

УДК 541.64:547.244

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАЦЕТИЛЕНОВ

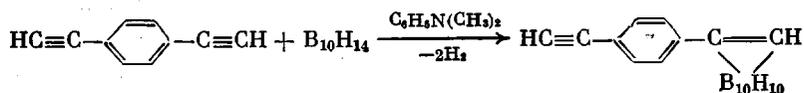
*Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Шитиков В. Б.,
Калинин В. Н., Кудрявцев Г. И., Сергеев В. А.,
Захаркин Л. И., Шарфенов Б. П.*

Исследована полимеризация *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилен и его сополимеризация с *n*-диэтинилбензолом в присутствии трифенилфосфинацетилацетоната никеля в инертной среде (аргон). Изучено влияние условий полимеризации на выход и вязкость полимера.

С целью получения термо- и теплостойких полимеров различного строения в настоящее время в реакциях окислительной дегидрополиконденсации и полимеризации широко используют ароматические диацетилены, особенно диэтинилбензолы [1–4]. На примере полимеризации *n*- и *m*-диэтинилбензолов было установлено, что в присутствии каталитической системы трифенилфосфин – ацетилацетонат никеля (ТФФ–ААН) образуются преимущественно полифенилацетилены линейного строения [5]. Это можно объяснить меньшей реакционной способностью второй этинильной группы в диэтинилбензоле.

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации монокарборанзамещенного *n*-диэтинилбензола – *n*-(*o*-карборанил)фенилацетилен (КФА) и его сополимеризации с *n*-диэтинилбензолом (ДЭБ).

Синтез КФА осуществляли взаимодействием ДЭБ с декабораном в толуоле в присутствии диметиланилина по следующей схеме [6]:

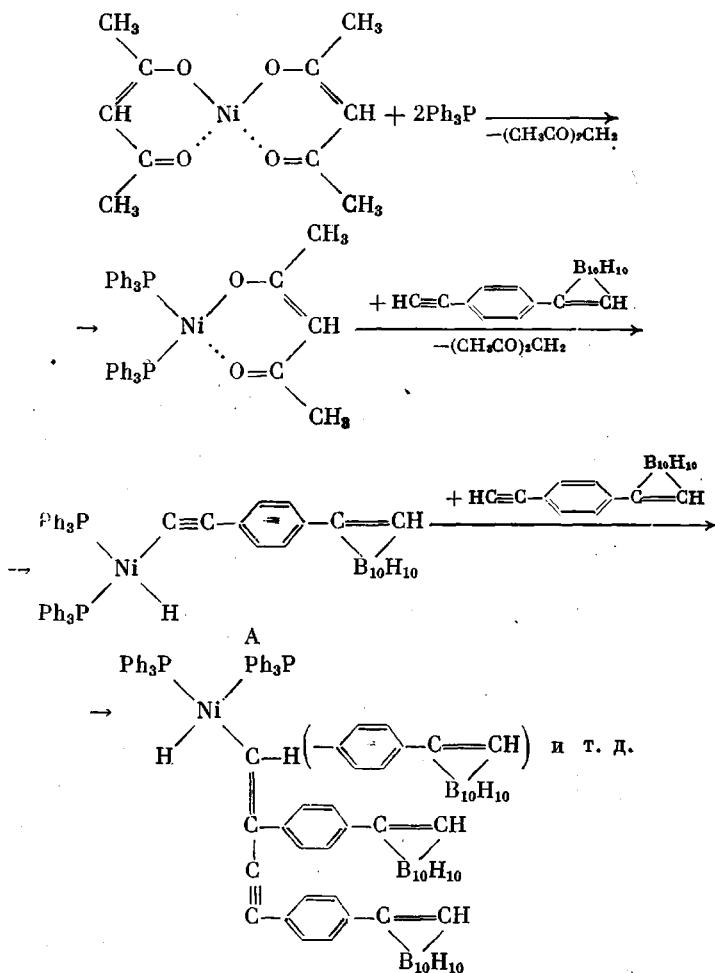


Реакционная способность свободной этинильной группы в этом случае в значительной степени зависит от карборановой группы, проявляющей сильный электроноакцепторный эффект.

Как было показано ранее [6], в присутствии каталитических систем NiCl₂, 2PPh₃, NaBH₄ и Al(*изо*-C₄H₉)₃ – TiCl₄ КФА циклотримеризуется в три(*n*-(*o*-карборанил)фенил)бензол, а при совместной полимеризации ДЭБ и КФА в присутствии тех же катализаторов образуются разветвленные карборансодержащие олигофенилены с низкой ММ и небольшим содержанием концевых этинильных групп. В отличие от этого каталитическая система ТФФ – ААН дает возможность проводить полимеризацию не только ДЭБ, как было показано ранее [3], но и КФА до образования линейного полисопряженного карборансодержащего полиарилацетилена.

Полимеризацию КФА осуществляли при нагревании в растворе ароматического растворителя в присутствии ТФФ – ААН, взятых в мольном соотношении 2 : 1, что соответствует условию образования каталитически активного центра [7].

Основываясь на данных, имеющихся в литературе, а также принимая во внимание экспериментальные данные, полученные нами, общую схему полимеризации КФА можно представить следующим образом:



Активный центр каталитической полимеризации образуется в результате взаимодействия двух молей трифенилфосфина с одним молем ацетилацетоната никеля. При этом происходит вытеснение одного ацетилацетонатного лиганда и образование бис-(трифенилфосфин)ацетилацетоната никеля. Вследствие значительного увеличения электронной плотности на атоме металла этот комплекс способен вступать в реакцию окислительно-присоединения с КФА с одновременным вытеснением второго ацетилацетонатного лиганда и образованием никельгидридного комплекса, который и является активным центром, ведущим в дальнейшем полимеризацию.

Тетракоординированный комплекс А имеет вакантные места и может расширять свою координационную сферу до октаэдра, поэтому он способен к взаимодействию со второй молекулой КФА с образованием пентакоординированного π -комплекса, в котором оба координированных *o*-карборанилфенилацетиленовых остатка и гидрид-ион находятся в *цис*-положении. Их взаимодействие в координационной сфере металла регенерирует актив-

Таблица 1

Условия полимеризации КФА и некоторые свойства полученных олигомеров

[КФА] ₀	[ААН] ₀	[ТФФ] ₀	Растворитель	Время, ч	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФ, 20°), дл/г	\bar{M}_n
моль/л							
1,5	0,018	0,036	Бензол	5,5	53,0	0,01	—
1,5	0,012	0,024	»	10,0	52,8	0,04	—
1,5	0,006	0,012	Толуол	5,5	73,0	0,04	1320
1,5	0,018	0,036	<i>n</i> -Ксилол	6,5	92,5	0,04	1230
3,0	0,012	0,024	»	5,0	78,4	0,02	—

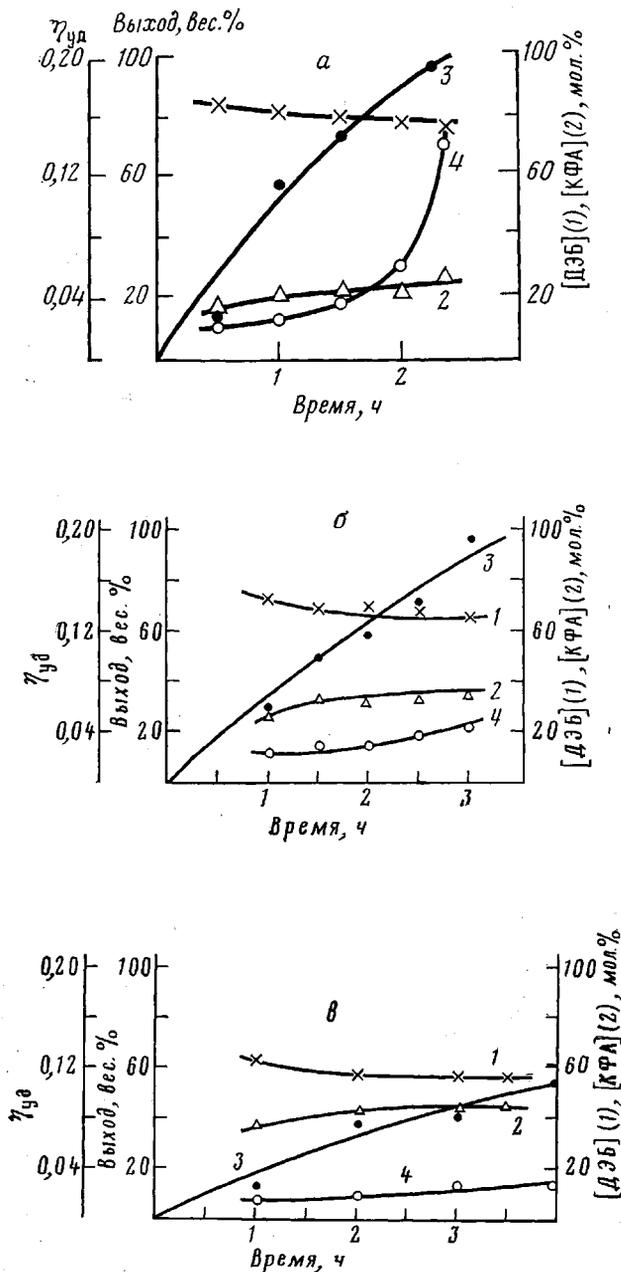


Рис. 1. Влияние продолжительности сополимеризации КФА и ДЭБ при исходном соотношении $[ДЭБ]_0 : [КФА]_0 = 2 : 1$ (а), $1 : 1$ (б) и $1 : 2$ (в) на состав (1, 2), выход (3) и удельную вязкость 0,5%-ного раствора карборансодержащего полиацетилена в ДМФ при 20° (4). Суммарная концентрация мономеров $1,5$, $[АН]_0 = 0,012$ и $[ТФФ]_0 = 0,024$ моль/л

ную частицу, которая и продолжает полимерную цепь. Естественно, что на определенных стадиях полимеризации возможно восстановительное элиминирование олигомеров и образование димеров, тримеров, тетрамеров и т. п. Однако доля этого процесса незначительна, поскольку в качестве основных продуктов были выделены и охарактеризованы олигомеры КФА.

В табл. 1 приведены данные о влиянии условий полимеризации КФА на свойства образующихся при этом олигомеров. Полимеризацию осуществляли в растворе ароматических растворителей при нагревании реакционной массы до кипения.

Как видно из таблицы, при полимеризации КФА через 5,0–10,0 ч с выходом до 92,5% образуются олигомеры с $M=1230-1320$, имеющие преимущественно линейное строение (по данным ИК-спектров).

Полученные олигомеры, по данным термомеханических испытаний (диаметр 4 мм, скорость подъема температуры 4 град/мин, нагрузка 100 г), представляли собой термопласты с $T_{\text{размягч}}=80-115^\circ$. После длительного нагревания на воздухе (3–4 ч) олигомеры сохраняли растворимость в органических растворителях и не образовывали пространственно-сшитых структур.

В табл. 2 приведены данные о влиянии условий сополимеризации ДЭБ и КФА на свойства образующихся при этом полимеров. Сополимеризацию осуществляли в бензоле при нагревании реакционной массы до кипения. Как видно из таблицы, в результате совместной полимеризации ДЭБ и КФА образуются полимеры с выходом до 93% от теоретического. Сополимеризацией КФА с ДЭБ были получены терморезистивные карборансодержащие полиарилацетилены с более высокой ММ по сравнению с ММ олигомеров на основе КФА.

При сополимеризации КФА с ДЭБ в присутствии каталитической системы ТФФ – ААН более реакционноспособным, по-видимому, является ДЭБ. Поэтому на начальных стадиях сополимеризации образующийся сополимер более обогащен активным ДЭБ. По мере уменьшения концентрации ДЭБ в реакционном растворе количество КФА, участвующего в образовании сополимера в конце реакции, увеличивается. На рис. 1 приведены зависимости выхода, состава и вязкости полимеров на основе смеси КФА и ДЭБ от исходного соотношения мономеров и продолжительности сополимеризации. Видно, что степень завершенности реакции и состав сополимера, соответствующий исходному соотношению мономеров, определяются временем, необходимым для израсходования менее реакционноспособного КФА, которое зависит от его относительного содержания в исходной смеси.

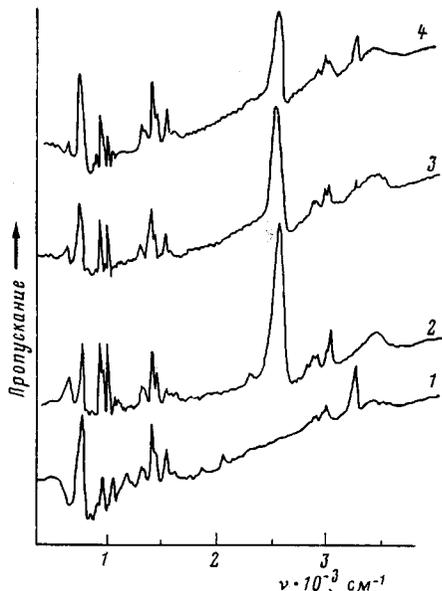


Рис. 2. ИК-спектры поли-*n*-диэтилбензола (1), поли-*n*-(*o*-карборанил-1)фенилацетилена (2) и сополимеров на основе ДЭБ и КФА, взятых в мольном соотношении 1:2 (3) и 2:1 (4) соответственно

Таблица 2

Условия сополимеризации ДЭБ и КФА и некоторые свойства полученных полимеров ([ДЭБ]+[КФА]=1,5; [ААН]=0,06; [ТФФ]=0,012 моль/л)

Мольное соотношение [ДЭБ]:[КФА]	Время, ч	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФ, 20°), дл/г	[В], %
1:2	7,0	76	0,08	29,2
»	14,0	86	0,08	29,7
1:1	12,0	89	0,08	24,0
2:1	4,0	64	0,08	15,5
2:1	5,5	85	0,1	—
2:1	6,0	92	0,2	16,7
2:1	7,0	93	0,3	—
4:1	4,5	80(66) **	0,15(0,2) **	10,0
9:1 *	»	90(85) **	0,4(0,7) **	4,6

* [ДЭБ]₀+ [КФА]₀=1,25 моль/л.

** После промывки эфиром.

По данным ИК-спектров (рис. 2), для полимеров на основе КФА и ДЭБ и сополимеров на основе смеси КФА и ДЭБ характерны полосы поглощения в области 2570 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям групп В—Н. Полоса поглощения в области 3270 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям групп $\equiv\text{СН}$, имеется не только в полимерах на основе ДЭБ и КФА, но и в сополимерах, а интенсивность ее в значительной степени зависит от содержания ДЭБ в исходной смеси мономеров. Кроме того, в ИК-спектрах всех продуктов наблюдается полоса поглощения в области 780 см^{-1} , характерная для неплоскостных деформационных колебаний групп $\equiv\text{СН}$ бензольного кольца, замещенного в *n*-положении. Интенсивность полосы поглощения в области 1650 см^{-1} , характерной для полиеновых группировок, зависит от их длины и копланарности. Полосы поглощения в области 1570 и 1480 см^{-1} следует отнести к скелетным колебаниям групп >С=C< ароматического кольца.

По данным термомеханических испытаний, полученные сополимеры проявляют остаточную пластичность при $T > 300^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 148.
2. White D. M. Pat. 4020265 (USA).— Оpubл. в РЖХим., 1978, 2С267П.
3. Кириленко Ю. К., Моца В. А., Пляшкевич Л. А., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И., Чаусер М. Г., Черкашин М. И. А. с. 833994 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1981, № 20, с. 107.
4. Левитес Л. М., Романова Т. А., Пляшкевич Л. А., Истомин Л. В., Кириленко Ю. К., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1981, № 5, с. 18.
5. Кириленко Ю. К., Левитес Л. М., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 45.
6. Коршак В. В., Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Данилов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 12, с. 916.
7. Meriwether L. S., Leto M. F., Colthup E. C., Kennerly G. W. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 14, s. 3930.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
31.III.1983

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

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF CARBORANE-CONTAINING POLYARYLACETYLENES

*Kirilenko Yu. K., Plyashkevich L. A., Shitikov V. K., Kalinin V. N.,
Kudryavtsev G. I., Sergeev V. A., Zakharkin L. I., Parfenov B. P.*

Summary

The polymerization of *p*-(*o*-carboranyl)phenylacetylene and its copolymerization with *p*-diethynylbenzene in the presence of nickel triphenylphosphine acetylacetonate in the inert medium (argon) has been studied. The influence of conditions of polymerization on the yield and viscosity of the polymer was studied.