

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 6

УДК 541.64 : 547.315.3

ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ СМЕСЕЙ С МОНОПРОПАРГИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Курапов А. С.,
Антонова-Антипова И. И.

Изучены некоторые кинетические закономерности процесса поликлотримеризации дипропаргиловых эфиров бисфенолов и их смеси с пропаргиловым эфиром фенола в присутствии кобальтоцена. Получены плавкие и растворимые олигомеры, способные при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Исследованы термомеханические и термические свойства синтезированных олигомеров и полимеров на их основе.

До настоящего времени процесс поликлотримеризации органических соединений, содержащих пропаргильную группировку, изучен сравнительно мало. Известно, что в присутствии кобальтсодержащих катализаторов метилпропаргиловый эфир образует *трист*-(метоксиметил)бензол [1]. Путем совместной поликлотримеризации дипропаргиловых эфиров бисфенолов с фенилацетиленом получены плавкие и растворимые олигофенилены разветвленного строения [2].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса поликлотримеризации дипропаргиловых эфиров бисфенолов (ДПЭ) и их смеси с пропаргиловым эфиром фенола (ПЭФ).

Поликлотримеризацию дипропаргиловых эфиров гидрохинона (ДПЭГ), резорцина (ДПЭР) и диана (ДПЭД) осуществляли при нагревании в растворе в толуоле в присутствии кобальтоцена в качестве катализатора. Начальные концентрации исходных соединений и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, поликлотримеризацией ДПЭ (исходные концентрации 1,0 моль/л) в присутствии кобальтоцена (0,015 моль/л) (табл. 1,

Таблица 1

Условия синтеза и свойства продуктов поликлотримеризации ДПЭ

Опыт, №	ДПЭ	Концентрация, моль/л		Выход *, %	Ненасыщенность **
		ДПЭ	Cp ₂ Co		
1	ДПЭГ	1,0	0,015	48,2 26,0	0,25 0,37
2	ДПЭД	1,0	0,015	54,3 29,2	0,22 0,40
3	ДПЭР	1,0	0,015	39,7 33,7 ***	0,30 0,49
4	ДПЭР	0,5	0,005	-/30,8 ****	0,50

* В числителе — нерастворимый, в знаменателе — растворимый продукт.

** Отношение числа этинильных групп к фенильным, определенное на основании данных ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения 3300 и 3030—3060 cm^{-1} .

*** $M_n = 2120$.

**** $M_n = 2480$.

опыты 1–3) получены с общим выходом более 70% как растворимые (в толуоле, хлороформе, ТГФ), так и нерастворимые в органических растворителях продукты. При гомополициклотимеризации ДПЭ в указанных условиях в качестве основных образуются нерастворимые и неплавкие до 300° полимеры с выходом 39,7–54,2%; количество растворимых продуктов при этом составляет 26,0–33,7%.

Уменьшая начальные концентрации ДПЭР и кобальтоцена, можно получать полностью растворимые олигомеры (табл. 1, опыт 4). Однако при этом значительно снижается выход основного продукта.

По данным ИК-спектров, во всех продуктах полициклотримеризации ДПЭ наблюдается уменьшение полос поглощения в областях 2140 и 3300 см^{-1} , характерных для валентных колебаний этинильной группы, и увеличение интенсивностей полос поглощения в области $3030-3060\text{ см}^{-1}$, характерных для ароматических колец, по сравнению со спектрами исходных мономеров. Наличие полос поглощения в областях 900 (в продуктах на основе ДПЭГ и ДПЭД) и 840 см^{-1} (в продукте на основе ДПЭР) свидетельствует о том, что в процессе полициклотримеризации пропаргильных группировок образуются новые ароматические ядра, содержащие один или два (соседних) изолированных атомов водорода, т. е. имеющие 1,3,5- и 1,2,4-замещение соответственно.

В спектре ПМР растворимого олигомера на основе ДПЭР по сравнению со спектром мономера появляются сигналы протонов CH_2 -группы (5,0 м.д.), соединенной с ароматическими ядрами, и увеличивается интенсивность сигналов ароматических протонов (6,3–7,6 м.д.). Количественная оценка отношения протонов этинильных групп к протонам ароматических ядер хорошо согласуется с количественным определением ненасыщенности по ИК-спектрам.

Таким образом, общую схему процесса полициклотримеризации ДПЭ можно представить следующим образом:

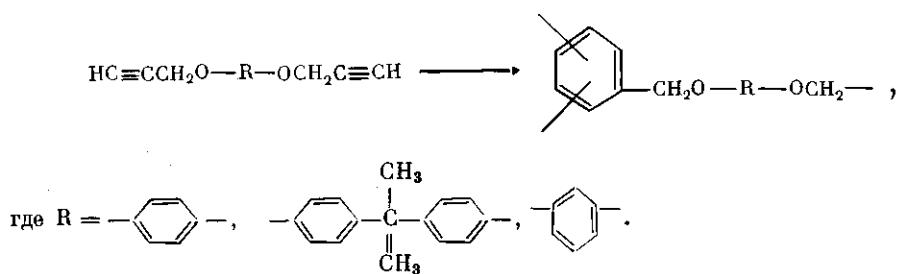


Таблица 2

Условия синтеза, выход и некоторые свойства ОФ, полученных совместной полициклотримеризацией ДПЭ с ПЭФ или ФА

Опыт, №	ДПЭ	Концентрация, моль/л			Выход, %	M_n	Ненасыщенность
		ДПЭ	ПЭФ	Ср ₂ Со			
1	ДПЭГ	1,0	1,0	0,008	35,2	1060	0,30
2	ДПЭГ	1,0	1,0	0,015	37,5 (45,3)	1280	0,25 0,22
3	ДПЭГ	1,0	1,5	0,015	73,2	1000	0,19
4 *	ДПЭГ	1,0	1,0	0,015	80,2	—	0,08
5 *	ДПЭГ	1,0	1,5	0,015	67,5	985	0,05
6	ДПЭР	1,0	1,0	0,015	71,4	1040	0,31
7	ДПЭД	1,0	1,0	0,015	66,0	—	0,35
8	ДПЭД	1,0	1,5	0,015	85,1	—	0,25
9	ДПЭД	1,0	3,0	0,020	84,5	—	0,09

* Вместо ПЭФ использовали ФА.

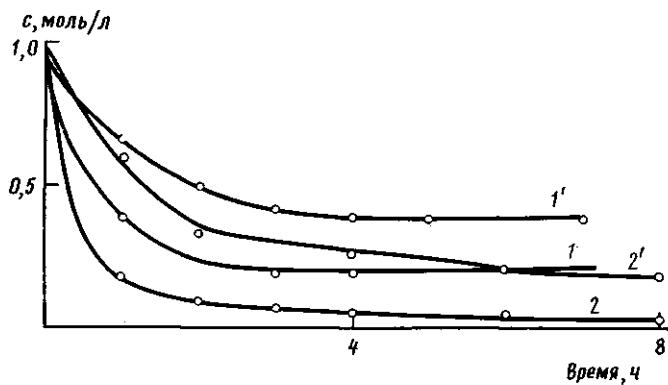


Рис. 1. Изменение концентраций ПЭГ (1, 1') и ДПЭГ (2, 2') в процессе их совместной полимеризации в присутствии кобальтоцена. 1 и 2 – концентрация кобальтоцена 0,015 моль/л, 1' и 2' – 0,008 моль/л

Известно, что процессы разветвления и структурирования развиваются в меньшей степени, если полимеризацию диацетиленов осуществлять в присутствии моноацетиленов [3]. В табл. 2 приведены условия синтеза и некоторые свойства олигофениленов (ОФ), полученных совместной полимеризацией ДПЭ с ПЭФ и для сравнения с фенилацетиленом (ФА).

Как видно из табл. 2, совместной полимеризацией равномольных количеств ДПЭ и ПЭФ в присутствии кобальтоцена (0,015 моль/л) (опыты 2, 6, 7) получены растворимые ОФ с выходом 37,5–71,4%. На основе ДПЭГ (опыт 2) наряду с растворимым получен и нерастворимый продукт (45,3%). Полностью растворимый продукт в этом случае образуется при концентрации катализатора 0,008 моль/л, однако выход составляет всего 35,2% (опыт 1). Растворимый олигомер с хорошим выходом получен при мольном соотношении ДПЭГ : ПЭФ = 1 : 1,5 (опыт 3). В отличие от этого при совместной полимеризации ДПЭГ с ФА (опыты 4 и 5) растворимые ОФ образуются как при соотношении 1 : 1, так и 1 : 1,5 соответственно, что, по-видимому, свидетельствует о большей реакционной способности ФА по сравнению с ПЭФ в реакции совместной полимеризации. Об этом также говорят данные по ненасыщенности образующихся ОФ (низкое значение содержания концевых ацетиленовых групп в случае олигомеров на основе ДПЭГ и ФА).

Из сопоставления данных табл. 2 и табл. 1 видно, что ОФ, полученные совместно полимеризацией ДПЭ с ПЭФ и ФА, имеют меньшие ММ и меньшее содержание концевых ацетиленовых групп по сравнению с продуктами гомополимеризации.

Из табл. 2 также следует, что с увеличением доли моноацетиленов в исходной смеси в образующихся продуктах уменьшается количество остаточных этинильных групп (опыты 2 и 3, 4 и 5, 7–9). Это можно объяснить не только увеличением степени завершенности реакции полимеризации, но и увеличением возможности образования побочных продуктов – циклопримеров ПЭФ и ФА.

Некоторые кинетические закономерности процесса были получены на примере совместной полимеризации ДПЭГ и ПЭФ с помощью ГЖХ. На рис. 1 представлены кривые изменения концентрации исходных ДПЭГ и ПЭФ (исходное мольное соотношение 1 : 1) в реакционной массе в зависимости от продолжительности процесса. Видно, что на начальных стадиях процесса концентрация ДПЭГ (кривая 2') уменьшается значительно быстрее, чем концентрация ПЭФ (кривая 1'). После 4 ч проведения процесса изменения концентрации мономеров практически не происходит, и ДПЭГ в реакционной массе остается значительно меньше, чем ПЭФ (0,18 и 0,30 моль/л соответственно при концентрации кобальтоцена 0,008 моль/л). Это, вероятно, связано с потерей катализитической активности катализатором. По литературным данным [3, 4], кобальтоцен способен

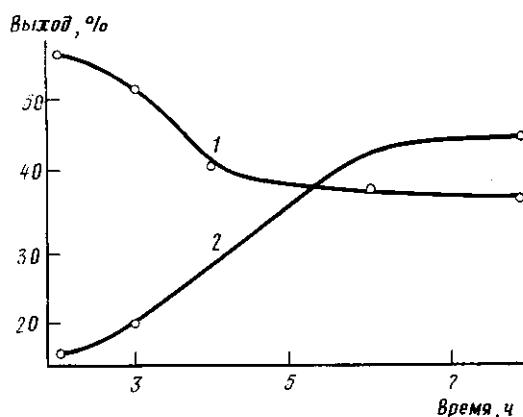


Рис. 2. Изменение количества растворимой (1) и нерастворимой (2) фракций продукта полициклотримеризации ДПЭГ и ПЭФ в ходе процесса. $[ДПЭГ]=[ПЭФ]=1,0$ моль/л, $[Сr_2Co]=0,015$ моль/л

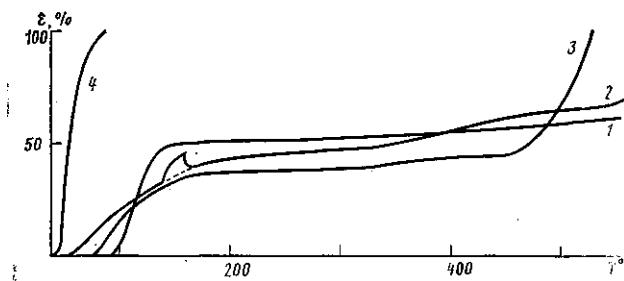


Рис. 3. Термомеханические кривые продуктов гомополициклотримеризации ДПЭ. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1. 1–3 – нерастворимые полимеры, 4 – растворимый продукт. Здесь и на рис. 4 нагрузка 1,0 Н, диаметр пуансона 4 мм, скорость нагревания 2 град/мин

осуществлять от 12 до 200 актов циклотримеризации. В нашем случае при концентрации кобальтоцена 0,008 моль/л и конверсии ДПЭГ 82, а ПЭФ – 70% каталитическая активность составляет ~80 актов циклотримеризации на 1 моль катализатора.

При увеличении концентрации катализатора до 0,015 моль/л (кривые 1 и 2) возрастает скорость превращения исходных мономеров, т. е. увеличивается как скорость реакции, так и степень превращения мономеров (конечная концентрация ДПЭГ 0,07, а ПЭФ – 0,15 моль/л).

Из кинетических кривых можно сделать вывод о том, что ДПЭ являются более реакционноспособными в реакции полициклотримеризации, чем ПЭФ.

На первых стадиях процесса молекулы диацетиленов реагируют в основном между собой, образуя сильно разветвленные продукты, обогащенные звеньями диэтильного соединения. В дальнейшем концентрация ДПЭ понижается, и рост полимерной цепи происходит за счет взаимодействия образующихся олигомеров с моноацетиленами. Большая скорость превращения диэтильного мономера по сравнению с моноэтильным ранее была показана в случае сополициклотримеризации *n*-диэтинилбензола и ФА [5].

При совместной полициклотримеризации ДПЭГ и ПЭФ при мольном соотношении 1 : 1 процесс достигает точки гелеобразования, и наблюдается образование нерастворимой фракции. Как видно из рис. 2, выход нерастворимой фракции растет с увеличением времени процесса; выход растворимой фракции проходит через максимум и в дальнейшем понижается.

На рис. 3 представлены термомеханические кривые продуктов, полученных гомополициклотримеризацией ДПЭ; видно, что в условиях определения термомеханических кривых деформация образцов гомополимеров

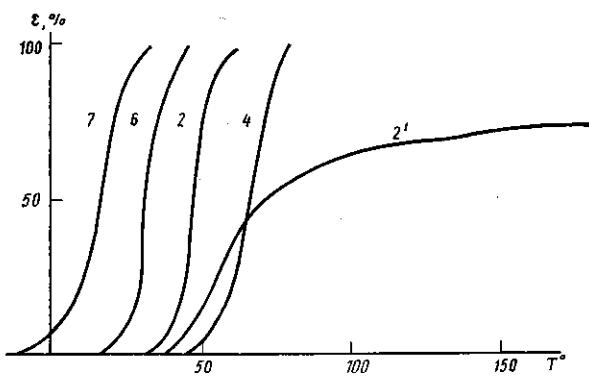


Рис. 4. Термомеханические кривые продуктов совместной поликyclотримеризации. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2. 2 – растворимый, 2' – нерастворимый продукт

ДПЭ начинается в интервале температур 30–100°. При нагревании нерастворимых образцов (кривые 1–3) выше 120–140° величина относительной деформации сохраняется почти постоянной до температур их термического разложения (400–600°). Наличие «плата» на термомеханических кривых при температурах ниже 180–200°, когда процессы отверждения, связанные с превращениями ацетиленовых групп, проходят с малой скоростью, позволяет предположить, что полученные продукты находятся в высокоэластическом состоянии. Увеличение рабочей нагрузки при термомеханическом анализе в 2 раза при 140° увеличивает относительную деформацию, а после снятия дополнительной нагрузки при 160° деформация уменьшается, что свидетельствует о релаксационном характере процесса.

Аналогичная зависимость деформации от приложенной нагрузки наблюдается и для других гомополимеров ДПЭ. Выше 180–200°, по-видимому, происходят процессы отверждения полимеров за счет концевых ацетиленовых групп, поэтому относительная деформация сохраняется практически постоянной до температур термического разложения. Увеличение нагрузки при термомеханических испытаниях при 250° повышает относительную деформацию, снятие дополнительной нагрузки при 300° не изменяет ее, т. е. она является при этих температурах необратимой. По значениям равновесного модуля E в области высокоэластичности при 150° была оценена величина межузлового фрагмента полимерной сетки M_c по формуле $M_c = 3\rho RT/E$ [6]. Полученные значения M_c , равные 4000–8000, свидетельствуют, по-видимому, о высокой степени разветвления межузлового фрагмента.

Растворимые образцы гомополимеров ДПЭ (рис. 3, кривая 4) размягчаются и полностью протекают до 100°.

На рис. 4 представлены термомеханические кривые ОФ, полученных совместной поликyclотримеризацией ДПЭ с ПЭФ и ФА. Из рисунка видно, что растворимые ОФ размягчаются и полностью протекают в условиях термомеханических испытаний в интервале температур 0–100°, причем температуры размягчения олигомеров уменьшаются при переходе от ДПЭГ к ДПЭР и ДПЭД. ОФ, полученные сополикyclотримеризацией ДПЭ с ПЭФ, характеризуются меньшей температурой размягчения, чем сополимеры с ФА.

ОФ, полученные реакцией поликyclотримеризации ДПЭ и их совместной поликyclотримеризации с моноацетиленами, содержат концевые ацетиленовые группы, что позволяет осуществлять их термическое отверждение без выделения летучих с образованием нерастворимых и неплавких продуктов. После прогревания растворимых ОФ при 250° в течение 2 ч были получены неплавкие и нерастворимые продукты, которые содержали лишь 2–5% растворимой фракции. Отвержденные в изотермических условиях при 300° на воздухе в течение 3 ч продукты имеют потери веса 3–5%. После прессования при 200° полученные образцы диаметром 6 мм и высо-

той 1 мм под нагрузкой 4 МПа на пластометре Канавца начинали деформироваться при температурах выше 300°.

Таким образом, ДПЭ в присутствии кобальтоцена вступают в реакцию полициклотримеризации с образованием полифениленов разветвленного строения, содержащих трехзамещенные ароматические ядра. При совместной полициклотримеризации ДПЭ сmonoацетиленами получены плавкие и растворимые ОФ, содержащие концевые ацетиленовые группы; эти олигомеры способны термически отверждаться с образованием неплавких и нерастворимых продуктов, обладающих высокой термо- и теплостойкостью.

Полициклотримеризацию ДПЭ осуществляли нагреванием раствора исходных мономеров и кобальтоцена в толуоле при перемешивании в атмосфере аргона в течение 7–8 ч при 110°. После охлаждения реакционную массу фильтровали, осадок промывали толуолом и сушили, а фильтрат высаждали в метанол, подкисленный HCl. Образующийся продукт выделяли фильтрованием либо декантированием раствора, промывали метафолом и сушили.

Кинетические измерения осуществляли путем отбора проб из реакционной массы, в пробу добавляли раствор нафталина в качестве внутреннего стандарта и анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Chrom-4» с пламенно-ионизационным детектором на колонке 3×2500 м с 10% полистиленгликольсебацинатом на «Chromaton-NAW», газ-носитель – азот, температура 150°. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР – на приборе «Bruker-200SY», растворитель хлороформ-Д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hubel W., Hoogzand C. // Chem. Ber. 1960. B. 93. S. 103.
2. Коршак В. В., Сергеев В. А., Кочеткова Н. С., Черномордик Ю. А., Леонова Е. В., Курапов А. С. А. с. 1002303 СССР // Б. И. 1983. № 9. С. 78.
3. Wakatsuki Y., Yamazaki H. // Synthesis. 1976. № 1. Р. 26.
4. Bonnemann H. // Angew. Chemie. 1978. B. 90. S. 517.
5. Коршак В. В., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Данилов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 35.
6. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 656.

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

Поступила в редакцию
14.XII.1987

POLYCYCLOTIMERIZATION OF DIPROPARGYL ESTERS AND THEIR MIXTURES WITH MONOPROPARGYL ONES

Sergeev V. A., Shitikov V. K., Kurapov A. S.,
Antonova-Antipova I. P.

Summary

Some kinetic regularities of polycyclotrimerization of *bis*-phenols dipropargyl esters and their mixture with phenol propargyl ester in the presence of cobaltocene have been studied. Fusible and soluble oligomers were obtained capable to transit under heating into the unfusible and unsoluble state. Thermomechanical and thermal properties of synthesized oligomers and polymers on their basis were studied.