

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

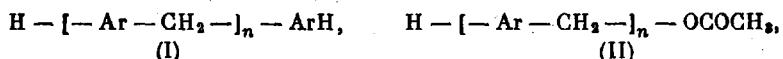
1962

О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ ТИПА ПОЛИФЕНИЛЕНМЕТИЛА

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИХ *бис*-АЦЕТОКСИ-
И бис-ХЛОРМЕТИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

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

В первом сообщении [1] нами было показано, что полимеры типа $[-ArCH_2-]^n$, т. е. полиариленметилы легко образуются при нагревании ароматических углеводородов с параформом в безводной уксусной кислоте, содержащей около 17% серной кислоты, причем в этих условиях обычно получаются легкоплавкие аморфные полимеры нерегулярного строения. Однако, исходя из *n*-кислола, дурола и изодурола, нам удалось получить в тех же условиях высокоплавкие труднорастворимые полимеры, кристалличность которых указывала на то, что их цепи действительно состоят из одинаковых регулярно повторяющихся звеньев, как и требует выше-приведенная формула их строения. Полиариленметилы, полученные в указанных условиях, имеют либо состав полимерных углеводородов типа I с арильными группами на концах цепи или же содержат в соответствии с формулой II ацетоксиметильные группы



где Ar — двухвалентный ароматический радикал.

Как было показано в статье [1], ацетоксиметильные производные ароматических углеводородов являются первичными продуктами конденсации углеводородов с параформом в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты. По мере хода реакции они подвергаются конденсации с исходными углеводородами с образованием диарилметанов, которые также ацетоксиметилируются и в присутствии углеводорода превращаются в трехъядерные и более сложные полимеры.

При этом было высказано предположение, что ацетоксиметильные производные углеводородов получаются в результате взаимодействия углеводородов с катионами $CH_3COOCH_2^+$ (образующимися при совместном действии серной и уксусной кислот на формальдегид), а более сложные (полимерные углеводороды) — вследствие вытеснения серной кислотой уксусной кислоты из ацетоксиметильных производных и последующей конденсацией образовавшихся арилкарбониевых ионов $ArCH_2^+$ с ароматическими углеводородами.

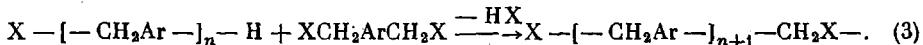
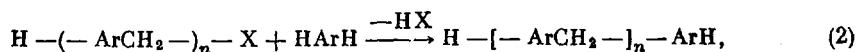
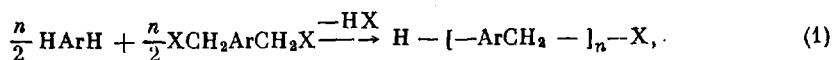
Поэтому можно было ожидать, что полиариленметилы получатся также при нагревании эквимолекулярных смесей ароматических углеводородов с их диацетоксиметильными производными в той же смеси кислот и в отсутствие формальдегида в результате следующих реакций конденсации, т. е. с образованием полимерных углеводородов и ихmono- и бифункциональных производных с концевыми группами X, представляющими

Таблица 1

Состав и свойства полиариленметилов, полученных поликонденсацией *n*-ксилола и дурола с их бис-ацетокси- и бис-хлорметильными производными

Опыт, №	Реагенты		Полимерные продукты реакции					Примечания
	углеводород	второй компонент	выход, %	т.пл., °C	функциональные группы	най-дено, %	растворимость	
1 a	<i>n</i> -Ксилол	Параформ	98	245—265	CH ₃ COO	1,7	Анизол	
1 b	То же	бис-Ацетоксиметил- <i>n</i> -ксилол	90	245—255	CH ₃ COO	2,1	Выше 130°	
1 c	»	бис-Хлорметил- <i>n</i> -ксилол	74	240—245	Cl	1,4	То же	Рентгенограммы идентичны
2 a	Дурол	Параформ	96	340—350	CH ₃ COO	2,8	Дифенилметан	
2 b	То же	бис-Ацетоксиметилдурол	88	315—325	CH ₃ COO	2,7	Выше 200°	Рентгенограммы идентичны
2 c	»	бис-Хлорметилдурол	79	310—325	Cl	2,0	То же	

в данном случае ацетоксигруппы:



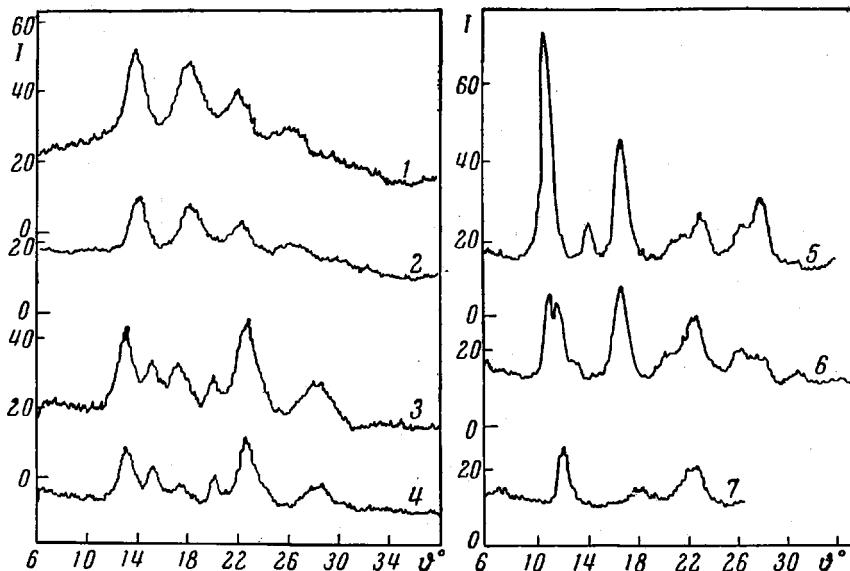
Для проверки этого предположения мы провели в вышеупомянутой смеси кислот конденсацию *n*-ксилола и дурола с эквимолекулярными количествами их бис-ацетоксиметильных производных и получили результаты, указанные в табл. 1.

Как видно из последней, опыты полностью подтвердили предположения, поскольку этим путем (б) как из *n*-ксилола (опыт 1), так и из дурола (опыт 2) в результате быстрой поликонденсации образовались с хорошим выходом полимеры, мало отличающиеся по свойствам от полимеров, полученных по прежнему способу (а) из тех же углеводородов и параформа. В частности, они, как и последние, отличались кристалличностью и были к ним близки по температуре плавления, по способности растворяться лишь при сравнительно высоких температурах и по содержанию ацетоксигрупп.

Такие же полимеры, близкие к вышеописанным как по свойствам, так и по составу, образовывались в тех же условиях при конденсации углеводородов с их диметилольными производными. Например, при взаимодействии ксилола с диметилол-*n*-ксилолом был получен кристаллический полимер с т. пл. 245°, содержащий около 2,3% ацетоксигрупп, что можно объяснить этерификацией метилольных групп одного из мономеров уксусной кислотой под влиянием серной кислоты. Однако выход полимера в этом случае не превышал 55% от теоретического.

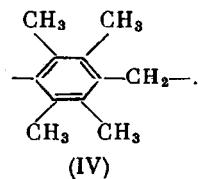
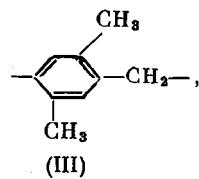
С другой стороны, было найдено, что в той же смеси кислот удается влечь в реакцию поликонденсации углеводородов также их бис-хлорметильные производные. В этом случае реакция (б) протекала менее энергично и давала несколько меньшие выходы полимеров. Как видно из табл. 1, полимеры 1 b и 2 c , полученные при конденсации *n*-ксилола и дурола с их бис-хлорметильными производными, по своим свойствам также ма-

ло отличались от полимеров, полученных первыми двумя способами. Однако в противоположность последним они содержали в виде концевых групп не ацетокси-, а хлорметильные группы. Образование этих полимеров может быть также представлено схемами (1) — (3) (где X = Cl), но, очевидно, вытеснение хлора из хлорметильных соединений серной кислотой происходит труднее, чем вытеснение уксусной кислоты из ацетоксиметильных производных, чем и объясняется замедленность реакции поликонденсации в этом случае.



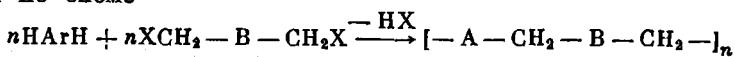
Рентгенограммы полимеров: 1 — из *n*-ксиола и параформа; 2 — из *n*-ксиола и бис-хлорметилксиола; 3 — из дурола и параформа; 4 — из дурола и бис-хлорметилдурола; 5 — из дурола и хлористого *n*-ксилилена; 6 — из дурола и бис-хлорметил-*n*-ксиола; 7 — из *n*-ксиола и бис-хлорметилдурола

Что касается структур цепей полимеров, полученных этим и двумя другими способами, то она несомненно одна и та же для полимеров, полученных из одного и того же углеводорода (*n*-ксиола или дурола) тремя различными способами (*a*, *b* и *c*). Это видно из рисунка (кривые 1—4), показывающего, что рентгенограммы полимеров, полученных из одного и того же углеводорода различными способами, практически идентичны, но не сходны с рентгенограммами полимеров, полученных из углеводорода иного состава. Это подтверждает предположение о том, что особые свойства рассматриваемых полимеров, в частности, их высокая температура плавления и нерастворимость в обычных (низкокипящих) растворителях тесно связаны с их кристалличностью, обусловленной регулярностью строения их цепей, состоящих из ряда одинаковых звеньев, а именно звеньев строения III в случае производных *n*-ксиола и IV — в случае производных дурола



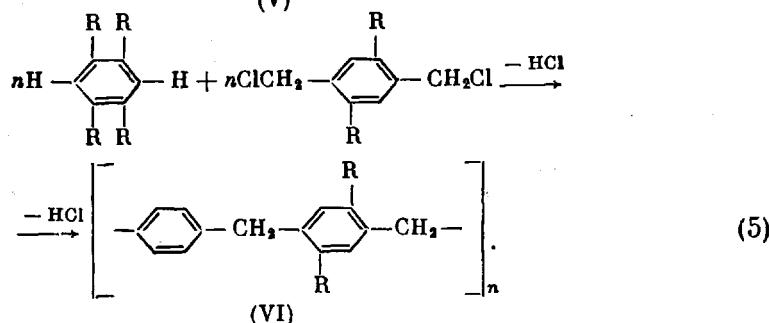
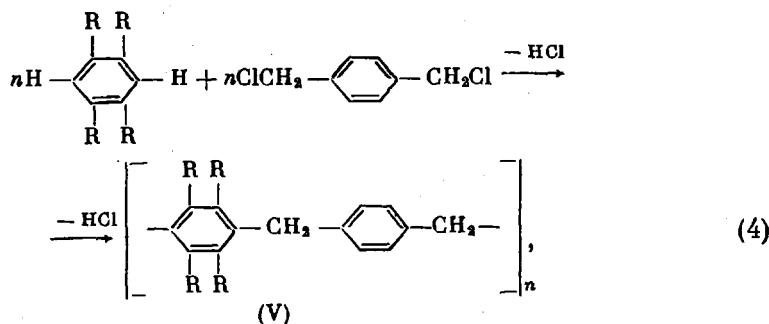
Описанные выше новые методы синтеза полиариленметилов из смесей ароматических углеводородов и их бифункциональных производных представляли особый интерес в том отношении, что указывали на возможность

синтеза не только гомополимеров строения $[-ArCH_2-]^n$, но и еще неизвестных полиарилленметилов типа гетерополимеров $[-A-CH_2-B-CH_2-]^n$, цепи которых составлены из регулярно чередующихся неодинаковых ароматических звеньев A и B. Такие полимеры, очевидно, должны были образоваться по схеме

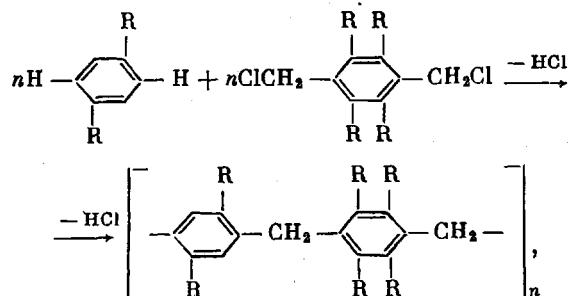


в случае поликонденсации ароматического углеводорода AH_2 с бифункциональными производными какого-либо иного углеводорода, например BH_2 .

Например, можно было ожидать, что поликонденсация дурола с хлористым *n*-ксилиленом и с бис-хлорметил-*n*-ксилолом приведет к образованию строго регулярно построенных гетерополимеров V и VI по схемам (где $R = CH_3$)



Регулярно построенные полимеры VI могли бы образоваться также из *n*-ксилола и бис-хлорметилдурола по схеме:

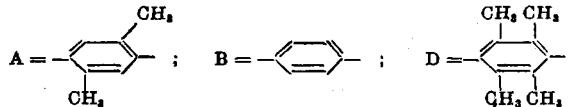


если бы конденсация дихлорида с *n*-ксилолом происходила только по местам H-атомов, указанным в схеме, т. е. в положении 2,5. Однако известно, что при действии на *n*-ксилол электрофильных реагентов, как например, при его хлорметилировании, замещение частично происходит в других положениях. Поэтому при его поликонденсации следовало ожидать образования недостаточно регулярно построенных полимеров, в цепи которых звенья III частично замещены на изомерные с ними звенья.

Таблица 2

Свойства полиариленметилов, полученных поликонденсацией *n*-ксилола и дурола с бис-хлорметильными производными иных углеводородов

Опыт, №	Реагенты		Строение цепи полимера *	Полимеры				
	углеводо- род	бис-хлорме- тильное про- изводное		выход, %	т.пл., °C	содержа- ние хло- ра, %	раствори- мость	кристи- личность
1	<i>n</i> -Ксилол	<i>n</i> -Ксилола	(—ACH ₂ —) _n	74	240—245	1,4	Анизол (130°)	+
2	То же	Дурола	(—ACH ₂ DCH ₂ —) _n	65	280—285	6,3	То же	+
				80	255—275	2,3	»	+
3	Дурол	То же	(—DCH ₂ —) _n	79	310—325	2,0	Дифенил- метан	+
4	То же	<i>n</i> -Ксилола	(—DCH ₂ ACH ₂ —) _n	80	310—320	1,5	(>200°)	+
5	»	Бензола (-n)	(—DCH ₂ BCH ₂ —) _n	75	305—310	1,1	(>200°)	+



Эти предположения удалось подтвердить опытами 2, 4 и 5, результаты которых приведены в табл. 2 и на рисунке (кривые 5—7).

Так, при поликонденсации дурола с бис-хлорметил-*n*-ксилолом в опыте 4 был получен с 80 %-ным выходом высокоплавкий кристаллический полимер строения VI, мало отличавшийся по температуре плавления, растворимости и содержанию хлора от продукта поликонденсации дурола с его собственным бис-хлорметильным производным, но не сходный с ним по кристаллической структуре (ср. рентгенограммы, кривые 4 и 6). С другой стороны, при конденсации *n*-ксилола с бис-хлорметилдуролом (в опыте 2) при 65 %-ной глубине превращения образовался, видимо, сравнительно низкомолекулярный полимер, содержащий 6 % хлора. Однако полимер, полученный при большей глубине превращения (80 %), содержал лишь 2,3 % хлора и отличался от полимера, полученного в опыте 4, пониженней температурой плавления, более легкой растворимостью и менее резко выраженной кристалличностью, что подтверждало меньшую регулярность его строения. Вместе с тем сравнение рентгенограмм обоих полимеров указывало на их структурное сходство (см. рисунок, кривые 6 и 7).

Что касается хлористого *n*-ксилилена, то он вообще не реагировал с дуролом в обычной смеси кислот, но при удвоении содержания в ней серной кислоты поликонденсация быстро прошла с образованием высокоплавкого кристаллического полимера, строения V, сходного по кристаллической структуре с другими двумя полимерами, содержащими в повторяющемся звене радикалы двух разных ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть

Синтез исходных веществ. 2,5-бис-Хлорметил-1,4-диметилбензол с т. пл. 131,5° был получен из *n*-ксилола по видоизмененному способу Кемброна [2]; хлористый *n*-ксилилен с т. пл. 100° — хлорметилированием бензола хлорметиловым эфиром [3]. бис-Хлорметилдурол был получен из дурола следующим образом: к раствору 4,5 г параформа (содержавшего 92,5 % CH₂O) в смеси кислот (соляной уд. веса 1,19—12,5 мл, фосфорной уд. веса 1,6—12,5 мл и 98 %-ной уксусной — 8 мл) добавляли 5 г дурола, после чего реакционную смесь нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане в течение часа. Смесь разбавляли водой, выпавший осадок растворяли в бензole и полученный раствор после промывания раствором соды и водой выпаривали. Твердый остаток с т. пл. 174—180° после двух перекристаллизаций из смеси бен-

золя с метанолом плавился при 194° в соответствии с литературными данными для бис-хлорметилдурола. Выход продукта 3,6 г, т. е. 42% от теоретического.

Найдено, %: С 62,66; Н 7,00; Cl 30,44.
 $C_{12}H_{16}Cl_2$. Вычислено, %: С 62,25; Н 6,95; Cl 30,80.

2,5-бис-Ацетоксиметил-1,4-диметилбензол был синтезирован по методу Рейхштейна и Оппенауэра [4] путем двухчасового нагревания при 100–110° раствора 10 г безводного ацетата калия и 5 г бис-хлорметил-*n*-ксилола в 50 мл 98%-ной уксусной кислоты, после чего смесь разбавили водой и многократно экстрагировали горячим бензолом. Из бензольного раствора, после его промывания водой до нейтральной реакции, отгонки растворителя и кристаллизации остатка из петролейного эфира было получено 4,4 г (70% от теоретического) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 63°, представлявшего бис-ацетоксиметильное производное *n*-ксилола.

Найдено, %: С 67,55; Н 7,1.
 $C_{14}H_{18}O_4$. Вычислено, %: С 67,40; Н 7,2.

бис-Ацетоксиметилдурол был получен подобно бис-ацетоксиметил-*n*-ксилолу с 65%-ным выходом и плавился при 184° после кристаллизации из этанола.

Найдено, %: С 69,0; Н 8,0.
 $C_{16}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 69,1; Н 7,9.

Синтез и исследование полимеров. Поликонденсацию ароматических углеводородов с их бифункциональными производными (БФП), содержащими ацетокси- или хлорметильные группы, проводили в следующих условиях. В смеси 13,5 мл ледяной уксусной кислоты и 1,5 мл серной кислоты уд. веса 1,84 при нагревании и размешивании растворяли 5 ммолей БФП, после чего к раствору при 110° постепенно добавляли 5 ммолей ароматического углеводорода, что вскоре вызывало выделение полимера в виде бесцветного мелкодисперсного порошка. Реакционную смесь нагревали при 110° еще около часа при перемешивании, после чего ее разбавляли водой, а полимер отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и многократно экстрагировали метанолом до полного удаления непрореагировавших мономеров и легкорастворимых примесей и сушили до постоянного веса при 60–80°. Выход полимеров варьировал в зависимости от природы исходных веществ от 75 до 90% от теоретического, считая на состав $[-ArCH_2-]_n$. В указанной смеси кислот поликонденсация протекала при 110° быстро, практически заканчиваясь через 1–1,5 часа. Хлористый *n*-ксилолен в тех же условиях не реагировал с дуролом даже при длительном нагревании. Однако после двукратного увеличения содержания серной кислоты в смеси реакция прошла за 40 мин.

Температуру плавления полимеров определяли в запаянных капиллярах, заполненных азотом. В некотором интервале температур полимеры начинали размягчаться, затем становились прозрачными и плавились. Их расплавы и растворы не отличались значительной вязкостью, что указывало на сравнительно небольшой молекулярный вес полученных полимеров. Полимеры не растворялись в обычных низкокипящих растворителях, причем более легкоплавкие продукты поликонденсации *n*-ксилола переходили в раствор при нагревании в анизоле выше 130°, а дурольные — в дифенилметане выше 200° и выделялись из раствора при незначительном его охлаждении вследствие кристаллизации. Их рентгенографическое исследование, подтвердившее кристалличность всех вышеупомянутых полимеров, было выполнено в лаборатории М. В. Волькенштейна Л. А. Волковой. По данным аналитической лаборатории нашего Института все полимеры рассматриваемого типа очень трудно сгорали, что затрудняло их элементарный анализ. Их анализировали на содержание углерода, водорода и хлора, причем в случае хлорсодержащих полимеров сумма С, Н и Cl была близка к 100%, а углеводородная часть — к рассчитанному составу звеньев полимерной цепи. В случае полимеров, полученных из бис-окси- и бис-ацетоксисоединений, в них определяли количественно ацетоксигруппы методом, описанным в [1]. В этом случае в полимерах при их элементарном анализе обнаруживали кислород в количестве, эквивалентном количеству содержащихся в них ацетоксигрупп.

Выводы

- Показано, что при нагревании растворов *n*-ксилола и дурола с их бис-ацетокси- и бис-хлорметильными производными в безводной уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, происходит их поликонденсация с образованием полиариленметилов $[-ArCH_2-]_n$, содержащих небольшое количество ацетокси- или хлорметильных концевых групп.
- Полученные этими путями высокоплавкие кристаллические трудно растворимые полимеры были сходны по своим свойствам с полимерами,

синтезированными из тех же углеводородов и параформа, и не отличались от них по кристаллической структуре.

3. При конденсации ароматических углеводородов одного состава с *бис*-хлорметильными производными углеводородов другого состава были получены высокоплавкие, кристаллические полиариленметилы нового типа $[-\text{A}\text{CH}_2\text{B}\text{CH}_2-]_n$, содержащие в цепи регулярно чередующиеся звенья двух разных углеводородов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ваншайдт, Е. П. Мельникова, Г. А. Гладковский, Высокомолек. соед., 4, 1178, 1962.
2. А. А. Ваншайдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Ж. прикл. химии, 33, 2151, 1960.
3. А. А. Ваншайдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Хим. наука и пром-сть, 2, 799, 1957.
4. T. Reichstein, R. Oppenauer, Hely. chim. acta, 16, 1373, 1933.

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLENEMETHYL POLYMERS. II. SYNTHESIS OF POLYARYLENEMETHYLS BY POLYCONDENSATION OF AROMATIC HYDROCARBONS WITH THEIR *bis*-ACETOXY AND *bis*-CHLOROMETHYL DERIVATIVES

A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova, G. A. Gladkovskii

S u m m a r y

It has been shown that on heating solutions of *p*-xylene and durene with their *bis*-acetoxy- and *bis*-chloromethyl derivatives in anhydrous acetic acid containing sulfuric acid, polycondensation takes place with the formation of polyarylenemethyls $[-\text{A}\text{CH}_2-]_n$, containing a small amount of acetoxy or chloromethyl groups. The high melting, crystalline polymers prepared in this way are very similar in properties, and crystalline structure to those synthesized from the hydrocarbons and paraform. On condensing aromatic hydrocarbons of one composition with *bis*-chloromethyl derivatives of other hydrocarbons, a new type of high melting crystalline polyarylenemethyls $[-\text{A}\text{CH}_2\text{B}\text{CH}_2-]_n$ containing regularly alternating units of the two different polymers are formed.