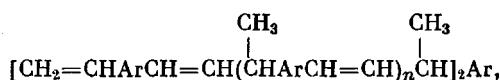


УДК 541.64:542.954

**ЛИНЕЙНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
бис-(4-ВИНИЛФЕНИЛОВОГО) ЭФИРА**

**Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф., Денисов В. М.,
Гусарова И. О., Колыцов А. И.**

Описан метод синтеза линейных ненасыщенных олигомеров и полимеров дивинилароматических соединений. Установлено, что при нагревании бис-(4-винилфенилового) эфира в неполярном ароматическом растворителе в присутствии *n*-толуолсульфокислоты образуются линейные ненасыщенные полимеры, имеющие строение



где $\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_4-$ и $M_n=(5-25)\cdot 10^3$. Установлено, что формирование полимерной цепи осуществляется посредством последовательных димеризационных актов. Процесс образования поли-[бис-(4-винилфенилового)] эфира подчиняется закономерностям реакции первого порядка.

Димеры стирола получают, как известно, при его нагревании с водными растворами серной кислоты [1-4] или *n*-толуолсульфокислоты (ТСК) [5, 6]. При этом может быть получен преимущественно ненасыщенный димер, который является в основном *транс*-1,3-дифенилбутеном-1 [7, 8]. Показано, что димеризация стирола является реакцией первого порядка [6].

Можно было ожидать, что линейные плавкие и растворимые олигомеры и даже полимеры с концевыми винильными группами образуются аналогично линейным димерам стирола и α -метилстирола в результате последовательных актов димеризации дивинилароматических соединений, поскольку получающиеся в первом акте димеры с концевыми винильными группами способны к дальнейшей димеризации. Во второй половине 50-х годов был разработан синтез полиниданов [9-12]. Линейные олигомеры и полимеры дивинилароматических соединений синтезированы нами впервые в 70-х годах [13-20]. Аналогичным образом в присутствии оксокислот японскими исследователями получен недавно линейный полидивинилбензол и изучено его строение [21].

Основной задачей настоящего исследования явилась разработка метода синтеза линейных ненасыщенных олигомеров (полимеров), способных превращаться в термостойкие и прочные сетчатые полимеры. С этой целью исследованы условия, механизм и кинетика образования, а также химическое строение олигомеров и полимеров бис-(4-винилфенилового) эфира (БВФЭ).

Синтез, строение и свойства поли-[бис-(4-винилфенилового)] эфира. При нагревании бис-(4-винилфенилового) эфира при 70-140° в бензole, толуоле или *o*-ксилоле в присутствии ТСК образуются линейные ненасыщенные олигомеры и полимеры, условия получения и свойства которых приведены в таблице. Поли-[бис-(4-винилфениловый) эфир], имеющий $M_n=2000-25\,000$, хорошо растворим в хлорированных и ароматических углеводородах и отличается высоким показателем преломления. Поли-БВФЭ получен нами также в результате превращений бис-[4-(1-оксиэтил)фенилового] эфира при его нагревании в неполярных

Условия образования и свойства линейных ненасыщенных олигомеров и полимеров на основе БВФЭ

| Опыт, № | [M] ₀ | c _{кат} ·10 ⁻³ | Растворитель | T° | Продолжительность синтеза, ч | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | Ненасыщенность*, моль двойных связей/100 г продукта |
|---------|------------------|------------------------------------|--------------|-----|------------------------------|---------------------------|---|
| | моль/л | | | | | | |
| 1 ** | 0,1547 | 5,251 | Бензол | 80 | 4 | 18 *** | 0,48 |
| 2 | 0,1877 | 5,510 | » | 80 | 2 | 45 | 0,42 |
| 3 | 0,1877 | 5,476 | » | 80 | 4 | 108 | 0,40 |
| 4 | 0,1890 | 5,476 | Толуол | 70 | 1,75 | 25 **** | 0,42 |
| 5 | 0,1890 | 5,476 | » | 70 | 2,25 | 49 **** | — |
| 6 | 0,0635 | 5,560 | » | 80 | 18 | 110 | — |
| 7 | 0,1810 | 5,300 | » | 90 | 3,7 (или 7) | — | — |
| 8 | 0,1830 | 5,354 | » | 110 | 2 | — | — |
| 9 | 0,1807 | 5,505 | o-Ксиол | 140 | 1 | — | — |
| 10 | 0,0500 | 83,36 | Толуол | 80 | 5,5 | 246 | — |
| 11 | 0,0500 | 8,360 | o-Ксиол | 80 | 160 | 202 | — |
| 12 | 0,0500 | 16,660 | » | 80 | 160 | 162 | — |

* По данным озонолиза.

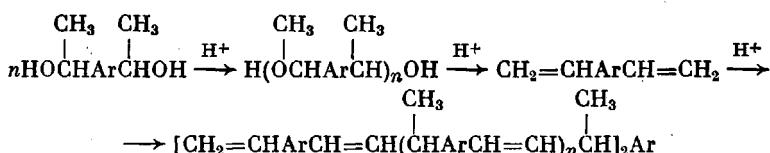
** Исходный монометр — бис-[4-(1-оксиэтил)фениловый] эфир.

*** Значения n_D^{95} и T размягч олигомера составляют 1,6395 и 95–102° соответственно.

**** Вычислена по содержанию в образцах концевых винильных групп.

Примечание. Олигомеры и полимеры на основе БВФЭ выделены осаждением этиловым спиртом из растворов в CHCl₃. \bar{M}_n определена на паровом осмометре.

ароматических растворителях в присутствии ТСК [17, 19, 20]



Строение поли-БВФЭ установлено с помощью ПМР-, ИК- и УФ-спектроскопии, анализа функциональных групп и элементного анализа¹.

На рис. 1 приведены ПМР-спектры поли-БВФЭ (спектры 1, 2) и БВФЭ (спектр 5). Концевые винильные группы мономера и полимеров дают характерные сигналы: дублет при $\tau=4,9$ м.д. (1Н, J=11 Гц), дублет при $\tau=4,45$ м.д. (1Н, J=17 Гц), дублет дублетов при $\tau=3,55$ м.д. (1Н, J=17 Гц); фенильные протоны дают спектр типа АА'ВВ' с центром при $\tau=2,95$ м.д. (4Н). В поли-БВФЭ (спектры 1, 2) наряду с сигналами, аналогичными БВФЭ, появляются новые сигналы: дублет при $\tau=8,55$ м.д. (3Н, J=7 Гц), широкий слаборазрешенный мультиплет при $\tau=6,5$ м.д. (1Н) (эти сигналы характерны для группы CH₃—CH=—), плохо разрешенный сигнал с малым расщеплением при $\tau=3,7$ м.д. (2Н, J~2 Гц) транс-CH=CH; сигналы ароматических протонов усложняются.

В ИК-спектрах поли-БВФЭ (рис. 2, спектры 1–3) наряду с полосами поглощения концевых винильных групп при 1630 (C=C), 996 (H₂C=) и 910 см⁻¹ (H₂C=) и ароматических ядер при 1600, 1500 см⁻¹, наблюдаются полосы внутренней транс-двойной связи при 965 см⁻¹, как у димера стиrola [7, 8, 22].

В электронных спектрах поли-БВФЭ (рис. 3) имеются широкие интенсивные полосы в области 250–300 нм. По мере увеличения ММ поли-БВФЭ наблюдается незначительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы (от 269 до 273 нм), а ее интенсивность заметно возрастает. Подобные неселективные бесструктурные спектры обычно наблюдаются для сопряженных и полисопряженных систем [23].

Из данных, приведенных выше, следует, что полученные нами олиго-

меры и полимеры имеют строение [CH₂=CHArCH=CH(CHArCH=CH)_nCH₂Ar], где Ar=C₆H₄O₂H₄.

¹ Содержание насыщенных звеньев инданового типа в поли-БВФЭ составляет 10–30%.

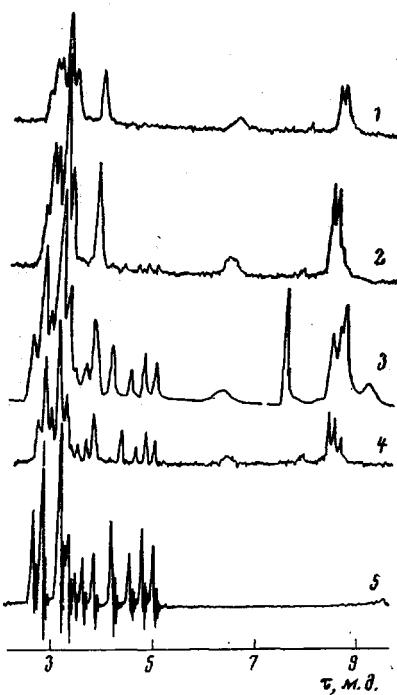


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектры линейных ненасыщенных олигомеров и БВФЭ: 1 — олигомер, полученный в опыте 7 (таблица), и выделенный из раствора в CHCl_3 осаждением этиловым спиртом; 2, 3 — мономерно-олигомерные системы, полученные в опытах 8 и 9; 4 — мономерно-олигомерная система, полученная при нагревании БВФЭ в толуоле- $\text{BVF}\ddot{\text{E}}$ ($c_0 = 0,3587$ моль/л) в течение 3 ч 5 мин при 90° в присутствии ТСК ($c_{\text{кат}} = 5,429 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и уксусной кислоты ($c = 4,484 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 5 — БВФЭ

Рис. 2. ИК-спектры мономерно-олигомерной системы, содержащей БВФЭ и линейные ненасыщенные олигомеры (опыт 1) (1), олигомеров, полученных в опытах 2 и 3 (2 и 3 соответственно), ненасыщенного димера стирола, полученного нагреванием стирола в толуоле при 110° в присутствии ТСК (4) и БВФЭ (5)

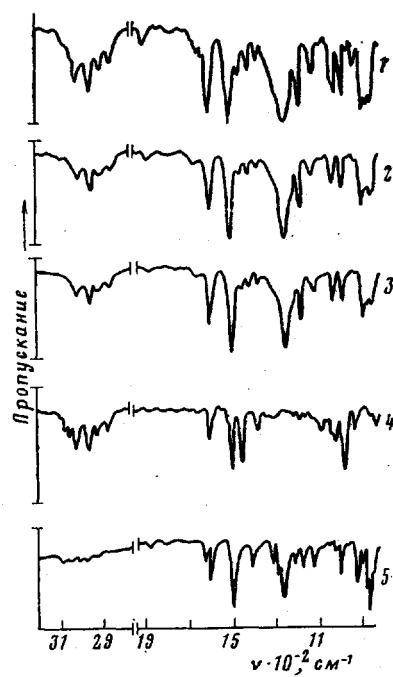
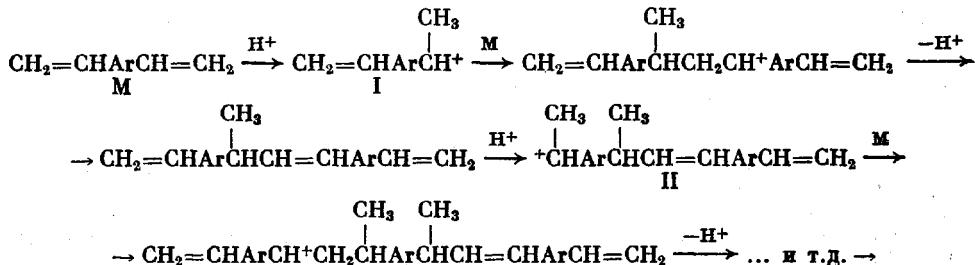


Рис. 2

Механизм образования поли-[бис-(4-винилфенилового) эфира]. Поли-БВФЭ получены при повышенных температурах в неполярных растворителях в присутствии ТСК ($(1-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л). Можно полагать, что в этих условиях реакции роста цепи по катионному механизму в значительной степени подавлены, а реакции отщепления протона и передачи цепи на мономер протекают с максимальной скоростью.

Анализ проб реакционных смесей на различных стадиях процесса при помощи эксклюзационной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) показывает (рис. 4), что на начальной стадии синтеза образуются в основном димеры БВФЭ (хроматограммы *a* и *b*), затем доля линейных тримеров, тетramerов и более высокомолекулярных олигомеров постепенно увеличивается (хроматограммы *c*—*d*). Таким образом, формирование полимерной цепи осуществляется посредством серии последовательных димеризационных актов. В соответствии с этим механизм образования поли-БВФЭ может быть представлен следующей схемой:



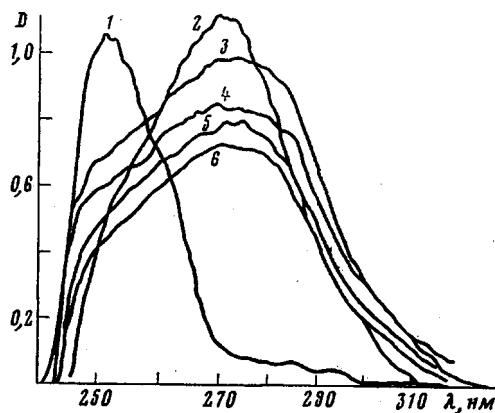


Рис. 3. Электронные спектры в растворе в CHCl_3 : 1 — ненасыщенный димер стирола ($4,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 — БВФЭ ($4,17 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 3, 4 — олигомер, полученный в опыте 7 ($1,1 \cdot 10^{-2}$ г/л) при длительности синтеза 3,7 и 7 ч соответственно; 5 — олигомер, полученный в опыте 9 ($1,01 \cdot 10^{-2}$ г/л); 6 — олигомер, полученный в толуоле при 90° ($c_0^{\text{БВФЭ}} = 0,3620$ моль/л; $c_{\text{кат}} = 5,231 \cdot 10^{-3}$ моль/л, продолжительность синтеза 127 мин)

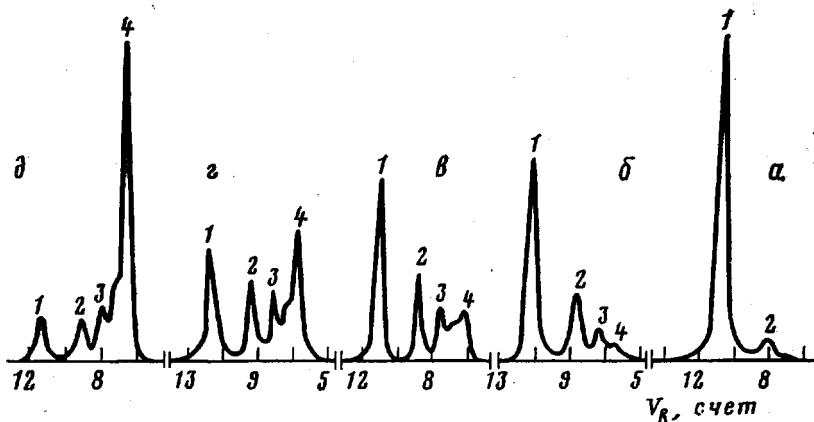
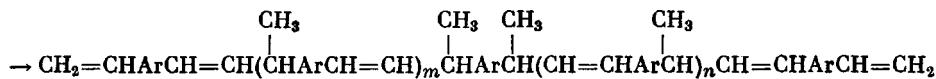


Рис. 4. Хроматограммы продуктов поликонденсации БВФЭ ($\text{CH}=\text{CH}_2 = 0,3620$ моль/л) в толуоле при 90° в присутствии ТСК ($c_{\text{кат}} = 5,20 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при степени превращения $x = \frac{c_0 - c}{c_0} = 0,19$ (a); 0,35 (b); 0,42 (c); 0,537 (z) и 0,715 (d). 1 — БВФЭ, 2 — димер, 3 — тример, 4 — олигомер



Из схемы видно, что механизм реакции роста цепи характерен для поликонденсационного процесса, в котором мономер, реагируя с другим мономером, образует димер; последний, взаимодействуя с мономером, превращается в тример и т. д.

Поликонденсационный механизм образования поли-БВФЭ подтверждается также линейной зависимостью степени поликонденсации от продолжительности синтеза (рис. 5).

Кинетика поликонденсации *бис*-(4-винилфенилового) эфира. Условия образования поли-БВФЭ выбраны таким образом, чтобы $k_i \gg k_p \ll k_o$, где k_i , k_p и k_o — константы скорости иницирования, роста и ограничения роста цепи при катионной полимеризации. В таком случае общая скорость образования поли-БВФЭ определяется самой медленной реакцией — реакцией роста цепи, т. е. реакцией образования димерного карбкатиона

$$v = k_p [M^+] [M], \quad (1)$$

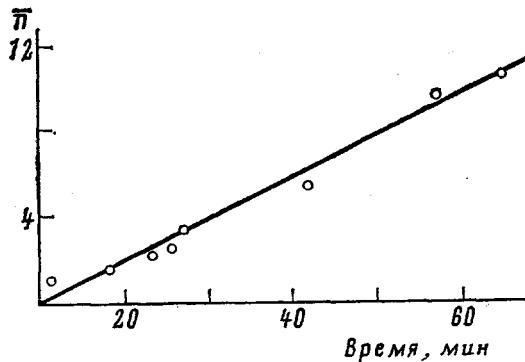


Рис. 5

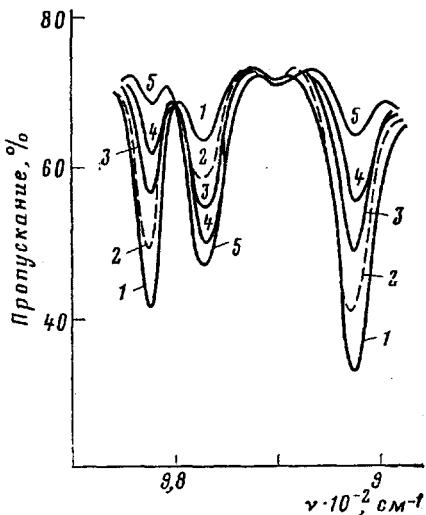


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость степени поликонденсации \bar{n} от продолжительности синтеза
Рис. 6. ИК-спектры продуктов поликонденсации БВФЭ в толуоле при 90°. Продолжительность синтеза 11,5 (1), 32 (2), 47 (3), 72 (4) и 127 мин (5). $c_0^{\text{БВФЭ}} = 0,3620$, $c_{\text{кат}} = 5,231 \cdot 10$ моль/л

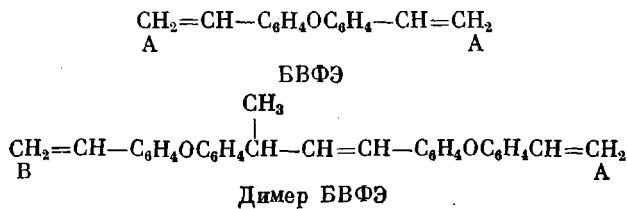
где $[M^+] \approx C_{\text{кат}}$ и $[M]$ — концентрации мономерного карбкатиона и мономера соответственно.

$$\ln \frac{c_0}{c} = C_{\text{кат}} \cdot k_p t, \quad (2)$$

где c_0 и c — начальная и текущая концентрации концевых винильных групп дивинилароматических соединений; t — продолжительность реакции.

Справедливость уравнений (1) и (2) подтверждена в работах по изучению кинетики димеризации стирола в бензольном растворе в присутствии ТСК [6] и ацетилперхлората [7].

Нами исследована кинетика поликонденсации БВФЭ в толуоле и о-ксиоле при различных температурах. Поскольку в БВФЭ концевые винильные группы являются зависимыми, после каждого димеризационного акта одна из них сохраняет исходную активность, в то время как активность другой концевой винильной группы изменяется



На начальной стадии синтеза расходуются в основном исходные концевые винильные группы типа А, а на средней и глубокой стадиях — винильные группы обоих типов — А и В.

Изменение концентрации концевых винильных групп и внутренних двойных связей в продуктах поликонденсации БВФЭ определяли при помощи ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полос 910 ($\text{H}_2\text{C}=$), 996 ($\text{H}_2\text{C}=$) и 965 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}$) (рис. 6).

На рис. 7 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования концевых винильных групп для реакции первого порядка (уравнение (2)) для опытов, выполненных при различных температурах.

В соответствии с рассмотренным выше механизмом поликонденсации БВФЭ для каждого опыта наблюдаются два линейных участка с разным

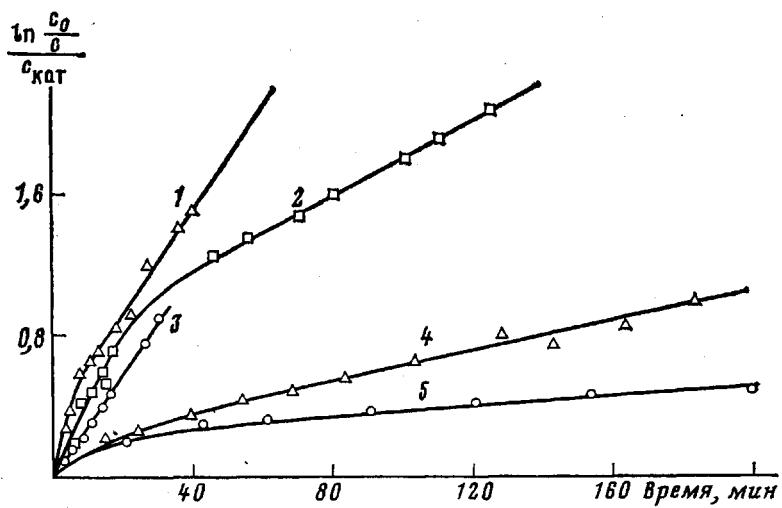


Рис. 7. Кинетика поликонденсации БВФЭ в растворе толуола в присутствии ТСК при 110 (1), 90 (2, 4, 5) и 70° (3). c_0 , моль/л: 1, 2 – 0,3620; 3 – 0,3645; 4 – 0,3587; 5 – 0,3650. $c_{\text{кат}} \cdot 10^3$, моль/л: 1 – 5,292; 2 – 5,231; 3 – 5,325; 4 – 5,249+4,482·10⁻² моль/л CH₃COOH; 5 – 5,195+0,1781 моль/л CH₃COOH

наклоном. Начальной стадии, на которой расходуется основное количество мономерных винильных групп, отвечает линейный участок с меньшим наклоном и, следовательно, с большей константой скорости; криволинейный участок характеризует переходную стадию процесса, на которой появляется новая (менее активная) разновидность концевых винильных групп (тип В). Углублению процесса, когда концентрации концевых винильных групп типа А и В выравниваются, соответствует второй линейный участок с большим наклоном, т. е. с меньшей константой скорости.

Каждая энергия активации, определенная для первого и второго участков, составляет 17 и 45 кДж/моль соответственно. Столь же низкие значения были получены в работе [6] для димеризации стирола в бензоле в присутствии ТСК. Следует отметить, что низкие или даже отрицательные значения энергии активации вообще характерны для катионной полимеризации [24] и могут быть связаны с понижением диэлектрической проницаемости среды при повышении температуры².

Исследована кинетика поликонденсации БВФЭ в толуоле при 90° в присутствии ТСК и различных количеств уксусной кислоты. Как видно из рис. 7 (кривые 4 и 5), введение в систему уксусной кислоты резко уменьшает скорость процесса. Например, наличие в системе 20 и 50 мол.% уксусной кислоты (по отношению к содержанию БВФЭ) приводит к снижению скорости реакции в ~5 и 15 раз соответственно. Это, по-видимому, обусловлено понижением катализитической активности ТСК в связи с уменьшением силы кислоты.

Бис-(4-винилфениловый) эфир получали по способу, описанному в работах [19, 20]; т. пл. 89,5–90° (по лит. данным [25] 89–90°).

Поли-[бис-(4-винилфениловый)]эфир синтезировали при нагревании *бис-(4-винилфенилового)* эфира в неполярных растворителях (бензол, толуол) при 70–110° в присутствии ТСК (моногидрат); условия синтеза и свойства поли-БВФЭ приведены в таблице.

Мономерно-олигомерные системы, содержащие *бис-(4-винилфениловый)* эфир и линейные ненасыщенные олигомеры (продукты поликонденсации БВФЭ) получали следующим образом [19, 20]. Смесь 10,00 г *бис-[4-(1-оксиэтил)фенилового]* эфира, 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 кипении. После охлаждения реакционную смесь отделяли от CuCl фильтрованием, промывали последовательно водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, водой и высушивали CaCl₂. Затем раствор продуктов в ароматическом растворителе пропускали через слой Al₂O₃ и растворитель отгоняли под вакуумом. Свойства продуктов приведены в таблице.

² Следствием этого, по-видимому, является снижение катализитической активности ТСК.

Кинетика поликонденсации бис-(4-винилфенилового) эфира. К нагретому до 70° раствору 0,1501 г ТСК, 0,0603 г гидрохинона, 0,0306 г тиофена в 102 мл толуола быстро при энергичном перемешивании прибавляли нагретый до 70° раствор 6,0010 г БВФЭ в 40 мл толуола. Полученную гомогенную смесь выдерживали при 70±2°, через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые немедленно обрабатывали последовательно водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, водой (для удаления ТСК и гидрохинона) и высушивали CaCl₂. После удаления толуола вакуумной отгонкой при ~30° в пробах определяли содержание концевых винильных групп ИК-спектроскопическим методом с применением калибровочной зависимости для БВФЭ: пробы растворяли в CHCl₃ и определяли оптическую плотность полос поглощения в области 910 и 990 см⁻¹. Аналогичным образом проводили опыты при 90 и 110°. Результаты исследования кинетики поликонденсации БВФЭ приведены на рис. 7.

ИК-спектры олигомеров и полимеров снимали на спектрофотометре «Specord-75-IR» в растворе в CHCl₃.

НМР-спектры образцов в виде 10%-ных растворов в CCl₄ снимали на спектрофотометре «JEOL C-60HL» (рабочая частота 60 МГц).

Электронные спектры растворов полимеров в CHCl₃ записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Эксклюзионную жидкостную хроматографию проводили на хроматографе ХЖ-1307 в высокоэффективном режиме (7000–3000 теоретических тарелок (по толуолу) на колонке 60×0,8 см; сорбент сефадекс LH-20; элюент CHCl₃, скорость элюирования 32 мл/ч, детектор рефрактометр, концентрация образцов в пробах 0,2–1,0%).

Среднечисленные молекулярные массы олигомеров и полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации паровым осмометром фирмы «Hitachi – Perkin – Elmer» (модель 115), а также по содержанию концевых винильных групп.

Ненасыщенность образцов находили озонолизом на озонаторе АДС-3 (растворитель CCl₄, 0°).

ЛИТЕРАТУРА

1. Stoermer R., Kootz H. Ber., 1928, B. 61, № 2, S. 2330.
2. Rosen M. J. J. Organ. Chem., 1953, v. 18, № 12, p. 1701.
3. Spoerri P. E., Rosen M. J. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 11, p. 4918.
4. Calder I. C., Lee W. Y., Trelar F. E. Austral. J. Chem., 1969, v. 22, № 12, p. 2689.
5. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 411.
6. Hasegawa H., Higashimura T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 611.
7. Higashimura T., Nishii H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 329.
8. Ela C. W., Cram D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 24, p. 5777.
9. Митин Ю. В., Глаухов Н. А. Докл. АН СССР, 1957, т. 115, № 1, с. 97.
10. Brunner H., Palluel A. L., Walbridge D. J. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 118, p. 629.
11. D'Onofrio A. A. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 1, p. 521.
12. Коттер Р., Матунер М. Полициклизация. М.: Мир, 1972, с. 137.
13. Лучко Р. Г., Сытова И. В., Зайцев Б. А., Штрайхман Г. А. А. с. 622258 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 1, с. 290.
14. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. А. с. 480726 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1975, № 30, с. 76.
15. Храмова Г. И., Зайцев Б. А., Штрайхман Г. А. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 12, с. 2675.
16. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. А. с. 653272 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 11, с. 86.
17. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 411.
18. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И. А. с. 794026 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 97.
19. Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф. А. с. 802309 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 5, с. 90.
20. Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1783.
21. Hasegawa H., Higashimura T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1350.
22. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 5, p. 1289.
23. Берлин А. А., Гейдерик М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 32.
24. Катионная полимеризация/Под ред. Плеща П. М. М.: Мир, 1966.
25. Wiley R. H., Mayberry G. L. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 1, p. 217.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

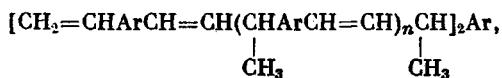
Поступила в редакцию
21.XII.1982

LINEAR UNSATURATED POLYMERS OF *bis*-(4-VINYLPHENYL)
ETHER

Zaitsev B. A., Kiseleva R. F., Denisov V. M.,
Gusarova I. O., Kol'tsov A. I.

Summary

The method of synthesis of linear unsaturated oligomers and polymers of divinyl-aromatic compounds is described. Heating of *bis*-(4-vinylphenyl) ether in non-polar aromatic solvent in the presence of *p*-toluenesulfonic acid is shown to result in formation of linear unsaturated polymers of the following structure:



where Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$, and with $M_n = (5-25) \cdot 10^3$. The formation of a polymer chain proceeds by means of successive dimerization acts. The process of formation of poly-[*bis*-(4-vinylphenyl)] ether obeys the regularities of the first-order reaction.