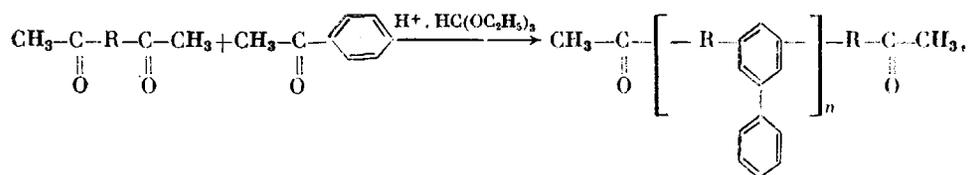


© 1992 г. О. Э. Шмакова, И. А. Хотина, С. Н. Никонова,
А. Л. Русанов, М. М. Тепляков

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Полимеры полифениленового типа синтезированы полициклоконденсацией 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона в присутствии триэтилортоформиата и ряда новых систем катализатор – растворитель, отличающихся меньшей токсичностью, экологической безопасностью по сравнению с ранее использованной системой бензол-газообразный хлористый водород. На примере модельной реакции циклоконденсации ацетофенона исследовано влияние катализатора и реакционной среды на процессы циклообразования. Форполимеры, синтезированные в этаноле или смеси этанол – толуол, содержат меньшее количество дефектных динионовых группировок, чем форполифенилены, полученные в бензоле, что ведет к образованию термостойких, но менее шитых полифениленов.

Ранее были разработаны двустадийные методы синтеза полимеров полифениленового типа (полифениленов), позволяющие на первой стадии в растворе при комнатной температуре получать растворимые и плавкие форполифенилены с концевыми ацетильными группами путем полициклоконденсации моно- и диацетилароматических соединений в присутствии катализирующего агента – триэтилортоформиата (ЭОФ) [1] или полициклоконденсацией кеталей указанных соединений [2]. Форполифенилены, синтезированные обоими методами, практически близки по свойствам, однако в первом случае удается избежать дополнительной стадии выделения кеталей, что делает синтез полимеров из ацетилсодержащих мономеров предпочтительным с технологической точки зрения [3]. Процесс получения таких форполифениленов в бензоле при пропускании газообразного хлористого водорода, при условии равной реакционной способности мономеров и без учета образования дефектных группировок можно представить следующей схемой:



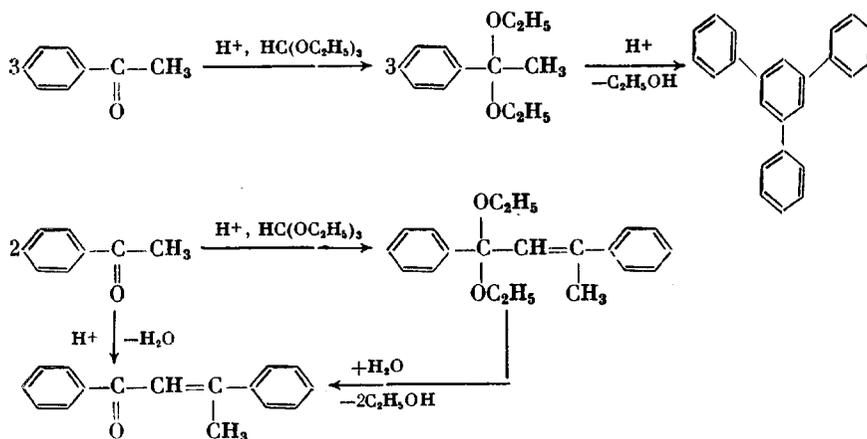
где R = и т.д.

В целом реакция полициклоконденсации протекает весьма сложно, а реальные форполифенилены содержат ряд дефектных фрагментов, прежде всего динионовых (β -метилхалконовых) и различных поливиниленовых фрагментов [1, 4].

Полученные форполифенилены на второй стадии при шивании образуют трехмерные полимеры, обладающие комплексом ценных эксплуатационных свойств.

В работах [3, 5] исследовали условия проведения полициклоконденсации кеталей ацетилароматических соединений на модельной реакции синтеза 1,3,5-трифенилбензола (ТФБ) из этилкетала ацетофенона. Найдено, что при циклоконденсации этилкетала ацетофенона наибольший выход ТФБ (до 78%) достигается при использовании бензола в качестве растворителя и пропускании через реакционную среду при комнатной темпера-

туре газообразного HCl. Также показано, что циклоконденсация ацетофенона в присутствии ЭОФ приводит к образованию ТФБ с выходом до 60% в среде бензола и газообразного HCl [5]. Процесс конденсации ацетофенона можно представить схемой



В настоящей работе исследована возможность получения форполифениленов на основе ацетилароматических соединений с использованием менее токсичных и экологически безопасных реагентов.

Прежде всего в качестве модельной реакции исследовали синтез ТФБ при циклоконденсации ацетофенона. Была исследована зависимость выхода ТФБ от условий проведения реакции в полярных и неполярных растворителях в присутствии различных кислотных катализаторов с целью выявления оптимальных условий реакции. Мы полагали, что более высокий выход ТФБ из ацетофенона может в определенной степени обуславливать образование полифениленов на основе ацетилароматических соединений с большей долей ароматических структур в полимерной цепи. Следует однако отметить, что при переходе от модельной реакции к синтезу полимеров путем полициклоконденсации ди- и моноацетилароматических соединений процесс существенно меняется в результате действия новых факторов, например вследствие влияния на реакцию второй функциональной группы дифункционального мономера, как это было показано в работе [6].

Как видно из табл. 1, максимального выхода ТФБ (73–76%) можно достигнуть при использовании в качестве катализатора газообразного HCl в среде не только бензола, но и толуола, а также в его смеси со спиртом и в одном этиловом спирте. В случае применения других кислотных катализаторов выход ТФБ несколько ниже и составляет для метансульфокислоты (МСК) 70–71% в бензоле, толуоле и его смеси со спиртом; для эфира трехфтористого бора — 57% в толуоле; для H₂SO₄ — 34 и 28% в толуоле и его смеси со спиртом соответственно; для *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК) — 29 и 37% в толуоле и бензоле соответственно.

Следует отметить, что в процессе циклоконденсации ацетофенона при температуре 50 и 70° возрастает вероятность образования пирилиевых солей за счет конденсации ЭОФ и ацетофенона [7], по сравнению с условиями синтеза ТФБ при 20° в системе бензол — HCl. В работе [7] для получения пирилиевых солей с высоким выходом реакцию проводили при значительном, почти десятикратном избытке ЭОФ, и, кроме того, применяли дополнительную многочасовую обработку реакционной смеси газообразным HCl. Авторами показано также, что при обработке водным раствором аммиака пирилиевая соль с высоким выходом переходит в дифенилпири-

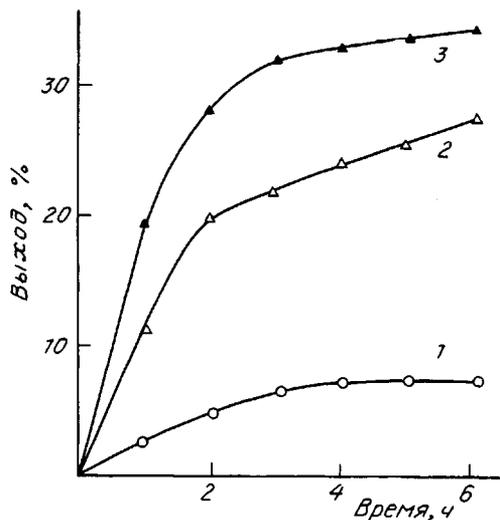


Рис. 1. Зависимость выхода 1,3,5-трифенилбензола от продолжительности синтеза в среде этанола (1), смеси этанола с толуолом (2) и толуола (3). Катализатор H_2SO_4 , температура 50°

дин. Поэтому образование таких фрагментов в полученных нами полимерах полифениленового типа, согласно известным данным по термодеструкции [8], не должно сказываться на их термостойкости.

Меньший выход ТФБ для всех катализаторов по сравнению с выходом в системе бензол — HCl обусловлен не только образованием побочных продуктов, например пирилиевых солей, но и наличием непрореагировавшего ацетофенона. Методом жидкостной хроматографии показано, что при проведении циклоконденсации ацетофенона в системе этанол/толуол — серная кислота при комнатной температуре в реакционной смеси содержится

Таблица 1

Зависимость выхода 1,3,5-трифенилбензола от условий проведения циклоконденсации ацетофенона

Катализатор	Условия синтеза			Выход ТФБ в различных растворителях, %			
	количество катализатора, %	T°	время, ч	бензол	толуол	этанол	этанол-толуол
HCl (газ)	120 *	20	2	79 (78 [6])	78 (76 [6])	70 (78 [6])	76
H_2SO_4 (концентрированная)	20	20	96	10	23	5	12
		50	2	13	28	6	20
		70	2	19	34	9	28
<i>n</i> -Толуолсульфокислота	15	20	96	—	—	3	4
		50	2	25	15	5	10
		70	2	37	29	9	19
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	30	20	96	10	11	2	44
		50	2	27	57	6	49
		70	2	19	19	3	18
Метансульфокислота	20	20	96	66	59	53	62
		50	2	71	70	63	70
		70	2	60	52	47	50

* Расход катализатора, мл/мин.

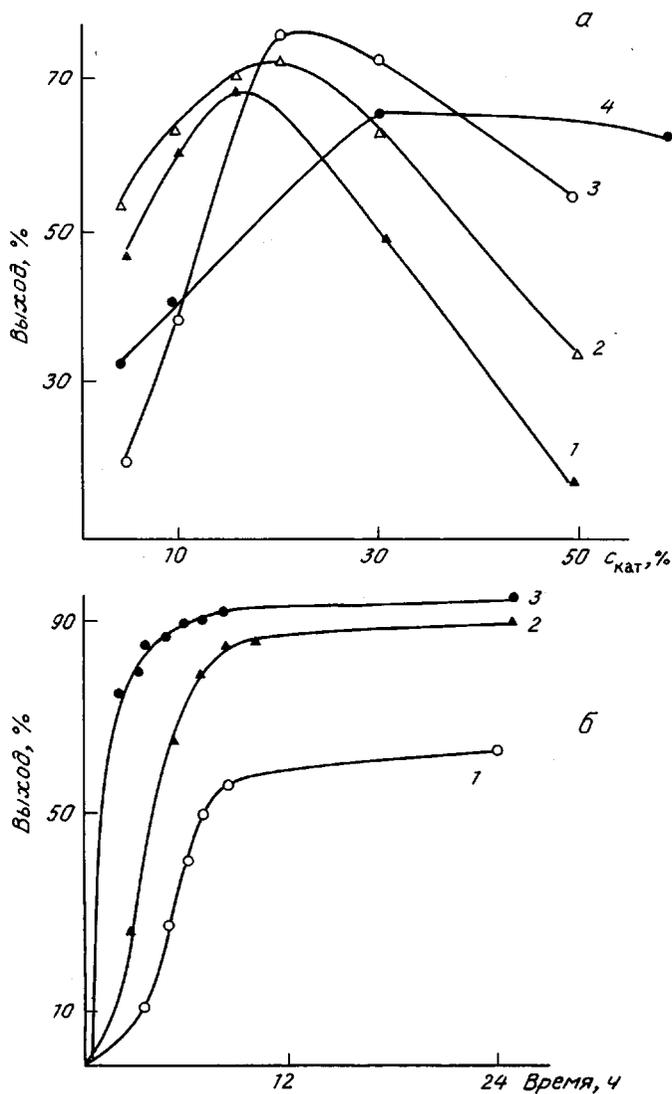


Рис. 2. Зависимость выхода форполифенилена на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона от количества катализатора $c_{кат}$ (а) и от продолжительности синтеза (б) а: 1 - *n*-ТСК, 2 - H_2SO_4 , 3 - CH_3SO_3H , 4 - $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; продолжительность синтеза 96 ч, среда этанол - толуол, 20°; б: количество катализатора (H_2SO_4) 20%, среда этанол - толуол

60,6% исходного ацетофенона, 26,7% смеси дипнона и пирилевой соли, 10,6% ТФБ и 2,1% других продуктов конденсации ацетофенона, по-видимому, аналогичных приведенным в работе [9]; повышение температуры вызывает увеличение выхода ТФБ (табл. 1).

Выход ТФБ зависит от продолжительности синтеза. При проведении реакции при 50 или 70° (рис. 1) основное увеличение выхода ТФБ происходит, причем наиболее интенсивно, в течение первых двух часов. В то же время реальное проведение процесса получения форполимеров всегда имеет ограничения как по продолжительности синтеза, так и по использованию температуры, так как при этом может происходить нежелательный с практической точки зрения процесс гелеобразования.

Условия синтеза и характеристики форполифениленов на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона

Опыт. №	Условия синтеза					Характеристики форполимеров				
	катализатор	концентрация катализатора, %	среда	T°	время, ч	выход, %	n, дл/г	T° пл	$\frac{D_{1000}}{D_{1000}}$	$\frac{D_{1000}}{D_{1000}}$
1	HCl	120 *	Бензол	20	0,3	70	0,11	140-150	0,28	0,74
2	H ₂ SO ₄	20	Этанол	20	96	72	0,07	110-125	0,43	0,45
3			Этанол-толуол	20	96	73	0,14	165-175	0,27	0
4			То же	50	2	35	0,05	105-115	0,65	0
5			»	70	2	14 р, 58 н. р	0,03	125-155	0,30	0,70
6			BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	30	Этанол-толуол	20	96	66	0,05	110-135
7	То же	50			2	76	0,14	110-145	0,27	0
8	»	70			2	68 н. р	-	130-170	0,23	0,69
9	Этанол	50			2	64	0,08	115-130	0,50	0
10	n-TCK	15	Этанол	20	96	70	0,06	125-135	0,51	0
11			Этанол-толуол	20	96	70	0,06	125-135	0,52	0
12			То же	50	2	27	0,05	105-110	0,65	0
13			»	70	2	52	0,06	120-125	0,56	0
14	MCK	20	Этанол-толуол	20	96	75	0,07	135-150	0,24	0,99
15			»	50	2	60	0,06	93-135	0,11	1,35
16			»	70	2	42	0,03	110-130	0,22	0,76
17			Этанол	20	96	39 р, 40 н. р	0,02	130-150	0,19	1,27

Примечание. р — растворимая фракция, н. р. — нерастворимая.

* — расход катализатора, мл/мин.

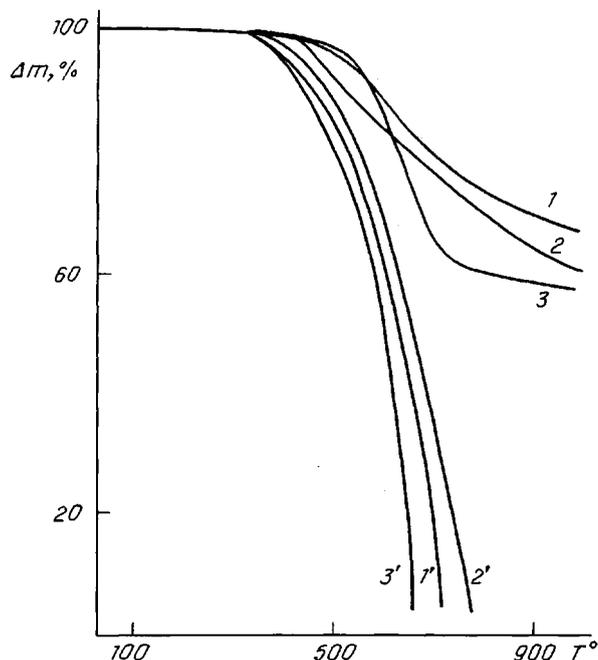


Рис. 3. ТГА термообработанных полифениленов в аргоне (1–3) и на воздухе (1'–3'). 1, 1', 3, 3' – полимеры, синтезированные в системе бензол – HCl и термообработанные при 400° (1, 1') и при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК. 2, 2' – полимер, синтезированный в системе этанол – H₂SO₄ и термообработанный при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК

Синтез форполимера на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида (ДАДФО) и АФ в присутствии ЭОФ проводили в условиях, близких к условиям проведения циклоконденсации ацетофенона, позволяющих провести полициклоконденсацию с максимальным образованием 1,3,5-тризамещенных бензольных колец и при этом избежать образования нерастворимой фракции (табл. 2). Как видно из рис. 2, для различных кислотных катализаторов оптимальные концентрации: 20% для серной кислоты, 30% для эфирата трехфтористого бора, 15% для *n*-ТСК и 20% для МСК. Увеличение содержания катализатора в реакционной смеси выше оптимальной концентрации, вероятно, вызывает увеличение доли дефектных дипиноновых фрагментов, судя по росту оптической плотности полосы поглощения 1660 см⁻¹, отнесенной к карбонильной группе дипинонового фрагмента [10].

Анализ данных табл. 2 и рис. 2б показывает, что в полярных растворителях удается в некоторых случаях получать форполифенилены (табл. 2, опыты 2, 3, 7, 14) с характеристиками, близкими к тем, какие достигаются при синтезе в системе бензол – газообразный HCl (табл. 2, опыт 1).

Образцы форполимеров (табл. 2, опыты 2, 3, 7, 14) были исследованы методом спектроскопии ЯМР ¹³C. Спектры полимеров 2, 3 и 7 идентичны, но имеют ряд существенных отличий по сравнению со спектром форполифенилена, полученного в системе бензол – HCl (табл. 2, опыт 1). В спектре форполифенилена, синтезированного в системе этанол – серная кислота, отсутствуют сигналы при 18,58 и 190,20 м.д., относящиеся к метильной и карбонильной группам дипинонового фрагмента [4]. Отсутствие дипиноновых групп подтверждают также данные ИК-спектра, на котором полоса поглощения 1660 см⁻¹ выражена чрезвычайно слабо или вовсе отсутствует. В то же время форполимер, синтезированный при использовании в качест-

ве катализатора МСК, отличается, судя по данным ИК-спектроскопии, ПМР и ЯМР ^{13}C , повышенным содержанием дефектных дипиновых фрагментов (табл. 2, опыт 14).

Образцы форполифениленов, синтезированные в этанол-толуольной среде (табл. 2, опыты 3 и 7) исследовали методом ГПХ (табл. 3). Форполимер, полученный в присутствии серной кислоты, имеет большую долю высокомолекулярных фракций, а также большую полидисперсность, чем образец, синтезированный в присутствии эфирата трехфтористого бора. В целом форполимеры, синтезированные в полярных растворителях, обладают несколько меньшими значениями \bar{M}_n и более узким ММР, чем полимеры, полученные в системе бензол-НСл [3, 11].

Испытания образцов форполифениленов, подвергшихся отверждению при 400° , а также образцов, отверждаемых при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК, показали, что количество летучих продуктов, выделяющихся при температурах до 400° не превышает 2–5% (рис. 3).

Известно, что тепло- и термостойкость отвержденного полифенилена зависит от таких свойств исходного форполимера, как степень дефектности его структуры, молекулярной массы, количества концевых групп и т. д. Количество концевых групп у форполифениленов, полученных в среде этанола или смеси этанол – толуол, находится в интервале 1,7–2,5 ацетильных групп на молекулу, что совпадает с числом концевых групп форполимеров, синтез которых вели в системе бензол – газообразный НСл, но дефектность структуры последних выше. Вероятно, в связи с этим термостойкость полимеров, синтезированных в среде полярных растворителей на воздухе несколько выше, чем термостойкость ранее разработанных (рис. 3). Сшитые полифенилены на основе форполифениленов, синтезированных в системе этанол – серная кислота и обладающих меньшей молекулярной массой, выделяют при нагревании в инертной атмосфере сравнительно большее количество летучих продуктов (рис. 3).

Поскольку при синтезе форполифениленов в среде спирта или в его смеси с толуолом образуются полимеры с меньшим числом дефектных дипиновых группировок, вероятно, при сшивании таких полимеров образуется менее густая сетка, отсутствуют поперечные сшивки, возникающие за счет реакций с участием дипиновых фрагментов. Это в свою очередь должно сказаться на теплоустойкости трехмерных полимеров. Действительно, из рис. 4 видно, что величина деформации сетчатых полимеров, отпрессованных при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК, отличается для образцов, синтезированных в различных реакционных средах. При этом форполифенилены, содержащие меньшее количество дипиновых фрагментов, образуют трехмерные полимеры с более редкой поперечной сшивкой и при постоянной нагрузке деформируются сильнее, чем образцы, полученные из полифениленов с большим содержанием дипиновых группировок.

Таблица 3

Некоторые свойства форполифениленов на основе ацетофенона и 4,4'-диацетилдифенилоксида, полученных в среде этанол – толуол

Катализатор	Молекулярно-массовые характеристики					Элементный анализ, % (найденно/вычислено)	
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	С	Н
H_2SO_4	2015	6477	21 491	3,21	3,31	79,33/80,56	6,07/5,47
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1430	2615	5 148	1,81	1,96	81,62/85,40	5,97/4,74

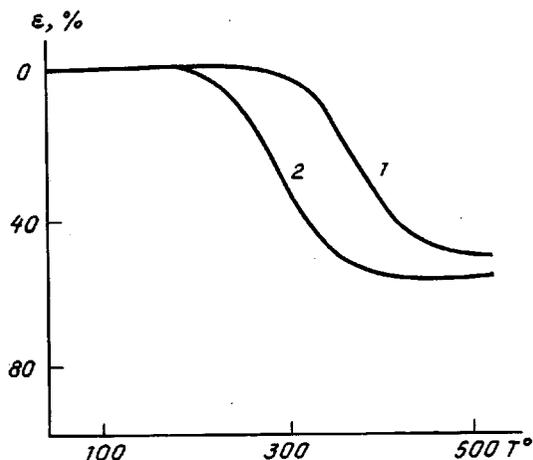


Рис. 4. Зависимость величины деформации от температуры для полифениленов, синтезированных в системе бензол — HCl (1) и этанол — H₂SO₄ (2), термообработанных при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК

Таким образом, предложенные нами новые системы катализатор — растворитель позволили получить полифенилены, при синтезе которых можно отказаться от использования газообразного HCl и применять экологически безопасные и удобные для дозирования катализаторы, например серную кислоту, а вместо токсичного бензола использовать этанол или его смесь с толуолом без существенного понижения позитивных свойств, присущих полимерам этого типа.

Ацетофенон перегоняли при 201–202°/99 кПа ($n_D^{35}=1,532$; по лит. данным [12] 1,5322). 4,4'-диацетилдифенилоксид перекристаллизовывали из этилового спирта ($T_{пл}=101–102°$; по лит. данным [13] 102,5°).

Синтез форполифениленов проводили по общей методике. В колбу с мешалкой, термометром и в случае использования газообразного HCl, системой для его ввода и вывода, загружали исходные мономеры, добавляли ортомуравьиный эфир (3 моля на 1,2 ацетильные группы) и растворитель (концентрация ацетильных групп 1 г-экв/л). Затем добавляли (пропускали) катализатор. Реакцию прекращали через определенное время и полимер высаждали в этиловый спирт, к которому добавляли водный раствор аммиака. Образующийся порошок промывали на фильтре до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 60°.

Термообработку осуществляли в конденсационных пробирках в токе аргона при 400° в течение 4 ч или путем прессования при 350° в присутствии 5% *n*-ТСК и удельном давлении 100 МПа. ТГА проводили на термоанализаторе «STA-50» (Англия) при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Термомеханические кривые снимали на плоскостном пластометре ПП-1 [14] при нагрузке 20 МПа и скорости подъема температуры 10 град/мин.

Молекулярно-массовые характеристики форполифениленов исследовали методом ГПХ. Эксперимент проводили на приборе фирмы «Knauer» с использованием колонок μ -Bondagel E 1000°, 500°, 125° linear. Элюент — хлороформ с 1% метанола, скорость потока элюента — 0,7 мл/мин. УФ-детектор ($\lambda=260$ нм).

ИК-спектрометрический анализ проводили на приборе UR-20.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на приборе «Bruker WP-200-SY» при рабочей частоте 200,13 МГц. Использовали 10%-ные растворы форполифениленов в хлороформе.

Хроматограммы получали на жидкостном хроматографе LC-31 фирмы «Bruker» с УФ-детектором ($\lambda=254$ нм) при комнатной температуре. Элюент — метанол, скорость потока элюента 0,5 мл/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Sergeev V. A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 583.
2. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Chebotarev V. P. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 589.
3. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
4. Urman Y. G., Teplyakov M. M., Alekseev S. G., Khotina I. A., Slonim I. Y., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1984. B. 184. № 1. S. 67.
5. Wirth H. O., Kern W., Schmits E. // Makromolek. Chem. 1963. B. 68. S. 69.
6. Коршак В. В., Тепляков М. М., Какауридзе Д. М., Чеботарев В. П., Ким В. А., Шапиро Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1601.
7. Дорофеевко Г. Н., Лопатина Н. А. // Химия гетероцикл. соед. 1971. № 2. С. 160.
8. Johns I. B., McElhine E. A., Smith J. O. // J. Chem. and Eng. Data. 1962. V. 7. № 2. P. 277.
9. Розынов Б. В., Тепляков М. М., Чеботарев В. П., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 7. С. 1602.
10. Shishkina M. V., Teplyakov M. M., Chebotarev V. P., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 12. S. 3475.
11. Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Какауридзе Д. М., Тепляков М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. С. 909.
12. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
13. Neville R. G., Rosser R. W. // Makromol. Chem. 1969. B. 123. S. 19.
14. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64:547.245

© 1992 г. О. Э. Шмакова, М. М. Тепляков, И. А. Хотина,
С. Н. Никонова, Б. А. Измайлов, Т. А. Пряхина,
В. М. Котов

ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРИДСИЛАНОВ

Исследовано отверждение формполифениленов на основе 4,4'-диациетилдифенилоксида и ацетофенона олигомерным гидридсилоксаном ГКЖ-94, а также модельные реакции гидросилирования 4-ацетилдифенилоксида бисгидридсиланами различного строения. Показано, что без катализатора гидросилирование ацетилароматических соединений наиболее полно проходит при 300°, в то время как использование катализатора Спайера позволяет получать термо- и термостойкие полифенилены при 200°.

Полифенилены на основе ацетилароматических соединений паряду с простотой и технологичностью самого метода их получения обладают комплексом ценных в практическом отношении свойств: высокой тепло-, термо- и радиационной стойкостью в сочетании с уникальной химической стойкостью [1]. При этом на первой стадии синтезируют плавкие и растворимые