено, что в процессе реакции сополициклотримеризации изменение соотношения исходных ди- и моноацетиленовых мономеров влияет на такие свойства полифениленов, как растворимость, ненасыщенность, термостойкость, молекулярный вес, условия гелеобразования и прочие свойства полимеров [1–5].

Было также установлено, что для пары ди- и моноацетиленов существует оптимальное соотношение, при котором продукт реакции становится полностью растворимым, но сохраняет такое количество остаточных этинильных групп, которое обеспечивает переход образующихся олигомеров в трехмерное состояние.

Нам представлялось интересным увеличить количество остаточных этиильных групп в олигомере относительно оптимального для пары мономеров *n*-ДЭБ и ФА путем изменения порядка введения мономеров в реакцию. Такой подход вытекает из неравновесного характера реакции сополициклотримеризации ацетиленовых соединений, показанного на основании данных термодинамического анализа [8].

Было замечено [9], что введение ФА в реакцию сополициклотримеризации с *n*-ДЭБ по частям приводит к некоторому повышению ненасыщен-

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые свойства полифениленов на основе I

Мольное соотношение <i>n</i> -ДЭБ:I	Выход, %	Растворимость в бензоле и хлороформе	Ненасыщенность
0:1	53,0	р	0,00
1:1	76,0	ч. р	0,092
1:1,5	56,0	ч. р	0,087

Таблица 3

Влияние условий синтеза на свойства полифениленов

Мольное соотношение ФА: <i>n</i> -ДЭБ	Растворимость в бензоле и хлороформе	Ненасыщенность
1,5 : 1		
1,5 : (0,2+0,8)	р	0,1551
1,5 : (0,5+0,5)	р	0,1303
1,5 : (0,8+0,2)	р	0,1027
1 : 1		
1 : (0,33+0,66)	ч. р	0,1776
1 : (0,66+0,33)	ч. р	0,0526

ности продукта реакции по сравнению с полимером, полученным при одновременном введении обоих мономеров. Такое понижение реакционной способности ацетиленовой группы в процессе реакции, по-видимому, связано с влиянием стерических факторов в жестких разветвленных системах.

В этой работе мы рассмотрели влияние неодновременного введения *n*-ДЭБ в реакцию сополициклотримеризации с ФА на свойства полифениленов.

Из табл. 3 видно, что изменение порядка введения исходных мономеров не влияет на растворимость полимера, но оказывается на ненасыщенности и, следовательно, на термореактивности продукта реакции.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б14, 886, 1972.
2. В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Е. Ю. Соколова, М. П. Шебанова, А. С. Курапов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б21, 546, 1979.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, С. А. Алаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1645.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б19, 780, 1977.
5. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомолек. соед., Б16, 201, 1974.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964, стр. 60.

7. E. F. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2551, 1961.
 8. Н. В. Каракин, В. Н. Сапожников, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Докл. АН СССР, 237, 869, 1977.
 9. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1368, 1977.
-

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF INITIAL DI-
AND MONOACETYLENE MONOMERS AND THE ORDER OF THEIR
MIXING ON SOME PROPERTIES OF POLYPHENYLENES**

Sergeyev V. A., Chernomordik Yu. A., Korshak V. V.

Summary

Polyphenylenes and copolyphenylenes have been synthesized from *m*-diethynylbenzene and its mixture with phenylacetylene. It was shown that the substitution of *p*-diethynylbenzene by *m*-diethynylbenzene did not lead to the principal difference in properties of oligomers formed, except slight enhancing of the degree of ethynyl groups conversion and some increase of the relative deformation of soluble polymer. For 1-(*p*-ethynylphenyl)-3,5-diphenylbenzene as an example, it was shown that introducing of bulky monoacetylene monomers into branched copolycyclotrimer did not result in an increase of the solubility, but promoted the formation of more ordered structure consisting presumably of 1,3,5-substituted aromatic rings. It was found that introducing of *p*-diethynylbenzene by portions into reaction during its copolycyclotrimerization with phenylacetylene enhanced the unsaturation of polyphenylene and its thermoreactivity.
