

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

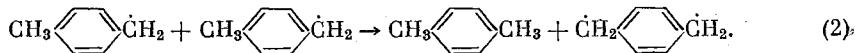
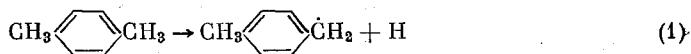
1966

УДК 678.01.54+678.71

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

*A. T. Калашник, И. Е. Кардаш, Т. С. Шпитонова,  
А. Н. Праведников*

Поли-*n*-ксилилен впервые был получен Шварцем [1] при пиролизе *n*-ксиолола. Он установил, что в условиях пиролиза *n*-ксиолола образуются бирадикалы по следующей схеме [2]:



Бирадикал, образующийся по реакции (2), принимает хиноидную структуру



Известно также, что этот бирадикал стабилен в газовой фазе и полимеризуется при конденсации. Позже было установлено [3], что он устойчив и в растворах при температуре сухого льда, а также и при более низких температурах.

Термическая деструкция поли-*n*-ксилилена была предметом исследований ряда авторов [4—6]. Однако эти авторы не получили достаточно данных, чтобы сделать однозначный вывод об одном из следующих механизмов, которые являются наиболее вероятными при протекании термической деструкции поли-*n*-ксилилена: а) реакция деполимеризации, следующая за разрывом С—С-связей между метиленовыми группами, связывающими бензольные кольца, и б) случайный разрыв связей, приводящий к набору разнообразных фрагментов цепи.

Мадорский и Штраус [4] провели пиролиз поли-*n*-ксилилена прямо в ионизационной камере масс-спектрометра и обнаружили в небольшом количестве мономер, относительное содержание которого в смеси продуктов пиролиза нельзя было определить.

Истинный механизм термической деструкции поли-*n*-ксилилена может быть определен при тщательном изучении состава продуктов деструкции, чему и посвящена настоящая работа.

## Экспериментальная часть

*n*-Ксиол очищали дробной кристаллизацией до тех пор, пока его температура замерзания не становилась постоянной ( $13,4 \pm 0,03^\circ$ ).

*n*-Ксилилендихлорид получали по [7]. Приготовление полимера нами было осуществлено пиролизом *n*-ксиолола, как описано в [8], и по реакции Вюрца из *n*-ксилилендихлорида по методике, предложенной в [9].

Полученный полимер промывали ацетоном и экстрагировали в приборе Сокслета до постоянного веса. Температура плавления пиролизного экстрагированного

поли-*n*-ксилилена (непрозрачная пленка) составляла 410°, а полимера, полученного по реакции Вюрца, 370°. Молекулярный вес поли-*n*-ксилилена нельзя определить вследствие его нерастворимости в обычных низкокипящих растворителях, но имеются косвенные данные [5, 10], указывающие на сравнительно высокий молекулярный вес. Изучаемый полимер растворим только в высококипящих растворителях, таких как бензилбензоат или даутерм, с некоторой деструкцией. Это делает невозможным исследование изменения молекулярного веса в процессе протекания термической деструкции.

Исследовавшиеся образцы использовали в виде пленок и порошка. Термическую деструкцию поли-*n*-ксилилена проводили при температурах 420—440° в высоком вакууме в ампулах, соединенных с U-образной ловушкой, охлаждаемой жидким воздухом, для сбора жидких и газообразных продуктов. Навески полимера были порядка 0,4 г.

Исследование термической деструкции полимера проводили следующим образом. После эвакуации ампулы навеску полимера доводили до температуры опыта, которую поддерживали постоянной с точностью до 0,5°. Полимер начинает разлагаться еще до плавления, но после плавления деструкция протекает особенно интенсивно. В процессе протекания реакции продукты, летучие при температуре пиролиза, возгоняются и оседают на стенках отводной трубы непосредственно после выхода из зоны высоких температур в виде твердой воскообразной массы светло-коричневого и светло-желтого цвета (фракция 1), а по мере удаления от этой зоны — в виде кристаллических образований белого цвета (фракция 2). По окончании опыта U-образную ловушку отпавали (фракция 3), а стеклянную трубку, соединяющую ампулу с ловушкой, разрезали на части для извлечения фракций продуктов деструкции.

Все фракции исследовали при помощи спектров поглощения в ИК-области. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. Для спектрального анализа твердые образцы таблетировали с KBr (0,001 г вещества на 0,1 г KBr), а жидкие продукты снимали в растворе CCl<sub>4</sub>.

Кроме того, продукты третьей фракции, представляющие собой смесь жидких ароматических углеводородов, вымороженных в U-образной ловушке, анализировали на газо-жидкостном хроматографе (колонка 3 м, насадка 15% альбозона на целинте, газ-носитель — гелий, детектор — катарометр).

### Результаты и их обсуждение

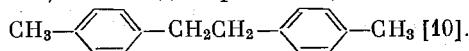
Распределение продуктов по фракциям представлено в табл. 1. Остаток полимера после деструкции представлял собой вещество темно-коричневого цвета. Вес его определяли по разнице между навеской полимера и весом летучих продуктов деструкции. Был снят также ИК-спектр и проведен элементарный анализ.

Первую фракцию после взвешивания промывали ацетоном, причем часть продуктов растворилась. Ацетоновый раствор обрабатывали активированным углем для извлечения окрашенных веществ, отфильтровывали на стеклянном фильтре № 4 и продукты извлекали из ацетонового раствора осаждением водой. Для получения чистого вещества операцию пересаждения проводили многократно, после чего осадок перекристаллизовывали из спирта. Полученное вещество представляло собой белый с сероватым оттенком аморфный на вид порошок с т. пл. 97—105°.

Нерастворимый в ацетоне остаток (который составлял основную часть первой фракции), представлял собой твердую массу салатного цвета, легко растиравшуюся в порошок. Рентгеноструктурный анализ этого продукта показал, что он имеет мелкокристаллическую структуру, но не обладает четкой температурой плавления (130—180°).

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом (растворитель — толуол), равнялся 445. Эти данные указывают, что продукт представляет собой смесь, состоящую из три-, тетра- и пентамерных осколков цепи с преобладанием тетрамеров.

Вторая фракция, как уже упоминалось выше, представляет собой кристаллическое вещество, имеющее вид тонких белых листочеков. После перекристаллизации из спирта температура плавления этих кристаллов равнялась 72—75° (до очистки 68—72°). Форма кристаллов и температура плавления указывают на то, что это димерное вещество является ди-*n*-ксилилом



Данные о весовом распределении продуктов деструкции по фракциям, представленные в табл. 1, относятся к пиролизному полимеру. Полимер, полученный по реакции Вюрца, дает аналогичные результаты. Как видно из этой таблицы, распределение по фракциям в исследованных нами температурных интервалах существенно не изменяется с изменением температуры, и основную массу летучих продуктов представляют продукты второй фракции, т. е. тетра- и пентамерные фрагменты полимерной цепи.

Таблица 1

Распределение продуктов деструкции поли-*n*-ксилилена  
по фракциям

Температура, °С	Продолжительность опыта, часы	Доля фракции, вес. %			
		остаток	первая	вторая	третья
420	4,5	22,40	68,05	6,07	3,18
425	4,5	24,30	65,00	5,47	3,60
435	5,0	19,52	71,40	4,08	4,00
440	4,5	19,12	72,30	3,68	4,55
Среднее		21,15	69,10	4,84	3,82

На рисунке приведены ИК-спектры поли-*n*-ксилилена и продуктов его термического распада. В ИК-спектре полимера (рисунок, *a*) наблюдаются полосы, характеризующие структурный элемент цепи  $\sim \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \sim$  (825 и 1205  $\text{cm}^{-1}$ ), полосы, обусловленные колебаниями ароматического ядра (1520  $\text{cm}^{-1}$ ) и группы  $\text{CH}_2$  (1450  $\text{cm}^{-1}$ ). Спектр пиролизного полимера не отличается от спектра полимера, полученного по реакции Вюрца.

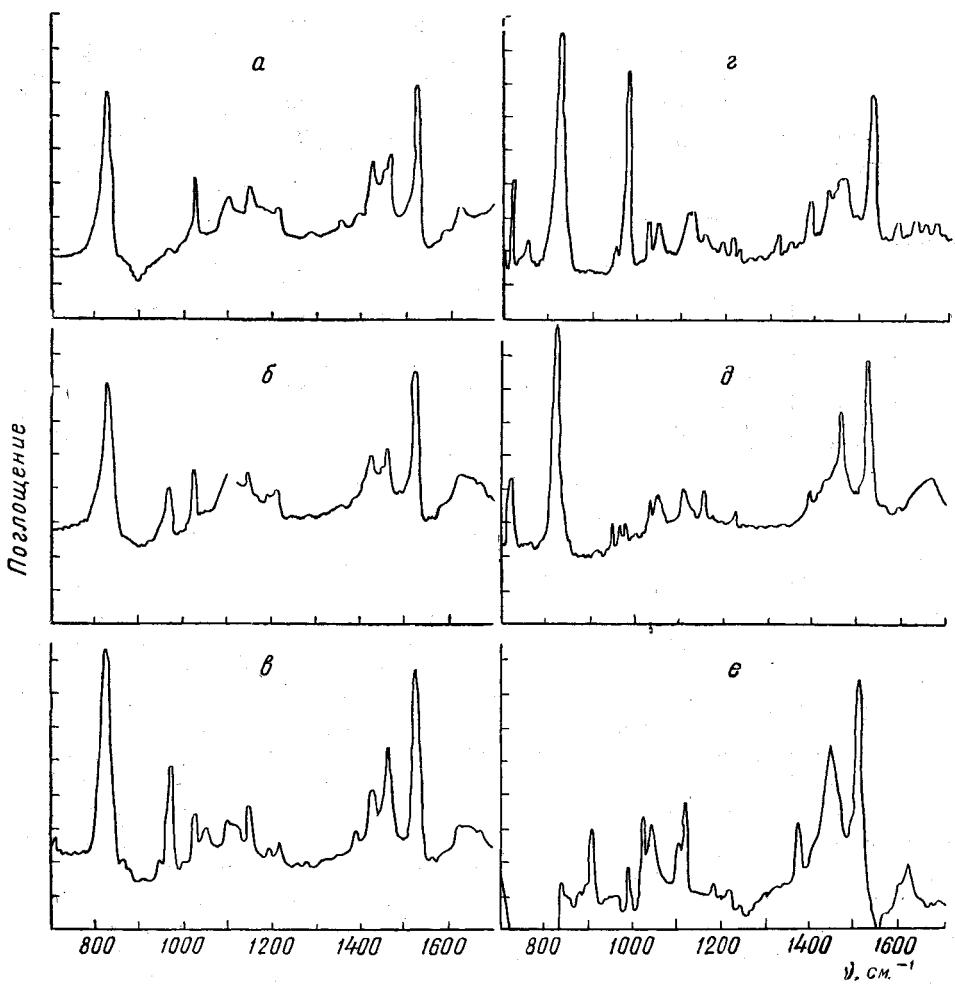
ИК-спектры твердых продуктов деструкции характеризуются появлением двух новых полос в области 1382 (первая и вторая фракции) и жидкие продукты) и 972  $\text{cm}^{-1}$  (первая фракция и твердый остаток). Полоса 1382  $\text{cm}^{-1}$  обязана своим появлением симметричным деформационным колебаниям метильной группы [11]. Ее интенсивность меняется от слабой до средней в зависимости от молекулярного веса продуктов деструкции, так как интенсивность этой полосы пропорциональна числу присутствующих метильных групп. Особенно высокая интенсивность этой полосы наблюдается у *n*-ксиола.

Сильная полоса в области 972  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок, *b*—*г*) совершенно отсутствующая у полимера, обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода, находящихся в *транс*-положении относительно двойных связей, которые образуются в результате отрыва атомов водорода от этиленовых мостиков, соединяющих бензольные кольца. Эта полоса интерпретирована нами на основании литературных данных [11] и сравнением спектра продуктов деструкции со спектром *транс*-стильбена.

Интенсивность полосы 972  $\text{cm}^{-1}$  изменяется от средней у продуктов, состоящих из 4—5 *n*-ксилильных звеньев (рисунок, *b* и *в*), до сильной в спектре димерной части первой фракции, выделенной из раствора в ацетоне (рисунок, *г*).

Подтверждением наличия двойных связей в продуктах деструкции является также тот факт, что продукты первой фракции весьма интенсивно поглощают кислород. Результаты элементарного анализа для образца, который хранился в вакууме, таковы: С — 92,01%; Н — 7,88%; для образца, хранившегося на воздухе в течение одного месяца: С — 86,90%; Н — 7,21%; О — 5,90%.

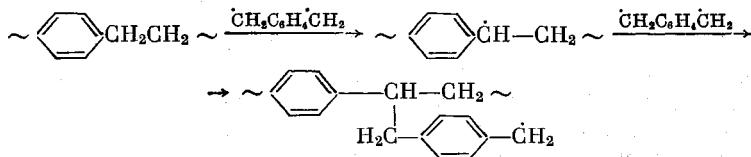
В ИК-спектре димера (ди-*n*-ксилила), выделенного из второй фракции, полоса 972  $\text{cm}^{-1}$  отсутствует (рисунок, *д*).



ИК-спектры продуктов деструкции поли-*n*-ксилилена:

*a* — поли-*n*-ксилилен; *b* — остаток полимера после деструкции; *c* — продукты первой фракции, не растворимые в ацетоне; *g* — продукты первой фракции, растворимые в ацетоне; *d* — ди-*n*-ксилил; *e* — смесь жидких ароматических углеводородов (третья фракция)

Появление двойных связей *транс*-стильбенового типа указывает на сравнительную легкость отрыва атома водорода от этиленового мостика цепи полимера. Этим можно также объяснить наличие поперечных спивок в полимере, которое обусловливает его нерастворимость в обычных органических растворителях. Во время роста цепи полимера свободный радикал мономерного типа или растущего полимера отрывает водородный атом этиленового мостика; в результате образуется новый радикал, который дает начало ответвлению



В связи с тем, что рост полимерных цепей протекает при комнатной температуре или при температуре, значительно более низкой (твердая углекислота), то, по-видимому, такое взаимодействие свободных радикалов с полимерными цепями случается не часто и, следовательно, концентрация

поперечных сшивок в полимере небольшая — достаточная, чтобы воспрепятствовать растворению полимера, но недостаточная, чтобы их можно было обнаружить методом ИК-спектроскопии.

Хроматографический анализ жидких продуктов третьей фракции показал, что это смесь ароматических углеводородов. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Состав жидких продуктов деструкции поли-*n*-ксилилена

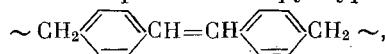
Темпера- тура, °С	Продол- житель- ность опыта, часы	Состав, вес.% от общего количества третьей фракции				
		<i>n</i> -ксиол	<i>n</i> -диэтилбен- зол	толуол	бензол	<i>n</i> -диэтил- бензол
420	4,5	84,0	12,90	2,82	Следы	Следы
425	4,5	91,5	5,90	2,71	0,5	»
435	5,0	91,0	8,70	3,05	Следы	»
440	4,5	94,2	4,6	1,17	»	»

Как видно из приведенных данных, преобладающим в этой смеси является *n*-ксилол. Нами не обнаружено непредельных ароматических углеводородов, таких как стирол и *n*-метилстирол, что противоречит данным, полученным Мадорским и Штраусом [4], которые указали на присутствие этих веществ в продуктах деструкции. Мы считаем, что выводы указанных авторов не однозначны, так как масс-спектрометрический анализ использованный ими, не является в этом случае однозначным.

ИК-спектр третьей фракции содержит полосы поглощения 910 и 990  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -группы, что противоречит данным хроматографического анализа. Это противоречие можно объяснить тем, что в U-образной ловушке наряду с жидкими ароматическими углеводородами вымораживаются в небольших количествах твердые продукты, растворяющиеся при размораживании ловушки. Эти продукты, по-видимому, содержат винильные группы, которые дают соответствующие полосы поглощения в ИК-спектрах, а вследствие своей нелетучести они не могут быть обнаружены методом хроматографии.

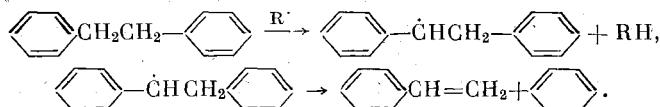
В газообразных продуктах деструкции было обнаружено большое количество водорода, что указывает на молекулярный характер дегидрирования, приводящий к образованию двойных связей *транс*-стильбенового типа. Протекание реакции молекулярного дегидрирования подтверждается также данными о пиролизе дибензила. При прогреве дибензила в ампулах в том же температурном интервале, в котором изучалась деструкция полимера, одним из основных продуктов деструкции были стильбен и водород.

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые соображения относительно механизма термического разложения поли-*n*-ксилилена. Протекает два независимых параллельных процесса: разрыв связей С—С в звеньях  $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$ , которые являются самыми слабыми в структуре *n*-ксилилена, и дегидрирование этих звеньев, которое ведет к появлению более прочной сопряженной структуры



устойчивой в условиях наших опытов [12]. Характер продуктов деструкции (ди-, три-, тетра- и пентамеры) говорит о том, что термический разрыв цепей поли-*n*-ксилилена протекает по закону случая.

Анализ продуктов деструкции дибензила показал, что наряду со стиленом и водородом появляются также бензол и стирол, указывающие на то, что в этой системе протекает реакция передачи цепи:



Протекание этой реакции в полимере, по-видимому, незначительно, поскольку продукты этой реакции: бензол, толуол, *n*-метилэтилбензол и *n*-диэтилбензол представлены в очень малых количествах (табл. 2).

### Выводы

1. Изучено термическое разложение поли-*n*-ксилилена, полученного пиролизом *n*-ксиола и по реакции Вюрца.
2. Идентифицированы продукты распада указанного полимера.
3. Сделан вывод о том, что при термическом распаде поли-*n*-ксилилена протекают два независимых параллельных процесса: разрыв C—C-связей в этиленовых звеньях, соединяющих бензольные кольца, и дегидрирование этих звеньев.
4. Характер продуктов деструкции показывает, что термическая деструкция поли-*n*-ксилилена протекает по закону случая.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
15 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Disc. Faraday Soc., **2**, 46, 1947.
2. M. Szwarc, J. Polymer Sci., **6**, 319, 1951.
3. L. A. Errede, B. F. Landrum, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4952, 1957.
4. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res., Nat. Bur. Standards, **55**, 223, 1955.
5. J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., **41**, 133, 1959.
6. L. A. Errede, M. Szwarc, Quart. Revs., **12**, 301, 1958.
7. R. Fusco, S. Chiavarelli, G. Palazzo, D. Bovet, Gazz. Chim. Ital., **78**, 951, 1948.
8. M. H. Kaufman, H. F. Mark, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., **13**, 3, 1954.
9. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншнейдт, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед., **2**, 1383, 1960.
10. R. S. Corley, H. S. Haas, M. W. Kane, D. F. Livingston, J. Polymer Sci., **13**, 137, 1954.
11. О. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
12. D. F. Hoeg, D. F. Lusk, E. P. Goldberg, J. Polymer Sci., **2B**, 697, 1964.

### STUDYING OF POLY-*p*-XYLILENE THERMAL DEGRADATION

*A. T. Kalashnik, I. E. Kardash, T. S. Shpitonova,  
A. N. Pravednikov*

#### Summary

Thermal degradation of poly-*p*-xylilene was studied at 420—440°C in high vaccum. The products of the polymer degradation are the polydisperse mixture of different molecules. Identification of the products was carried out by means of IR-spectroscopy, chromatography and by chemical ways. On the basis of the experimental data the conclusion was drawn that there are two independant parallel processes at thermal poly-*p*-xylilene degradation: cleavage of C—C bonds in ethylene units joining benzene rings and dehydration of the units. The character of the degradation products shows that poly-*p*-xylilene degradation procedes on random mechanism.