

УДК 541.64+678=13+678.01:53/54

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ *ортого*- И *пара*-*КСИЛИЕНОВ*
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ

*B. C. Кравцов, A. T. Калашник, N. K. Мощинская,
A. H. Праведников*

В результате огромного интереса, проявляемого в последнее время к термостойким полимерам, вопросы их получения и исследования стали особенно актуальными. К таким полимерам принадлежит поли-*n*-ксилилен и его сополимеры, обладающие, кроме термической устойчивости, рядом ценных свойств [1].

В литературе уделено много внимания получению поли-*n*-ксилилена и его сополимеров различными методами [2—8].

В настоящей работе описан синтез сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов с различным содержанием *o*- и *n*-изомеров из смеси *o*- и *n*-ксилилтриметиламмонийхлоридов и проведено сравнительное изучение структуры и термической стабильности полученных сополимеров и гомополимера *n*-ксилилена.

Механизм образования поли-*n*-ксилилена и родственных соединений из солей ксилилтриметиламмония сводится к механизму Гофмановского расщепления этих солей с образованием *n*-ксилилена с последующей его полимеризацией.

Экспериментальная часть

Ксилилтриметиламмонийхлориды (КТАХ) получали прибавлением при охлаждении (реакция экзотермична) 24 г *o*- или *n*-ксилихлорида или хлорметилтолуола к 60 г 20%-ного спиртового раствора триметиламина. Смесь выдерживали при перемешивании 1 час и после охлаждения до 0°

Таблица 1

Характеристика
ксилилтриметиламмонийхлоридов

Вещество	Выход, %	°С	Cl, %	
			найдено	вычислено
КТАХ	88	184—185	17,25; 17,20	17,75
КТАХ	66	204—206	17,18; 17,16	17,75
Смесь <i>o</i> - и <i>n</i> -изомеров КТАХ	82	176—178	17,21; 17,19	17,75

П р и м е ч а н и е. КТАХ гигроскопичны.

отфильтровывали, промывали сухим бензолом и эфиром, перекристаллизовывали из возможно меньшего количества абсолютного спирта и сушили в вакууме при 80—90°. Свойства полученных веществ представлены в табл. 1. Хлорметилтолуол получали по методике, описанной ранее [9]. После очистки хлорметилтолуол представлял собой примерно равномолекулярную смесь *o*- и *n*-ксилилхлоридов [10, 11].

Таблица 2

Характеристика сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов

Исходные КТАХ	Выход очищенного полимера %	T. пл., °C	Найдено, % *	
			C	H
<i>n</i> -КТАХ	81,5	350—360	91,71	7,80
10% <i>o</i> -КТАХ + 90% <i>n</i> -КТАХ	78,0	265—270	91,82	7,76
25% <i>o</i> -КТАХ + 75% <i>n</i> -КТАХ	62,5	265—270	91,80	7,71
50% <i>o</i> -КТАХ + 50% <i>n</i> -КТАХ	56,0	218—225	91,73	7,82
Смесь солей из хлорметилтолуола (ХМТ)	52,0	218—240	91,79	7,74

* Вычислено, % : C 92,26; H 7,74

Поликсилиены. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и воронкой помещали раствор 65 г NaOH в 100 мл воды и нагревали до кипения. В кипящую щелочь при перемешивании в атмосфере азота добавляли 15 г соответствующего изомера или смесь изомеров КТАХ в 20 мл воды. Смесь кипятили 4 часа и затем выливали в 500 мл дистиллированной воды. Полученные полимеры отфильтровывали, промывали горячей водой, экстрагировали горячим спиртом и бензолом и сушили в вакууме. Выход, состав и свойства сополимеров представлены в табл. 2.

Бицикло- и трицикло-*o*-ксилиены. 15 г *o*-КТАХ подвергли щелочному разложению, как описано выше, и получили 6,9 г (88% от теоретического) светло-желтой массы, которую промывали водой и подвергали вакуум-разгонке. Получили: бицикло-*o*-ксилилен, 3 г, т. кип. 135—140°/3 мм, белые кристаллы из спирта, т. пл. 110—111,5° (по литературным данным, т. пл. 112—112,5° [8]); трицикло-*o*-ксилилен, 3,1 г (45% от теоретического), т. кип. 220—230°, светло-желтая, не кристаллизующаяся масса, т. размягч. 25—30°.

Найдено, % C 92,5; 92,41; H 7,88; 7,65, M 311—315
(криоскопия в бензole)

$C_{24}H_{24}$. Вычислено; % C 92,26; H 7,74; M 312,5

Термическую стабильность сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов изучали по потере веса в вакууме в пределах температур от 410 до 460 и давления 10^{-3} мм и при постепенном повышении температуры со скоростью 5 град/мин в токе аргона на дериваторграфе системы Ф. Паулик и др.

Результаты и их обсуждение

Получены сополимеры при соотношениях *o*-КТАХ : *n*-КТАХ, равных 1 : 9; 2,5 : 7,5; 4 : 1; 7,5 : 2,5. Найдено, что замена NaOH на KOH при разложении ксилилтриметиламмониевых солей приводит к снижению выхода полимера в 2—2,5 раза. Выход сополимеров также уменьшается при увеличении содержания *o*-изомера; при этом снижается температура плавления полимера. Сополимер 7,5 : 2,5 имеет низкую температуру плавления (125—140°) и представляет собой хрупкую стеклообразную проз-

рачную массу светло-желтого цвета. Сополимеры 1 : 9, 2,5 : 7,5 и 1 : 1 нерастворимы в обычных низкокипящих углеводородных растворителях, но растворимы в дифениле при нагревании до температуры кипения растворителя и выпадают из раствора при охлаждении. Полученные сополимеры содержат примеси, растворимые в кипящем спирте и бензole. Эта растворимая часть представляет собой продукты циклизации *o*- и *n*-ксилиленов, причем склонность к циклизации *o*-ксилилена намного

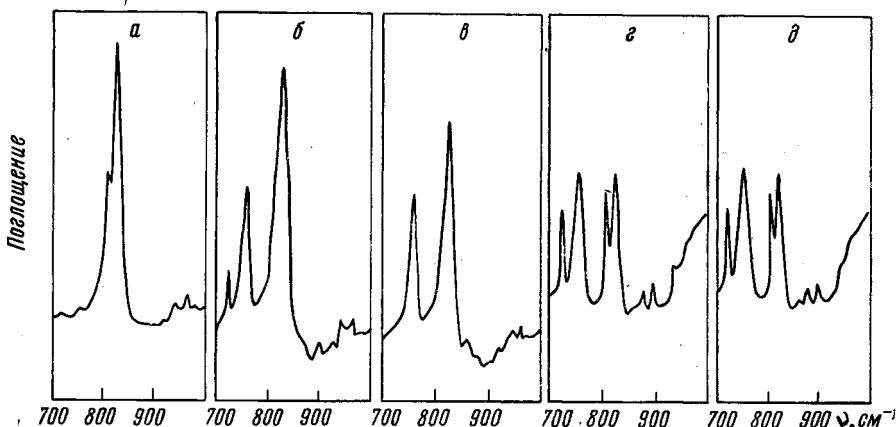


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов:
a — поли-*n*-ксилилен; *b* — сополимер 1 : 9; *c* — сополимер 2,5 : 7,5; *d* — сополимер из ХМТ;
e — сополимер 1 : 1

выше, чем *n*-ксилилена. Это подтверждается тем, что в принятых нами условиях не удалось получить поли-*o*-ксилилен; получены лишь бициклический и ранее не описанный трицикло-*o*-ксилилен с хорошими выходами (см. экспериментальную часть).

Все полученные сополимеры обладают заметной текучестью на холду под давлением. Из образцов сополимеров в форме гранул были получены таблетки размером 15 × 5 × 1 мм прессованием при комнатной температуре под давлением 150 кГ/см². Они имели гладкую блестящую поверхность и структура гранул в таблетках не сохранялась.

Относительное содержание *o*- и *n*-ксилильных звеньев в сополимерах определяли методом ИК-спектроскопии по поглощению в области 756 (*o*-ксилилен) и 823 см⁻¹ (*n*-ксилилен). Спектры снимали на спектрометре UR = 10. Для съемок точные навески исследуемых образцов по 0,001 г запрессовывали с KBr (0,1 г). Полученные спектры представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, относительная интенсивность полос поглощения в области 756 и 823 см⁻¹, относящихся к деформационным колебаниям C—H-связей ароматического ядра, замещенного соответственно в *o*- и *n*-положениях, соответствует относительному содержанию изомеров в исходной реакционной смеси.

Для изучения структуры сополимеров и гомополимера *n*-ксилилена, полученного в аналогичных условиях, были сняты рентгенограммы в цилиндрической камере радиуса 5,73 см с применением К_α излучения меди, фильтрованного никелем. На рентгенограмме поли-*n*-ксилилена имелись интенсивные дифракционные полосы, отвечающие периодам 5,19, 4,44 и 4,0 Å, что соответствует смеси *α*- и *β*-форм поли-*n*-ксилилена [3]. На рентгенограммах сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов 1 : 9 и 2,5 : 7,5 наблюдались полосы 5,19 и 4,0 Å; следовательно, их структура отвечает *α*-форме поли-*n*-ксилилена. У сополимера 2,5 : 7,5 полосы более размытые, чем у сополимера 1 : 9.

Сополимер *o*-*n*-ксилиленов 1 : 1 и сополимер, полученный из ХМТ, обнаруживали те же периоды идентичности, что и два первых сополимера, только дифракционные полосы этих образцов представляли собой диффузные гало.

Сравнение степени кристалличности гомополимера и сополимеров ксилиленов мы произвели методом фотометрирования рентгенограмм. Эти данные представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, увеличение содержания *o*-изомера в сополимере приводит к резкому уменьшению кристалличности полимера. Сополимер 1 : 1 является уже полностью аморфным. Таким образом, внедрение звеньев *o*-ксилилена между звеньями *n*-ксилилена приводит к аморфизации полимера.

Этим можно объяснить уменьшение термостойкости сополимеров по сравнению с гомополимером. На рис. 2 и 3 видно, что термическая стабильность сополимеров ниже термической стабильности поли-*n*-ксилилена. По мере увеличения содержания в сополимере

мира *o*-ксилиленовых звеньев термостабильность образцов постепенно понижается. Нагревание поли-*n*-ксилилена и сополимера 1 : 1 в вакууме в течение 1 часа при различных температурах показало более высокую

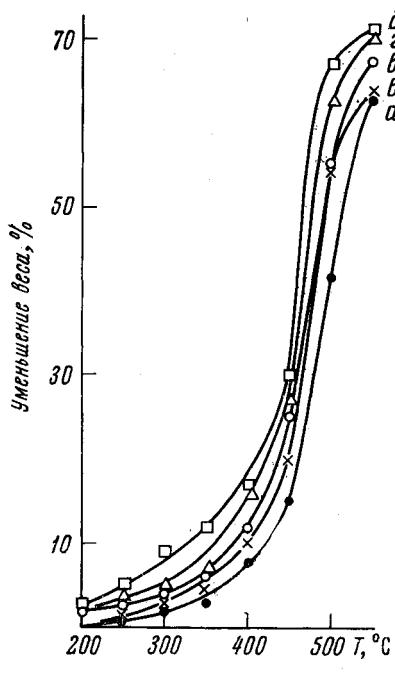


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода летучих веществ от температуры нагревания сополимеров *o*- и *n*-ксилиленов. Скорость нагревания 5 град/мин

Пояснение кривых см. рис. 1

Рис. 3. Сравнение термостойкости поли-*n*-ксилилена (1) и сополимера 1 : 1 (2)

A — потеря в весе через 1 час нагревания при соответствующей температуре термическую стабильность поли-*n*-ксилилена. Так, при 430° за 1 час нагревания потеря в весе поли-*n*-ксилилена составляла только 10%, в то время как сополимер 1 : 1 потерял 67% веса.

Изменение термостойкости сополимеров именно за счет изменения кристалличности подтверждается также тем, что общая энергия актива-

Таблица 3
Сравнение степени кристалличности полимеров

Полимер	Доля кристаллической составляющей, %
Поли- <i>n</i> -ксилилен	30
Сополимер 1 : 9	10
Сополимер 2,5 : 7,5	3
Сополимер из ХМТ	2
Сополимер 1 : 1	0,3

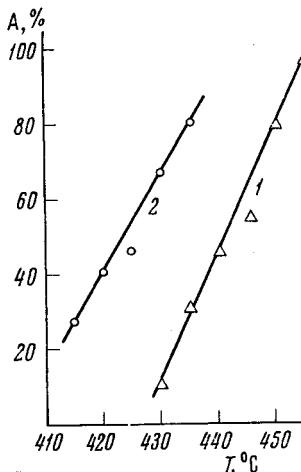


Рис. 3

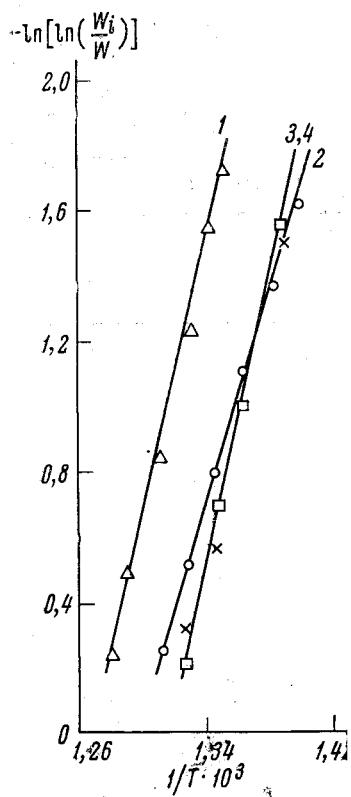


Рис. 4. Зависимость двойного логарифма относительной скорости удаления летучих от обратной температуры

Измерения проводили в атмосфере аргона при скорости нагревания 5 град/мин: 1 — поли-*n*-ксилилен; 2 — сополимер 2,5 : 7,5; 3 — сополимер 1 : 1; 4 — сополимер из ХМТ

держания *o*-изомера в полимерной цепи закономерно уменьшается кристалличность сополимеров.

3. Сравнительное изучение термостойкости гомополимера и сополимеров показало, что сополимеры имеют более низкую термическую устойчивость по сравнению с гомополимером, что объясняется их более аморфной структурой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
17 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Errede, N. Knoll, J. Polymer Sci., 60, 33, 1962.
2. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 39, 46, 1947.
3. C. J. Brown, A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1953, 3270.
4. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншейдт, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед. 2, 1383, 1960.
5. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., 7, 232, 1965.
6. Англ. пат. 807196, 1959; Zbl., 36, 12208, 1960.
7. L. A. Errede, M. J. Hogt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 436, 1960.
8. L. A. Errede, J. Amer. Chem. Soc., 83, 949, 1961.

ции термической деструкции гомо- и сополимеров ксилиленов, рассчитанная из данных, полученных при нагревании образцов в инертной атмосфере при скорости нагревания 5 град/мин, имеет в пределах ошибки опыта одинаковую величину, равную 45—47 ккал/моль.

Расчет энергии активации производили по методике, описанной в [12] для реакции первого порядка.

На рис. 4 представлена зависимость двойного логарифма относительной скорости удаления летучих от обратной температуры. Так как величины энергии активации рассчитаны в области температур, где полимер находится в расплавленном состоянии, энергия разрушения кристаллической решетки не входит в величину энергии активации. Следовательно, изменение термостабильности сополимеров происходит не за счет изменения прочности связей С—С, а за счет аморфизации структуры при введении *o*-изомера в полимерную цепь.

Авторы выражают свою благодарность В. М. Возженнникову за съемку рентгенограмм.

Выводы

1. Из смеси *o*- и *n*-ксилилtrimетиламмонийхлоридов в различных соотношениях получены сополимеры *o*- и *n*-ксилиленов с различным содержанием *o*- и *n*-изомеров в цепи.

2. Методом рентгеноструктурного и спектрального анализа изучена их структура. Показано, что структура сополимеров является более аморфной, чем структура гомополимера *n*-ксилилена, причем с увеличением со-

9. А. Е. Кретов, И. Ф. Силин, А. М. Корчагина, Г. Б. Локшин, С. Н. Китаина, Ж. прикл. химии, 33, 2329, 1960.
10. S. Audo, T. Takahaski, S. Iwabuchi, Coro, Cykencö, нэмпо, Annual Rept. Engng. Res., 16, 1, 1957.
11. И. Назаров, А. Семеновский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 972.
12. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 231, 1965.

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF *o*- AND *p*-XYLILENES AND STUDY OF THEIR STRUCTURE AND THERMOSTABILITY

*V. S. Kravtsov, A. T. Kalashnik, N. K. Moshchinkaya,
A. N. Pravednikov*

Summary

Copolymers of *o*- and *p*-xylilenes of *ortho-para* ratios 1 : 9, 2,5 : 7,5, 7,5 : 2,5 have been obtained from the mixture of *o*- and *p*-isomers of xyliltrimethylammoniumchloride and similar salts. From the X-ray and spectra data it has been amorphous than that of homo-*p*-xylilene and being less crystalline with higher *o*-isomer content. The copolymers turn out to be less thermostable than the homopolymer that is attributed to the more amorphous structure.