

УДК 547.914

**ТРИМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ
АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ КЕТАЛЕЙ *****М. М. Тепляков**

Рассмотрены методы синтеза, основные свойства и аспекты применения полифениленов, получаемых путем тримеризационной полициклоконденсации (ПЦК) ацетилароматических соединений или их кеталей. Основное внимание уделено анализу влияния условий синтеза на процесс циклообразования.

Библиография — 51 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	344
II. ПЦК ацетилароматических соединений	345
III. ПЦК кеталей ацетилароматических соединений	346
IV. Практическое применение полифениленов на основе ацетилароматических соединений и кеталей	359

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных классов термостойких полимеров являются полифенилены, высокая термостойкость и химическая стойкость которых позволяют использовать их в качестве связующего для различных армированных и антифрикционных материалов и для других целей.

В настоящее время синтез полифениленов осуществляется различными способами с использованием разнообразных исходных мономеров^{1,2}. Известные способы получения полифениленов имеют те или иные недостатки. Прогресс в области синтеза и особенно в области применения полифениленов будет определяться прежде всего успехами в создании таких полимеров, которые могли бы легко перерабатываться в изделия, т. е. хорошо растворялись бы в органических растворителях, а метод их синтеза был бы технологичным и базировался бы на доступных исходных мономере.

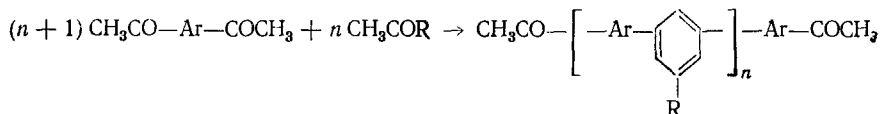
В настоящем обзоре рассмотрены синтез и свойства полифениленов, получаемых тримеризационной полициклоконденсацией (ПЦК) ацетильных соединений (метилкетонов) или их кеталей. С одной стороны, тримеризационная ПЦК генетически связана с процессами полициклотримеризации, подробно рассмотренными в обзоре³, с другой — этот процесс является частным видом ПЦК, общие закономерности которой рассмотрены ранее⁴. В данном обзоре основное внимание уделено факторам, влияющим на циклообразование, поскольку в зависимости от условий процесса может меняться полнота и специфика ПЦК и увеличиваться доля реакций разветвления и сшивания. Это в конечном счете может привести к увеличению доли дефектных структур, ухудшающих полезные свойства полимеров (дефектные участки являются, как правило, наименее термостойкими и в первую очередь подвергаются деструкционным процессам).

* Статья посвящена семидесятилетию академика В. В. Коршака.

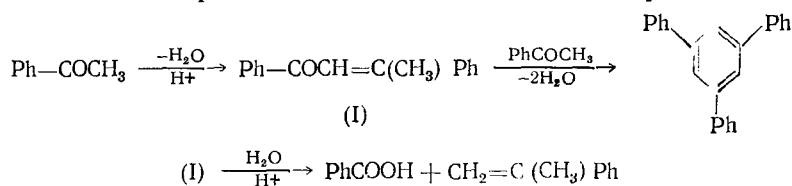
II. ПЦК АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Использование ди- и моноацетилароматических соединений как исходных мономеров в условиях ПЦК позволило разработать новый метод синтеза полимеров полифениленового типа ⁵. В основе этого метода лежит давно известная в органической химии реакция циклоконденсации метилкетонов — ацетона ⁶, ацетофенона ⁷ и разнообразных метиларил- или метилалкарилкетонов ^{8, 9} в присутствии кислых катализаторов.

При условии равной реакционноной способности и без учета побочных реакций полициклоконденсацию с образованием полифениленов можно представить схемой:

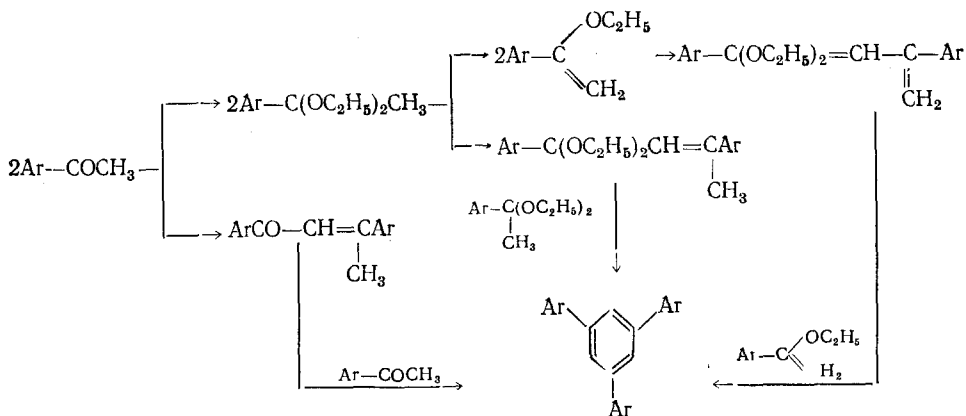


Реально процесс осложняется протеканием побочных реакций, главным образом неполной циклизацией, и отсутствием равной реакционной способности мономеров. Циклизация метиларилкетонов с образованием бензольного кольца в кислой среде⁸ происходит через стадию димера — дипнона (β -метилхалкона). Однако дипнон может реагировать с выделяющейся водой с образованием кислоты и α -метилстирола¹⁰:



Поэтому в качестве катализатора ПЦК используют кислоты или кислоты Льюиса, которые одновременно могут связывать образующуюся воду (H_2SO_4 , ZnCl_2 , ПФК, BF_3 , BeCl_2 , AlCl_3 , AlBr_3 , сухой HCl и др.) и некоторые другие соединения⁵. Специфичность образования полифениленов в этих условиях вызывает сомнение, так как выход трифенилбензола из ацетофенона не превышает 20—50%⁶.

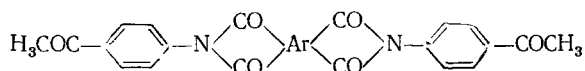
Коршак с сотр.^{11, 12} предложили проводить процесс ПЦК ди- и моноацетилароматических соединений в присутствии сухого НСl и этилортоформата в растворе инертного растворителя при $\sim 20^\circ$ и дали схему элементарного акта образования полифениленов в указанных условиях:



Реакцию ПЦК в растворе заканчивали на стадии растворимых полифениленов с относительно невысокой молекулярной массой и остаточными концевыми группами (форполифениленов), которые после выделения превращали при нагревании выше 250° в трехмерные полимеры за счет дальнейшей конденсации концевых групп. Двухстадийное поведение процесса позволило осуществить на второй стадии переработку полимеров в изделия. В качестве мономеров были использованы ацетофенон, *n*-диацетилбензол, диацетилдифенилоксид, диацетилдифенил и другие соединения. Наиболее оптимальным оказалось эквимольное или близкое к нему соотношение исходных мономеров¹². Подробное химическое исследование форполифениленов, полученных указанным способом¹³, показало, что в цепи содержится около двух дефектных дипноновых фрагментов.

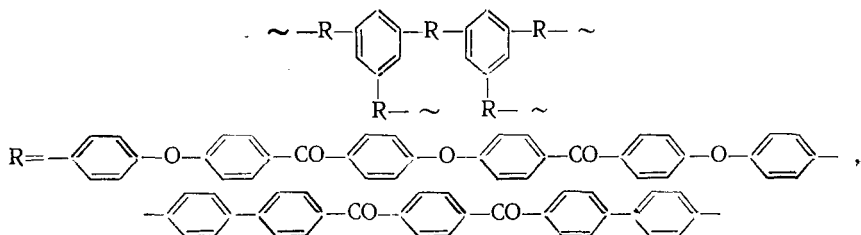
Использование Шлеглем¹⁴ в аналогичном процессе одного дифункционального мономера — диацетилферроцена привело к получению трехмерного продукта, неспособного к переработке.

Интересным оказалось использование *бис*-ацетилимидов общей формулы



которое позволило с помощью термической полициклоконденсации получить сшитые термостойкие полимеры¹⁵. Авторы отмечают, что при проведении процесса при 400° без катализатора продукт содержит довольно большое количество дефектных структур, главным образом дипноновых.

Зайцев с сотр.^{16, 17} получили сшитые полимеры общей формулы:



и исследовали их термическую стабильность.

Наиболее термостойкими полимерами, полученными в присутствии HCl и этилортоформиата, оказались полимеры на основе *о*-, *м*- или *п*-диацетилдипенилкарборанов^{18, 19}. Полученные форполимеры со среднечисловой молекулярной массой 1100—4600 наряду с 1,3,5-трифенилбензольными звеньями содержали дипноновые фрагменты и концевые ацетильные и кетальные группы. Все они были хорошо растворимы в целом ряде органических растворителей: хлороформе, толуоле, диоксане, ацетоне и др. После термообработки при $400-450^{\circ}$ они превращались в трехмерные полимеры, обладающие высокой тепло- и термостойкостью (по данным ТГА не наблюдалось потери веса при нагревании на воздухе вплоть до 900°).

III. ПЦК КЕТАЛЕЙ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Использование кеталей ацетилароматических соединений позволяет проводить процесс ПЦК более специфично и с образованием менее дефектных структур. Коршак с сотр.²⁰ предложили метод синтеза полифе-

ниленов исходя из этиловых кеталей ди- и моноацетилароматических соединений в условиях, аналогичных ПЦК ацетилароматических соединений в присутствии этилортоформиата.

1. Изучение ПЦК кеталей на модельных реакциях

Оптимальные условия синтеза полифениленов были выявлены на примере циклоконденсации кетала ацетофенона^{21, 22}, которая моделирует процесс ПЦК. На примере этой модельной реакции оценена эффективность различных кислых катализаторов²¹. Оказалось, что наиболее эффективными катализаторами являются газообразный хлористый водород, хлорангидриды неорганических и органических кислот, которые образуют HCl при взаимодействии с выделяющимся в ходе синтеза спиртом, а также *n*-толуолсульфокислота. Высокая каталитическая активность HCl связана с легкой протонизацией его в апротонных растворителях: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Установлено²², что максимальный выход 1,3,5-трифенилбензола в присутствии HCl наблюдается при начальной концентрации кетала в растворе около 1 моль/л, причем зависимость носит экстремальный характер и объясняется сложностью процесса циклоконденсации, т. е. протеканием наряду с тримеризационной ПЦК различных конденсационных и циклоконденсационных побочных процессов.

На характер циклоконденсации кеталей существенным образом влияет характер растворителя (табл. 1)²¹. Как оказалось, с увеличением по-

ТАБЛИЦА 1

Влияние полярности растворителя μ на выход 1,3,5-трифенилбензола (катализатор HCl, температура 20°, продолжительность реакции 1 час)

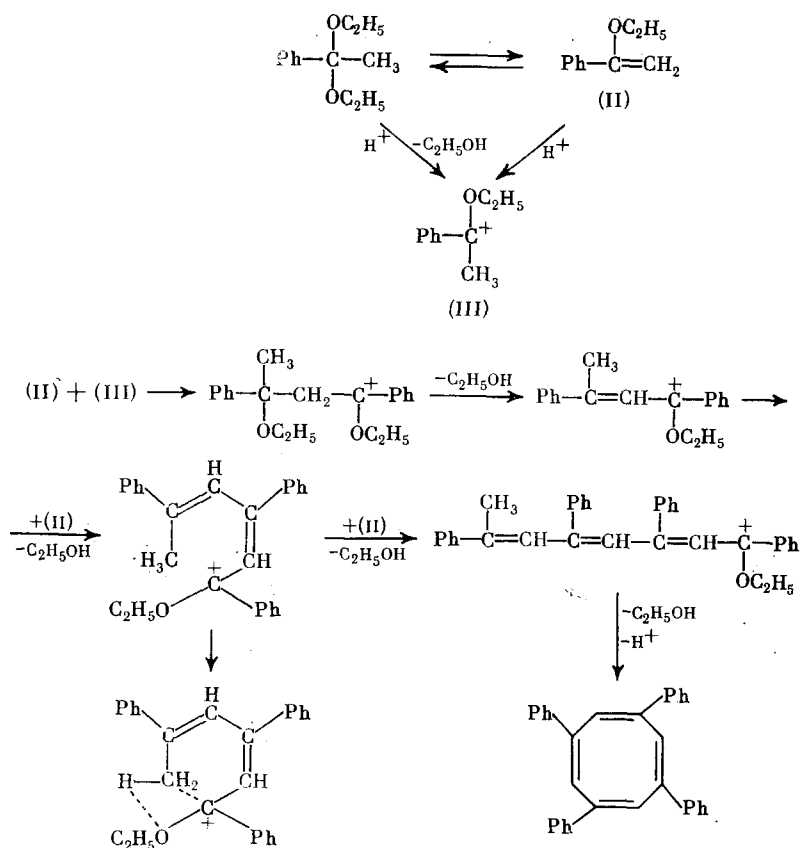
Растворитель	μ	Выход, %	Растворитель	μ	Выход, %
Бензол	0,00	78	<i>m</i> -Крезол	1,54	43
CCl ₄	0,00	72	Хлорбензол	1,56	42
Толуол	0,29	76	Диметилформамид	3,37	27
Диоксан	0,45	69	Нитробензол	3,99	29
CHCl ₃	1,15	60			

лярности растворителя уменьшается выход 1,3,5-трифенилбензола. В таких сильно полярных растворителях, как нитробензол и диметилформамид, выход был менее 30%.

Исследование кинетики циклоконденсации кетала ацетофенона в оптимальных условиях как по образующемуся 1,3,5-трифенилбензолу²³, так и по выделяющемуся в ходе циклоконденсации спирту²¹ показало, что процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка по кеталю. Значение констант скорости реакции при 20°, рассчитанное из кинетического уравнения второго порядка при различных начальных концентрациях кетала, составляло $\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин.

С учетом кинетических данных предложен механизм циклоконденсации кеталей²¹. Согласно этому механизму, процесс циклоконденсации происходит следующим образом. В кислой среде устанавливается равновесие с образованием из кетала ацетофенона α -этоксистирила. Присоединение протона как к кеталю ацетофенона, так и к α -этоксистирилу приводит к образованию карбокатиона. Дальнейшее взаимодействие представляет собой электрофильную атаку карбокатиона по углероду метиленовой группы α -этоксистирила, который поляризован благодаря наличию атома кислорода по соседству с двойной связью винилового

эфира. Внутримолекулярное отщепление спирта приводит к образованию более устойчивой формы димера, стабилизированной за счет сопряжения. Последующее присоединение еще одной молекулы к α -этоксистиrolу приводит к тримеру, который либо превращается в 1,3,5-трифенилбензол за счет образования промежуточного комплекса с последующим циклическим электронным переносом, либо взаимодействует с новой молекулой α -этоксистиrolа с образованием тетрамера и т. д. Процесс можно представить следующей схемой:

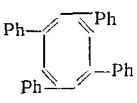
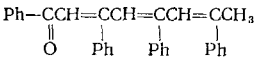
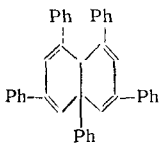


Такую схему подтверждает ряд фактов, например образование трифенилбензола с выходом 68% из α -этоксистиrolа в растворе бензола при действии HCl²¹ и, кроме того, масс-спектрометрический анализ продуктов циклоконденсации кетала ацетофенона²⁴. Как видно из табл. 2, наряду с основным продуктом — 1,3,5-трифенилбензолом, в смеси присутствуют α -этоксистиrol, дипнон, 1,3,5,7-тетрафенилциклооктатетраен, линейный тетрамер и циклический пентамер, который, согласно Ван-Тамелену²⁵, должен существовать в форме 9,10-дигидронафталина. При этом анализ реакционной смеси, проведенный на хроматографе с масс-спектрометром, показал, что указанным соединениям соответствуют индивидуальные пики, отвечающие молекулярным ионам. Присутствие кетонов объясняется гидролизом кеталей в ходе выделения.

Предложенный механизм позволяет объяснить некоторые закономерности циклоконденсации и полициклоконденсации кеталей. Например, указанный выше характер зависимости выхода тримера от полярности

ТАБЛИЦА 2

Масс-спектрометрический анализ продуктов конденсации кетала ацетофенона

<i>m/e</i>	Соединение, соответствующее молекулярному иону	Относительная интенсивность пика, %		
		$c_0 = 0,25$ моль/л	$c_0 = 1,0$ моль/л	$c_0 = 1,5$ моль/л
148	α -Этоксистирил	8	2,5	11,4
222	Дипнон	17	22	26
306	1,3,5-Трифенилбензол	66	71	57,5
408		6,2	2,5	1,6
426		1,9	1,5	3,5
510		0,9	0,5	0

* Здесь c_0 — исходная концентрация кетала.

среды можно объяснить эффектом стабилизации карбокатиона и, как следствие, уменьшением его реакционной способности.

Как и следовало ожидать, в соответствии с принципом Ругли — Циглера, с увеличением начальной концентрации кетала ацетофенона от 0,25 до 1,5 моль/л уменьшается содержание макроциклов и повышается содержание линейных продуктов конденсации (табл. 2).

Исследование зависимости выхода 1,3,5-трифенилбензола от температуры показало, что максимальное его количество образуется при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ ^{21,23}. Повышение температуры может препятствовать образованию трифенилбензола как за счет протекания побочной реакции присоединения HCl к виниловому эфиру, так и вследствие уменьшения концентрации газообразного HCl в растворе. Уменьшение выхода при пониженных температурах объясняется не только уменьшением скорости реакции. Найдено²³, что кинетические кривые образования 1,3,5-трифенилбензола при температуре ниже 20° запределиваются, и увеличение продолжительности синтеза не приводит к изменению выхода трифенилбензола. Понижение температуры синтеза приводит также к увеличению индукционного периода. Исходя из этих фактов, можно предположить, что уменьшение выхода связано с трудностью образования при пониженных температурах α -этоксистирила, который самопроизвольно образуется из кетала при повышенных температурах. С технологической точки зрения представляет интерес тот факт, что выход 1,3,5-трифенилбензола не зависит от того, проводится ли реакция в растворе бензола, заранее насыщенного HCl или в ходе синтеза через реакционную массу пропускается HCl²³.

С целью изучения влияния на процесс циклоконденсации строения исходного кетала были использованы этиловые кетали 4-ацетилдифенила, 4-ацетилдифенилоксида, 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола и бутиловый кеталь ацетофенона^{26, 27}. При 20° и пропускании HCl во всех случаях реакция заканчивается за 25—30 мин и имеет достаточно высокий выход ($\sim 70\%$)²⁷. Это может свидетельствовать в пользу того, что увеличение числа бензольных колец не снижает реакционной способности кетала.

При этом следует отметить, что увеличение количества бензольных колец в молекуле 1,3,5-замещенных олигофенилов резко снижает их растворимость. Введение шарнирной кислородной группировки между бензольными ядрами значительно ее увеличивает. Замена этиловых кеталей на другие алкильные кетали, по-видимому, мало влияет на характер циклоконденсации²⁶.

Изучена также конденсация кетала ацетофенона в интервале 100—400°^{21, 23}. Исследование методом тонкослойной хроматографии продуктов конденсации, полученных при 200° в присутствии различных катализаторов, показало, что образование 1,3,5-трифенилбензола происходит в присутствии катализаторов кислого характера. В присутствии щелочных катализаторов, а также без катализатора в продуктах конденсации присутствуют лишь дипнон, α -этоксистирол и непрореагировавший кеталь. Количественную оценку содержания 1,3,5-трифенилбензола в реакционной массе проводили методом газожидкостной хроматографии. Эффективность катализаторов при этом убывает в ряду: $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4$. Повышение температуры синтеза приводит к уменьшению содержания 1,3,5-трифенилбензола в реакционной массе, тогда как общий выход продуктов конденсации во всех случаях остается постоянным, т. е. уменьшение выхода 1,3,5-трифенилбензола связано с усилением роли реакций, приводящих к образованию поливиниленов²¹.

Суммируя данные по изучению циклоконденсации кеталей метиларилкетонов, можно считать, что оптимальными условиями процесса ПЦК кеталей являются проведение реакции, катализируемой HCl , в неполярных ароматических углеводородах при начальной концентрации кетальных групп около 1 г-экв/л и температуре 15—25°С или проведение процесса при более высокой температуре в присутствии $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Закономерности ПЦК кеталей

С учетом основных закономерностей, найденных с помощью модельной реакции, и той особенности ПЦК, что с ростом молекулярного веса полифениленов может существенно падать их растворимость и происходить гелеобразование, процесс синтеза полифениленов²⁰ проводили в две стадии. Сначала в условиях ПЦК в растворе получали полифенилены с относительно невысокой молекулярной массой и остаточными концевыми реакционноспособными кетальными или ацетильными группами; затем эти форполифенилены при нагревании в условиях переработки в изделия превращали в конечные полимеры сетчатой структуры.

Применение в качестве исходного мономера этилового кетала *n*-ди-ацетилбензола при проведении реакции в бензоле с катализатором HCl приводит к образованию полимера сетчатого строения с количественным выходом²⁸. Уже в первом акте взаимодействия начинается ветвление полимера, которое в дальнейшем приводит к быстрому образованию сетчатой структуры. Вполне понятно, что процесс этот должен зависеть от количества HCl . Оказалось, что с увеличением скорости подачи HCl уменьшается продолжительность синтеза до достижения точки гелеобразования; при этом суммарный расход катализатора остается постоянным для данной загрузки реактора. Такая зависимость связана со скоростью насыщения раствора хлористым водородом, которая до определенного значения прямо пропорциональна скорости пропускания последнего. Найдено²³, что увеличение скорости подачи HCl в определенных пределах прямо пропорционально уменьшает время достижения точки гелеобразования. При увеличении загрузки в несколько раз необходимо

увеличение во столько же раз либо продолжительности синтеза, либо скорости подачи катализатора. Таким образом, дозировкой катализатора можно регулировать процесс синтеза полимера.

С целью получения более высокомолекулярных полимеров на первой стадии и подавления реакции ветвления осуществляли реакцию совместной ПЦК кеталей моно- и диацетильных соединений²⁸. Из рис. 1, где приведена зависимость времени гелеобразования и количества гелефракции при совместной ПЦК кетала ацетофенона и кетала *n*-диацетилбензола от их исходного мольного соотношения, видно, что при увеличении доли монофункционального мономера происходит уменьшение ско-

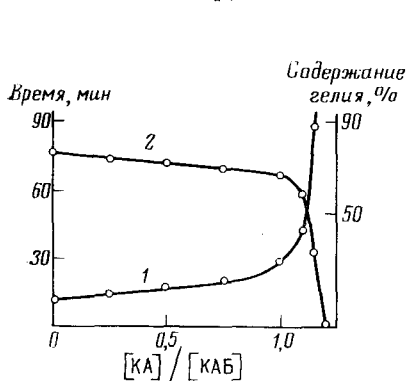


Рис. 1

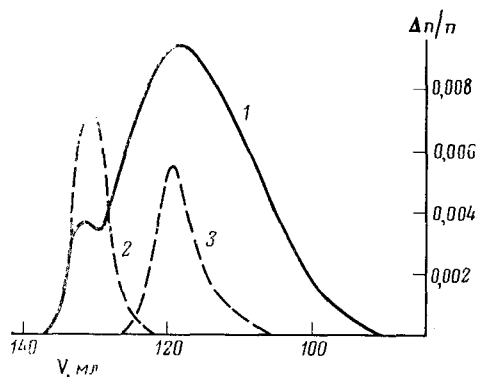
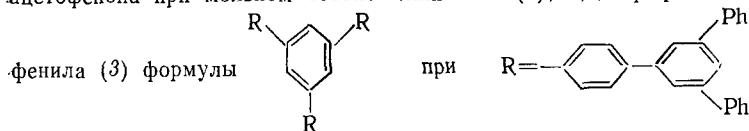


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования (1) и количества геля (2) при ПЦК кетала ацетофенона (КА) и кетала *n*-диацетилбензола (КАБ) от их исходного мольного соотношения

Рис. 2. Гельпроникающая хроматография продукта ПЦК кеталей *n*-диацетилбензола и ацетофенона при мольном соотношении 1:6 (1), 1,3,5-трифенилбензола (2) и олиго-



рости гелеобразования и увеличение доли растворимой фракции. При мольном соотношении 1:2 образование геля не наблюдается в течение 2,5 час. Однако увеличение количества блокирующего агента приводит к понижению молекулярного веса полимера и уменьшению количества концевых функциональных групп, что нежелательно для последующей стадии отверждения. Поэтому все синтезированные таким способом полифенилены получали главным образом при эквимольном соотношении моно- и дифункциональных мономеров.

С целью выяснения характера процесса ПЦК проведено термодинамическое изучение реакции синтеза полифенилена на основе кетала ацетофенона и кетала *n*-диацетилбензола^{29, 30}. Определена энтальпия процесса и энтальпия сгорания и теплоемкость мономеров и полимеров. По полученным результатам рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции образования полифенилена путем ПЦК в растворе и реакции его превращения в трехмерный полимер при нагревании. Оба эти процесса термодинамически разрешены, причем их равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования соответствующего полимера. Так, при 298,15° К константа равновесия K_p для указанных двух

реакций равна соответственно $1,5 \cdot 10^{24}$ и $1,35 \cdot 10^5$. Таким образом, ПЦК кеталей в растворе заведомо является неравновесным процессом, так как, по определению Коршака³¹, неравновесными процессами являются процессы, для которых $K_p > 10^3$.

В работе³¹ сделана оценка энергии сопряжения цепей в трехмерном полифенилене. Допустив в первом приближении, что энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия в нем близка к аналогичной величине в кристаллическом *m*-терфениле, для энергии сопряжения цепей найдено значение $62,5 \text{ кДж/моль}$, что находится в соответствии с оценкой энергии сопряжения цепей полифенилена, полученного полициклотримеризацией фенилацетиленом с *n*-диэтинилбензолом³².

С учетом найденной выше неравновесности процесса ПЦК кеталей была исследована кинетика реакции в растворе бензола в присутствии сухого HCl ^{23, 33–35} с тем, чтобы выяснить последовательность взаимодействия указанных мономеров, а также иметь возможность произвести их оптимальный подбор для синтеза полифениленов и выяснить зависимость реакционной способности мономеров от их строения. Изучена кинетика циклоконденсации и полициклоконденсации кеталей ацетофенона, 4'-этилацетофенона, 2-ацетилфлуорена, 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола, *n*- и *m*-диацетилбензолов, 4,4'-диацетилдифенила и 4,4'-диацетилдифенилметана. Циклоконденсация монокеталей подчиняется закономерностям реакции второго порядка, и константы скорости близки к константе скорости циклоконденсации кетала ацетофенона, т. е. скорость реакции практически не зависит от строения выбранных монокеталей. В отличие от этого кинетика реакции ПЦК дикеталей, например кетала *n*-диацетилбензола, имеет два резко выраженных участка (табл. 3)²³. Значение константы скорости на втором кинетическом участке не проявляет тенденции к убыванию, а ее значение на порядок ниже чем на первом. Данные для других *бис*-кеталей приведены в табл. 4³³, причем дополнительно они были рассчитаны по методу Фроста и Швемера для параллельно-последовательных реакций. Различная активность функциональных групп (ср. № 1 и № 4, табл. 4) связана с активацией карбокациона, образующегося из первой кетальной группы, за счет электроноакцепторного характера второй группы через систему сопряжения бензольного кольца. Естественно, что введение группировок, разрывающих систему сопряжения, или отсутствие *M*-эффекта в *m*-положении бензольного кольца приводят к значению k , близкому к константе скорости монофункциональных соединений. Таким образом свойства исходных кеталей могут влиять на строение и свойства образующихся в результате реакции полифениленов. Так, показано³⁶, что при использовании кетала *m*-диацетилбензола образованию высокомолекулярных полифениленов при ПЦК в растворе препятствует образованию *m*-фениленовых макроциклических структур, наименьшей из которых должен быть замещенный циклогекса-*m*-фениленовый фрагмент. Такой характер процесса объясняет также значительное уменьшение значения k_2 по сравнению с k_1 в случае ПЦК кетала *m*-диацетилбензола (табл. 4).

Исследование процесса отверждения полифениленов при 350° с катализатором методом ИК-спектроскопии показало³⁷, что в результате происходит увеличение числа 1,3,5-замещенных бензольных колец, т. е. протекает дальнейшая тримеризационная ПЦК концевых групп полифенилена.

Процесс ПЦК ди- и монокеталей можно проводить таким образом, чтобы образовывались полифенилены без концевых реакционноспособных групп. Для этого используют избыток монокетала, введение которого

ТАБЛИЦА 3

Кинетика ПЦК этилового кетала *p*-диацетилбензола
(20°C, начальная концентрация 0,5 моль/л,
концентрация HCl 0,2 моль/л)

Время, мин	Текущая концентрация кетала, моль/л	k_1 , л/моль·мин	k_2 , л/моль·мин
0,35	0,225	1,96	—
0,5	0,201	1,90	—
0,65	0,177	2,02	—
0,75	0,164	2,03	—
1,0	0,151	2,03	—
2,0	0,127	—	0,172
3,0	0,119	—	0,177
4,0	0,115	—	0,198
5,0	0,113	—	0,162
7,0	0,104	—	0,171
10,0	0,096	—	0,192

 $k_{cp}=1,99$ $k_{cp}=0,18$

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости ПЦК кеталей ацетилароматических соединений *

№№ п.п.	Исходное соединение	k_1 , л/моль·мин	k_2 , л/моль·мин	k'_1 , л/моль·мин	k'_2 , л/моль·мин
1	Этилкеталь <i>p</i> -диацетилбензола	1,99	0,18	2,34	0,49
2	Этилкеталь <i>m</i> -диацетилбензола	0,165	0,01	0,22	0,028
3	Этилкеталь 4, 4'-диацетил-дифенилметана	0,16	—	0,175	—
4	Этилкеталь 4, 4'-диацетил-дифенила	1,2	0,5—0,7	1,73	**

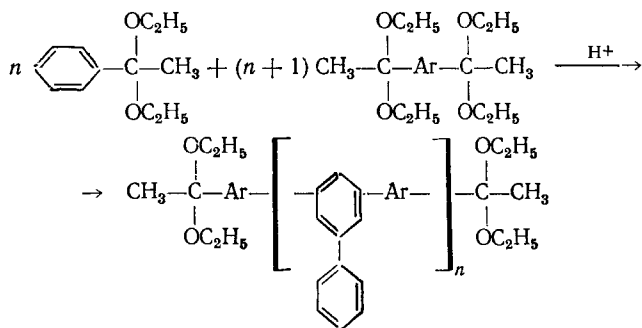
* Константы скорости, рассчитанные по методу Фроста и Швемера, обозначены k'_1 и k'_2 .

** Значение k_2 полициклоконденсации приблизительно на порядок меньше, чем k_1 .

одновременно приводит к обрыву цепи. Так, при использовании кетала *p*-диацетилбензола и шестикратного избытка кетала ацетофенона получен олигомер, состоящий в основном из разветвленного олигофенила с 13 бензольными кольцами, который, судя по данным ГПХ (рис. 2), идентичен модельному соединению, синтезированному тримеризационной циклоконденсацией кетала 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола⁵⁰.

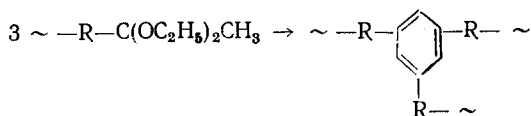
3. Синтез и свойства полифениленов на основе кеталей различного строения

Если предположить, что активность кеталей моно- и диацетильного соединений в реакции ПЦК будет близка и, кроме того, будут отсутствовать побочные процессы, то для получения гипотетического линейного полифенилена (форполимера) следует исходить из эквимольного соотношения компонентов. Поэтому синтезы осуществляли при эквимольном соотношении исходных кеталей. Реакцию в этом случае можно представить следующей схемой:

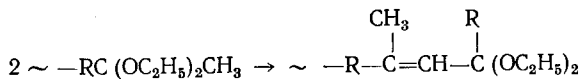


В табл. 5 представлены некоторые свойства полимеров на основе кеталей диацетилариленов и ацетофенона. Синтезированные форполимеры представляли собой слегка окрашенные порошки, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Образование 1,3,5-замещенного бензольного кольца и факт совместной полициклоконденсации кеталей диацетилариленов и ацетофенона подтверждены данными ИК-спектроскопии^{37, 40}. Увеличение в основной цепи форполимера содержания *пара*-замещенных бензольных колец приводит к резкому снижению растворимости полимера, и в случае кетала 4,4''-диацетил-*n*-терфенила форполимер растворим лишь в нитробензоле. Введение мостиковых групп, таких как —О— и —CH₂—, увеличивая подвижность отдельных звеньев молекулы, приводит к снижению температуры размягчения (табл. 5), что очень важно для процесса переработки. Однако введение указанных шарнирных группировок снижает термостойкость конечных трехмерных полимеров, полученных термообработкой форполимеров. С этой точки зрения вызывает интерес модификация форполимеров за счет изменения строения монофункционального мономера^{38, 39} (табл. 5). Синтезированные таким образом форполимеры на основе кетала *n*-диацетилбензола обладают хорошей растворимостью. Наилучшая растворимость наблюдалась в дихлорэтано, диоксане и хлороформе. Сравнение растворимости в толуоле (см. табл. 5) показало, что наибольшей растворимостью обладает полимер с наиболее объемным боковым заместителем, каковым является радикал 1,3,5-трифенилбензола.

Синтезированные форполимеры подвергались термообработке с целью превращения их в конечные полимеры трехмерного строения, обладающие высокой тепло- и термостойкостью^{20, 22, 23, 35}. Сшивание полимера может осуществляться двумя путями. Во-первых, при взаимодействии трех концевых групп может образовываться новое 1,3,5-замещенное бензольное ядро по схеме



Во-вторых, при взаимодействии двух концевых групп может происходить конденсация с образованием дипиноновых фрагментов и затем поливиниленов:



Взаимодействие по второму типу будет приводить к появлению в структуре полимера дефектных фрагментов. Показано, что наибольшей термо-

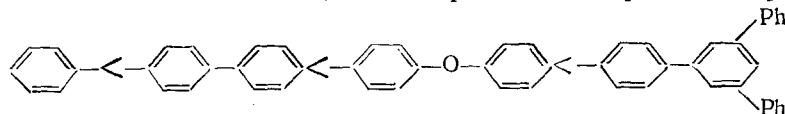
ТАБЛИЦА 5

Свойства форполифениленов общей формулы $\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Ag} \text{---} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ — на основе кеталей
 диацетилариленов и кеталей моноацетиллов

Строение исходных мономеров		$\eta_{\text{пр}}$ в CHCl_3 , дл/г	Растворимость			Ссылки
—Ag	R		в толуоле (количественная растворимость, г/л)	в CHCl_3	в нитро- бензо- ле	
	Ph—	0,08	+	+	+	20, 28
	Ph—	0,07	(14)	+	+	20, 28
	Ph—	0,07*	—	—	+	22
	Ph—	0,14	+	+	+	36
	Ph—	0,12	(>200)	+	+	20, 28
	Ph—	0,08	+	+	+	20, 28
	Ph—	0,08	(>200)	+	+	20, 28
		0,06	+	+	+	38
»		0,04	(30)	+	+	38
»		0,08	(33)	+	+	38
»		0,08	(50)	+	+	39
	Ph—	0,14	+	+	+	39
»		0,14	(10)	+	+	39
»		0,25	(>200)	+	+	39
»		0,14	(>200)	+	+	39
»		0,11	(2)	+	+	39
»		0,12	(10)	+	+	39
	Ph—	0,03	(50)	+	+	35

* Измерения проводили в нитробензоле.

и теплостойкостью обладают полностью ароматические полимеры^{23, 28} или полимеры с ароматической основной цепью^{38, 39}. Так, отвержденный полимер с мостиковой кислородной группой в боковой цепи имеет температуру начала разложения на $\sim 70^\circ$ выше, чем с той же группой в основной цепи. Изучение термической деструкции в инертной атмосфере полифениленов на основе кетала *n*-диацетилбензола с различными боковыми заместителями показало, что потери в весе возрастают в ряду:



По-видимому, это связано с отщеплением боковых фенильных ядер.

Наряду с ТГА был применен метод пиролиза в замкнутом объеме с последующим газохроматографическим анализом летучих продуктов деградации²³. С тем чтобы сравнить, насколько структура отвержденных продуктов близка к структуре полифенилена, была изучена термическая устойчивость ряда модельных соединений, содержащих 1,3,5-замещенные бензольные кольца²⁷. При термической деградации модельных соединений происходит выделение только водорода и метана, которые являются

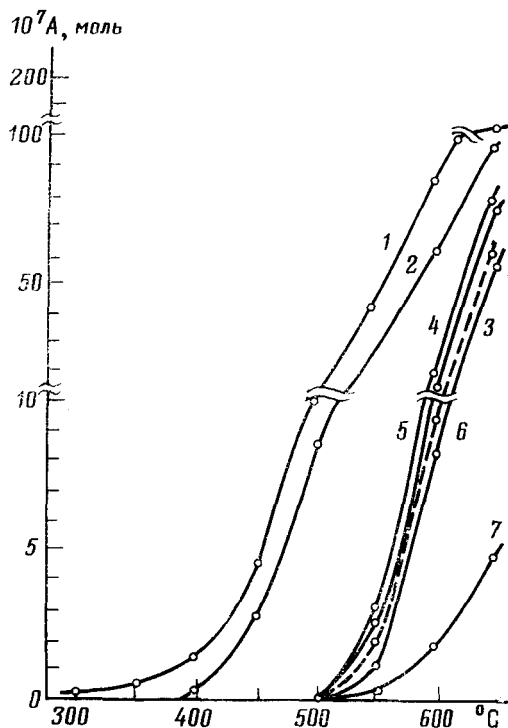
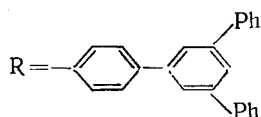


Рис. 3. Кривые выделения метана при пиролизе в замкнутом объеме полифенилена на основе кетала *n*-диацетилбензола и ацетофенона; 1 — форполифенилен; 2 — форполифенилен, термообработанный при 300°; 3 — форполифенилен, термообработанный при 450°; 4 — олигофенил формулы



5 — 1,3,5-тридифенилилбензол; 6 —

m-терфенил

основными продуктами разрушения бензольных ядер. Отверждение форполимеров при 450° дает продукты, при пиролизе которых выделение водорода и метана происходит в той же области температур (>450°), что и для модельных соединений. При пиролизе полимеров, отвержденных при 300°, появление в продуктах деградации водорода и метана происходит при более низких температурах по сравнению с модельными соединениями, что объясняется наличием в структуре концевых групп и дефектных фрагментов (рис. 3).

Наибольшей тепло- и термостойкостью обладали полимеры, отвержденные в оптимальных условиях на основе кеталей *n*-диацетилбензола, 4,4'-диацетилдифенила и 4,4''-диацетил-*n*-терфенила²³. Однако недостатком таких полифениленов является их невысокая растворимость на стадии форполимера, что серьезно ограничивает их практическую реализацию и, кроме того, препятствует проведению полициклоконденсации до высоких степеней превращения. Решение второй задачи, т. е. получение высокомолекулярных растворимых полифениленов одностадийной ПЦК в растворе, несмотря на всю ее потенциальную сложность из-за возможности образования сетчатой структуры, безусловно представляется весьма заманчивым, так как позволило бы значительно расширить ассортимент объектов для практического использования. Попыткам решения такой задачи было посвящено несколько работ^{39, 41, 35}.

Изучена^{36, 41} ПЦК кетала *m*-диацетилбензола и синтезированы полифенилены на его основе. Выбор этого мономера обусловлен тем, что при ангулярном расположении бензольных колец *m*-полифенилены обладают более рыхлой упаковкой по сравнению с *n*-полифениленами, что приводит к улучшению растворимости и снижению температуры плавления. Однако синтезу высокомолекулярных полифениленов препятствовало образование макроциклических *m*-фениленовых фрагментов. Изучены молекулярно-массовые (ММ) характеристики и ММР указанного полифенилена⁴¹. При фракционировании полимера выделены пять фракций со значениями \bar{M}_w от 1400 до 115 000 и \bar{M}_n от 1100 до 80 500. На основании измеренных значений \bar{M}_w и \bar{M}_n фракций построены кривые ММР каждой фракции по уравнению Шульца. Исследуемый форполимер имеет достаточно широкое ММР и коэффициент полидисперсности 7,6 (рассчитанный из кривой ММР коэффициент равен 7,3). В сочетании с низкой характеристической вязкостью это указывает на разветвленный характер макромолекул. Рассчитаны коэффициенты уравнения Марка — Куна — Хаувинка на первом и втором участках зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$, которые также указывают на разветвленность полимеров: $[\eta]_1 = 3,16 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,6}$; $[\eta]_2 = 9,55 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,22}$. Для всех фракций инкремент показателя преломления и удельный парциальный объем близки. Другими словами, степень ветвления близка для всех фракций. Следует отметить, что при сравнительно небольшом молекулярном весе исходного форполимера при фракционировании была выделена фракция с довольно высокой молекулярной массой ($\bar{M}_w = 115 000$). К сожалению, доля этой фракции оказалась слишком мала и составляла 2,5%.

Проведена модификация свойств полифениленов на основе кетала 4,4'-диацетилдифенила, наиболее интересного мономера с позиций его технологической доступности, а также термических свойств получаемых полифениленов. Эту модификацию осуществляли путем получения сополимеров с кеталем *m*-диацетилбензола^{36, 39}, а также введением боковых заместителей в цепь полимера за счет изменения природы монофункционального мономера^{38, 39}. Введение *m*-фениленовых фрагментов в полимерную цепь осуществляли совместной ПЦК этиловых кеталей 4,4'-диацетилдифенила, *m*-диацетилбензола и ацетофенона. Полученные форполифенилены обладали хорошей растворимостью в органических растворителях, особенно при содержании в исходной смеси более 75 мол. % кетала *m*-диацетилбензола. При использовании монокеталей различного строения (см. табл. 5) оказалось, что введение объемистых заместителей, например флуоренового, трифенилбензольного и дифенилоксидного, незначительно изменяет молекулярный вес и растворимость полифениленов. В отличие от этого введение алкильных заместителей в

ТАБЛИЦА 6

Молекулярно-массовые характеристики форполимера на основе кеталей
4,4'-диацетилдифенила и *n*-этилацетофенона

Номер фракции	Содержание, вес. %	$[\eta]$, дл/г	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	25,0	0,023	1 300	420	3,10
2	22,4	0,080	4 600	1 600	2,77
3	11,5	0,102	8 700	4 600	1,90
4	15,6	0,130	33 000	11 400	2,92
5	14,3	0,170	143 000	50 000	2,86
6	7,3	0,176	164 000	77 000	2,12
7	2,2	0,194	200 000	100 000	2,00
Исходный форполимер	100,0	0,120	50 000	7 400	6,80

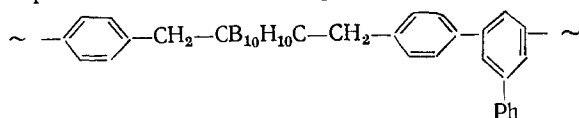
боковую цепь полимера существенно увеличивает растворимость и позволяет получать полимеры с высоким молекулярным весом. Например, при ПЦК кеталей 4,4'-диацетилдифенила и *n*-этилацетофенона получается форполимер с вязкостью 0,25—0,30 дл/г, а \bar{M}_w достигает 40 000—60 000, причем по данным ПМР в полимере преобладает полифениленовая структура. Этот полимер прекрасно растворим в бензоле и толуоле на холоду (>200 г/л).

Отпрессованные при высокой температуре полимеры с этильными боковыми группами в цепи практически не деформируются вплоть до температуры разложения (500°C). Для выяснения причин их столь высокой тепло- и термостойкости был синтезирован форполимер с блокированными концевыми группами и его термообработкой получен высокотермостойкий продукт трехмерной структуры³⁹. Следовательно, в процессе сшивания принимает участие этильный радикал, что подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Таким образом, проведение совместной полициклоконденсации *пара*-замещенных *бис*-кеталей с кеталем *n*-этилацетофенона, позволяет получать полифенилены с хорошей растворимостью, достаточно высокого среднего молекулярного веса, способные перерабатываться в изделия с образованием высокотермостойких конечных продуктов.

Исследование ММР форполифенилена на основе кеталей 4,4'-диацетилдифенила и *n*-этилацетофенона³⁵ показало наличие довольно большого коэффициента полидисперсности (6,8—9,9). Молекулярная масса выделенных фракций полимера приведена в табл. 6; видно, что из семи фракций три высокомолекулярные ($\bar{M}_w = 143\,000$ — $200\,000$), причем их суммарная доля равна 25%. Были рассчитаны ММР внутри фракций по уравнению Шульца и их суммированием получили общую кривую распределения для нефракционированного полимера. Кривая ММР оказалась довольно широкой, что подтверждает разветвленность исследованного полифенилена. Таким образом, была показана принципиальная возможность синтеза высокомолекулярных полифениленов несшитой структуры путем полициклоконденсации кеталей.

Недавно были описаны полимеры, получаемые путем ПЦК карборансодержащих кеталей^{18, 19, 42}. При использовании этиловых кеталей 4,4'-диацетилдифенила-*m*-карборана и ацетофенона был получен полимер со следующим предположительным строением элементарного звена:



Однако при исследовании полимера было замечено, что доля тримеризационной полициклоконденсации в общем поликонденсационном процессе значительно меньше, чем в предыдущих случаях. Полимер обладал прекрасной растворимостью в органических растворителях на стадии форполимера и высокой термостойкостью на конечной стадии, не теряя в весе по данным ТГА на воздухе при нагревании до 900°.

IV. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КЕТАЛЕЙ

Полимеры на основе ацетилароматических соединений, полученных по методу⁵, применяются в качестве фасонных изделий и наполненных пластиков с высокой тепло- и термостойкостью и стойкостью к агрессивным средам^{5, 43}. Они представляют интерес в качестве связующего для создания антифрикционных полимерных материалов⁴⁵. При этом уменьшение величины коэффициента трения композиции на основе углеродной ткани симбатно уменьшению жесткости полимерной цепи. Полимеры на основе кеталей, полученные по методу²⁰, также представляют интерес для получения разнообразных тепло- и термостойких материалов, в частности стекло- и углепластиков^{23, 44}. Модификация этих полимеров путем введения в цепь сульфидных мостиков позволила получить материалы с повышенной механической прочностью без снижения термостойкости^{46, 47}.

Наличие в цепи полифениленов элементоорганических фрагментов придает им специфические свойства. Так, полимеры на основе диацетилдибензилкарборанов и их кеталей^{18, 19} обладают исключительно высокой термостойкостью. Из них были изготовлены стеклопластики с рабочей температурой 400°. Использование кобальтициний содержащих диацетиллов и ацетофенона позволило получить термостойкие анионно-обменные смолы⁴⁸.

Недостатком полифениленов на основе ацетилароматических соединений и их кеталей с точки зрения практического применения является высокая температура их превращения в конечные трехмерные полимеры. Эта проблема решается путем замены ацетильных групп форполимеров, полученных тримеризационной ПЦК, на более реакционноспособные, например на фурфурилиденные, гидроперекисные или нитрильные³⁵, а также на цианметилциннаматные⁴⁹ и дицианпропилиденные⁵¹.

* * *

Таким образом, использование тримеризационной ПЦК ацетилароматических соединений и кеталей не только расширяет наши представления об этом процессе и о зависимости свойств полимеров от их строения, но и позволяет получать весьма ценные в практическом отношении полимерные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. K. Noren, J. K. Stille, J. Polymer Sci., D-5, 385 (1971).
2. J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, J. Macromol. Sci., C5, 295 (1971).
3. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Панкратов, Успехи химии, в печати.

4. М. М. Тепляков, А. Л. Русанов, Полициклоконденсация, Энциклопедия полимеров, т. III, Изд. «Сов. энциклопедия», М., 1977, стр. 86.
5. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Авт. свид. СССР № 302022 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 36, 211.
6. R. Kane, J. Prakt. Chem., 15, 129 (1838).
7. C. Engler, H. E. Bertold, Ber., 7, 1123 (1874).
8. R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichols, W. Cleland, J. Am. Chem. Soc., 75, 5959 (1953).
9. H. O. Wirth, W. Kern, E. Schmitz, Makromol. Chem., 68, 69 (1963).
10. R. C. Elderfield, J. P. King, J. Am. Chem. Soc., 76, 5437 (1954).
11. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомол. соед., Б14, 800 (1972).
12. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, ДАН СССР, 208, 1360 (1973).
13. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Р. А. Дворикова, В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Высокомол. соед., А20, 365 (1978).
14. K. Schlögl, H. Soukup, Monatsh. Chem., 99, 927 (1968).
15. Е. А. Бабенкова, Т. С. Цыганкова, Б. А. Зайцев, В. С. Матросов, Г. А. Штрайхман, Высокомол. соед., Б10, 746 (1976).
16. В. А. Zaitzev, Y. N. Sazanov, L. A. Shibaev, L. L. Dantsig, T. A. Antonova, Termochim. Acta, 19, 319 (1977).
17. Б. А. Зайцев, Г. И. Храмова, Г. А. Штрайхман, Авт. свид. СССР № 517577 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 22.
18. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. Л. Гелашвили, Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин. Тезисы докладов Респ. конф. по применению полимерных материалов в народном хозяйстве, вып. 5, Нальчик, 1978, стр. 14.
19. Н. К. Виноградова, Ц. Л. Гелашвили, И. В. Журавлева, М. М. Тепляков, С. А. Павлова, Тезисы докладов Респ. конф. по применению полимерных материалов, вып. 4, Нальчик, 1977, стр. 16.
20. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotarev, J. Polymer. Sci., Polym. Letters. Ed., 11, 589 (1973).
21. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1091.
22. М. М. Teplyakov, V. P. Tschebotarjow, Acta Chim. (Budapest), 81, 281 (1974).
23. В. П. Чеботарев, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973.
24. Б. В. Розынов, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1602.
25. E. E. van Tamelen, I. L. Burkoth, J. Am. Chem. Soc., 89, 151 (1967).
26. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 70, 158 (1972).
27. В. П. Чеботарев, М. М. Тепляков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1407.
28. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомол. соед., А16, 497 (1974).
29. Н. В. Карякин, В. Н. Сапожников, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, ДАН СССР, 237, 867 (1977).
30. Н. В. Карякин, В. Н. Сапожников, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомол. соед., А20, 1950 (1978).
31. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977, стр. 91; V. V. Korshak, J. Prakt. Chem., 312, 422 (1971).
32. Н. В. Карякин, В. Н. Сапожников, Н. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 147.
33. Д. М. Какауридзе, В. П. Чеботарев, В. А. Ким, А. И. Ефимьев, Н. В. Кравченко, М. М. Тепляков, В. В. Коршак, Тезисы докладов Научн. конф. по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр. 36.
34. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotarev, I. A. Khotina, D. M. Kakauridze, Preprints XXIII Int. Symp. Macromol., Madrid, 1974, v. 1, p. 284.
35. Д. М. Какауридзе, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1975.
36. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Какауридзе, Н. В. Кравченко, ДАН СССР, 219, 117 (1974).
37. М. В. Шишкина, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А17, 1510 (1975).
38. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина, В. П. Чеботарев, Там же, Б17, 504 (1975).
39. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Какауридзе, Д. А. Шапиро, Е. Л. Вулах, Там же, А18, 1831 (1976).
40. M. V. Shishkina, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotaryev, V. V. Korshak, Makromol. Chem., 175, 3475 (1974).
41. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Д. М. Какауридзе, М. М. Тепляков, Высокомол. соед., Б17, 909 (1975).
42. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, Ts. L. Gelashvily, S. N. Komarov, L. I. Zaharkin, V. N. Kalynin, J. Polymer. Sci., Polym. Letters. Ed., в печати.

43. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, М. М. Тепляков, Пат. ФРГ 2106396 (1978).
44. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. СССР № 416369 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 7, 78.
45. И. А. Грибова, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, А. П. Краснов, В. К. Шитиков, М. М. Тепляков, Г. В. Элердашвили, Г. И. Гуреева, Р. А. Дворицова, Тезисы доклада научно-технич. конф. «Применение композиционных полимерных материалов в народном хозяйстве», Гомель, 1974, стр. 9.
46. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина, Высокомол. соед., *Б20*, 370 (1978).
47. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина, Авт. свид. СССР, № 608817 (1978), Бюлл. изобр., 1978, № 20.
48. А. Н. Несмеянов, Н. Н. Рухляда, Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, Н. В. Бычков, Авт. свид. СССР № 494397 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 45, стр. 67.
49. А. В. Дмитренко, К. А. Бычко, М. М. Тепляков, Тезисы докладов Респ. конф. по применению полимерных материалов в народном хозяйстве, вып. 4, Нальчик, 1977, стр. 19.
50. М. М. Тепляков, А. В. Дмитренко, В. А. Дятлов, И. В. Благодатских, Там же, вып. 5, Нальчик, 1978, стр. 5.
51. М. М. Тепляков, А. В. Дмитренко, К. А. Бычко, Тезисы кратких сообщений Междунар. симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, т. 3, стр. 81.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва