

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

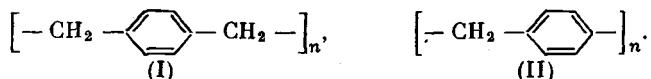
1962

О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ ТИПА ПОЛИФЕНИЛЕНМЕТИЛА

I. СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

A. A. Ваншайдт, Е. П. Мельникова, Г. А. Гладковский

Полимерные углеводороды с ароматическими циклами в основной цепи представляют большой интерес в связи с тем, что введение в алифатическую цепь фениленовых звеньев, как это видно на примере полимеров типа поли-*n*-ксилилена (I), может повышать температуру плавления полиуглеводородов при условии регулярности строения их цепей до 400° и выше [1, 2]. Поэтому особый интерес представлял синтез регулярно построенных кристаллических полиуглеводородов типа полифениленметила (II) с цепями из ароматических ядер, связанных между собой метиленовыми группами



Одним из возможных путей синтеза таких полимеров является реакция конденсации ароматических углеводородов с формальдегидом или с эфирами метиленгликоля в присутствии концентрированной серной кислоты



При избытке углеводорода эта реакция приводит к образованию диарилметанов и других низкомолекулярных продуктов [3, 5]. Так, при нагревании на водяной бане формалина с бензолом в уксусной кислоте в присутствии концентрированной серной кислоты Настиюков [4] получил смесь высококипящих углеводородов, из которых был выделен дифенилмезан, а при более высокой температуре — нерастворимые, неплавкие, твердые смолы.

Низкоплавкие легкорастворимые смолы были получены также при действии формальдегида на толуол, ксиол, нафталин и другие ароматические углеводороды, но их строение оставалось невыясненным [6]. По данным Веглера [7] при избытке формалина и умеренной температуре из алкилбензолов образуются смолы, содержащие в цепи кислород в виде диметиленэфирных и ацетальных групп, тогда как применение концентрированной серной кислоты, особенно в присутствии безводной уксусной кислоты, и высокая температура способствуют образованию смол углеводородного состава. Растворимые смолы с молекулярным весом от 1000 до 3000 получаются также при поликонденсации бензола с хлористым метиленом в присутствии хлористого алюминия [8].

Строение линейных полимеров типа полифениленметила приписывали также смолообразным углеводородам состава $(\text{C}_7\text{H}_6)_x$, полученным из хлористого бензила в присутствии катализаторов Фриделя и Крафтса [9]. При этом было найдено, что промежуточным продуктом этой реакции являются *n*- и *o*-хлорметилдифенилметаны [10], что подтверждало воз-

можность промежуточного образования линейных полимеров строения $(C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 -)_n - C_6H_4CH_2Cl$ с последующим внутримолекулярным отщеплением галоидоводорода и образованием дигидроантраценовых циклов [11]. Однако по мнению Флори [12] цепи этих полимеров имеют разветвления вследствие вторичного алкилирования одного и того же бензольного ядра. Новые же данные Хааса [13] показывают, что они имеют сильно разветвленное строение вследствие многократного бензилирования ароматических ядер в процессе поликонденсации, с чем, по-видимому, связана низкая температура плавления растворимых полимеров этого типа.

Таким образом, из изложенного выше видно, что все попытки синтеза растворимых полимеров типа полифениленметида различными методами приводили лишь к образованию низкотемпературных смол. Это можно было объяснить их аморфностью, связанной с нерегулярностью строения их цепей, состоящих из неодинаковых звеньев. Однако в случае синтеза действительно регулярно построенных полимеров типа полифениленметида можно было ожидать образования гораздо более теплостойких полимеров типа полифениленметида вследствие возможности их кристаллизации. Как указывает Хаас [13], такой линейный тетramer, состоящий из одинаковых звеньев состава $-C_6(CH_3)_4 - CH_2 -$, образуется при поликонденсации хлорметилдурола и действительно отличается высокой температурой плавления ($260-280^\circ$). Вопрос о его кристалличности автор не затрагивает.

Поэтому нами были предприняты попытки получить регулярно построенные линейные полимеры типа полифениленметида другими методами и установить, действительно ли они отличаются высокой теплостойкостью и кристалличностью, возможной лишь при стереорегулярном строении их цепей. В данной статье описаны результаты, полученные при изучении поликонденсации ряда ароматических углеводородов с формальдегидом и исследовании образовавшихся полимеров.

Таблица 1

Влияние природы исходных углеводородов на свойства продуктов их поликонденсации с формальдегидом

Исходный углеводород	Т. пл.*, °C	Растворимость		Кристалличность
		растворитель	температура перехода в раствор, °C	
Толуол	80	Бензол	Комнатная	Аморфный
«-Ксиол	80	То же	То же	То же
«-Ксиол	265	Анизол	Выше 130	Кристаллический
Мезитилен	140	Хлороформ	Комнатная	Аморфный
Псевдокумол	150	Анизол	Выше 130	То же
Дурол	350	Дифенилметан	Выше 200	Кристаллический
Изодурол	400	Хлороформ	Комнатная	То же
Дифенил	100	Бензол	То же	Аморфный
Нафталин	95	То же	»	То же
Антрацен	295	Дифенилметан	Выше 200	»

* Температура, при которой полимер приобретал прозрачность.

При выборе метода поликонденсации ароматических углеводородов с формальдегидом мы остановились на проведении реакции в среде уксусной кислоты, содержащей серную кислоту, причем было установлено, что поликонденсация протекает наиболее гладко и достаточно быстро в среде безводной уксусной кислоты, содержащей около 17% концентрированной серной кислоты, какой смесью кислот и пользовались во всех наших опытах. Формальдегид мы вводили в эту смесь в виде па-

форма, который предварительно растворяли в ней при нагревании. Затем к нагретому раствору добавляли ароматический углеводород, что вскоре вызывало выделение порошкообразного или расплавленного осадка полимера. Для окончания конденсации реакционную смесь нагревали еще некоторое время, после чего выпавший полимер тщательно отмывали от

кислот и других низкомолекулярных примесей и подвергали исследованию. Выход полимера варьировал в зависимости от природы углеводорода и условий реакции, нередко приближаясь к теоретическому.

В табл. 1 приведены свойства полимеров, полученных этим путем при 110° и эквимолекулярном соотношении реагентов из различных производных бензола, за исключением самого бензола, который в указанных условиях не дал нерастворимых в реакционной смеси полимеров. В последней графе приведены результаты рентгенографического исследования полимеров.

Из табл. 1 видно, что толуол, *m*-ксилол, дифенил и нафталин дали при конденсации легкоплавкие аморфные смолы, растворимые в бензоле при комнатной температуре. Смолы, полученные из мезитиlena и псевдокумола, также были аморфны и плавились ниже 150° . Полимеры же, полученные из

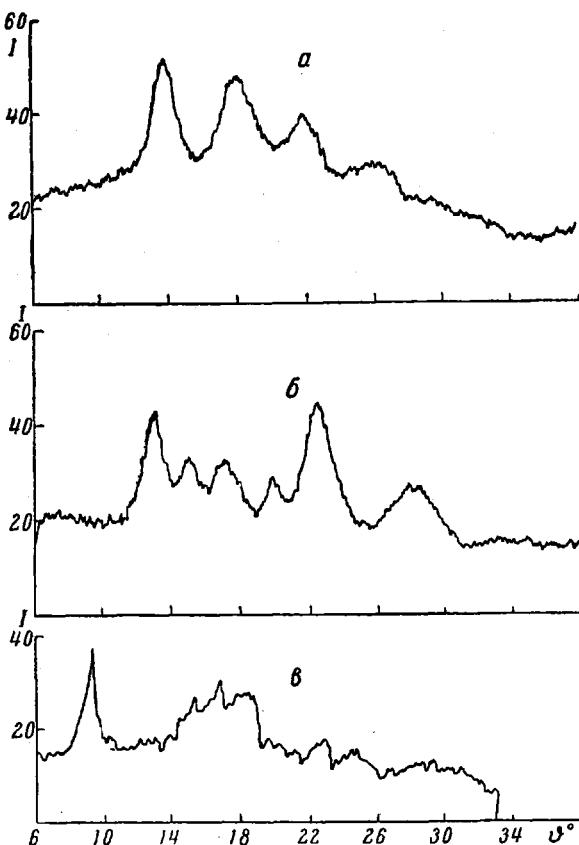


Рис. 1. Рентгенограмма полимера: *a* — из *n*-ксилола и параформа; *b* — из дурола и параформа; *c* — из изодурола и параформа

n-ксилола, дурола и изодурола, отличались высокой температурой плавления, превышавшей 250° , и обнаружили явную кристалличность (см. рис. 1, *a*, *b* и *c*). При этом *n*-ксилольный полимер растворялся в аниsole лишь вблизи его точки кипения, а дурольный — в дифенилметане выше 200° . Полимер, полученный из изодурола, несмотря на его высокую температуру плавления и кристалличность, оказался растворимым в холодном хлороформе.

Таким образом, как и ожидалось, наиболее высокую температуру плавления обнаружили полимеры, полученные из тетраметилбензолов, которые могли реагировать лишь по месту двух незамещенных H-атомов ядра и образовывать цепи регулярного строения, состоящие только из одинаковых звеньев, а именно из звеньев А в случае дурола и Б в случае изодурола, чем и объясняется способность этих полимеров к кристаллизации.

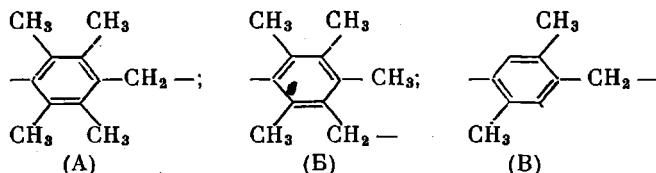
Что касается третьего высокоплавкого полимера, полученного из *n*-ксилола, то его кристалличность свидетельствует о том, что при поликонденсации *n*-ксилола с формальдегидом вторая группа CH_2 вступает

Таблица 2

Состав и свойства полимеров, полученных при 110° и $\text{CH}_2\text{O} : \text{ArH}_2 = 1 : 1$

Исходный углеводород	Выход полимера, %	Т.п.л., $^\circ\text{C}$	Температура перехода в раствор	Элементарный состав, %		Группы CH_3COO , найдено, %
				найдено	вычислено	
<i>n</i> -Ксиол	98,4	245—265	Высокая	C 90,43; 90,61 H 8,84; 8,81	90,60 8,44	1,7
Дурол	96,5	340—350	То же	C 88,48; 88,41 H 9,44; 9,77	88,44 9,52	2,8
<i>m</i> -Ксиол	75,3	78—82	Низкая	C 90,74 90,97 H 8,76; 8,67	90,66 9,34	0,0
Изодурол	87,0	380—400	То же	C 89,45; 89,79 H 9,87; 9,41	90,00 10,00	0,0

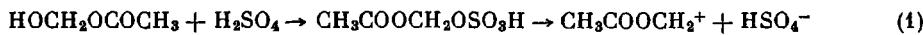
в бензольное ядро почти исключительно в *n*-положении к первой с образованием повторяющегося звена В



Аморфность *m*-ксиолльного полимера и других низкоплавких смол свидетельствует о нерегулярной структуре их цепей, очевидно, обусловленной возможностью внедрения CH_2 -групп в бензольное ядро в различных положениях при росте цепи, и образованием разветвлений.

Полимеры, полученные из *n*- и *m*-ксиолов, дурола и изодурола, были исследованы нами более детально. Как видно из табл. 2, растворимые в низкокипящих растворителях *m*-ксиолльный и изодурольный полимеры обнаружили углеводородный состав, тогда как кристаллические полимеры, образовавшиеся из *n*-ксиола и дурола, переходившие в раствор лишь при высоких температурах, содержали немного кислорода, что можно было объяснить наличием в них на концах цепи ацетоксиметильных групп, образовавшихся следующим образом.

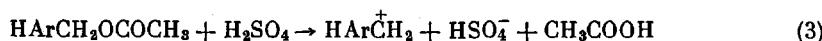
Как полагает Уокер [6], при растворении параформа в безводной уксусной кислоте, вероятно, происходит образование нестойкогоmonoацетата метиленгликоля, но в присутствии концентрированной серной кислоты возможно образование его кислого сульфата, диссоциирующего на ацетоксиметильный катион и анион серной кислоты:



При введении в раствор ароматического углеводорода H — Ar — H (где Ar двухвалентный ароматический радикал) происходит реакция электрофильтального замещения с образованием ацетоксиметильного производного углеводорода:



аналогичная реакции хлорметилирования углеводородов, механизм которой доказан Назаровым с сотрудниками [14]. Однако в присутствии серной кислоты может иметь место вытеснение из ацетоксиметильного производного углеводорода уксусной кислоты с образованием иона арилкарбония по схеме:



который, реагируя с исходным углеводородом, дает диарилметан:



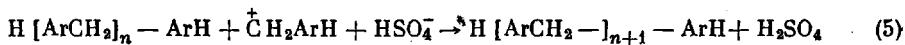
Синтез более сложных углеводородов типа полифениленметила может происходить тем же путем, т. е. чередованием реакций (2) и (4) с образованием ацетоксиметильных производных полученных углеводородов, причем в случае остановки реакции на стадии (2) молекулы полимера должны содержать на концах цепи ацетоксиметильные группы, и их состав выражается формулами III или IV:



а по окончании реакции на стадии (4) — формулой (V)



Однако не исключена возможность второго пути роста цепи, заключающегося в том, что полученные полимерные углеводороды в дальнейшем реагируют непосредственно с катионом арилкарбония, образующимся по уравнениям (2) и (3) из неиспользованного исходного углеводорода



в результате чего продуктами реакции будут только полимерные углеводороды (V). Поэтому конечный продукт реакции мог содержать наряду с молекулами типа III или IV также молекулы третьего типа, вследствие чего определение его молекулярного веса по содержанию в нем ацетоксигрупп не являлось возможным. В связи с этим представляло интерес изучить рассматриваемую реакцию более детально. Количество сложноэфирных групп в *n*-ксилольном и дурольном полимерах, не содержащих свободных кислот, было определено омылением этих полимеров кипящим 0,05 н. раствором KOH в этаноле и последующим титрованием неизрасходованной щелочи. При этом было доказано, что в результате омыления образуется ацетат калия в количестве, эквивалентном числу омыления.

Содержание ацетоксигрупп в указанных полимерах, полученных при 110° и эквимолекулярном соотношении реагентов, как видно из табл. 2, не превышало 2—3%, тогда как в *m*-ксилольных и изодурольных полимерах эти группы вообще отсутствовали. Однако, как видно из рис. 2 и 3, ацетоксигруппы были найдены в *m*-ксилольных полимерах, полученных в более мягких условиях, причем их количество, как и в случае *n*-ксилольных полимеров, возрастало с понижением температуры образования последних и с увеличением соотношения $\text{CH}_2\text{O} : \text{ArH}_2$ в исходной смеси.

Для подтверждения предположения о наличии в полимерах сложноэфирных групп типа $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, связанных с бензольным ядром непосредственно, мы попытались выделить из продуктов реакции индивидуальные низкомолекулярные соединения и выяснить их химическую природу.

Как уже указывалось ранее, бензол, будучи мало реакционноспособным, не дал при кратковременном нагревании при 110° с параформом нерастворимых в реакционной смеси продуктов поликонденсации. Поскольку реакционная смесь могла содержать легко растворимые продукты реакции, опыт был повторен с увеличенными количествами исходных веществ и при более длительном нагревании реакционной смеси. При этом из последней по окончании реакции было получено немного жидкости с т. кип. 95°/10 м.м., которая по своим физическим константам и составу не отличалась от бензилацетата. Таким образом, в данном случае удалось

установить, что первичным продуктом рассматриваемой реакции действительно является ацетоксиметильное производное бензола.

В другом опыте было изучено при 110° взаимодействие дурола с десятикратным избытком параформа в обычных условиях. При этом из раствора выделилась смесь полимеров с различным содержанием ацетоксигрупп и с разными температурами плавления, а из фильтрата удалось извлечь немного кристаллического вещества с т. пл. 184° , оказавшегося идентичным с бис-ацетоксиметилдуролом. Таким образом, в присутствии большого избытка формальдегида происходит двукратное ацетоксиметилирование дурола и может иметь место образование бифункциональных полимеров.

Что касается молекулярного веса полученных полимеров, то, поскольку их растворы не были вязки, следовало ожидать, что молекулярный вес этих полимеров окажется низким. Действительно, как показали опыты его определения криоскопическим и другими методами, в случае легко растворимых полимеров углеводородного состава, получаемых из *m*-ксилола и изодурола, он не превышает 600—700. Таким образом, низкое содержание ацетоксиметильных групп в других полимерах, например в *n*-ксилольных или дурольных, не дает никаких оснований считать, что они гораздо более высокомолекулярны, так как на самом деле они представляют смеси низкомолекулярных полимерных углеводородов с их ацетоксиметильными производными.

Экспериментальная часть

Дурол и изодурол были получены из соответствующих хлорметильных производных [15, 16]. *n*- и *m*-Ксилолы после очистки от примесей представляли индивидуальные соединения. Параформ содержал 92,5% формальдегида.

Опыты по поликонденсации проводили в небольших колбах с пришлифованными обратными холодильниками при интенсивном размешивании реакционной смеси, нагретой на масляной бане до желаемой температуры. Реакционной средой являлся раствор кислот, получаемый смешением 1 объема концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84 с 9 объемами ледяной уксусной кислоты. В 15 мл этой смеси обычно (см. табл. 1 и 2 и рис. 2) растворяли при нагревании 0,01 г-экв параформа, после чего к раствору, нагретому до 100° , добавляли 0,01 г-мол углеводорода и нагревали смесь еще 1 час.

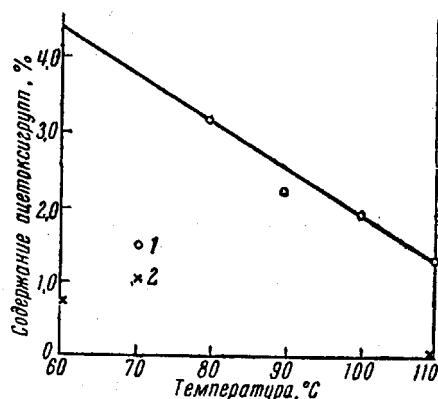


Рис. 2. Состав полимеров, полученных из *n*-ксилола (1) и *m*-ксилола (2) при различных температурах



Рис. 3. Влияние соотношения реагентов на состав полимеров, полученных из *n*-ксилола (1) и *m*-ксилола (2)

При выяснении влияния соотношения реагентов на состав полимеров, полученных при 60° (см. рис. 3), продолжительность реакции была увеличена до 2,5 часа и варьировалось количество параформа в смеси. Выделившиеся полимеры тщательно измельчали, промывали водой до нейтральной реакции и затем экстрагировали горячим метанолом, причем полноту удаления уксусной кислоты контролировали при помощи лантановой пробы.

Температуру плавления полимеров определяли в запаянных капиллярах, заполненных азотом.

Рентгенографическое исследование полимеров было выполнено Л. А. Волковой в лаборатории М. В. Волькенштейна на установке УРС-50и с ионизационным методом регистрации (счетчик Гейгера) и использованием CuK_{α} -излучения.

В опытах по конденсации бензола растворяли 6 г параформа и 18 мл бензола в 150 мл смеси кислот, нагревали два часа при 100°, затем раствор разбавляли водой и экстрагировали бензолом, а бензольный экстракт промывали водой до нейтральной реакции, сушили и подвергали перегонке. После отгонки бензола осталась вязкая жидкость, из которой после повторной дегидратации было выделено 1,5 г вещества с т. кип. 95°/10 мм, σ^{20}_{20} 1,6060 и n_D^{20} 1,5220, что совпадает с литературными данными для бензилацетата.

Найдено, %: С 72,30; 72,43; Н 7,00 7,05; М 152, 149
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72,00; Н 6,75; М 150

При конденсации дурола с избытком формальдегида 1,5 г параформа растворяли в 10 мл смеси кислот и при 110° постепенно прикармливали к этому раствору раствор 0,67 г дурола в смеси кислот, причем тотчас же стал выпадать осадок полимера. По окончании добавления дурола реакционную смесь разбавляли водой, осадок отфильтровывали и промывали горячей водой. Экстракцией фильтрата горячим бензолом было выделено 14 мг кристаллического вещества с т. пл. 183,5—184°, оказавшегося идентичным с чистым бис-ацетоксиметилдуролом. Выпавший полимер экстрагирован ацетоном и бензолом был разделен на 2 фракции: легкорастворимую (0,14 г) с т. пл. 154—170°, содержащую 9,7% ацетоксигрупп, и растворимую выше 200° (0,34 г) с т. пл. 300—320°, содержащую 3,6% ацетоксигрупп.

Выводы

Поликонденсацией ароматических углеводородов с параформом, растворенным в ледяной уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, из *n*-ксилола, дурола и изодурола были получены высокоплавкие кристаллические полимеры регулярного строения. Исследование легкорастворимых полимеров, полученных из *m*-ксилола и изодурола, показало, что они представляют полимерные углеводороды типа полифениленметида, тогда как полимеры, полученные из *n*-ксилола и дурола, растворялись лишь в высококипящих растворителях и содержали ацетоксиметильные группы, относительное количество которых возрастало с понижением температуры реакции и с увеличением избытка формальдегида в растворе.

В случае бензола из реакционной смеси был выделен бензилацетат, а из продуктов взаимодействия дурола с избытком параформа — бис-ацетоксиметилдурол. Предложен механизм рассматриваемых реакций, учитывающий роль серной кислоты в этих реакциях.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Г. А. Гладковский, Международный симпозиум по макромолек. химии, Москва, июнь 1960 г., секция 1, стр. 80.
2. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншнейдт, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед., 2, 1383, 1960.
3. А. Вауег, Beg., 5, 1024, 1872; 6, 220, 1873.
4. А. М. Настюков, ЖРФХО, 35, 824, 1903; 36, 881, 1904.
5. Н. К. Мощинская, Р. Л. Глобус, Ж. прикл. химии, 17, 76, 137, 1944.
6. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Изд. ин. лит., 1957, стр. 304, 384.
7. R. Wegler, Angew. Chem., A60, 88, 1948.
8. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 375.
9. R. A. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1513, 1932.
10. E. Werturoroch, A. Farnik, Liebig's Ann., 491, 265, 1931.
11. В. В. Коршак, И. И. Лебедев, М. А. Циперштейн, Ж. общ. химии, 19, 683, 1943.
12. R. Flory, Principles of polymer chemistry, 1953, p. 363.
13. H. Haas, D. Livingston, M. Saunders, J. Polymer Sci., 15, 503, 1955.
14. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 972.
15. A. Cambroon, Canad. J. Res., 17, Sect. B, 10, 1939.
16. W. T. Nauta, I. W. Dieneske, Rec. trav. chim., 55, 1000, 1936.

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLENEMETHYL POLYMERS.

§ I. SYNTHESIS OF POLYARYLENEMETHYLS BY POLYCONDENSATION
OF AROMATIC HYDROCARBONS WITH FORMALDEHYDE*A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova, G. A. Gladkovskii*

S u m m a r y

High melting, crystalline polymers of regular structure have been synthesized from *p*-xylene, durene and isodurene by polycondensation of the aromatic hydrocarbons with paraform in glacial acetic acid containing sulfuric acid. A study of the readily soluble polymers from *m*-xylene and isodurene has shown them to be hydrocarbons of the type of polyphenylenemethyl, whereas polymers from *p*-xylene and durene, dissolving only in high boiling solvents, contained acetoxyethyl groups, the relative number of which increased with decrease in reaction temperature and with increase in excess formaldehyde in the solution. In the case of benzene, benzyl acetate was isolated from the reaction mixture, whereas bis-acetoxyethylidurene was isolated from the products of reaction between durene and excess paraform. A mechanism for the reactions has been proposed, which accounts for the part played by sulfuric acid.