

УДК 541.64:547.568

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ДВУХАТОМНЫХ ВТОРИЧНЫХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ  
СПИРТОВ**

*Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф.*

Исследован механизм превращения двутеричных жирноароматических гликолов в многокомпонентные ненасыщенные системы. Методами эксклюзивной хроматографии, ИК-спектроскопии, химического (озонолиза) и элементного анализа установлено, что процесс образования системы включает следующие последовательные реакции: поликонденсацию двутеричных жирноароматических гликолов с образованием простых олигоэфиров; дегидратацию простых олигоэфиров с образованием дивинилароматических соединений; олигомеризацию дивинилароматических соединений по катионному механизму (образование ненасыщенных олигомеров). С наибольшей скоростью протекает первая реакция. Отмечено, что при изменении условий синтеза оказывается возможным получение на основе одного и того же гликоля ненасыщенных мономерно-олигомерных систем различного состава, представляющих интерес для создания пространственно-сетчатых полимеров.

Для синтеза пространственно-сетчатых полимеров значительный интерес представляют многокомпонентные мономерно-олигомерные системы, получаемые химическим путем, т. е. путем осуществления ряда последовательно-параллельных реакций.

Ранее было показано, что перспективными исходными соединениями для получения ненасыщенных мономерно-олигомерных систем являются вторичные жирноароматические спирты [1, 2] и двутеричные жирноароматические гликоли (ДЖГ) [3, 4]. Так, при нагревании ДЖГ в среде неполярного ароматического растворителя<sup>1</sup> в присутствии кислого катализатора и ингибиторов полимеризации образуются дивинилароматические мономерно-олигомерные системы, способные к трехмерной сополимеризации [3, 4].

В настоящей работе исследован механизм образования таких систем на примере *bis*-(4-(1-гидроксиэтил)фенилового) эфира (БГФЭ) —  $[\text{HO}(\text{CH}_2)\text{HC} - \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{O}$ . Прежде всего следует отметить, что процесс образования мономерно-олигомерных систем (МОС) состоит из одной технологической стадии и включает ряд последовательных реакций. В зависимости от продолжительности процесса получения МОС можно разделить на три отдельные стадии, различающиеся по составу продуктов, которые на них образуются; как будет показано ниже, каждая из этих стадий связана с преимущественным протеканием одной из трех основных реакций.

На первой (начальной) стадии процесса (табл. 1) наблюдается быстрая поликонденсация БГФЭ, который превращается в простой олиго-

<sup>1</sup> Применение неполярного ароматического растворителя дает возможность удалять реакционную воду из сферы реакции посредством азеотропной отгонки.

Таблица 1

**Условия образования и свойства ПОЭ, полученных поликонденсацией БГФЭ**  
**Растворитель – бензол (опыт № 10 – толуол)**

Опыт, №	Условия синтеза олигоэфиров			Свойства олигоэфиров							
	содержание ТСН, % от массы БГФЭ	продолжительность, мин	количество образовавшейся воды, % *	$M_n$	$T^\circ$ размягч	показатель преломления		ненасыщенность, моль двойных связей/100 г ПОЭ ***	найдено, %		
						$n_D^{t^\circ}$	$n_D^{20**}$		C	H	O
1	2,5	3	15	1200; 2700 ****	62–68	1,5740 <sup>84</sup>	1,597	0,03	80,34	6,75	13,0
2	2,5	4	15	1300	65–70	1,5800 <sup>70</sup>	1,598	—	—	—	—
3	2,5	5	20	—	64–70	1,5750 <sup>85</sup>	1,598	0,04	79,59	6,91	14,0
4	2,5	7	20	900	50–60	1,5825 <sup>60</sup>	1,597	—	79,60	6,96	—
5	2,5	10	30	1400	62–67	1,5735 <sup>85</sup>	1,597	0,04	79,38	6,90	13,7
6	2,5	20	35	—	64–70	1,5780 <sup>85</sup>	1,601	0,08	79,63	6,67	13,7
7	2,5	40	45	—	45–55	1,5840 <sup>85</sup>	1,604	0,17	81,05	6,92	11,4
8	0,8	21	20	4000	55–60	1,5835 <sup>60</sup>	1,598	—	79,07	6,82	—
9	5,0	4	30	1000	55–60	1,5875 <sup>60</sup>	1,602	—	79,52	6,77	—
10	2,5	8	35	800	25–30	1,5940 <sup>40</sup>	1,601	0,18	79,22	6,76	—

\* Отнесено к теоретическому количеству реакционной воды в случае полной дегидратации БГФЭ.

\*\*  $n_D^{20}$  вычислено при помощи температурного коэффициента показателя преломления, —  $\Delta n_D / \Delta T = 3,6 \cdot 10^{-4}$ .

\*\*\* По данным озонолиза.

\*\*\*\* После переосаждения ПОЭ из хлороформа в этанол.

Таблица 2

## Условия образования и свойства МОС

Опыт, №	Условия синтеза				Свойства продуктов					
	растворитель	содержание ТСК, % (от массы БГФЭ)	продолжительность, ч	количество образовавшейся воды, %	$T^{\circ}$ размягч	Показатель преломления		ненасыщенность, моль двойных связей/100 г МОС	найдено, %	
						$n_D^{t^{\circ}}$	$n_D^{20}$		C	H
11	Бензол	2,5	1,0	60	50—55	1,5790 <sup>85</sup>	1,602	0,17	80,51	6,57
12	»	3,7	1,0	80	50—55	—	—	0,45	83,17	6,67
13	»	5,0	1,0	85	55—65	1,6130 <sup>80</sup>	1,635	0,67	86,53	6,53
14	»	2,5	2,0	70	50—65	1,5975 <sup>80</sup>	1,619	0,63	84,20	6,60
15	Бензол *	2,5	2,0	65	60—70	—	—	0,36	83,06	7,05
16	Толуол	2,5	1,0	80	60—70	1,5975 <sup>89</sup>	1,622	0,78	85,85	6,65
17	»	2,5	1,5	85	55—60	1,6150 <sup>80</sup>	1,637	0,69	85,37	—
18	»	2,5	2,0	85	50—55	—	—	0,64	85,85	—
19	»	1,0 **	1,0	80	58—65	—	—	0,87	86,94	6,81
20	o-Ксиол	2,5	0,5	70	55—65	—	—	0,71	85,40	6,93
21	Бензол ***	2,5	1,0	—	50—70	1,5905 <sup>75</sup>	1,611	—	85,50	7,16

\* В этом опыте содержание бензола составляло 300% от массы БГФЭ, т. е. в 7 раз меньше обычного.

\*\* Катализатор — конц.  $H_2SO_4$ .

\*\*\* МОС получена на основе этоксизамещенного ПОЭ в среде сухого бензола в присутствии ТСК, высушеннной над  $P_2O_5$  при 55—60° и остаточном давлении ~200 Па до постоянной массы.

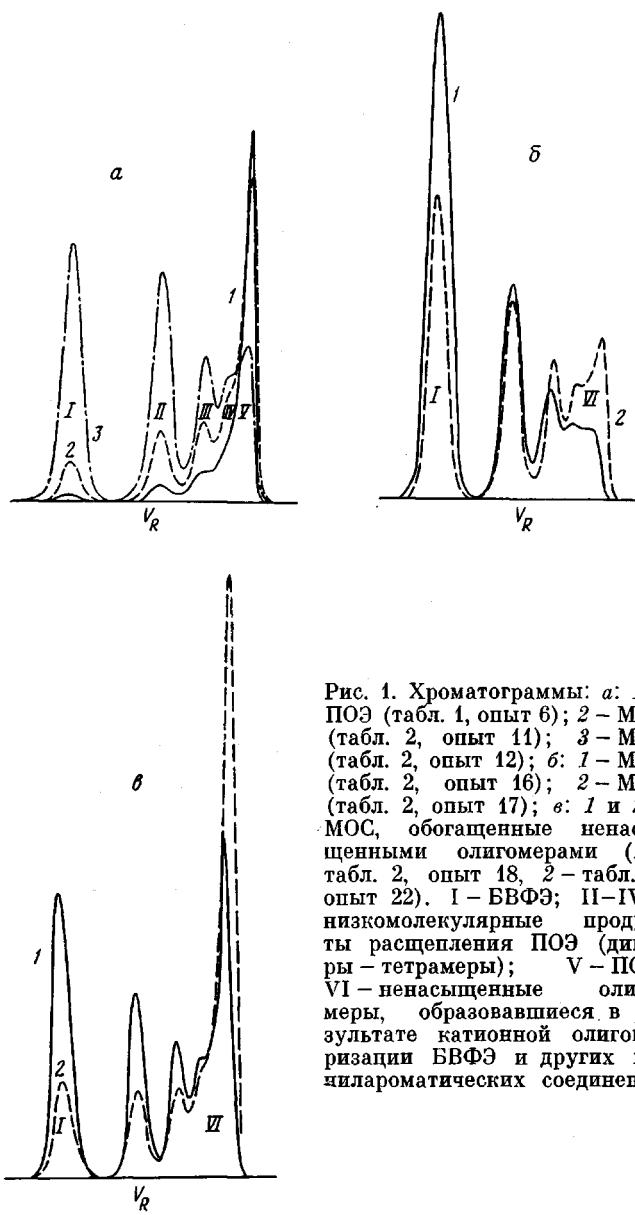
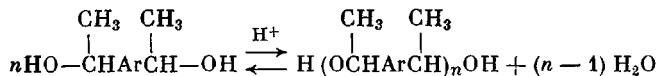


Рис. 1. Хроматограммы: а: 1 – ПОЭ (табл. 1, опыт 6); 2 – МОС (табл. 2, опыт 11); 3 – МОС (табл. 2, опыт 12); б: 1 – МОС (табл. 2, опыт 16); 2 – МОС (табл. 2, опыт 17); в: 1 и 2 – МОС, обогащенные ненасыщенным олигомерами (1 – табл. 2, опыт 18, 2 – табл. 3, опыт 22). I – БВФЭ; II–IV – низкомолекулярные продукты расщепления ПОЭ (димеры – тетрамеры); V – ПОЭ; VI – ненасыщенные олигомеры, образовавшиеся в результате катионной олигомеризации БВФЭ и других виниларomaticских соединений

эфир (ПОЭ)



где  $\text{Ar} = n - (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ . ПОЭ представляют собой легкоплавкие вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

Как видно из табл. 1, наиболее высокомолекулярные ПОЭ образуются в сравнительно мягких условиях синтеза (продолжительность  $\ll 1$  ч,  $T_{\text{кап}}$  реакционной смеси  $< 100^\circ$ , содержание *n*-толуолсульфокислоты (ТСК)  $< 3\%$  от массы БГФЭ). Применение более жестких условий приводит к заметному развитию процесса деструкции ПОЭ, характерного для следующей стадии синтеза МОС. О начале деструктивного процесса свидетельствует небольшая ненасыщенность продуктов первой стадии (табл. 1, рис. 2, кривая 1) и наличие в ПОЭ следов бис-(4-винилфенилового)эфира

Таблица 3

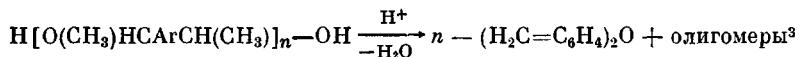
## Условия образования и свойства ненасыщенных олигомеров

Опыт, №	Исходное соединение	Продолжительность синтеза ч	Выход, %	$M_n$	Значение $n$ в формуле $(C_{16}H_{14}O)_n$	Ненасыщенность, моль двойных связей/100 г олигомера	$n_D^{t^\circ}$	$T$ размягч, °С
22	БГФЭ	4	70	1800	8 *	0,48	1,6350 <sup>95</sup> 1,662 <sup>20</sup>	95 102
23	БВФЭ	2	60	4500	20	0,38	—	—
24	БВФЭ	4	70	10 500	47	0,40	—	—

\* Олигомер выделен переосаждением из хлороформа в этиловый спирт.

(БВФЭ) —  $n$ -( $H_2C=CH-C_6H_4)_2O$ , а также низкомолекулярных продуктов расщепления ПОЭ (димеры — тетрамеры) (рис. 1, а, кривая 1, пики I—IV). Следует также отметить, что, по данным ИК-спектроскопии, ПОЭ содержат не более 1—3% концевых гидроксильных групп. Процесс образования ПОЭ начинается сразу после прибавления к БГФЭ кислого катализатора и при кипячении реакционной смеси из сферы реакции удаляется 15—30% образующейся воды<sup>2</sup>.

На следующей (второй) стадии процесса происходит образование МОС, отличающейся максимальной ненасыщенностью. Это обусловлено преимущественным протеканием реакции расщепления ПОЭ при увеличении продолжительности процесса до 1—2 ч или при применении жестких условий синтеза (кипячение реакционной смеси при температуре  $>110^\circ$ , содержание ТСК  $>3\%$  от массы БГФЭ)



Как видно из табл. 2, эта стадия характеризуется внутримолекулярной дегидратацией ПОЭ, образованием дивинилароматических соединений и выделением основного количества реакционной воды.

Следует отметить, что хотя образующаяся вода непрерывно удаляется из сферы реакции, ее присутствие в системе может вызвать частичный гидролиз ПОЭ (обратная реакция) и появление низкомолекулярных соединений с концевыми вторично-спиртовыми группами. Однако непосредственная дегидратация вторичных спиртов представляется в данном случае маловероятной. Известно, что она проходит со значительной скоростью при довольно высоких температурах ( $180$ — $320^\circ$ ) [5]. Вместе с тем скорость дегидратации ПОЭ весьма высока уже при температурах  $80$ — $110^\circ$ . К тому же группы  $HO-HC(CH_3)_2$ , как было показано выше, быстро расходуются в реакции поликонденсации, и в ИК-спектрах продуктов второй стадии их присутствия не обнаружено. Дополнительным подтверждением незначительного влияния гидролиза на реакции дегидратации продуктов второй стадии синтеза МОС является следующий факт: дегидратация модельного ПОЭ, в котором концевые гидроксильные группы заменены на этокси-группы, успешно проходит и в том случае, когда растворитель и катализатор подвергнуты специальной осушке (табл. 2, опыт 21).

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, на рис. 1, б и рис. 2 (спектр 2), следует, что на данной стадии расщепляется основное коли-

<sup>2</sup> По отношению к максимальному (теоретическому) количеству воды, способной выделяться при полной дегидратации БГФЭ.

<sup>3</sup> Олигомерные компоненты МОС состоят из продуктов частичной деструкции ПОЭ (димеры — тетрамеры) и продуктов катионной олигомеризации БВФЭ и других дивинилароматических соединений.

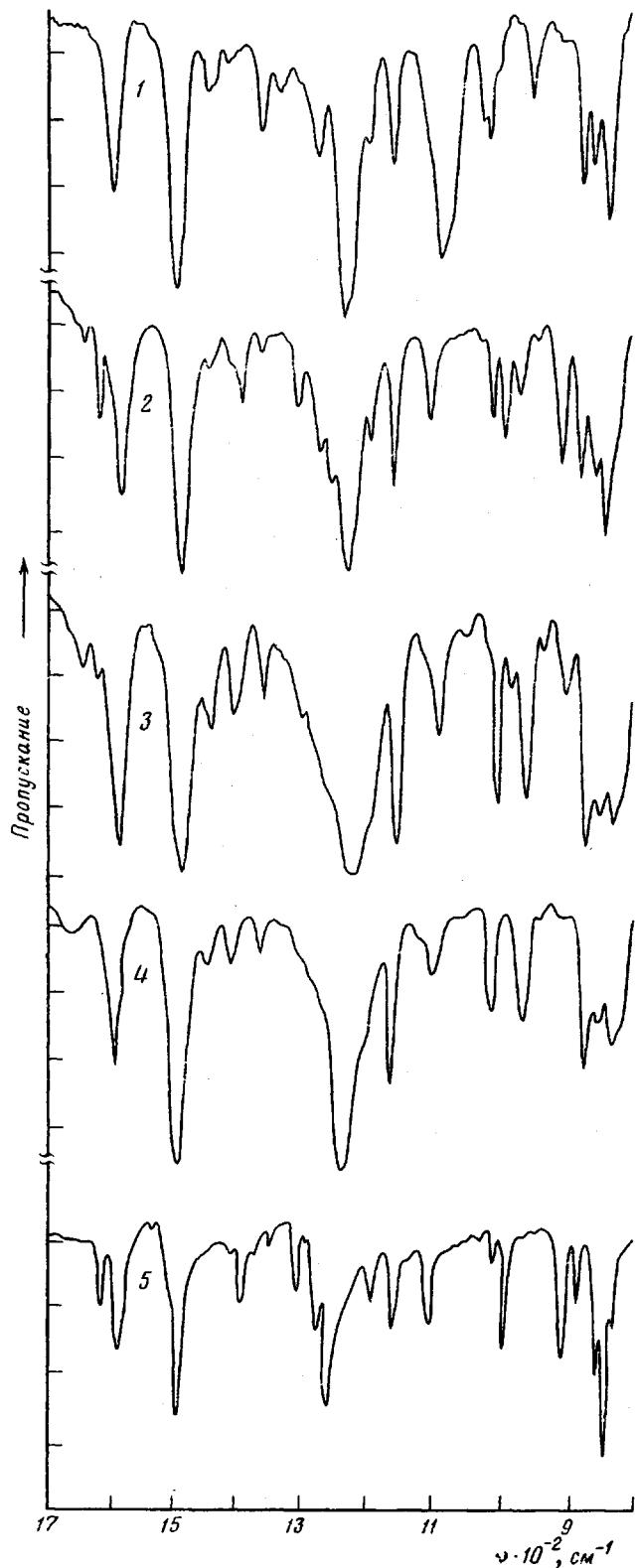
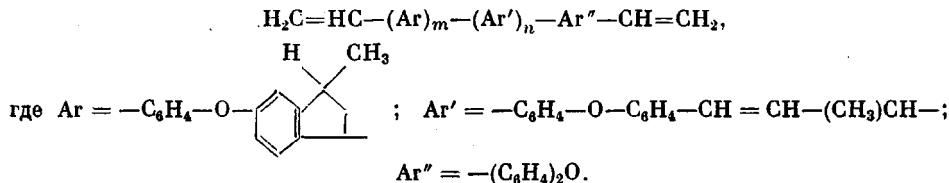


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – ПОЭ (табл. 1, опыт 3); 2 – МОС (табл. 2, опыт 17); 3 – МОС, обогащенный ненасыщенным олигомером (табл. 3, опыт 22), 4 – ненасыщенный олигомер, полученный катионной олигомеризацией БВФЭ и других винилароматических соединений; 5 – БВФЭ

чество ПОЭ, а образующиеся при этом дивинилароматические соединения частично подвергаются серии димеризационных превращений. Следствием этого является наличие в системе ненасыщенных олигомеров иного вида (5–20%) преимущественное образование которых характерно для следующей стадии синтеза.

Известно, что при кислотном катализе стирол образует смесь насыщенного и ненасыщенного димеров [6] или полимеризуется по катионному механизму [7]. Аналогичным образом при длительном нагревании дивинилароматических соединений в присутствии ингибиторов радикальной и передатчиков катионной полимеризации происходит их катионная олигомеризация и образуются ненасыщенные олигомеры преимущественно следующего строения:



Как видно из табл. 3, рис. 1,  $\sigma$  и рис. 2 (спектр  $\delta$ ), на третьей стадии образуются высоконенасыщенные олигомеры, растворимые в обычных органических растворителях и отличающиеся повышенными молекулярными массами и высокими значениями показателей преломления. Аналогичные результаты получены в том случае, когда для образования ненасыщенных олигомеров использовали не ДЖГ, а непосредственно дивинилароматические соединения, например БВФЭ.

Таким образом, методами эксклюзионной хроматографии, ИК-спектроскопии, химического (озонолиз) и элементного анализа установлено, что процесс образования МОС включает следующие последовательные реакции: 1) поликонденсацию ДЖГ с образованием ПОЭ; 2) дегидратацию ПОЭ (образование дивинилароматических соединений); 3) олигомеризацию дивинилароматических соединений по катионному механизму (образование ненасыщенных олигомеров), причем наибольшей скоростью отличается первая реакция.

Из полученных данных следует, что вариация условий синтеза дает возможность получать на основе одного и того же исходного гликоля ненасыщенные МОС различного состава, представляющие интерес для создания пространственно-сетчатых полимеров.

Для получения простых олигоэфиров и мономерно-олигомерных систем<sup>4</sup> смесь 10,0 г БГФЭ, 0,25 г ТСК, 0,1 г гидрохинона, 0,25 г CuCl, 0,05 г тиофена и 240 мл ароматического растворителя нагревали в течение определенного времени при т. кип. После охлаждения реакционную смесь отделяли от CuCl фильтрованием, промывали последовательно водой, 5%-ным раствором NaHCO<sub>3</sub>, водой и высушивали над CaCl<sub>2</sub>. Затем раствор продуктов в ароматическом растворителе пропускали через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и растворитель отгоняли под вакуумом. Свойства продуктов приведены в табл. 1–3.

Для получения модельного олигомера – этоксизамещенного производного ПОЭ – к реакционной смеси, состав которой указан выше, через 3 мин после начала кипения прибавляли 10 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и кипячение продолжали еще 3 мин. Этоксизамещенный ПОЭ выделяли так же, как указано выше. Содержание H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O-групп в ПОЭ 7,8%,  $M_n \sim 1000$ ,  $n_D^{20}$  1,5635. Для H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(Ar)<sub>n</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, где Ar=O(CH<sub>3</sub>)HCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>) и  $n=4$ . Вычислено, %: C 78,9; H 7,2; O 13,9. Найдено, %: C 78,3; H 7,1; O 14,6.

Модельные ненасыщенные олигомеры получены нагреванием бис-(4-винилфенилового) эфира в условиях, указанных выше. Свойства олигомеров приведены в табл. 3.

Значения  $M_n$  образцов олигомеров определены методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) паровым осмометром фирмы Хитачи – Перкин – Эльмер (модель 115).

<sup>4</sup> В экспериментальной части работы принимали участие А. В. Федорова и Л. Л. Данциг.

Эксклюзационная хроматография<sup>5</sup> образцов проведена на жидкостном хроматографе LC-50 со стирогелевыми колонками и УФ-детектором ( $\lambda=254$  нм); 20°, элюент  $\text{CHCl}_3$ , скорость его подачи 0,5 мл/мин. Навески образцов растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (концентрация  $5 \cdot 10^{-2}$  г/дл).

ИК-спектры образцов снимали в слое (пленке) на спектрометре UR-20, а показатели преломления образцов в виде расплава измеряли рефрактометром типа РФ-22.

Ненасыщенность образцов определяли озонолизом на озонаторе типа АДС-3 (растворитель  $\text{CCl}_4$ , 20°).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 480726 (СССР). Способ получения ненасыщенных олигомеров / Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А.— Опубл. в Б. И., 1975, № 30, с. 76.
2. Храмова Г. И., Зайцев Б. А., Штрайхман Г. А. Исследование совместной дегидратации, этерификации и олигомеризации ненасыщенных вторичных ароматических спиртов.— Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 12, с. 2675.
3. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. Синтез ди- и многоатомных вторичных ароматических спиртов и ненасыщенных олигомеров на их основе.— Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 411.
4. А. с. 653272 (СССР). Способ получения ненасыщенных олигомеров / Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А.— Опубл. в Б. И., 1979, № 11, с. 86.
5. Колесников Г. С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 204.
6. Petropoulos J. C., Fischer J. J. The Dimers of Ring Substituted  $\alpha$ -Methylstyrenes.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1938.
7. Катионная полимеризация: Сб. статей / Под ред. Плещ П. М.: Мир, 1966, с. 95.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VI.1980

## ON THE MECHANISM OF THE FORMATION OF OLIGOMERS ON THE BASIS OF DIATOMIC SECONDARY ALKYL-AROMATIC ALCOHOLS

Zaitsev B. A., Kiseleva R. F.

### Summary

The mechanism of the transformation of dissecondary alkyl-aromatic glycols into multicomponent unsaturated systems has been studied. It was found by exclusion chromatography, IR-spectroscopy, chemical (ozonolysis) and elemental analysis that the process of the formation of the system includes following successive reactions: polycondensation of dissecondary alkyl-aromatic glycols (formation of oligoethers); dehydration of oligoethers (formation of divinylaromatic compounds); oligomerization of divinylaromatic compounds following the cationic mechanism (formation of unsaturated oligomers). The first reaction has the maximum rate. The possibility to synthesize unsaturated monomer-oligomer systems of various composition from the same glycol being interesting from the view-point of the creation of three-dimensional network polymers by variation of conditions of synthesis is shown.

<sup>5</sup> В хроматографическом анализе образцов принимали участие П. П. Нефедов и М. А. Лазарева.