

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 2

УДК 541.64 + 678.71

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ИЗ 1,2-ДИТОЛИЛЭТАНА
И *n*-ДИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

B. B. Коршак, С. Л. Сосин

При обработке хроматографически чистых образцов *n*-дизопропилбензола перекисью трет.бутила при 200° в жидкой фазе нами был получен [1] полимер с молекулярным весом $4 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5$ (осмометрически в бензилбензоате), строение которого отвечало политетраметилхинодиметану.

В настоящей работе изложены результаты синтеза в тех же условиях поли-*n*-ксилилена из 1,2-дитолилэтана, а также приведены более подробные данные о синтезе полимеров из *n*- и *m*-дизопропилбензола. Синтез поли-*n*-ксилилена, впервые полученного Шварцем [2] термическим дегидрированием (800—900°) *n*-ксилона в вакууме и полимеризацией *n*-ксилиленовых радикалов, выведенных из зоны высоких температур, был исследован в ряде последующих работ, приведенных, в частности, в обзоре Эрреде и Шварца [3]. Описан синтез поли-*n*-ксилилена действием металлического натрия на дихлор-ксилилен [4] и AlCl₃ на смесь бензола с 1,2-дихлорэтаном [5].

Попытки синтеза [6] поли-*n*-ксилилена в жидкой фазе при разложении в *n*-ксиоле перекиси ацетила привели к получению лишь низкомолекулярных, растворимых в бензоле продуктов (молекулярный вес 200—300).

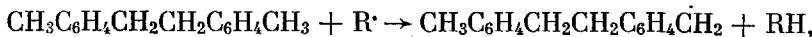
Нами в качестве исходного соединения был взят не *n*-ксиол, а его дегидродимер — 1,2-дитолилэтан, который при температуре 200°, необходимой для быстрого разложения перекиси трет.бутила, остается в жидкой фазе. В этих условиях, при расходе 1,1 моля перекиси на моль углеводорода, последний превращается на 60% в олигомер с молекулярным весом 3000 и на 30% в низкомолекулярные продукты (молекулярный вес 400—500).

Данные элементарного анализа, ИК-спектры и спектры ЯМР позволяют приписать олигомерам строение поли-*n*-ксилилена:

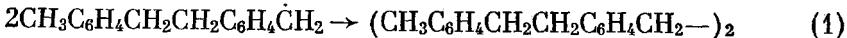


В спектре ЯМР, снятом для раствора олигомера в бензоле, обнаружен химический сдвиг относительно бензола $43,4 \cdot 10^{-7}$, отвечающий протонам α -метиленовой группы. Такой же сдвиг обнаружен в спектре ЯМР чистого 1,2-дитолилэтана.

Значительный расход перекиси, требующейся для превращения исходного углеводорода в олигомер, характерен для нецепного полирекомбинационного процесса [7], который может быть представлен схемой:



где $R = \dot{O}C(CH_3)_3$ и \dot{CH}_3 (радикалы, образующиеся при распаде перекиси трет.бутила),



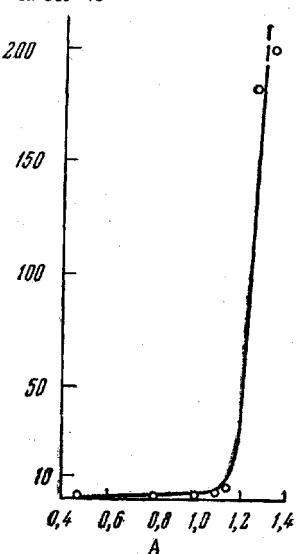
и т. д. с образованием олигомера I.

Дальнейшее прибавление к полученному олигомеру небольших количеств перекиси сверх 1,1 моля (до 1,3 моля на моль) приводит к образованию полимера, нерастворимого в бензоле, но растворимого в бензилбензоате. Молекулярный вес этого полимера составляет 200 000 и выше (осмотрически в бензилбензоате). Строение полимера, по данным ИК-спектров и элементарному анализу, также отвечает структуре I.

Найдено для полимера, %: C 91,64, 91,34; H 7,59, 7,62.
Вычислено для C_8H_8 , %: C 92,26; H 7,74.

В ИК-спектре полимера воспроизводятся характерные полосы поглощения, имеющиеся в спектре 1,2-дитолилэтана, с той разницей, что

Мол. вес $\cdot 10^{-3}$



поглощение для CH_3 -группы в области 2950 см^{-1} , отчетливо наблюдаемое в спектре димера, не проявляется в спектре полимера. Это может быть объяснено малой концентрацией в нем концевых метильных групп. Превращение олигомера в полимер происходит, по-видимому, в результате цепного процесса, так как образование полимера ингибируется гидрохиноном

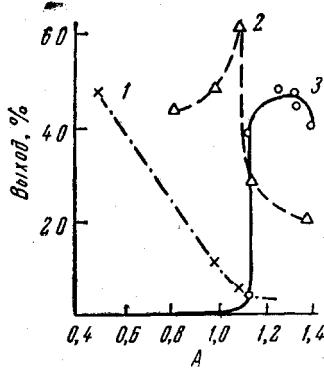


Рис. 1

Рис. 1. Изменение молекулярного веса полип-*n*-ксилилена в зависимости от соотношения перекись : 1,2-дитолилэтан (A)

Рис. 2. Изменение выхода олигомера и полимера в зависимости от молярного соотношения (A), перекись : углеводород:

1 — исходный 1,2-дитолилэтан, 2 — олигомер, 3 — высокомолекулярный полимер

(1,5%). При этом из 1,2-дитолилэтана образуется только олигомер, даже при расходе до 1,5 молей перекиси на моль углеводорода. Быстрый рост молекулярного веса полимера (в отсутствие гидрохинона) виден на рис. 1. Кривые 2 и 3 на рис. 2 представляют изменение выхода олигомера и полимера по мере прибавления перекиси.

Образованию высокополимера предшествует, по-видимому, предварительная деструкция олигомера в результате атаки активными радикалами метиленовых групп. Возникшие в результате такого распада *n*-ксилиленовые радикалы вступают в процесс цепной полимеризации, протекающий в вязкой среде еще не разложившегося олигомера. Наличие таких деструктивных процессов подтверждено тем, что при обработке перекисью трет.-бутила самого олигомера, взятого в качестве исходного соединения, в про-

дуктах реакции наряду с высокополимером (молекулярный вес $>200\,000$) были обнаружены низкомолекулярные продукты (10% — тетрамеры) и в небольшом количестве 1,2-дитолилэтан.

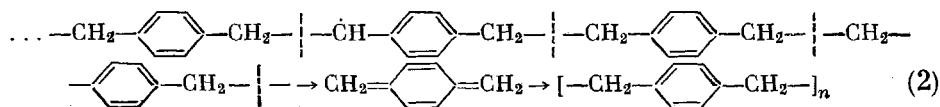
Процесс деструкции также является цепным, так как при обработке перекисью в присутствии гидрохинона олигомер возвращается из реакции практически неизмененным, а высокомолекулярного продукта (нерасторимого в бензилбензоате) не образуется.

Наблюдающаяся деструкция в некоторой степени аналогична данным Шэфгена [8], который установил, что при термическом диспропорционировании 1,2-дитолилэтана (в паровой фазе при 750°) образуется *n*-ксиол и поли-*n*-ксилилен. В нашем случае объектом деструкции является не сам 1,2-дитолилэтан, а получаемые из него олигомеры. В начальной стадии реакции синтеза олигомеров (реакция (1)) атака свободных радикалов направляется, по-видимому, на пространственно наиболее доступные концевые метильные группы, но по мере роста цепи и соответствующего падения концентрации метильных групп роль реакционного центра начинают играть метиленовые группы.

Возникшие при отрыве водорода от этих групп макрорадикалы подвергаются распаду. Термическую деструкцию поли-*n*-ксилилена в инертных растворителях исследовал Шэфген [9], который рассматривает связь между двумя метиленовыми группами как наиболее слабую в полимере.

В наших условиях деструкция облегчается в результате дальнейшего ослабления С—С-связи в макрорадикале [10] после отрыва атома водорода от метиленовой группы. При этом вследствие сопряжения неспаренного электрона при α -атоме углерода с π -электронами бензольного кольца образуется хиноидная структура, которая, по данным Камерона и Грассии [11], является наиболее слабым звеном в деструктируемой цепи.

Распад олигомерных радикалов может быть представлен как цепной процесс последовательного отщепления молекул мономера (радикалов *n*-ксилилена), аналогично деполимеризации полиметилметакрилата в присутствии перекиси [12]



Однако попытка Шварца [3] осуществить выражаемую этой схемой «псевдосублимацию» поли-*n*-ксилилена при нагревании полимера до 400° в вакууме показала, что при этой температуре происходит дегидрирование и разложение с образованием смеси ароматических углеводородов. Приведенная схема (2), по-видимому, более реальна в мягких условиях жидкокристаллического процесса в присутствии активных радикалов, избирательно атакующих метиленовые группы.

В соответствии с данными Шэфгена [9] о деструкции поли-*n*-ксилилена в высококипящем растворителе и нашими результатами возможен также и другой механизм распада олигомерных радикалов — путем вырожденно-разветвленной цепной реакции при межмолекулярной передаче цепи [12]. При этом каждый из двух радикальных осколков, образующихся при распаде радикала олигомера, стабилизируется, отрывая водород от другой молекулы олигомера, которая в свою очередь распадается на два новых радикала и т. д. В результате такого межмолекулярного процесса деструкции [12] будет происходить прогрессирующее «измельчение» радикальных остатков, приводящее в предел, так же как и реакция (2), к образованию радикалов *n*-ксилилена.

По-видимому, по мере увеличения конверсии олигомера в высокомолекулярный полимер и увеличения концентрации макромолекул последние также будут подвергаться деструкции при атаке свободными радикалами.

Поэтому выход высокомолекулярного поли-*n*-ксилилена при обработке перекисью олигомера (взятого как исходный продукт) лежит в пределах 35—40% и наряду с полимером образуется до 10—15% низкомолекулярных продуктов с меньшим молекулярным весом, чем исходный олигомер.

Таким образом, предельный случай превращения всего олигомера в полимер фактически не реализуется. По-видимому, здесь имеет место система равновесных реакций деструкции и полимеризации, подобная тем, которые описаны Грасси [12] и Пырковым и Френкелем [10].

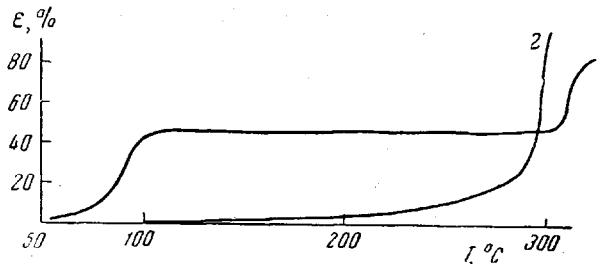


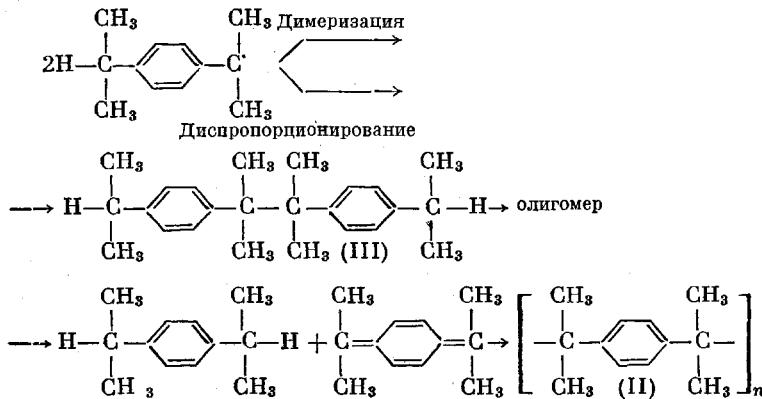
Рис. 3. Термомеханические свойства: 1 — поли-*n*-килена, 2 — полимера *n*-дизопропилбензола

Полученный нами поли-*n*-ксилилен, в отличие от поли-*n*-ксилилена Шварца [3], имеет более низкую температуру плавления, равную 285° (по термомеханической кривой (рис. 3)) и слабокристаллическую структуру. Это различие связано, по-видимому, с разветвленным строением цепи поли-*n*-ксилилена, полученного при действии перекиси на 1,2-дитиолэтан.

Таким образом, синтез поли-*n*-ксилилена из 1,2-дитолилэтана протекает с участием по крайней мере трех различных по своему характеру реакций — нецепного процесса полирекомбинации с образованием олигомеров, из которых полимер получается в результате двух конкурирующих цепных реакций — деструкции и полимеризации.

Синтез полимера из *n*-диизопропилбензола протекает по более простой схеме, но также в результате цепной реакции, ингибируемой присутствием гидрохинона. В пользу цепной реакции говорит также то обстоятельство, что молекулярный вес образующегося полимера возрастает на несколько порядков быстрее, чем это следует для непрерывного полирекомбинационного процесса [1].

Активными частицами, участвующими в этой цепной реакции, являются, по-видимому, бирадикалы *n*-диизопропилбензола в хиноидной форме (тетраметилхинодиметан), которые образуются в результате диспропорционирования монорадикалов, аналогично *n*-ксилиленовым радикалам [2, 3].



В пользу участия в реакции бирадикала в хиноидной форме говорит тот факт, что из *n*-дизопропилбензола, для которого хиноидная форма бирадикала невозможна, при обработке перекисью получается только олигомер с молекулярным весом 2000. Димеризация монорадикалов *n*-дизопропилбензола и дальнейшая полирекомбинация в случае *n*-дизопропилбензола имеет подчиненное значение, так как приводит лишь к образованию олигомеров (молекулярный вес до 1000). Образование высокомолекулярного полимера из *n*-дизопропилбензола не связано, по-видимому, с обратными процессами цепной деструкции, так как отрыв водорода от метильной группы не приводит, в отличие от поли-*n*-ксилиена, к ослаблению связи C—C в основной цепи макромолекулы.

Высокомолекулярный полимер II получается в виде белого порошка, нерастворимого в бензole, *n*-дизопропилбензоле и других растворителях, но растворимого в бензилбензоате. Молекулярный вес полимера достигает $4 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$ (осмометрически в бензилбензоате); температура плавления равна 300° (по термомеханической кривой (рис. 3)). По данным рентгеноструктурного анализа, полимер имеет кристаллическую структуру, особенно четко выраженную в полимере, полученном при 180° . Данные элементарного анализа и ИК-спектры позволяют приписать

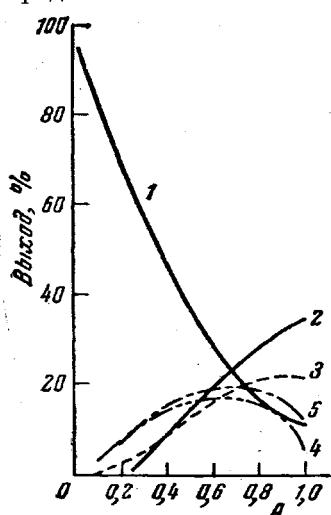


Рис. 4. Изменение состава продуктов реакции *n*-дизопропилбензола в зависимости от молярного соотношения (A) перекись : углеводород:

1 — исходный *n*-дизопропилбензол, 2 — высокомолекулярный полимер, 3 — олигомер, 4 — димер IV, 5 — димер III

этому полимеру строение политетраметилхинодиметана или α -метилированного поли-*n*-ксилилена (II).

Найдено для полимера с молекулярным весом 400 000, %: С 89,38, 89,30; Н 10,21, 10,17.
Вычислено для $C_{12}H_{16}$, %: С 89,93; Н 10,07.

В ИК-спектре полимера имеются полосы, характерные для 1,4-дизамещенного бензольного кольца (840 cm^{-1}), максимумы в области 1520 и 1600 cm^{-1} (валентные колебания связи C=C бензольного кольца) и ряд интенсивных полос, характерных для CH_3 -группы (2970 и 2888 cm^{-1}) и для $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (1380 , 1370 и 1165 cm^{-1}).

Изменение состава продуктов реакции в зависимости от соотношения перекись : углеводород показано на рис. 4, откуда видно, что образование высокополимера (молекулярный вес порядка 50 000) (кривая 2) начинается при расходе 0,3—0,4 моля перекиси на моль углеводорода. При этом в реакционной массе находится $\sim 60\%$ неизмененного углеводорода, в то время как образование полимера по нецепному полирекомбинационному механизму связано с предварительным превращением всего исходного углеводорода в димер (на что нужно 0,5 моля перекиси), затем в тетramer и т. д.

Среди низкомолекулярных продуктов реакции, помимо олигомеров (кривая 3) и димера (кривая 5) с т. пл. 134 — 135° , неизменно обнаруживалось труднокристаллизующееся масло (кривая 4). Молекулярный вес этого масла (330, криоскопически в бензole) и данные элементарного анализа отвечают димеру, но температура плавления (30° после затвердевания) и температура кипения (110 — $115^\circ/10^{-3}\text{ mm}$) резко отличаются от приведенных в литературе для дегидродимера дизопропилбензола III

(2,3-диметил-2,3-дикумилбутана) и составляющих соответственно 134—135° и 160°/4 мм [13].

Наличие α -CH₂-группы (по данным спектра ЯМР) наряду с другими данными дает основание рассматривать это соединение как изомер описанного в литературе димера III, образовавшийся при рекомбинации монорадикалов с неспаренным электроном при β -атоме С.

Образование таких радикалов (с небольшим выходом) при реакции перекиси трет.бутила с кумолом с одновременной изомеризацией их в фенил- n -пропильные радикалы (C₆H₅CH₂CH₂CHN₃) описано в работах Пайнеса и Пиллай [14] и Слага и Рэйли [15]. По-видимому, выделенное нами в качестве побочного продукта высококипящее масло представляет собой главным образом димер, образовавшийся из таких изомеризованных радикалов и имеющий строение, отвечающее 1,4-дикумил-2,3-диметилбутану (IV).

В спектре ЯМР этого соединения обнаружен химический сдвиг $44 \cdot 10^{-7}$, отвечающий протонам α -CH₂-группы, а также химические сдвиги $56,9 \cdot 10^{-7}$ и $58,4 \cdot 10^{-7}$, отвечающие протонам двух различных метильных групп, находящихся в β - и γ -положениях к бензольному ядру.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 1,2-дитолилэтан получали окислением n -ксилола водным раствором церусульфата калия в присутствии эмульгатора по методике Морица и Вольфенштейна [16]; т. пл. 81—82°, что отвечает литературным данным [17]. n -Дизопропилбензол, выделенный из смеси изомеров многократной фракционной перегонкой, был любезно предоставлен нам из НИИС М. С. Беленьким и В. В. Федоровой. После двукратного вымораживания и дополнительной перегонки углеводород имел $n_D^{20} 1,4899$ и т. кип. $73^\circ/3$ мм, что соответствует литературным данным [15]. При анализе на газожидкостном хроматографе в капиллярной колонке было подтверждено отсутствие в этом углеводороде других изомеров. Соответствующие показатели для m -дизопропилбензола также отвечали литературным данным.

Синтез полимеров в соответствии с ранее описанной методикой [5] проводили прибавлением перекиси трет.бутила по каплям к углеводороду, нагретому до 200°, при перемешивании в атмосфере азота. По прибавлению заданного количества перекиси реакционную массу обрабатывали бензолом, нерастворимый полимер отфильтровывали, а растворимый осаждали из фильтрата метанолом. Из фильтрата после отгонки растворителя выделяли непрореагировавший углеводород (перегонкой в вакууме). Остаток после вакуум-перегонки обрабатывали спиртом для отделения димеров от олигомеров. При кристаллизации из спиртового раствора выделялся димер n -дизопропилбензола III, а при вымораживании маточника при —80° выделялся димер IV в виде густого трудно застывающего масла. Последнее перегонялось в вакууме (110 — $115^\circ/10^{-3}$ мм). ИК-спектры полимеров и олигомеров снимали в таблетках с КBr на приборе UR-10. Спектры ЯМР олигомеров в бензольном растворе и димера III в CCl₄ снимали на приборе Trül-Tauber KYS-25 на частоте 25 мгц. Молекулярные веса высокомолекулярных полимеров определяли осмометрически в бензилбензоате.

Выводы

- Показано, что при реакции перекиси трет.бутила с 1,2-дитолилэтаном и n -дизопропилбензолом образуются высокомолекулярные полимеры, строение которых отвечает соответственно поли- n -ксилилену и политетратметилхинодиметану.
- Показано, что образование полимеров происходит в результате цепных процессов полимеризации, в которых участвуют, по-видимому, соответствующие бирадикалы в хиноидной форме.
- Предложена схема синтеза полимеров обоих типов, основанная на диспропорционировании монорадикалов n -дизопропилбензола и предварительной деструкции олигомеров поли- n -ксилилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., 6, 180, 1964.
2. M. Szwarc, Disc. Faraday Soc., 2, 46, 1947.
3. Л. А. Эрреде, М. Шварц, Химия и технол. полимеров, 1959, № 8, 3.
4. А. А. Ванштейдт, Е. П. Мельникова, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Г. А. Гладковский, J. Polymer Sci., 52, 179, 1961.
5. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, Докл. АН СССР, 56, 169, 1947.
6. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 15, 203, 1955.
7. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., 3, 1332, 1961.
8. J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 15, 203, 1955.
9. J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 41, 133, 1959.
10. Л. М. Пырков, С. Л. Френкель, Успехи химии, 32, 306, 1963.
11. G. G. Samegor, N. Grassie, Makromolek. Chem., 53, 72, 1962.
12. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959, стр. 29, 67, 75.
13. Е. Ойдара, С. Цуцуми, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 61, 862, 1962.
14. H. Pines, C. N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2921, 1960.
15. L. H. Slaugh, J. H. Raley, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2640, 1962.
16. C. Moritz, R. Wolfenstein, Ber., 32, 432, 2532, 1899.
17. A. W. Frances, Chem. Revs., 42, 107, 1948.

SYNTHESIS OF POLYMERS FROM 1,2-DITOLYLETHANE AND *p*-DIISOPROPYLBENZENE

V. V. Korshak, S. L. Sosin

Summary

It has been shown that in the reaction of tert.-butyl peroxide with 1,2-ditolylethane and *p*-diisopropylbenzene high molecular polymers are formed whose structure corresponds, respectively, to poly-*p*-xylylene and poly-tetramethylquinodimethane. The polymers are formed by a chain polymerization process in which the corresponding bi-radicals in the quinoid form apparently take part. A scheme for the synthesis of both types of polymers has been suggested, based on the disproportionation of mono *p*-diisopropylbenzene radicals and preliminary breakdown of poly-*p*-xylylene oligomers.
