

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 7

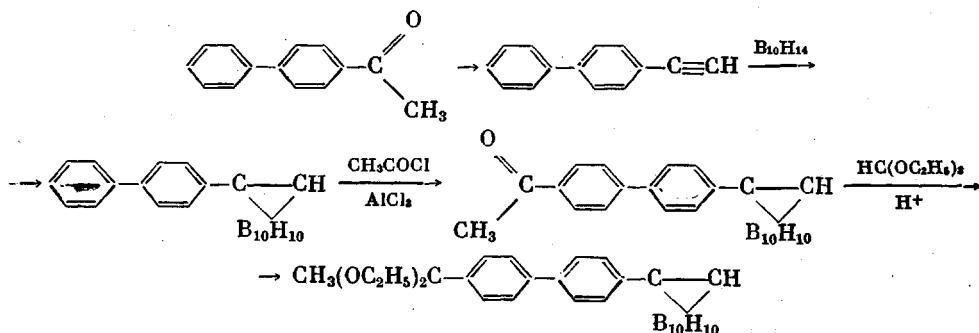
УДК 541.64:547 (244+589)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО
ТИПА НА ОСНОВЕ ЭТИЛКЕТАЛЕЙ ДИАЦЕТИЛАРИЛЕНОВ
И ЭТИЛКЕТАЛЯ АЦЕТИЛДИФЕНИЛИЛ-*o*-КАРБОРАНА**

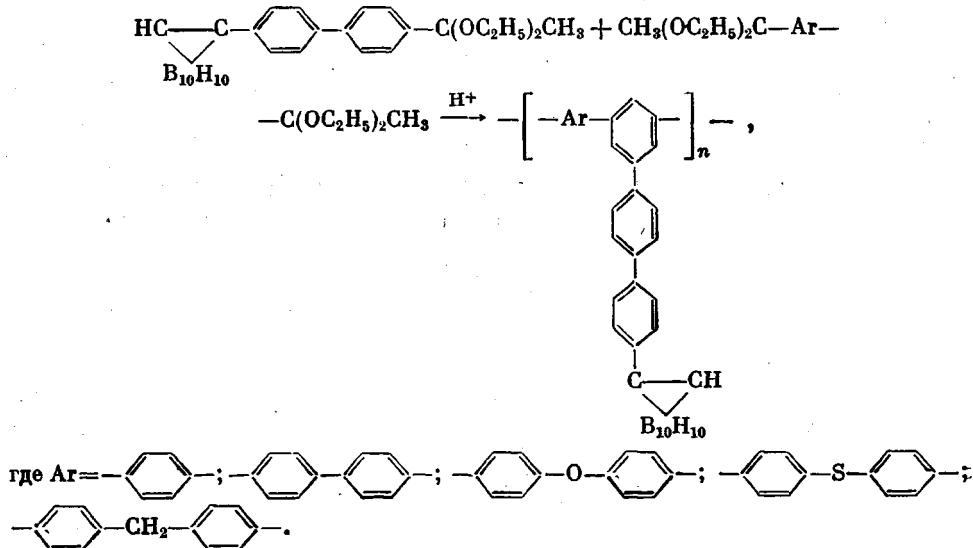
*Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А.,
Калинин В. Н., Тугов И. И., Елагина В. П.*

Методом полициклоконденсации этилкеталей ацетилароматических соединений на основе этилкетала ацетилдифенилил-*o*-карборана получены растворимые форполимеры полифениленового типа, которые при термообработке образуют сплошные системы. Найдены оптимальные условия синтеза форполимеров. Показано, что при уменьшении доли дипилюновых фрагментов в карборановых форполимерах термостойкость конечных полимеров улучшается.

Настоящая работа является продолжением работ по синтезу полимеров полифениленового типа с использованием полициклоконденсации кеталей ацетилароматических соединений, когда на первой стадии получают сплошные и растворимые форполимеры, которые при термообработке образуют сплошные, термостойкие системы [1—3]. В последующих работах [4, 5] были описаны полимеры с карборановыми ядрами в цепи, получаемые путем использования в качестве мономеров этилкеталей ацетилбензил- и диацетилдibenзилкарборанов. При этом необходимо разделение карборанового и бензольного ядер метиленовым мостиком для исключения электроноакцепторного влияния карборанового ядра как при ацетилировании по Фриделю — Крафтсу в синтезе исходных мономеров, так и при получении полимеров, поскольку циклоконденсация ацетилфенилкарборана идет с очень низкой скоростью [6]. Форполимеры на основе ацетилбензил- и диацетилдibenзилкарборанов обладают хорошей растворимостью и после термообработки имеют тепло- и термостойкость значительно более высокую, чем у полимеров без карборановых ядер. Однако синтез указанных мономеров довольно сложен в технологическом аспекте. Поэтому в настоящей работе для получения карборансодержащих мономеров был использован этилкеталь ацетилдифенилил-*o*-карборана (ДФК). Кроме того, можно было предположить, что замена метиленового мостика на фениленовый при переходе от 4-ацетилбензил-*o*-карборана к ДФК могла бы привести к увеличению термостойкости конечных полимеров. Исходный ДФК получали по схеме



Если предположить, основываясь на полициклоконденсации ароматических кеталей [1], что в процессе полициклоконденсации ДФК образуются главным образом 1,3,5-замещенные бензольные кольца, то процесс можно представить следующей схемой:



Однако, как было показано ранее [4], при полициклоконденсации карборансодержащих ацетилов или их этилкеталей увеличивается доля дипеноевых ($\cdots \text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{B}-\cdots$), а также поливиниленовых фрагментов по сравнению с форполимерами без карборановых ядер. В нашем случае поликонденсация протекает также с образованием разно-звенных полимеров, поскольку в модельной реакции циклоконденсации ДФК циклопример образуется с выходом $\sim 35\%$, в то время как при циклоконденсации кетала ацетофенона получается главным образом трифенилбензол.

Форполимеры синтезировали с кислым катализатором в среде органического растворителя по методике, аналогичной [4, 5]. Конечные полимеры получали термообработкой форполимеров при 450° .

В ИК-спектрах всех полученных форполимеров присутствовали полосы при 1500 , 1600 см^{-1} , характеризующие бензольные кольца, полоса при 880 см^{-1} , относящаяся к 1,3,5-замещению бензольного кольца, полосы при 1660 и 1680 см^{-1} , характеризующие колебания групп $\text{C}=\text{O}$ дипеноевых фрагментов и концевых ацетильных групп соответственно и полосы при 2600 и 3100 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей $\text{B}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ карборанового ядра [4]. В спектрах конечных полимеров отсутствовали полосы, характеризующие колебания групп $\text{C}=\text{O}$, что свидетельствует как о взаимодействии концевых ацетильных групп в процессе сплавления, так и об их деструкции при высоких температурах.

Все полученные нами форполимеры обладали худшей растворимостью по сравнению с форполимерами на основе диацетилдибензилкарборанов, поскольку они полностью растворимы только в реакционном растворе, хлороформе и *o*-дихлорбензole и нерастворимы в бензоле, толуоле, диоксане.

В таблице приведены свойства полимеров на основе ДФК и этилкеталей различных диацетилариленов.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что важным фактором для получения высокотермостойких систем является высокое содержание бора в исходных форполимерах: потери веса значительно меньше там, где выше содержание бора (полимеры 4, 11, 14–16). Более четко эта законо-

**Свойства фор- и конечных полимеров на основе этилкетала (ДФК)
и этилкеталей общей формулы $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}-\text{Ar}-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$
при эквимольном соотношении исходных компонентов**

Полимер, №	Ar	Катализатор	T°	Концентрация мономера в растворе г-экв/л	Выход*, %	Чир. дл/г (CHCl ₃ , 25°)	D_{1660}/D_{1800}	Содержание B, %		Потеря веса при 100°, % конечных полимеров
								ВАМС-лено**	найдено	
Форполимеры										
1		HCl	20	0,7	40	0,07	0,42	24,4	16,9	—
2		HCl	20	1,0	47	0,07	0,41	24,4	16,4	—
3		HCl	20	1,5	55	0,07	0,47	24,4	17,5	—
4		HCl	20	2,0	67	0,06	0,46	24,4	17,7	11
5		HCl	—20	2,0	30	0,04	0,69	24,4	17,4	26
6		HCl	0	2,0	80	0,09	0,58	24,4	18,4	21
7		n-TCK ***	100	2,0	65	0,09	0,60	24,4	18,2	16
8		n-TCK ***	150	2,0	70	0,10	0,66	24,4	17,6	31
9		HCl	20	1,0	52	0,06	0,47	20,8	11,6	—
10		HCl	20	1,5	62	—	0,42	20,8	13,2	—
11		HCl	20	2,0	62	0,06	0,49	20,8	14,8	33
12		HCl	20	1,0	66	0,11	0,39	20,2	14,0	—
13		HCl	20	1,5	66	0,09	0,35	—	13,6	—
14		HCl	20	2,0	62	0,09	0,36	—	15,1	5
15		HCl	20	1,0	80	0,08	0,47	19,6	13,0	5
16		HCl	20	1,0	60	0,14	0,61	20,3	13,8	23

* После осаждения спиртом (рассчитан на элементарное звено).

** Для элементарного звена полифенилена.

*** n-Толуолсульфокислота.

меристость проявляется для полимеров с одной структурой, полученных в аналогичных условиях (рисунок).

Небольшой выход форполимеров и заниженное содержание в них бора по сравнению с рассчитанным (таблица) указывают на то, что активность моно- и дифункциональных компонентов различна. По-видимому, ДФК вступает в реакцию полициклоконденсации не полностью, и образование полимерной цепи идет большей частью за счет дифункционального компонента. ДФК как монофункциональный мономер, по-видимому, участвует в образовании низкомолекулярной фракции, которая не выделяется осаждением реакционного раствора спиртом. Отсюда становится понятным тот факт, что с увеличением доли монофункционального компонента в синтезе форполимеров происходит значительное уменьшение выхода последних.

Далее было исследовано влияние исходной концентрации мономеров в растворе на характер поликонденсации и на свойства образующихся полимеров.

Оказалось, что при увеличении концентрации мономеров появляется некоторая тенденция к повышению выхода полимеров и содержания в них бора. Можно было предположить, что увеличение концентрации мономеров в растворе должно было привести к увеличению доли дипноновых структур, как это было показано на модельной реакции циклоконденсации кетала ацетофенона [7, 8]. Однако доля дипноновых структур практически не изменяется (таблица) в ряду однотипных полимеров, что видно из анализа соотношений оптических плотностей D_{1660}/D_{1800} .

С целью нахождения оптимальных температурных условий для синтеза карборановых полимеров полициклоконденсацию проводили при температурах от -20 до 150° , причем при 100 и 150° в качестве катализатора

применили *n*-толуолсульфокислоту. Полученные данные приведены в таблице (полимеры 4–8); наименьшие потери в весе имеют те конечные полимеры, где доля дипноновых фрагментов в исходных форполимерах меньше, т. е. обнаруживается их влияние на термостойкость полимеров.

Следует отметить, что термостойкость полученных полимеров выше, чем термостойкость аналогичных полимеров на основе этилкетала ацетилбензил-*o*-карборана, при одинаковом или более высоком для последних содержании бора и примерно одинаковой вязкости исходных форполиме-



ров [4]. Таким образом, при переходе от этилкетала ацетилбензил-*o*-карборана к этилкеталю ацетидифенил-*o*-карборана термостойкость полимеров увеличивается.

Термомеханические испытания конечных полимеров на пластометре показали, что полимеры не деформируются при нагревании до 280° и нагрузке 20 МПа.

Синтез ацетидифенил-*o*-карборана и его этилкетала. Ацетидифенил-*o*-карборан получали по методике [9] путем обработки этилдифенила декарбораном с последующим ацетилированием дифенил-*o*-карборана. Этилдифенил [10, 11] имел т. пл. 83–85° (по лит. данным [9] 85–86°); дифенил-*o*-карборан – т. пл. 148–150° (по лит. данным [9] 148–150°); ацетидифенил-*o*-карборан – т. пл. 184–187° (по лит. данным [9] 187–188°). ДФК получали обработкой ацетидифенил-*o*-карборана избытком этилортогоформиата (1,2 моля) в растворе абсолютированного этилового спирта и HCl или *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора по методике [1]. После отгонки спирта и этилортогоформиата продукт представлял собой вязкую жидкость с содержанием бора 26,09%. (Вычислено для $B_{20}H_{32}B_{10}O_2$ 26,22%). По данным тонкослойной хроматографии на силуфоле (хлороформ) в продукте отсутствовал исходный ацетил. Такой продукт был непосредственно использован для поликонденсации, поскольку температура кипения кетала в вакууме выше температуры разложения.

Этилкетали диацетилариленов получали по методикам [1, 3]. Характеристики кеталей совпадают с указанными литературными данными.

Синтез полимеров. Полимеры получали по известной методике [1, 4] при 0 и 20° в растворе бензола при пропускании сухого хлористого водорода. При –20° форполимеры синтезировали в растворе *o*-дихлорбензола с сухим HCl. При 100 и 150° форполимеры получали в растворе *o*-дихлорбензола или дигидрилметана с добавлением 10% *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора [2].

Структурирование форполимеров осуществляли при 450° в атмосфере аргона в течение 4 ч или прессованием при 400–450° и давлении 100 МПа на воздухе.

Динамический ТГА на воздухе проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10; термомеханические испытания проводили на плоскостном пластометре ПП-1 при нагрузке 20 МПа или на приборе для термомеханических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. Полициклоконденсация этиловых кеталей ароматических ацетильных соединений – новый метод синтеза полимеров. – Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 497.
2. А. с. 416369 (СССР). Способ получения полимеров полифениленового типа /Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П. Опубл. в Б. И., 1974, № 26.

3. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А. Полимеры полифениленового типа с атомами серы в основной цепи.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 370.
4. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашвили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Синтез и исследование полимеров на основе 4,4'-диацетилдипензил- и 4-ацетилбензилкарборанов.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 262.
5. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашвили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Синтез и исследование полимеров на основе 4,4'-диацетилдипензилкарборанов.— Тезисы докладов на республиканской конференции (Нальчик, 1978, вып. 5, с. 2).
6. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Тримеризационная циклоконденсация 1-(4-ацетилфенил)карборанов.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1974, № 10, с. 2376.
7. Коршак В. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Ли В. А., Калинин В. Н. Исследование конденсации диэтилкетала ацетофенона.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1973, № 5, с. 1091.
8. Розынов Б. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Коршак В. В. Масс-спектрометрическое изучение реакции конденсации диэтилкетала ацетофенона.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1974, № 7, с. 1602.
9. Калинин В. Н., Тепляков М. М., Гелашвили Ц. Л., Савицкий А. М., Дмитриев В. М., Захаркин Л. И. Синтез ацетиларomaticих производных карборанов.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 367.
10. Jacobs T. L., Dankner D. Arylallenes. Synthesis of Diarylallenes.— J. Organ. Chem., 1957, v. 22, № 11, p. 1424.
11. Watson J. M. Synthesis of Diethynylbenzenes.— Macromolecules, 1972, v. 5, p. 331.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
10.III.1980

**SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMERS OF POLYPHENYLENE
TYPE FROM DIACETYLARYLENES ETHYL KETALS
AND ACETYLDIPHENYLYL-*o*-CARBORANE ETHYL KETAL**

*Korshak V. V., Teplyakov M. M., Khotina I. A.,
Kalinin V. N., Tugov I. I., Yelagtna V. P.*

Summary

The soluble prepolymers of polyphenylene type forming the cross-linked systems under thermal treatment have been synthesized by polycyclocondensation of ethyl ketals of acetyl aromatic compounds on the basis of ethyl ketal of acetyldiphenylyl-*o*-carborane. The optimal conditions of prepolymers synthesis are found. Enhancing of thermal stability of products with decreasing of the fraction of dipnone fragments in carborane prepolymers is shown.