

**О ПРИМЕНЕНИИ РЕАКЦИИ ВЮРЦА К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРОВ  
ТИПА ПОЛИКСИЛИЛЕНА**

**И. СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ  
НАТРИЕМ**

*Е. П. Мельникова, А. А. Ваншнейдт, М. Г. Краковян,  
Л. В. Кухарева*

В статьях о синтезе полимеров типа поли-*n*-ксилилена [1, 2] нами было показано, что взаимодействие металлического натрия в диоксане при 20—25° с дихлорметильными производными ароматических углеводородов может быть использовано не только для получения растворимого поли-*n*-ксилилена, но и его аналогов общего строения ( $-\text{CH}_2 - \text{Ar} - \text{CH}_2 -$ )<sub>*n*</sub> исходя из дихлорметильных производных *n*- и *m*-ксиолола, дифенилметана, дифенила и нафтилина. При этом оказалось, что хотя полимеры, образующиеся из *m*-ксиолола и содержащие  $\text{CH}_2$ -группы в мета-положении, легко растворимы в хлороформе, производные *n*-ксиолола и дифенилметана (с  $\text{CH}_2$ -группами в пара-положении) растворяются лишь в высококипящих растворителях, а производные дифенила и нафтилина вообще нерастворимы в органических растворителях, очевидно, вследствие спивки макромолекул в процессе синтеза с образованием трехмерных полимеров.

Для поли-*n*-ксилилена, полученного путем пиролиза, а также при помощи реакции Вюрца, как известно, характерна высокая тенденция к кристаллизации, выражющаяся в помутнении его расплавов ниже температуры плавления и пленок при хранении. Поэтому о температуре плавления таких полимеров можно судить по температуре, при которой непрозрачный полимер становится прозрачным, независимо от того, происходит ли при этом его превращение в подвижную жидкость, как это наблюдалось нами в случае растворимого поли-*n*-ксилилена [1], или же он вообще не плавится, будучи спитым, т. е. представляя собой нерастворимый трехмерный полимер.

Как показали Браун и Фартинг [3], образцы поли-*n*-ксилилена, полученные методом пиролиза и посредством реакции Вюрца, по своей кристаллической структуре идентичны и характеризуются плотной упаковкой цепей в кристаллической решетке, видимо, отличающейся большой прочностью. Об этом свидетельствует очень высокая температура плавления поли-*n*-ксилилена (~400°), а также то, что неспитый полимер при его нагревании с таким хорошим растворителем, как  $\alpha$ -бромнафтилин, переходит в раствор при температурах, превышающих 200°, но вновь выделяется из раствора при охлаждении вследствие кристаллизации.

Таким образом, высокая температура плавления и нерастворимость поли-*n*-ксилилена в низкокипящих растворителях тесно связаны с его кристалличностью. Поэтому представляло интерес выяснить, в каком направлении влияют состав и строение полученных нами аналогов поли-*n*-ксилилена на их температуру плавления, растворимость и степень-

Таблица 1

Свойства полимеров, полученных при действии металлического натрия на дихлорметильные производные ароматических углеводородов

Строение звена полимерной цепи	Содержание компонентов, извлекаемых хлороформом, %	Растворимость в $\alpha$ -бромнафталине			Обработка полимера	Поведение полимеров при нагревании				
		Температура перехода полимера в раствор, °C		Максимальная концентрация раствора при 28°, %		первая прозрачность, °C	помутнение, °C	вторая прозрачность, °C	поведение расплава	
		начальная	образование 10%-го раствора							
<chem>-CH2-C6H5-CH2-</chem>	4	210	230	25	До перекристаллизации. После нее	420—425 425—435	395—410 400—415	405—415 405—425	Стекает То же	
<chem>-CH2-C6H4-CH2-</chem>	2	235	255	34	До перекристаллизации. После нее	340—345 345—350	340—345 340—345	350—355 350—355	» » » »	
<chem>-CH2-C6H3(CH3)2-CH2-</chem>	100	Легко растворим		Непереосажденный Переосажденный метанолом из хлороформа	130—135 130—135	Не мутнеет Не мутнеет		» » » »		
<chem>-CH2-C6H5-C6H5-CH2-</chem>	6	135	155		До перекристаллизации. После нее	250—255 250—255	230—235 235—240	250—255 250—255	» » » »	
<chem>-CH2-C6H5-C6H5-CH2-</chem>	5	Нерастворим		Обработка не подвергалась	>550	Плавится с разложением		Не стекает		
<chem>-CH2-C6H5-CH2- + -CH2-C6H5-CH2-</chem>	10	Нерастворим, переходит в раствор после 4-часового нагревания в $\alpha$ -бромнафталине		То же После 4-часового нагревания в кипящем $\alpha$ -бромнафталине	290—310 310—315	Быстро разлагается 270—285   305—310	To же Стекает			

кристалличности, а также на другие их свойства. Температура плавления полимеров определялась нами в медном блоке Берля и Кульмана [4] в запаянных капиллярах, заполненных углекислым газом. При этом за температуру плавления принималась температура, при которой белый порошок полимера приобретал прозрачность вследствие исчезновения кристаллической фазы, после чего полимер либо вскоре превращался в стекавшую на дно капилляра жидкость (мутневшую при охлаждении и вновь приобретавшую прозрачность при нагревании), либо, в случае спицых (трехмерных) полимеров, вообще не переходил в жидкое состояние.

Как видно из табл. 1, из шести рассматриваемых полимеров в низкокипящих растворителях растворим лишь продукт поликонденсации 4,6-дихлорметил-1,3-диметилбензола, содержащий метиленовые группы в мета-положении. Он полностью растворяется в холодном хлороформе и растворим в горячем бензole, но выделяется из него в виде мелкого набухшего порошка при охлаждении. Вместе с тем этот полимер обнаруживает наиболее низкую температуру плавления ( $130-135^\circ$ ), не изменяющуюся после его переосаждения метанолом.

Что касается остальных полимеров, то, как видно из табл. 1, кипящим хлороформом из них удавалось извлечь лишь незначительные количества легкорастворимых низкомолекулярных примесей (очевидно, представлявших собой в основном кольчатые и линейные ди- и тримеры), после чего полимеры или вообще не растворялись в органических растворителях, в том числе в кипящем  $\alpha$ -бромунафталине, или же растворялись в нем при нагревании выше определенной (характерной для каждого полимера) температуры.

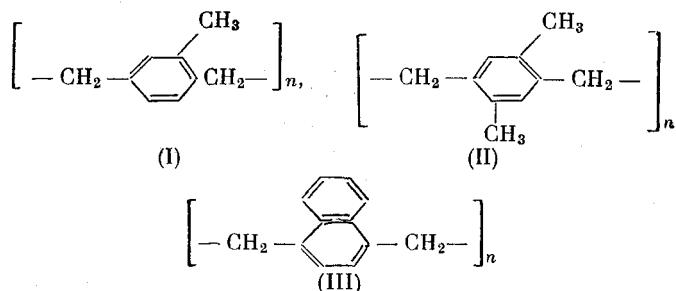
Определение растворимости полимеров в  $\alpha$ -бромунафталине производили в стеклянном сосуде, снабженном термометром, мешалкой и отводной трубкой для ввода  $\text{CO}_2$  или вакуумирования, и обогреваемом воздушной баней. В этот сосуд перед определением вводили навеску полимера и известное количество чистого  $\alpha$ -бромунафталина, после чего систему трижды вакуумировали и заполняли  $\text{CO}_2$ . Затем жидкость медленно нагревали и определяли минимальную температуру полного перехода полимера в раствор, т. е. температуру образования насыщенного раствора данной концентрации и температуры, при которых раствор мутнел при охлаждении и вновь становился прозрачным при нагревании, что обычно наблюдалось в интервале, не превышавшем  $2-3^\circ$ . В случае растворимого поли-*n*-ксилилена этим путем нами была определена его растворимость в бензилбензоате, дифениле, а также в  $\alpha$ -бромунафталине и было показано, что нижний температурный предел растворимости полимера<sup>1</sup> при переходе от первого растворителя к последнему снижается с  $250$  до  $200^\circ$ , т. е. что  $\alpha$ -бромунафталин является значительно лучшим растворителем для поли-*n*-ксилилена, чем обычно применяющийся бензилбензоат. С другой стороны, было найдено, что выше  $200^\circ$  растворимость полимера быстро растет с температурой, достигая  $10\%$  при  $230^\circ$  и  $25\%$  при температуре кипения раствора [1].

Аналогичное поведение обнаружил полимер, полученный из 2,5-ди-хлорметил-1,4-диметилбензола и являющийся гомологом поли-*n*-ксилилена, содержащим в каждом ядре по две метильные группы в пара-положении (см. табл. 1). Как видно из таблицы, этот полимер плавился несколько ниже поли-*n*-ксилилена, но начинал растворяться в  $\alpha$ -бромунафталине и давал в нем  $10\%-ный$  раствор при более высоких температурах, чем поли-*n*-ксилилен, что указывало на большую устойчивость его кристаллической решетки по отношению к нагретому  $\alpha$ -бромунафталину. Однако при температуре кипения последнего он переходил в раствор в значительно большем количестве, чем поли-*n*-ксилилен.

<sup>1</sup> За этот предел принимали температуру, при которой в раствор переходило не более  $2-3\%$  полимера.

Наконец, аналогичные свойства обнаружил растворимый полимер, полученный из 4,4'-дихлорметилдифенилметана (см. табл. 1), с той разницей, что он плавился и растворялся в  $\alpha$ -бромнафталине при температурах, на 100° более низких, чем производное *n*-ксилола. Что касается остальных двух полимеров, полученных из дихлорметильных производных нафталина и дифенила, то они, видимо, вследствие их трехмерной структуры, вообще не растворялись в кипящем  $\alpha$ -броннафталине. Однако производное нафталина (плавившееся ~310°) после 4–5-часового кипячения в  $\alpha$ -броннафталине все же переходило в раствор, очевидно, вследствие разрушения трехмерной структуры, и вело себя в дальнейшем как высокоплавкий растворимый полимер. Производное же дифенила вообще не растворялось в  $\alpha$ -броннафталине даже после длительного кипячения и плавилось с разложением >550°. Как уже отмечалось, значительная тенденция к спшивке макромолекул наблюдалась также у поли-*n*-ксилилена при его синтезе из дихлорида в кипящем диоксане или ксилоле, но дихлорметильное производное *n*-ксилола даже в условиях его взаимодействия с натрием в кипящем диоксане давало линейные полимеры, полностью растворимые в  $\alpha$ -броннафталине.

Способность полученных полимеров приобретать при определенных температурах прозрачность и мутнеть при охлаждении, а также растворяться в  $\alpha$ -броннафталине лишь выше определенной, характерной для каждого полимера, температуры и вновь выпадать из раствора при незначительном ее снижении, указывала на их кристалличность и большую их склонность к кристаллизации при охлаждении их расплавов и растворов. Поэтому представляло интерес подтвердить этот вывод путем рентгенографического исследования рассматриваемых полимеров. В случае поли-*n*-ксилилена это подтверждалось вышеупомянутым исследованием Брауна и Фартинга [3]. На кристаллическую структуру других полимеров такого же типа, полученных путем пиролиза псевдокумола, дурола и 1,4-диметилнафталина, указывают рентгенографические данные других авторов [5]. Строение этих полимеров в табл. 1 статьи Эрреде и Шварца [6] выражено формулами



из которых только формула (III) непосредственно вытекает из строения исходного мономера, содержащего две метильные группы в пара-положении. Что же касается формул (I) и (II), то они выведены из предположения, что дегидрирование происходило лишь по месту метильных групп, расположенных в пара-положении, но не мета- или орто-положениях, хотя последняя возможность не была исключена. Между тем, в случае полимера (II) вопрос о его строении можно было решить путем его сравнения с полимером, полученным нами из 2,5-дихлорметил-1,4-диметилбензола, который мог иметь только строение, выраженное формулой (II).

Рентгенографическое исследование полученных нами полимеров было выполнено в лаборатории М. В. Волькенштейна Л. А. Волковой, которым мы выражаем глубокую благодарность. Ниже приводятся данные, сообщенные нам Л. А. Волковой.

Рентгенограммы всех полимеров были получены на установке УРС-50 с ионизационным методом регистрации (счетчик Гейгера). Использовалось Си  $K_{\alpha}$ -излучение, выделенное никелевым фильтром. Режим работы установки: ток 8 мА, напряжение 30 кВ. Результаты этого исследования приведены на рис. 1—6. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей образцов поли-*n*-ксилилена и полимера, полученного из дихлорметил-*n*-ксиолола, обнаружили большое число весьма резких пиков, что говорит о высокой кристалличности этих полимеров. Судя по межплоскостным расстояниям, приведенным в табл. 2 и рассчитанным по формуле Брегга — Вульфа, поли-*n*-ксилилен, полученный авторами по Вюрцу, следует отнести к  $\beta$ -форме полимера, синтезированного Брауном и Фартигом [3] путем пиролиза *n*-ксиолола.

Приведенное в табл. 3 сравнение межплоскостных расстояний полимера, полученного авторами из 2,5-дихлорметил-1,4-диметилбензонала и продукта пиролиза дурола [6], указывает на сходство их кристаллической структуры и подтверждает наличие у последнего полимера строения, соответствующего приведенной выше формуле (II). Сравнение приведенных в табл. 4 межплоскостных расстояний (наиболее сильных линий) указывает на некоторое структурное сходство полимеров, полученных из 1,4-диметилнафтилана пиролизом [6] и из смеси

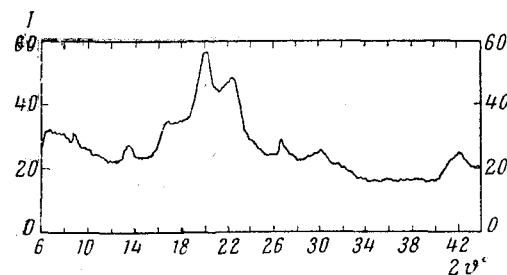


Рис. 1 Поли-*n*-диметиленбензол (поли-*n*-ксилилен)

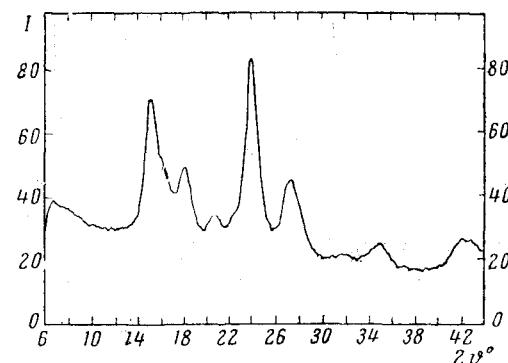


Рис. 2. Поли-2,5-диметилен-1,4-диметиленбензол

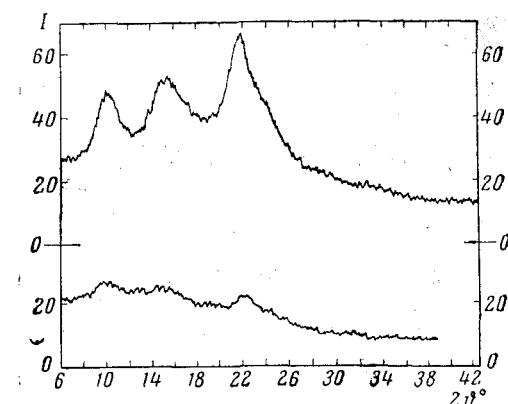


Рис. 3. Поли-4,6-диметилен-1,3-диметиленбензол

Данные о межплоскостных расстояниях

Поли- <i>n</i> -ксилилен, полу- ченный по методу Вюрца	$I$	β-форма поли- <i>n</i> -ксилилена [3]			Поли- <i>n</i> -ксилилен, полу- ченный по методу Вюрца	$d$ , Å	$I$	β-форма поли- <i>n</i> -ксилилена [3]		
		HKL	$d$ , Å	$I$				HKL	$d$ , Å	$I$
9,93	Оч. слабая				3,35	Слабая	(201)	3,32	Средняя	
6,57	То же	(001)	6,53	Слабая	2,97	Оч. слабая	(102)	2,95	То же	
5,28	Слабая	(101)	5,32	То же	—	—	(120)	2,51	Слабая	
4,98		(101)	4,88	»	—	—	(121)	2,32	То же	
4,44	Сильная	(110)	4,40	Сильная	2,14	Слабая	(221)	2,12	»	
3,99	Средняя	(200)	4,05	Слабая	2,01	Оч. слабая	(400)	2,02	»	
—		(111)	3,58	То же	—	—	(222)	1,87	»	

Таблица 2

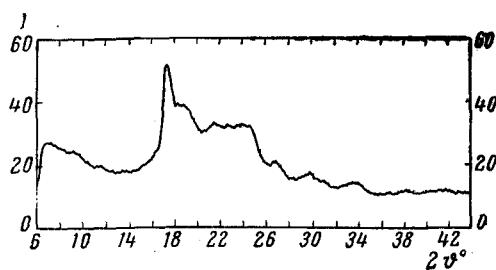


Рис. 4. Поли-4,4'-диметилендифенилметан

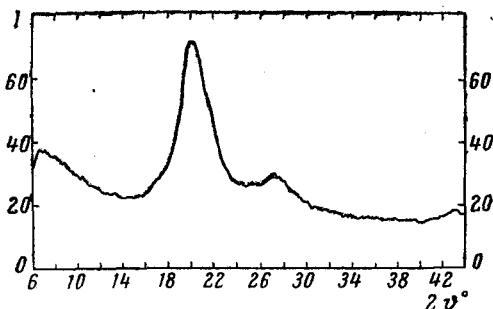


Рис. 5. Поли-4,4'-диметилендифенил

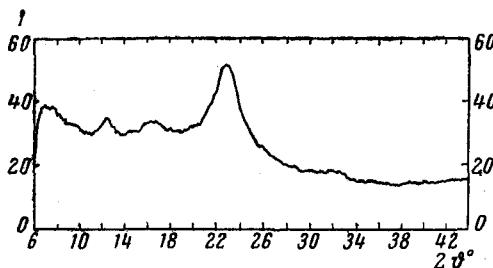


Рис. 6. Полиметиленнафталин (1,4- + 1,5-)

*n*-ксилолена и его диметильного производного — поли-2,5-диметилен-1,4-диметилбензола, отличающихся наиболее высокими температурами плавления и растворяющихся в *o*-бромнафталине лишь при температурах, превышающих 200°, тогда как полимеры с более изогнутыми цепями, как

1,4- и 1,5-дихлорметилнафталинов способом Вюрца.

Что касается полимеров, полученных авторами настоящей работы из дихлорметильных производных *m*-ксилола, дифенила и дифенилметана, то наличие на кривых интенсивности рассеяния рентгеновых лучей этих полимеров лишь от одного до трех размытых пиков указывает на малую их кристалличность. При этом то, что в случае легкоплавкого производного *m*-ксилола наблюдавшие на его рентгенограмме пики вызваны его кристалличностью, было доказано их исчезновением на рентгенограмме образца, нагретого несколько ниже температуры его плавления.

Таким образом, рентгенограммы полученных нами полимеров показывают, что все эти образцы в большей или меньшей степени кристалличны, не исключая неплавких и нерастворимых, а также легко-растворимого и низкоплавкого производного *m*-ксилола, и что явление помутнения их расплавов или растворов при охлаждении действительно обусловлено их кристаллизацией, тесно связанной с регулярностью строения этих полимеров. При этом кристалличность наиболее ярко выражена у полимера

поли-2,5-диметилен-1,4-диметилбензола, отмечаясь наименее высокими температурами плавления и растворяющихся в *o*-бромнафталине лишь при температурах, превышающих 200°, тогда как полимеры с более изогнутыми цепями, как

#### Данные о межплоскостных расстояниях

Для продукта пиролиза дурола [6],

$d$ , Å . . . . . 5,95 3,75 7,4

Для продукта поликонденсации ди-

хлорметил-*n*-ксилола,  $d$ , Å . . . 5,87 3,72

#### Данные о межплоскостных расстояниях

Для продукта пиролиза 1,4-диметилнафталина [6]

$d$ , Å . . . . . 7

~ 6 Размыт

~ 3,7 То же

Для продукта поликонденсации смеси 1,4- и 1,5-дихлорметилнафталина

7,20 »

5,44 »

3,92 Сильная

например, поли-4,6-диметилен-1,3-диметилбензол и поли-4,4'-диметилдифенилметан более низкоплавки, легче растворимы и менее кристалличны.

### Выводы

1. Физические свойства полимеров типа поли-*n*-ксилилена ( $-\text{CH}_2-$  — Ar —  $\text{CH}_2-$ )<sub>*n*</sub>, полученных при действии металлического натрия на дихлорметильные производные ароматических углеводородов, варьируют в широких пределах в зависимости от состава исходных дихлоридов и строения полимерных цепей.

2. Легкорастворимый полимер, полученный из дихлорметил-*m*-ксиола и содержащий  $\text{CH}_2$ -группы в звеньях цепи в мета-положении, был низкокристалличен и легкоплавок, тогда как полидиметилен-*n*-ксиол с  $\text{CH}_2$ -группами в пара-положении отличался, подобно поли-*n*-ксилилену, ясно выраженной кристалличностью, высокой температурой плавления и растворялся в  $\alpha$ -бромнафталине лишь выше  $230^\circ$ , а менее кристаллический поли-4,4'-диметилендифенилметан плавился и растворялся при температурах, на  $100^\circ$  более низких, чем производное *n*-ксиола.

3. Нерастворимые трехмерные полимеры, полученные из дихлорметильных производных дифенила и нафталина, отличались кристалличностью и высокоплавкостью, причем нерастворимое производное нафталина после 4-часового нагревания в кипящем  $\alpha$ -бромнафталине переходило в растворимый полимер без изменения температуры плавления.

4. Различия в свойствах исследованных полимеров, по-видимому, стоят в тесной связи с разной устойчивостью их кристаллитов к повышенной температуре и нагретым растворителям.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН ССР

Поступила в редакцию  
20 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк, Ж. прикл. химии, 31, 1898, 1958.
2. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншнейдт, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед., 2, 1383, 1960.
3. С. J. Bragin, A. S. Farting, J. Chem. Soc., 1953, 3271.
4. E. Bergl, A. Kullman, Ber., 60, 811, 1927.
5. M. H. Kaufman, H. F. Mark, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 13, 3, 1954.
6. L. A. Errede, M. Szwarc, Quart. Rev., 1958, 301.

### APPLICATION OF THE WURTZ REACTION IN THE SYNTHESIS OF POLYXYLYLENE TYPE OF POLYMERS. II. PROPERTIES OF POLYCONDENSATION PRODUCTS OF DICHLOROMETHYLATED AROMATIC HYDROCARBONS WITH METALLIC SODIUM

E. P. Melnikova, A. A. Vansheidt, M. G. Krakovskyak, L. V. Kukhareva  
Summary

The physical properties of poly-*p*-xylylene type of polymers ( $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ )<sub>*n*</sub> obtained by the action of metallic sodium on the dichloromethyl derivatives of aromatic hydrocarbons vary within wide limits, depending upon the composition of the initial dichlorides and the structure of the polymer chains. An easily soluble polymer prepared from dichloromethyl-*m*-xylene and containing  $\text{CH}_2$  groups in the chain units in the meta position was of low degree of crystallinity and melted easily, whereas polydimethylen-*p*-xylene with the  $\text{CH}_2$  groups in the para position like poly-*p*-xylylene was characterized by well defined crystallinity and high melting point, and dissolved in  $\alpha$ -bromonaphthalene only above  $230^\circ$ ; the less crystalline poly-4, 4'-dimethylenediphenylmethane melted and dissolved at temperatures  $100^\circ$  lower than that for the *p*-xylene derivatives. Insoluble three dimensional polymers obtained from the dichloromethyl derivatives of diphenyl and naphthalene are high melting, crystalline compounds; the insoluble naphthalene derivative after 4 hours heating in boiling  $\alpha$ -bromonaphthalene passed over to the soluble state without change in the melting point. The differences in properties of the polymers are evidently closely associated with different stabilities of their crystallites towards elevated temperatures and heated solvents.