

УДК 541.64:542.954

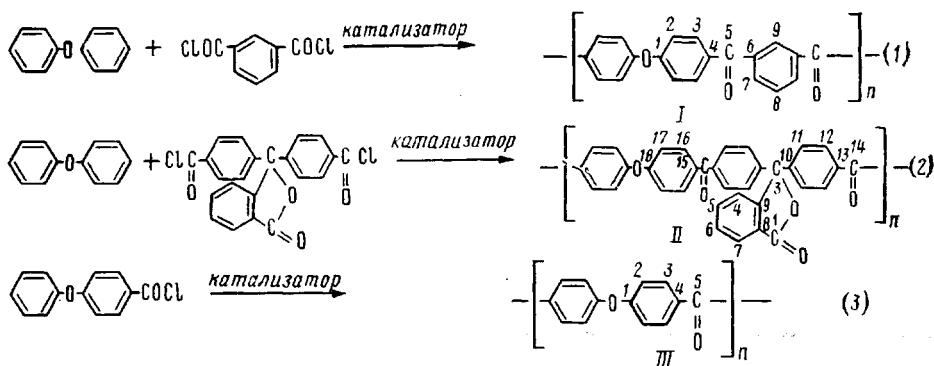
© 1989 М. Г. Золотухин, Н. Г. Гилема, С. Н. Салазкин,
Ю. А. Сангалов, Я. В. Генин, В. С. Султанова

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Изучены закономерности синтеза ароматических поликетонов реакцией электрофильного замещения при осадительной поликонденсации дифенилоксида с изофталоилхлоридом, дифенилоксида с дихлорангидридом 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида и гомополиконденсации *n*-феноксибензоилхлорида в растворителях различной природы. Показано, что рост макромолекул поликетона продолжается и при выделении комплекса полимер – катализатор из раствора в отдельную фазу. Установлено строение образующихся полимеров.

Ароматические поликетоны являются термостойкими полимерами, обладающими комплексом ценных эксплуатационных свойств [1, 2]. Их получают взаимодействием активированных дигалоидароматических соединений с бисфенолами по реакции нуклеофильного замещения или ацилированием ароматических соединений дихлорангидридами ароматических кислот по Фриделю – Крафтсу. Характерной особенностью последнего метода является то, что в ряде случаев синтез поликетонов протекает в двухфазной системе, образующейся из первоначального гомогенного раствора [3]. Такой вариант осуществления поликонденсации называют осадительным [4, 5]. Закономерности синтеза поликетонов осадительной поликонденсацией к настоящему времени не изучены.

В настоящей работе осуществлен синтез ароматических поликетонов реакцией электрофильного замещения в варианте осадительной поликонденсации по следующим схемам:



Реализация различных путей синтеза — гетерополиконденсации разных мономеров (схемы (1) и (2)) и гомополиконденсации (схема (3)) — позволяет выявить общие закономерности получения поликетонов осадительной поликонденсацией.

Дифенилоксид и изофталоилхлорид очищали перегонкой в вакууме при 94°/1 мм рт. ст. и 130°/8 мм рт. ст. соответственно.

Дихлорангидрид 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида получали по известной методике [6]. Синтез *n*-феноксибензоилхлорида получали в три стадии: конденсацией *n*-крезола с бромбензолом в условиях, аналогичных [7] (выход 70%, т. кип. 122–

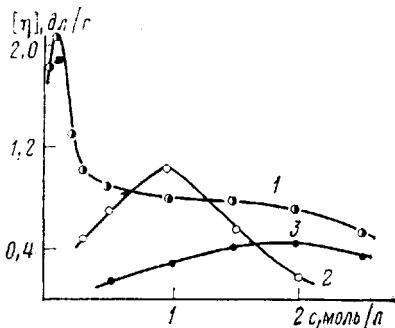


Рис. 1

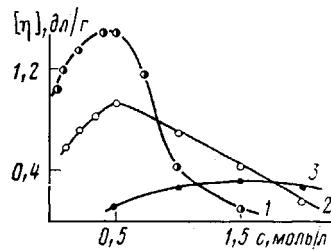


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости поликетона I в H_2SO_4 от концентрации мономеров. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – дихлорэтан, 2 – метиленхлорид, 3 – нитробензол

Рис. 2. Зависимость вязкости поликетона II в тетрахлорэтане от концентрации мономеров

$123^\circ/7$ мм рт. ст.); окислением *n*-фенокситолуола бихроматом калия (автоклав, кислая среда, 4 ч при 280° , выход 65%, т. пл. $162-163^\circ$); кипячением *n*-феноксибензойной кислоты с хлористым тионилом с последующей отгонкой тионила и перегонкой в вакууме при $142^\circ/2$ мм рт. ст. (выход 92%).

Дихлорэтан, метиленхлорид сушили над P_2O_5 и перегоняли. Нитробензол перегоняли в вакууме, безводный хлористый алюминий сублимировали.

Синтез поликетонов в хлорированных углеводородах осуществляли следующим образом. В четырехгорловую колбу объемом 50 мл, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором и обратным холодильником, в токе аргона при перемешивании загружали дифенилоксид, изофталоилхлорид и дихлорэтан. Раствор при перемешивании охлаждали до -30° и вносили безводный хлористый алюминий. Образовывался окрашенный в красный цвет раствор. При постоянном перемешивании температуру поднимали до комнатной, при этом раствор светел, и через 20–25 мин начинали выделяться частицы новой фазы. По окончании синтеза выцвавший полимерный комплекс отфильтровывали, промывали гексаном и переносили в метанол для разложения комплекса. После промывки метанолом, водой, ацетоном и осушки получали полимеры в виде белых хлопьев с выходом 90–95%.

Синтез в нитробензоле осуществляли аналогично описанному в работе [3]. Конкретные условия приведены в подписях к рисункам.

Спектры ЯМР ^{13}C растворов полимеров записывали на спектрометре JEOL FX-90Q (22,5 МГц) с полным или частичным подавлением по протонам.

В изученных условиях полимеры с наибольшими значениями характеристической вязкости получаются при использовании в качестве катализатора безводного хлористого алюминия в количестве 1,4 моль/моль *n*-феноксибензоилхлорида, 2,8 моль/моль изофталоилхлорида и 3,8 моль/моль дихлорангидрида 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида. Использование значительных количеств хлористого алюминия является обычным при ацилировании по Фриделю – Крафтсу, и считается, что это связано с комплексообразованием катализатора, вначале с хлорангидридной группой ацилирующего агента, а затем соответственно с карбонильной группой продукта реакции. Вероятно, для дихлорангидрида 3,3-бис-(4'-

Хим. сдвиги и мультиплетность
(22,5 МГц, 25° , ТМС; с

| Поликетон | Хим. сдвиг (м. д.) | | | | | | | | |
|-----------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ |
| I | 162,64 | 117,76 | 137,74 | 123,05 | 199,68 | 136,56 | 128,07 | 128,86 | 132,51 |
| | с | д | д | с | с | с | д | д | д |
| II | 168,97 | – | 90,54 | 124,12 | 134,60 | 130,06 | 126,44 | 125,33 | 150,56 |
| | с | | с | д | д | д | д | с | с |
| III | 169,98 | 125,60 | 130,55 | 143,87 | 206,60 | | | | |
| | с | д | д | с | с | | | | |

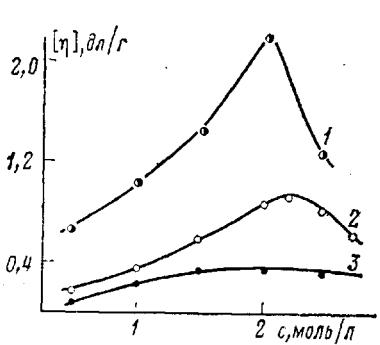


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости поликетона III в H_2SO_4 от концентрации мономера

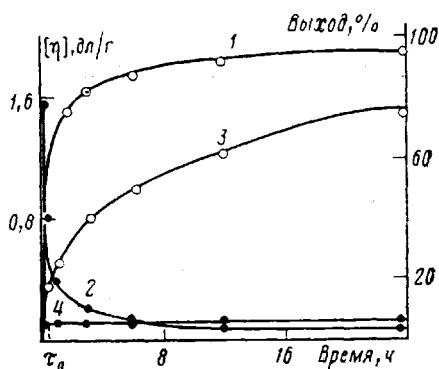


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость количества (1, 2) и вязкости в H_2SO_4 (3, 4) поликетона I, выделяющегося в отдельную фазу (1, 3) и остающегося в растворе (2, 4) от продолжительности синтеза. Концентрация мономера 0,1 моль/л; τ_0 — начало образования второй фазы

Рис. 5. Зависимость вязкости поликетона I в H_2SO_4 от соотношения мономеров M_1 (изофталоилхлорида) и M_2 (дифенилоксида)

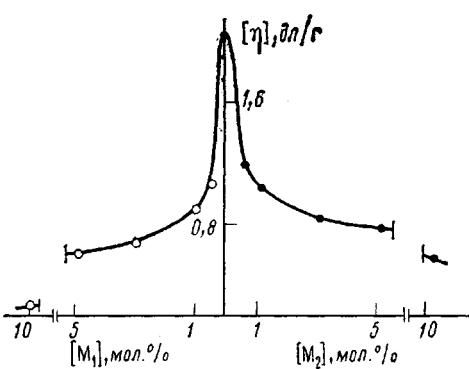


Рис. 5

карбоксифенил)фталида более высокие концентрации катализатора обусловлены его комплексообразованием также и с карбонильной группой фталидного цикла.

На рис. 1 приведена зависимость характеристической вязкости поликетона I от концентрации мономеров. Видно, что максимальные значения вязкости в зависимости от используемого растворителя достигаются при различных концентрациях мономеров. Особенно примечателен довольно узкий интервал концентраций в дихлорэтане (0,05—0,2 моль/л), в котором образуются полимеры с наибольшей вязкостью. При синтезе поликетона в этой области концентраций выделяющиеся в отдельную фазу частицы комплекса полимер — катализатор, несколько увеличиваясь в размерах ($2,5 \times 3$ мм), к концу синтеза образуют вместе с жидкой фазой хорошо перемешиваемую систему, выделение твердой фазы из которой осуществляется простой фильтрацией.

При увеличении концентрации мономеров ($>0,2$ моль/л) возможно образование более крупных агломератов, а при концентрациях ~ 2 моль/л и более упругой пористой массы по всему реакционному объему. Уместно

сигналов ЯМР ^{13}C поликетонов
— синглет, д — дублет)

| на атомах | | | | | | | | | Условия записи | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
| C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁₄ | C ₁₅ | C ₁₆ | C ₁₇ | C ₁₈ | | |
| 144,28 с | 126,99 д | 130,06 д | 137,99 с | | 195,33 с | 132,64 с | 132,51 д | 118,64 д | 159,89 с | D ₂ SO ₄ |
| | | | | | | | | | | CDCl ₃ |
| | | | | | | | | | | H ₂ SO ₄ |

отметить, что в этом случае рассмотрение синтеза только с позиции осадительной поликонденсации является не вполне корректным. Концентрация мономеров влияет не только на вязкость, но и на кристалличность синтезируемых полимеров. Так, если в интервале 0,02–0,2 моль/л получаются аморфные поликетоны со слабой упорядоченностью, то для полимеров, синтезированных при концентрациях 0,5 и 1,5 моль/л, степень кристалличности достигает 30–40%. Характерной особенностью использования в качестве растворителя дихлорэтана являются не только наибольшие значения вязкости полимеров при синтезах в этом растворителе, но и хорошая воспроизводимость результатов опытов. Воспроизводимость синтезов в хлористом метилене несколько хуже. Поэтому основное внимание было уделено синтезам в дихлорэтане.

Для установления строения синтезированных полимеров использовали метод ЯМР ^{13}C (таблица). Как следует из приведенных данных, поликонденсация протекает высокоселективно, приводя к полимерам с *пара*-замещением (в пределах чувствительности метода) в основной цепи макромолекулы.

Для поликетонов II и III (рис. 2, 3) оптимальные концентрации мономера находятся в области более высоких значений и мало зависят от природы растворителя. В отличие от поликетона I концентрация мономера практически не влияет на кристалличность полимера II, являющегося аморфным со слабой упорядоченностью. Для полимера III это влияние довольно сильное, причем если при концентрациях мономера 0,5 и 1,7 моль/л (в дихлорэтане) получаются полимеры с кристалличностью ~50%, то при концентрациях 1 моль/л кристалличность поликетона составляет ~20%.

При синтезе поликетонов II и III в отдельную фазу выделяется комплекс полимера с катализатором в виде достаточно крупных слипающихся в ходе реакции образований, и поэтому после окончания синтеза перед разложением продукта ацилирования его необходимо измельчать.

Для сравнения на рис. 1–3 приведены также зависимости вязкости полимеров от концентрации мономеров при синтезе в нитробензоле. В этом растворителе реакция протекает в гомогенных условиях, и, как видно, приводит к полимерам с меньшими значениями вязкости.

Немаловажным моментом в осадительной поликонденсации является влияние образования второй фазы на реакцию роста цепи макромолекулы, находящейся в этой фазе. Для поликетонов строения I отмечалось [8], что при выделении из раствора рост цепи макромолекулы прекращается, однако конкретных условий синтеза не приводится. По нашим данным (рис. 4), выделение полимера во вторую фазу происходит по достижении вязкости ~0,12 дL/g, но с момента образования второй фазы рост значений вязкости не прекращается, достигая довольно больших величин. Основной причиной образования второй фазы является нерастворимость комплекса полимер – катализатор в исследуемом растворителе – дихлорэтане. Это следует из того, что поликетон II, выделенный после синтеза и отмытый от катализатора, растворяется в дихлорэтане. Для поликетонов I и III следует учитывать также и их нерастворимость в дихлорэтане.

Характерной для процессов поликонденсации является зависимость степени полимеризации от соотношения исходных мономеров. Обычно отклонения P_n от максимального значения при стехиометрическом соотношении мономеров рассматривают как указание на недостаточно высокую чистоту мономеров или протекание побочных реакций. Для поликетона I эта зависимость имеет традиционный вид. Но можно отметить, что даже при значительном отклонении соотношения мономеров от стехиометрического (до 10%) образуются полимеры с достаточно большими значениями вязкости. Примечательно также и отсутствие процессов гелеобразования при избытке дихлорангидрида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rose I. B. // Chem. and Ind. 1968. № 15. P. 461.
2. Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman I. L., Hoy R. I., Rose I. B., Staniland P. A. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1096.
3. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Херхольд Х. Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнецов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 21. № 12. С. 2766.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Черныхов А. Я., Казакова Г. В., Верлин А. М., Фидлер С. Х., Лекаев Т. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 375.
6. Стилле Дж. К., Кэмпбелл Т. В. Мономеры для поликонденсации. М., 1976. С. 420.
7. Препартивная органическая химия/Пер. спольского под ред. Бульфона Н. С. М., 1959. С. 347.
8. Clending R. A., Farnham A. G., Johnson R. W. // Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 1. P. 479.

Институт химии
Башкирского научного центра
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
24.06.88

M. G. Zolotukhin, N. G. Gileva, S. N. Salazkin, Yu. A. Sangalov,
Ya. V. Genin, V. S. Sultanova

SOME REGULARITIES OF SYNTHESIS OF AROMATIC POLYKETONES BY PRECIPITATIVE POLYCONDENSATION

Summary

Regularities of synthesis of aromatic polyketones by the reaction of electrophilic substitution in precipitative polycondensation of diphenyl oxide with isophthaloyl chloride, diphenyl oxide with 3,3-bis-(4'-carboxyphenyl) phthalide dichloride and homopolycondensation of *p*-phenoxybenzoyl chloride in solvents of various nature have been studied. The growth of polyketone macromolecules is shown to continue even after separation of the polymer-catalyst complex from solution into the particular phase. The structure of formed polymers was determined.