

УДК 541.64.547.315.542.954

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ: СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ¹

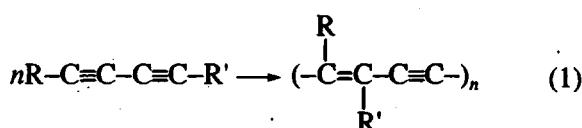
© 1995 г. Е. Л. Попова, Г. Н. Герасимов, С. М. Фомин, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

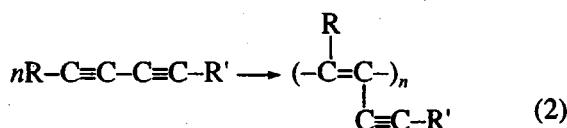
Поступила в редакцию 24.10.94 г.

Синтезированы новые полимеры, содержащие диацетиленовые группировки в боковых цепях и исследован процесс термической полимеризации диацетиленовых групп. Установлено образование сшивок не известной ранее структуры. Предполагается, что данная система сшивок образуется в результате реакции 1,2-присоединения диацетиленовых групп в матрицах с ближним порядком в расположении диацетиленовых фрагментов.

Многие кристаллические диацетиленовые мономеры полимеризуются с образованием регулярных полидиацетиленовых (ПДА) цепей 1,4-транс структуры



Такая структура является следствием специфической пачечной упаковки мономерных молекул в решетке, которая благоприятствует переходу мономерного кристалла в соответствующий полимерный кристалл. Эта реакция основательно рассмотрена в литературе [1]. Некоторые диацетиленовые мономеры полимеризуются и в жидкой фазе [2, 3]. Предполагается, что в этом случае преимущественно образуются ПДА-структуры 1,2-типа.



Такие структуры, по-видимому, возникают и в некоторых диацетиленовых кристаллах вблизи температуры плавления, когда возрастает подвижность молекул [3, 4]. В этих условиях появляется возможность различных вариантов присоединения молекул к активному центру.

К настоящему времени синтезирован большой круг полимеров с диацетиленовыми фрагментами в основной цепи $[-R-C\equiv C-C\equiv C-R-]$, [5 - 10]. Реакция диацетиленовой сшивки, протекающая при нагревании, или под действием УФ- или γ -об-

лучения, позволяет модифицировать оптические и механические свойства этих полимерных материалов. Очевидно, что механизм реакции в данном случае определяется порядком в упаковке диацетиленовых единиц. Так, когда диацетиленовые группы полимерных цепей кристаллизуются с образованием пачечных агрегатов, аналогичных кристаллам диацетиленовых мономеров, реакция протекает по пути 1,4-присоединения без изменения порядка упаковки полимерных цепей [6, 7]. Показано, что эта реакция может протекать и в паракристаллических областях, где возникающие ПДА-сшивки 1,4-структурь менее упорядочены, чем в кристаллитах, а окружающая полимерная матрица более деформирована [8]. Реакция диацетиленовой сшивки в аморфных областях полимера может протекать лишь при высокой температуре, когда становится возможным трансляционное и реориентационное движение полимерных сегментов. Однако, хотя и имеются сообщения о возможности протекания диацетиленовой сшивки в неупорядоченных областях полимерной матрицы [9], механизм и структуру образовавшихся сшивок, как и механизм реакции в неупорядоченных диацетиленовых матрицах вообще (в жидкости и т.д.), практически не изучали. Между тем перспективы практического использования диацетиленсодержащих материалов требуют знания особенностей механизма полимеризации, определяющего структуру и свойства сшитого материала.

Порядок упаковки диацетиленовых групп в полимерной матрице определяется конфигурацией диацетиленсодержащих полимерных сегментов и межцепным взаимодействием. В работе [3] мы исследовали полимеризацию диацетиленовых фрагментов, внедренных в основные цепи полiamидов, т.е. в системе, где водородные связи, дей-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4649).

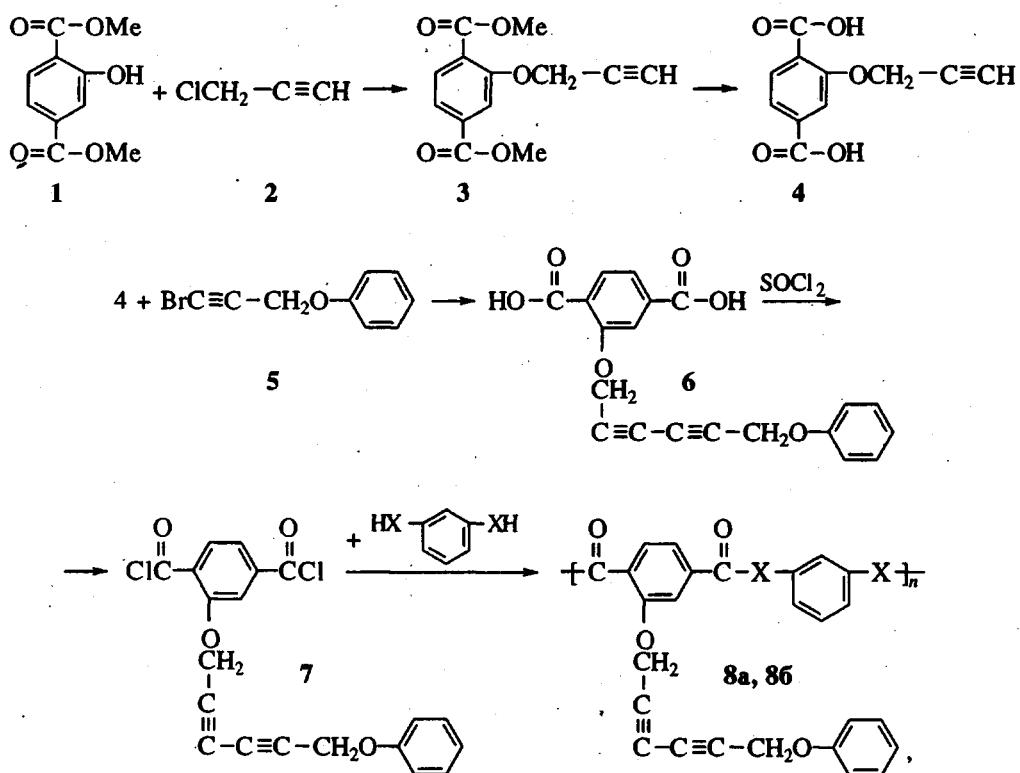
ствующие между полимерными цепями, способствуют высокоупорядоченному расположению диацетиленовых групп. В этом случае при комнатной температуре реакция диацетиленовой сшивки медленно протекает с образованием цепей, построенных по механизму 1,4-присоединения (структура I) с характерными полосами при 2100 cm^{-1} (связь $\text{C}\equiv\text{C}$) и 1504 cm^{-1} (связь $\text{C}=\text{C}$). Однако в ходе термической полимеризации наряду со структурой I образуется также структура II (характеризующаяся полосой $\text{C}\equiv\text{C}$ связей в ИК-спектре при 2210 cm^{-1}) природа которой ранее не изучалась. Мы предположили, что структура II ПДА-сшивок образуется в результате реакции в неупорядоченных областях неоднородной полимерной матрицы.

В настоящей работе описан синтез и термическое сшивание полимеров с боковыми диацетилен-

новыми заместителями. Высокая упорядоченность расположения диацетиленовых единиц, необходимая для реакции 1,4-присоединения невозможна в этом случае (возможен лишь некоторый ближний порядок в их расположении), так как водородные связи, действующие между основными полимерными цепями не оказывают существенного влияния на расположение диацетиленовых фрагментов в этом случае. Кроме того, исходный диацетиленовый мономер, являясь несимметричным, может присоединяться к другой мономерной молекуле по-разному (по типу "голова к голове" или "голова к хвосту"), т.е. расположение диацетиленовых групп вдоль полимерной цепи также не является регулярным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров проводили по схеме



где $\text{X} = \text{NH}$ (а) и O (б).

N-Метилпирролидон (МП) перегоняли над CaH_2 . 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) дважды перегоняли над P_2O_5 . Триэтиламин кипятили с бензилхлоридом, дважды перегоняли, притом второй раз над натрием.

Диметиловый эфир пропаргилокситерефталевой кислоты 3

7.4 г (35 ммоль) диметилового эфира гидрокситерефталевой кислоты 1 растворяли в 50 мл

МП. К полученному раствору при перемешивании добавили 4.58 г (42 ммоль) карбоната калия и 0.3 г КI. После гомогенизации смеси при капывали 3.0 мл (42 ммоль) пропаргилхлорида 2. Реакционную смесь нагрели до 50°C и выдержали в течение 8 ч при этой температуре, затем выливали в 1 л воды, осадок отфильтровывали. Перекристализовывали из хлороформа. Выход 92%. $T_{\text{пл}} = 79^\circ\text{C}$ (ДСК).

Найдено, %: C 62.41; H 4.57.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$
вычислено, %: C 62.90; H 4.84.

Пропаргилокситерефталевая кислота 4

7.0 г диэфира 3 растворяли в 70 мл изопропанола, добавляли 70 мл воды, 15 г карбоната калия. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником 10 ч, изопропанол отгоняли, остаток выливали в 1 л 2%-ной соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции фильтрата. Выход 90%. $T_{\text{разл}} = 232^\circ\text{C}$ (ДСК). ИК (cm^{-1}) 1690 cm^{-1} (C=O карбоксил).

Найдено, %: C 60.95; H 3.52.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$

вычислено, %: C 60.00; H 3.64.

1-Фенокси-6-(2,5-дикарбоксифенокси)гекса-2,4-диин 6

2.63 г (11.95 ммоль) кислоты 4 растворяли в 60 мл смеси метанол : диоксан = 1 : 1. К полученному раствору добавляли 16 мл *n*-бутиламина, 8 мл воды, 0.2 г солянокислого гидроксиламина и 0.024 г CuCl. После гомогенизации смеси к ней при капывали раствор 2.51 г (11.95 ммоль) 1-бром-3-фенокси-пропина-1 в 150 мл метанола в течение 6 ч. По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 2 ч, затем упаривали в вакууме на 2/3 объема и выливали в 500 мл 5%-ной соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции фильтрата. Затем полученный осадок при энергичном перемешивании растворяли в 500 мл насыщенного раствора карбоната калия, тщательно отфильтровывали не растворившиеся примеси, фильтрат небольшими порциями выливали в 1 л 5%-ной соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой. Перекристаллизовывали из смеси изопропанол-вода. Выход 75%. $T_{\text{разл}} = 179^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 67.19; H 3.20.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$

вычислено, %: C 68.51; H 4.00.

1-Фенокси-6-(2,5-дихлорформилфенокси)гекса-2,4-диин 7

Смесь 2.60 г (7.4 ммоль) дикислоты 4, тионилхлоида (9 мл) и 1 капли ДМФА кипятили с обратным холодильником 4 ч. Реакционную массу упаривали в вакууме досуха. Полученный дихлорангидрид (масло) откачивали в вакууме 8 ч. Выход 86% ИК (cm^{-1}) 1785 (C=O хлорангидрид).

Полиамид 8а

К раствору 1.5 ммоль дихлорангидрида 7 в 5 мл МП в токе аргона при -5°C и перемешивании добавляли 1.5 ммоль *m*-фенилендиамина. Резко снижали охлаждение и перемешивали при комнатной

температуре 1 ч. Образовавшийся прозрачный вязкий раствор выливали в воду, полимер отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы. Выход 93%. $\eta_{\text{пп}} = 0.21 \text{ дL/g}$ (в 0.5%-ном растворе МП при 25°C). ИК (cm^{-1}) 1650 (C=O амид).

Найдено, %: C 73.93; H 4.27; N 6.64.

Для $(\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_n$

вычислено, %: C 74.87; H 4.65; N 6.82.

Полиэфир 8б

К раствору 1.5 ммоль дихлорангидрида 7 в 5 мл 1,1,2,2-тетрахлорэтана в токе аргона при -5°C и перемешивании добавляли 3.2 ммоль триэтиламина и 1.5 ммоль резорцина. Резко снижали охлаждение и перемешивали при комнатной температуре 1.5 ч. Раствор выливали в ацетон, промывали водой и сушили в вакууме при умеренном нагревании до постоянной массы. Выход 90%. $\eta_{\text{пп}} = 0.25 \text{ дL/g}$ (в 0.5%-ном растворе ТХЭ при 25°C). ИК (cm^{-1}) 1735 (C=O сложный эфир).

Найдено, %: C 73.59; H 3.77.

Для $(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_6)_n$

вычислено, %: C 74.91; H 4.80.

Исследование ИК-спектров синтезированных полимеров проводили на приборе "Perkin Elmer" (модель 180). Спектры полимеров снимали в виде пленки, отлитой из МП (полиамид) или ТХЭ (полиэфир) на Ge-подложке. В области тройных связей для полимеров 8а, 8б наблюдались слабые полосы при 2160 и 2260 cm^{-1} , что служило свидетельством наличия в полимерах диацетиленовой группировки.

Спектры КР снимали с помощью раман-лазерного спектрофотометра U-1000 фирмы "Joben-Ivonve" с использованием в качестве возбуждающей линии $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ Ar-лазера. Термическое сшивание полимеров изучали методом ДСК на приборе ДСК-4 при скорости нагревания 8 град/мин. Все измерения проводили в атмосфере аргона. В ДСК-термограммах диацетиленсодержащих полимеров 8а, 8б присутствуют экзотермические пики в одной и той же области температур (150 - 320°C). Потери массы при нагревании не превышают 2%, что исключает возможность деградации полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О природе процессов, протекающих в исследуемых полимерах при нагревании, можно судить по данным ИК- и КР-спектроскопии. В ИК-спектре диацетиленовые группировки характеризуются слабой полосой поглощения асимметричных колебаний связей C≡C при 2160 cm^{-1} . Кроме того, из-за нарушения симметрии группировки

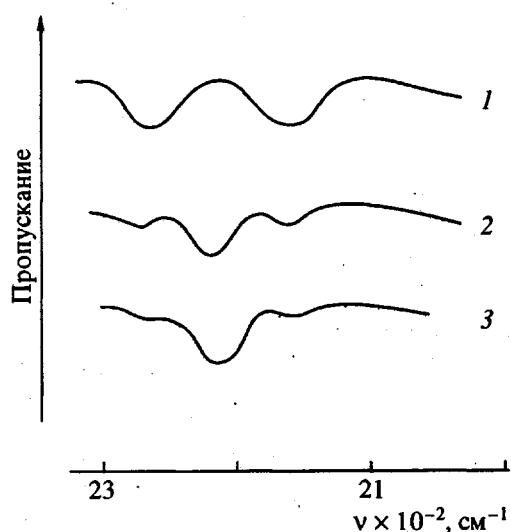


Рис. 1. ИК-спектры образцов полиамида 8а. 1 – исходный полимер; 2 – полимер, нагретый до 215°C; 3 – полимер, нагретый до 230°C и выдержаный 20 мин при этой температуре.

$R-C\equiv C-C\equiv C-R$ в полимерной матрице в ИК-спектрах проявляется и очень слабая полоса симметричных колебаний при 2260 cm^{-1} . Интенсивная линия, соответствующая этим колебаниям, наблюдается в спектре КР. При нагревании в области температур 150 - 300°C (соответствующей экзотермическому пику на термограмме) происходят следующие изменения в спектрах, в ИК-спектрах (рис. 1) полосы исходных диацетиленовых групп постепенно уменьшаются и появляется новая полоса при 2210 cm^{-1} (область связей $C\equiv C$), в КР-спектрах (рис. 2) прогретых образцов исчезают исходные полосы и появляется новая интенсивная полоса при 1600 cm^{-1} . В ходе термической полимеризации исследуемые полимеры теряют растворимость, что свидетельствует о межцепном характере термической сшивки.

Полученные спектральные характеристики совпадают с характеристиками структуры II – одной из двух структур, наблюдавшихся ранее для термической полимеризации аналогичных диацетиленовых фрагментов, внедренных в основные цепи полиамидов. Таким образом, для исследуемых полимеров с неупорядоченным расположением диацетиленовых фрагментов (где возможен лишь некоторый близкий порядок) структура II является единственной, образующейся в ходе термической полимеризации, тогда как при высокоДупорядоченном расположении диацетиленовых единиц (внедренных в основные цепи полиамидов) термическая реакция в основном приводит к образованию структуры I (реакция 1,4-присоединения). Образование структуры II в этом случае, очевидно, характерно для реакции диацетиленовой сшивки, протекающей в менее упорядочен-

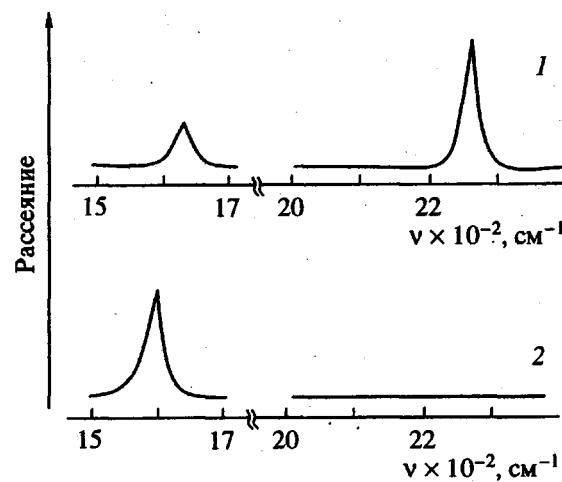


Рис. 2. КР-спектры образцов полиамида 8а. 1 – исходный полимер; 2 – полимер, нагретый до 230°C и выдержанный 20 мин при этой температуре.

ных областях неоднородной полимерной матрицы. Эта реакция в отличие от 1,4-присоединения диацетиленовых групп (имеющего место в системе с исходными упорядоченными “диацетиленовыми заготовками”) не протекает при комнатной температуре, а становится возможной лишь при нагревании, что, по-видимому, связано с необходимостью достижения некоторой подвижности полимерных цепей, позволяющей осуществить необходимые для реакции перемещения диацетиленовых фрагментов.

Для установления механизма реакции, приводящей к образованию структуры II необходимо более полное исследование. Полученные спектральные характеристики позволяют сделать лишь некоторые предварительные заключения. Так, можно предположить протекание реакции 1,2-присоединения диацетиленовых групп. Полоса при 1600 cm^{-1} в КР-спектре в этом случае может быть приписана связям $C=C$ сопряженных структур (довольно высокая наблюдаемая частота, возможно, объясняется тем, что реакция, протекающая в матрице с неупорядоченным расположением диацетиленовых фрагментов, ведет к образованию деформированных цепей с небольшими участками “сплошного сопряжения связей”). При этом связь $C\equiv C$ не входит в основную систему сопряжения и не видна в спектре резонансного КР, отражающем наличие сопряженных структур. Определить природу неизвестной структуры II ПДА-сшивок возможно, по-видимому, с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мисин В.М., Черкашин М.И.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 5. С. 950.
2. *Берлин А.А., Черкашин М.И., Чайсер М.Г., Шифрина Р.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 10. С. 2219.
3. *Герасимов Г.Н., Фомин С.М., Попова Е.Л., Телешов Э.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 137.
4. *Храмцова Л.А., Козлова Н.В., Макарова З.Г., Жулин В.М. Телешов Э.Н., Герасимов Г.Н.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 1. С. 144.
5. *Wegner G.* // Makromol. Chem. 1970. B. 134. S. 219.
6. *Beckham H.W., Rubner M.F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5192.
7. *Lovell P.A., Stanford J.L., Wang Y.F., Young R.J.* // Polym. Intern. 1994. V. 34. P. 23.
8. *Liang R.C., Frank Lai W.Y., Reiser A.* // Macromolecules. 1986. № 6. V. 19. P. 1685.
9. *Schen M.A., Kotowski K., Cline J.* // Polymer. 1991. V. 32. № 11. P. 1843.
10. *Becham H.W., Rubner M.F.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 2130. -

**Condensation Polymers with Diacetylene Fragments in Side Chains:
Synthesis and Thermal Polymerization of Diacetylene Fragments**

E. L. Popova, G. N. Gerasimov, S. M. Fomin, and E. N. Teleshov

*Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovskaya 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract – Novel polymers with diacetylene fragments in side chains were synthesized. Thermal polymerization of diacetylene groups was studied. Formation of cross-links of unknown structure was discovered. It is assumed that such system of cross-links is formed via 1,2-addition of diacetylene groups in matrices with short-range order in the arrangement of diacetylene fragments.