

УДК 541.64:542.953

СВЯЗЬ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕМ
И СВОЙСТВАМИ ПОЛИАРИЛЕНМЕТИЛЕНОВ*Иванилова О. Т., Коршак В. В., Гашников Н. П.,
Литвинова Л. Ф., Елинек В. И., Чучин А. Е.*

Приведены условия синтеза и характеристики полиариленметиленов с ММ ~2400, полученных поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана и катализаторов Фриделя-Крафтса, а также конденсацией толуола, кумолы, *m*- и *n*-ксилола, дурола, дифенилметана, дифенилэтана, дифенила, нафталина и антрацена с формальдегидом в кислой среде. С помощью ИК-спектров, гель-хроматографии и рентгеноструктурного анализа проведены сопоставительный анализ, оценка строения и возможных типов замещения в ароматическое ядро у синтезированных полиариленметиленов.

Обнаруженный эффект ингибирования термоокислительной деструкции ряда полимеров полиариленалкиленами, в частности полиариленметиленами (ПАМ) [1–5], потребовал синтеза эффективных полиариленметиленовых добавок, активность которых как ингибиторов обусловлена рядом факторов.

Ранее было изучено строение некоторых полиариленалкиленов, различающихся характером ароматического фрагмента и алкиленовой частью (полиариленметилены и полиариленэтилены) [6]. Поскольку ПАМ характеризуются большей реакционной способностью, чем полиариленэтилены [7], основное внимание было удалено именно их синтезу, изучению строения и реакционной способности [8]. В настоящее время ПАМ уже выпускают в промышленном масштабе. При этом синтез ПАМ осуществляют таким образом, чтобы получить олигомеры с минимальным содержанием хлорметильных, метилольных и алкооксильных (в зависимости от способа получения) функциональных групп, которые понижают ингибирующую активность и устойчивость ПАМ к действию высоких температур [9].

Недавно было показано [10, 11], что ингибирующая активность ПАМ также зависит от их ММ, и возникла необходимость изучить влияние степени разветвления, наличия и положения заместителей в ароматических ядрах, а также числа ароматических ядер в элементарном звене ПАМ на их ингибирующую активность. Для этого потребовалось получить образцы ПАМ с различной ММ и различными типами замещений в ароматическом ядре.

Поликонденсацией хлористого бензила в присутствии различных количеств дифенилметана и $TiCl_4$ как катализитической добавки был синтезирован ряд не содержащих функциональных групп полифениленметиленов (ПФМ) с $M_n=350$ –2370 (ПФМ-I – ПФМ-VIII) (табл. 1). Поликонденсацию проводили так, как описано в работе [6]. ПФМ с близкими значениями ММ и различным характером замещения получали, осуществляя поликонденсацию хлористого бензила и дифенилметана в присутствии разных катализаторов [12, 13]: $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ (ПФМ-IV, ПФМ-IX – ПФМ-XI) (табл. 1). ПАМ, содержащие метильные, изопропильные, фенильные и аралкильные заместители в ароматическом ядре, получали поликонденсацией *m*- и *n*-ксилолов, дурола, толуола, изопропилбензола, дифенила, дифенилметана и дифенилэтана с формальдегидом в кислой среде. Полидимерные ПАМ получали поликонденсацией нафталина и антрацена с формальдегидом (табл. 2).

Реакцию осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и капилляром для продувки азотом. К раствору, состоящему из смеси концентрированной серной и уксусной кислот, добавляли параформ и растворяли при 100° ~30 мин при перемешивании. Затем в раствор вводили ароматический углеводород и перемешивали реакционную смесь при 110° в течение времени, указанного в табл. 2. Полученный раствор или расплав олигомера (в последнем случае добавляли раство-

ритель) отмывали водой до нейтральной реакции, олигомер выделяли осаждением в этиловый спирт с последующей отмыкой низкомолекулярных фракций этиловым спиртом. Готовый продукт сушили под вакуумом при 20–70° до постоянного веса.

Для оценки ММР синтезированных олигомеров проводили турбидиметрический анализ их растворов на приборе ФЭТ-1; для каждой группы олигомеров подбирали свою систему осадителя – растворитель. Если для ПФМ-I – ПФМ-VIII наиболее удачной оказалась система ацетон – вода с концентрацией олигомера 0,003 вес.%, то для ПФМ-IX – ПФМ-XII были выбрана система бензол – изопропиловый спирт с концентрацией олигомера 0,3 вес.%. В качестве сравнительной характеристики ММР олигомеров использовали величину $2 h/b$, где h – высота пика дифференциальной

Таблица 1

**Условия получения полифениленметиленов общей формулы
 $H-[C_6H_4-CH_2]_n-C_6H_5^*$**

Обозначение ПФМ	n	Условия получения				
		исходные вещества		катализатор, моли	T°	время, ч
		хлористый бензил, моли	дифенилметан, моли			
I	3	0,2	0,1	TiCl ₄ ** 0,01	20	14
II	5–6	0,6	0,15	0,012	20 85	2 2,5
III	7	0,6	0,1	0,012	20 80	3 2
IV	9	0,8	0,1	0,016	20 80	0,75 1,5
V	10	1	0,1	0,02	20 70	0,7 2
VI	19	1	0,05	0,02	20 80	0,6 1
VII	21	1	0,025	0,02	20 100	0,65 0,5
VIII	26	1	0,0167	0,02	20 100	0,5 0,5
IX	9	0,5	0,05	AlCl ₃ 0,0075	20 60	0,25 2
X	9	0,5	0,05	FeCl ₃ 0,001	70	3
XI	9	0,5	0,05	SnCl ₄ 0,01	60 80	1,5 3,5

* ПФМ-I – ПФМ-XI получены поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана. Реакцию вели под азотом.

** ПФМ-I – ПФМ-VIII получены в присутствии TiCl₄.

турбидиметрической кривой, $b/2$ – ширина полувысоты пика (рис. 1). Турбидиметрические кривые, соответствующие отдельным образцам ПФМ (рис. 1), мономодальны и имеют разные области осаждения. Кривая механической смеси трех олигомеров разной молекулярной массы, взятых в разных количествах, имеет ярко выраженный тримодальный характер, что свидетельствует о возможности разделения синтезированных ПФМ. Гель-хроматографический анализ¹ осуществляли на жидкостном хроматографе «Уотерс G-200», на колонке, заполненной стирогелем, при комнатной температуре, элюент – ТГФ. Скорость прохождения элюента – 1 мл/мин, концентрация ПФМ в тетрагидрофуране – 1 вес.%. Детектирование проводили по изменению оптической плотности полосы 254 нм.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре УРС-50 U, пользуясь Cu K_α-излучением ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), фильтрованным никелевой диафрагмой. Каждый образец в виде тонкого порошка исследовали не менее двух раз, к рассмотрению принимали рентгенограммы, рефлексы на которых воспроизводились по положению и интенсивностям. Перед каждой съемкой интенсивность рентгеновского луча проверяли по α -кварцу и в случае необходимости изменяли таким образом, чтобы высота максимального пика совпадала с шириной диагностической бумаги. Межплоскостные расстояния определяли известным способом по формуле Брегга – Вульфа. Интенсивность рефлексов (высоту пиков) устанавливали относительно величины основной интерференции α -кварца, условно принятой за 10 единиц.

Температуру текучести и температуру плавления олигомеров определяли по термомеханическим кривым, которые были сняты при действии постоянной сжимающей нагрузки 0,5 кг/см² и скорости подъема температуры – 1 град/мин.

¹ Гель-хроматографический анализ был проведен Д. Д. Новиковым.

Таблица 2

**Условия получения полиариленметиленов общей формулы
H-[ArCH₂]_n-X ***

Название	Условное обозначение	Аг	Х	n	Условия получения		
					исходные продукты, их мольное соотношение	T°	время, ч
Полифенилфениленметилен	ПФФМ	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	-	Дифенил : формальдегид, 1 : 2	100	0,5
Полифенилметиленфениленметилен (полифениленметилен)	ПФМФМ (ПФМ-ХII)	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₅	5	Дифенилметан : формальдегид, 1 : 2	100	0,5
Полифенилэтиленфениленметилен	ПФЭФМ	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	2	Дифенилэтан : формальдегид, 0,8 : 1	100	0,5
Политолуилиленметилен	ПТМ	C ₆ H ₃ -CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃	7	Толуол : формальдегид, 1 : 2	100	0,5
Поликумиленметилен	ПКМ	C ₆ H ₃ -CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ -CH(CH ₃) ₂	10	Кумол : формальдегид, 1 : 2	100	0,5
Полиметоксилиленметилен	ПмКМ	CH ₃ -C ₆ H ₂ -CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₃ -CH ₃	4	m-Ксилол : формальдегид, 1 : 1	100	0,5
Полипараоксилиленметилен	ПпКМ	CH ₃ -C ₆ H ₂ -CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₃ -CH ₃	-	p-Ксилол : формальдегид, 1 : 1	100	0,5
Полидуриленметилен	ПДМ	(CH ₃) ₂ -C ₆ H-(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ -C ₆ H-(CH ₃) ₂	-	Дурол : формальдегид, 1 : 1	100	0,5
Полинафтителленметилен	ПНМ	Нафтилен	Нафтил	4	Нафталин : формальдегид, 1 : 1	100	0,5
Полиантрациленметилен	ПАНМ-1 *** ПАНМ-2	Антрацилен	Антрацил	2,5	Антрацен : формальдегид, 1 : 1	100	0,5
						110	3

* ПАМ получены поликонденсацией ароматического углеводорода с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты (удельный вес 1,84) и уксусной кислоты, взятых в мольном соотношении 1 : 10.

** Под током азота.

*** ПАНМ был разделен на 2 фракции: растворимую в бензоле при комнатной температуре — ПАНМ-1, и нерастворимую в бензоле — ПАНМ-2.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Образцы представляли собой тонкие пленки, полученные из растворов в CCl_4 , или таблетки, запрессованные с КВр. Предварительно было установлено, что характер спектра не зависит от способа приготовления образца.

Олигомеры ПФМ-I – ПФМ-VIII, полученные поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана и TiCl_4 (табл. 1), отличаются друг от друга ММ ($\bar{M}_n=350-2370$) и характеризуются довольно близким характером MMP (табл. 3). Все эти олигомеры растворяются в ацетоне, бензоле, хлороформе, CCl_4 и ТГФ.

На рентгенограммах образцов ПФМ-I – ПФМ-VIII имеются два размытых рефлекса, свидетельствующие об аморфной структуре этих олигомеров. Границы полуширины первого рефлекса во всех случаях соответствуют межплоскостным расстояниям 5,50 и 3,92 Å, интенсивность и положение максимума первого рефлекса – 4,75 Å. Границы очень

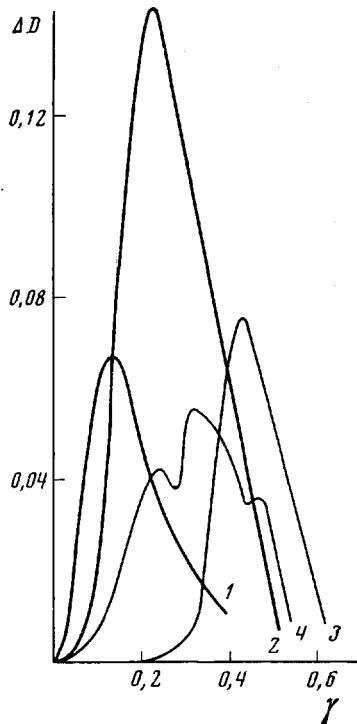


Рис. 1

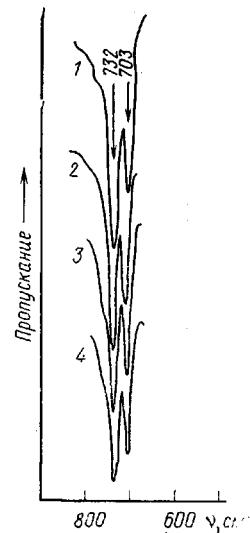


Рис. 2

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования 0,003%-ных растворов полифениленметиленов (система ацетон – вода): 1 – ПФМ-VIII ($\bar{M}_n=2370$); 2 – ПФМ-V ($\bar{M}_n=930$), 3 – ПФМ-II ($\bar{M}_n=580$), 4 – механическая смесь ПФМ-I, ПФМ-V, ПФМ-VIII, взятых в весовом соотношении 1 : 1 : 1

Рис. 2. ИК-спектры полифениленметиленов разной ММ, синтезированных поликонденсацией хлористого бензила по Фриделю-Крафтсу: 1 – ПФМ-II ($\bar{M}_n=580$, $K=1,70$); 2 – ПФМ-III ($\bar{M}_n=700$, $K=1,54$); 3 – ПФМ-IV ($\bar{M}_n=870$, $K=1,32$); 4 – ПФМ-V ($\bar{M}_n=930$, $K=1,3$)

слабого второго рефлекса для указанных образцов также практически совпадают, что свидетельствует об идентичном характере их аморфной структуры.

В ИК-спектрах ПФМ с различной ММ присутствуют две очень интенсивные полосы 703 и 732 см^{-1} (рис. 2), которые следует отнести к *моно*- [14, 15] и *ортого*-замещенным ароматическим ядрам соответственно. Для *m*- и *n*-замещений наблюдаются обычно более высокие частоты неплоских деформационных колебаний бензольного кольца [16]. *Моно*-замещениями обусловлена, видимо, также и полоса 1032 см^{-1} .

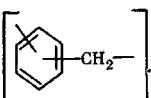
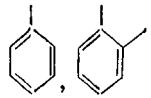
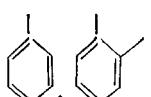
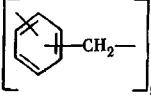
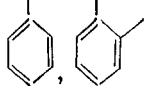
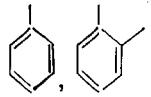
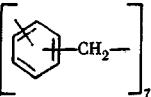
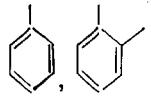
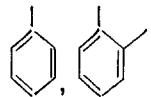
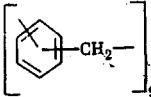
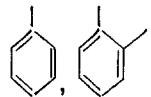
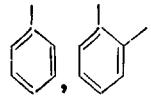
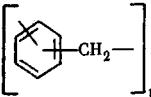
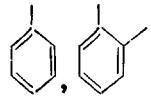
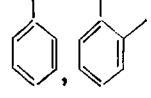
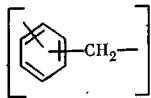
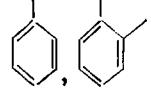
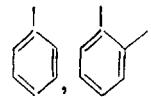
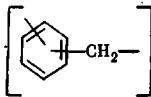
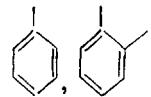
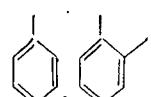
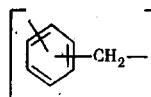
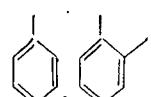
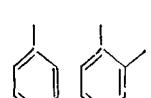
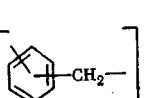
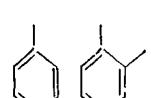
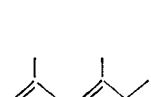
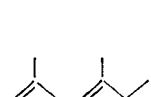
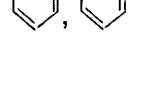
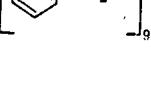
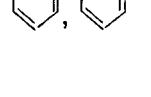
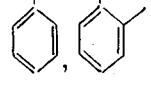
Обычно полибензилы, получаемые поликонденсацией хлористого бензила, имеют разветвленную структуру [17]. Из ИК-спектров синтезированных олигомеров были определены значения K , представляющие собой отношения интенсивностей поглощения при 732 и 703 см^{-1} и характери-

Характеристика и наиболее вероятные типы

Условное обозначение	ММ *	Элементный состав, %		Характер и содержание функциональных групп, %	Окраска и консистенция при 20°	T° тек	T° пл	Фазовое состояние			
		C	H								
1	2	3	4	5	6	7	8	9			
ПФМ-I	350 348	93,2 93,1	6,80 6,90	Cl отсутствует	Оранжевая смола	—	—	Аморфный			
ПФМ-II	580 618	93,16 93,2	6,80 6,80	То же	То же	—	—	»			
ПФМ-III	700 709	93,13 93,08	6,85 6,92	»	»	18–23	—	»			
ПФМ-IV	870 890	93,06 93,03	6,92 6,97	»	»	20–26	—	»			
ПФМ-V	930 981	93,11 92,96	6,87 7,04	»	Желто-оранжевый порошок	30–45	—	»			
ПФМ-VI	1760 1794	93,15 92,97	6,83 7,03	»	То же	50–75	—	»			
ПФМ-VII	2050 2065	93,19 92,97	6,80 7,03	»	Желтый порошок	65–80	—	»			
ПФМ-VIII	2370 2334	93,27 93,05	6,71 6,95	»	То же	55–80	—	»			
ПФМ-IX	890 878	94,13 94,3	5,87 5,7	»	Темно-желтая смола	36	—	Аморфный			
ПФМ-X	900 879	94,05 94,19	5,91 5,81	0,045 Cl	Красновато-желтый порошок	26–28	—	»			
ПФМ-XI	860 891	93,08 92,92	6,88 7,08	0,036 Cl	Оранжевая смола	-12 – -15	—	»			

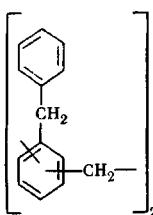
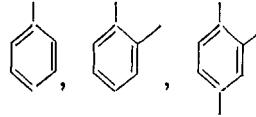
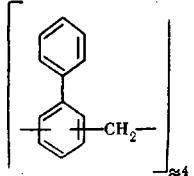
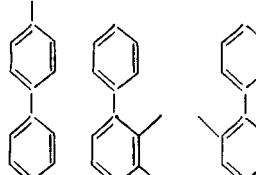
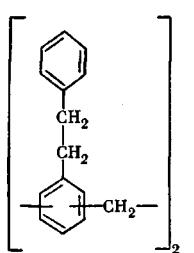
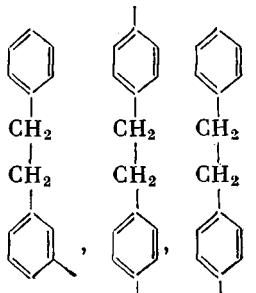
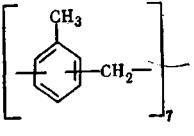
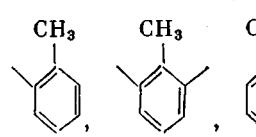
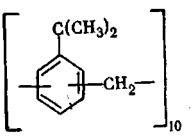
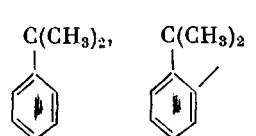
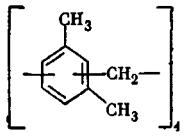
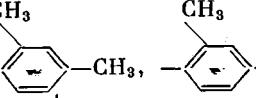
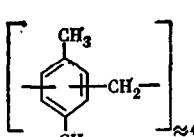
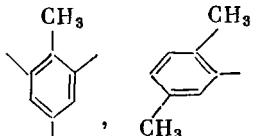
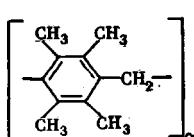
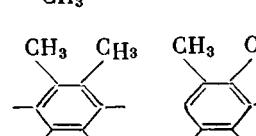
Таблица 3

замещений в полиариленметиленах

$2h/b$	Растор-имость в бензо-ле **	$[\eta]$ в ж-крево-ле при 25°, дЛ/г	K	Тип и количество арилен-алкиленовых звеньев в ПАА	Наиболее вероятные типы замещений в ароматических ядрах	
					10	11
10	11	12	13	14	15	
0,42	p	—	1,10		 	
0,35	»	—	1,70		 	
0,39	»	—	1,54		 	
0,58	»	—	1,32		 	
0,60	»	0,43	1,30		 	
0,23	»	—	1,61		 	
0,33	»	—	1,58		 	
0,38	»	—	1,59		 	
—	p (частич-но)	—	1,40		 	
25,60	p	—	1,35		 	
18,40	»	—	1,29		 	

Условное обозначение	ММ *	Элементный состав, %		Характер и содержание функциональных групп, %	Окраска и консистенция при 20°	T° тек	T° пл	Фазовое состояние
		С	Н					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПФМФМ (ПФМ-XII)	490 528	92,30 93,18	6,11 6,82	1,02 CH ₂ OH 0,58 CH ₃ COO	Светло-коричневая смола	-10--15	-	*
ПФФМ	- 818	92,08 93,88	5,70 6,12	1,02 CH ₂ OH 1,28 CH ₃ COO	Желто-белый порошок	40-80	-	Частично-кристаллический 7,5%
ПФЭФМ	560 570	91,11 92,63	6,29 7,37	1,38 CH ₂ OH 1,22 CH ₃ COO	Коричневая смола	-5	-	Аморфный
ПТМ	800 820	90,7 92,16	7,00 7,81	1,24 CH ₂ OH 1,06 CH ₃ COO	Темно-желтый порошок	20-22	-	*
ПКМ	1480 1440	91,10 90,83	8,94 9,17	CH ₂ OH CH ₃ COO } отсутствуют	Темно-коричневый порошок	50-60	-	*
П _м КМ	570 578	90,49 91,34	8,28 8,66	0,7 CH ₂ OH 0,56 CH ₃ COO	Желто-белый порошок	70-120	-	*
П _н КМ	- 578	89,61 91,34	7,91 8,66	1,44 CH ₂ OH 1,08 CH ₃ COO	Белый порошок	-	200-250	Частично-кристаллический (34-37%)
ПДМ	- 717	88,68 90,37	8,25 9,63	2,07 CH ₂ OH 1,11 CH ₃ COO	Серый порошок	-	250-280	То же 31%

Таблица 3 (продолжение)

$2h/b$	Раство- римость в бензо- ле **	$[\eta]$ в m -пред- ле при 25°, дЛ/г	K	Тип и количество арилен- алкиленовых звеньев в ПАА	Наиболее вероятные типы замещений в ароматических ядрах
10	11	12	13	14	15
39,60	»	—	—		
—	н. р.	0,21	—		
—	p	—	—		
—	»	—	—		
—	»	—	—		
—	»	—	—		
—	н. р.	0,37	—		
—	»	0,31	—		

Условное обозначение	ММ *	Элементный состав, %		Характер и содержание функциональных групп, %	Окраска и консистенция при 20°	T° тек	T° пл	Фазовое состояние	
		С	Н						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
ПНМ	$\frac{640}{688}$	93,12 94,18	5,3 5,82	0,72 CH ₂ OH 0,86 CH ₃ COO	Белый порошок	60–90	—	Частично-кристаллический 2,5%	
ПАНМ-1	$\frac{690}{748}$	93,63 94,65	5,39 5,35	1,14 CH ₃ COO	Желтый порошок	160–180	—	Аморфный	
ПАНМ-2	$\frac{-}{748}$	94,18 94,65	3,47 5,35	2,37 CH ₃ COO	Зелено-вато-желтый порошок	—	170–200	Частично-кристаллический 63%	

* Мол. масса определена криоскопически в бензole; здесь и для элементного состава в
** р — растворим, н.р.—нерасторим.

зующие относительное содержание в олигомере орто- и монозамещенных ароматических ядер, т. е. степень разветвленности структуры ПФМ. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1496 см⁻¹.

С увеличением ММ низших представителей полибензилов в ряду ПФМ-II — ПФМ-V ($M_n=580$ —930) значение K уменьшается от 1,7 до 1,3 (табл. 3), а при более высоких значениях ММ остается постоянным (для ПФМ-VI, ПФМ-VII и ПФМ-VIII с $M_n=1760$, 2050 и 2370 соответственно, $K \approx 1,6$). С ростом ММ меняется также температура текучести, которая возрастает вплоть до ПФМ-VI, а с дальнейшим увеличением ММ остается без изменений (табл. 3).

Олигомеры ПФМ-IV, ПФМ-IX, ПФМ-X и ПФМ-XI, полученные поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана и различных катализаторов — TiCl₄, AlCl₃, FeCl₃ и SnCl₄ (табл. 1), имеют, как уже отмечено, близкую величину ММ (870, 890, 900 и 860 соответственно). Из данных рентгеноструктурного анализа (рис. 3, a) следует, что эти олигомеры обладают аморфной структурой, имеющей, впрочем, разную степень упорядоченности молекулярных цепей, о чем свидетельствуют разные высоты размытых максимумов интерференций и положения их границ. Так, по степени упорядоченности олигомеры можно расположить в ряд (рис. 3, a): ПФМ-IX > ПФМ-X > ПФМ-IX > ПФМ-XI. Подтверждением различия в структуре может служить также температура текучести, которая, по данным термомеханических кривых, уменьшается в том же ряду (для ПФМ-IX, ПФМ-X, ПФМ-IV и ПФМ-XI, $T_{тек}$ 36, 27, 23 и -13° соответственно) (табл. 3). Разная средняя степень замещенности ароматических

Таблица 3 (окончание)

$2h/b$	Раство- римость в бензо- ле **	[η] в <i>m</i> -крезо- ле при 25°, дL/1	<i>K</i>	Тип и количество арилен- алкиленовых звеньев в ПАА	Наиболее вероятные типы замещений в ароматических ядрах
10	11	12	13	14	15
-	p	-	-	$\left[\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \right]_4$	
-	»	0,38	-	$\left[\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \right]_3$	
-	н. р.	0,32	-	$\left[\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \right]_{\approx 3}$	

числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

ядер в этом ряду подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3, б): доля орто-замещенных ядер уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение значения *K* от 1,4 до 1,2 (табл. 3).

Результаты гель-хроматографического анализа растворов ПФМ в ТГФ хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и термомеханики (рис. 3, в). Таким образом, наиболее вытянутой и наименее разветвленной структурой из рассмотренного ряда ПФМ обладает ПФМ-IX.

Такие ПАМ, как полифенилфениленметилен (ПФФМ), политолуилиденметилен (ПТМ), поликумиленметилен (ПКМ), полифенилэтиленфениленметилен (ПФЭФМ) и полифенилметиленфениленметилен (ПФМФМ) можно рассматривать как ПФМ, где один атом водорода в ароматическом ядре каждого элементарного звена замещен на фенильную, алкильную или аралкильную группу. Их получали поликонденсацией соответственно дифенила, толуола, изопропилбензола, дифенилэтана и дифенилметана с формальдегидом в кислой среде (табл. 2). Полученные ПАМ представляли собой более или менее окрашенные аморфные смолы, растворимые в бензole, за исключением ПФФМ, который растворим при комнатной температуре только в *m*-крезоле и при 140° в дифенилметане, анизоле и *n*-ксилоле.

Структура ПФФМ, судя по рентгенограмме, на которой на фоне размытого рефлекса 8,48–2,96 Å имеется три пика небольшой интенсивности (рис. 4, кривая 1), является частично-кристаллической. Относительное содержание кристаллической фазы составляет ~7,5%.

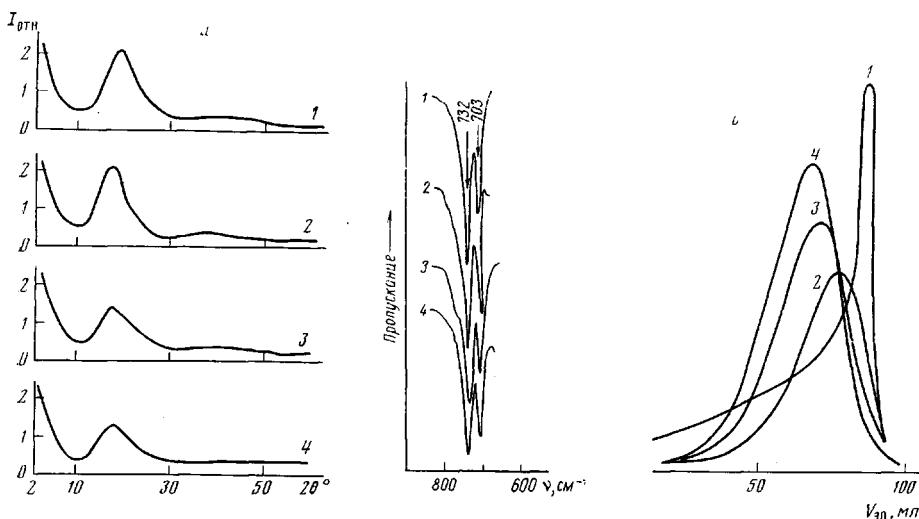


Рис. 3. Рентгенограммы (а), ИК-спектры (б), гель-хроматограммы (в) полифениленметиленов, синтезированных поликонденсацией хлористого бензила по Фриделю-Крафтсу в присутствии разных катализаторов: 1 – ПФМ-IX (катализатор AlCl_3 , $K=1,40$); 2 – ПФМ-X (FeCl_3 , $K=1,35$); 3 – ПФМ-IV (TiCl_4 , $K=1,32$); 4 – ПФМ-XI (SnCl_4 , $K=1,29$)

ИК-спектр ПФМ характеризуется очень интенсивным поглощением в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, спектр 3). Интенсивные полосы 860 и 700 см^{-1} следует отнести к *моно*-замещенным фениленовым ядрам, 760 см^{-1} – к *орт*-, $\sim 815\text{ см}^{-1}$ – к *пара*-, $\sim 790\text{ см}^{-1}$ – *1,2,3*-замещениям [15]. В области $2000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивна полоса при $1915\text{--}1910\text{ см}^{-1}$. С учетом меньших по интенсивности полос ~ 1940 , ~ 1870 , $\sim 1800\text{ см}^{-1}$ эта область спектра хорошо согласуется со сделанным выше отнесением типов замещений [16].

В ИК-спектре ПТМ (рис. 5, а, спектр 4) наблюдается поглощение при 760 см^{-1} , относящееся к *орт*- или *ди-орт*-замещениям. Значительно меньше интенсивность полосы 815 см^{-1} , которую можно отнести к *1,4*- или *1,2,4*-типу замещения в ядре [16].

В области внеплоскостных деформационных колебаний ИК-спектра ПФЭФМ наблюдаются три сильные полосы поглощения 812 , 760 , 705 см^{-1} , которые, видимо, обусловлены наличием *моно*-замещенных ароматических ядер (705 см^{-1}), *1,4*- (812 см^{-1}) и, с учетом слабого поглощения в области $960\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, *1,2,3*-замещенных ядер (760 см^{-1}) [14] (рис. 5, спектр 2).

Поглощение при 815 см^{-1} в ИК-спектре ПКМ относится к *пара*- или, возможно, к *1,2,4*-замещениям (рис. 5, спектр 5) [15]. В области $2000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наибольшую интенсивность имеет полоса $\sim 1900\text{ см}^{-1}$, которую вместе с полосами ~ 1940 и $\sim 1795\text{ см}^{-1}$ можно отнести к *орт*- и *моно*-замещенным ароматическим ядрам. Интенсивное поглощение при 1383 и 1363 см^{-1} характеризует наличие изопропильных групп [15].

ИК-спектр ПФМФМ (ПФМ-XII), полученного поликонденсацией дифенилметана с формальдегидом, в целом такой же, как и у рассмотренной группы полибензилов, полученных поликонденсацией хлористого бензила по Фриделю-Крафтсу (ПФМ-I – ПФМ-XI) (рис. 5, спектр 1). Кроме наблюдавшихся для других ПФМ полос 703 см^{-1} (*моно*-) и 732 см^{-1} (*орт*-замещения), здесь имеет место широкое поглощение в области $750\text{--}840\text{ см}^{-1}$ со слабо обозначенными пиками ~ 780 , $\sim 800\text{ см}^{-1}$ и четким пиком $\sim 838\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии *1,2,4*-замещенных ядер. Интенсивная полоса 1900 см^{-1} в сочетании с полосами меньшей интенсивности ~ 1940 и 1795 см^{-1} подтверждает присутствие *моно*- и *орт*-замещенных ядер [16].

Олигомеры, полученные из *m*- и *n*-ксилола (ПмКМ и ПнКМ соответственно), имеют существенные различия в структуре, что также отмечали авторы работы [18]. Если ПмКМ хорошо растворяется в бензоле, то

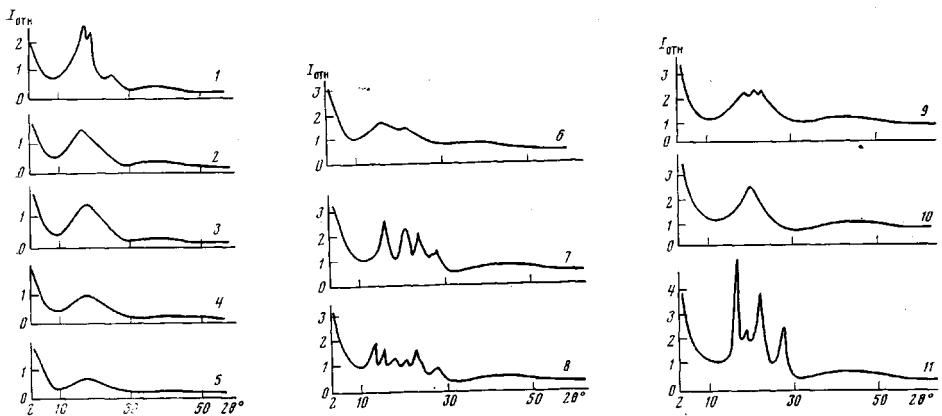


Рис. 4. Рентгенограммы полибензилов, синтезированных поликонденсацией ароматических углеводородов с формальдегидом: 1 – ПФФМ, 2 – ПТМ; 3 – ПФЭФМ, 4 – ПКМ, 5 – ПФМ-XII; 6 – ПнКМ, 7 – ПнКМ, 8 – ПДМ, 9 – ПНМ, 10 – ПАНМ-1, 11 – ПАНМ-2

ПнКМ лишь частично растворим в *m*-крезоле при комнатной температуре и при 140° в аниsole и в дифенилметане. ПнКМ имеет $T_{тек}$ =70–120°; для ПнКМ $T_{пл}$ =200–250°. Рентгенограмма ПнКМ имеет два размытых пика (рис. 4, кривая 6), причем по положению границ они совпадают с рефлексами выше рассмотренных аморфных полибензилов ПФМ-I – ПФМ-XII, в то время как высота и размытость пиков указывают на значительное отличие в характере упаковки молекулярных систем ПнКМ от вышеуказанных аморфных ПФМ.

ПнКМ обладает частично-кристаллической структурой, о чем свидетельствует наличие на рентгенограмме 7 рис. 4, четырех максимумов различной интенсивности [18, 19]; содержание кристаллической фазы 34–37%. Полоса 810 см⁻¹ в ИК-спектре ПнКМ может быть отнесена к 1,2,4-замещениям (рис. 5, спектр 6) вместе с полосами 1880 и 1828 см⁻¹. Полоса ~875 см⁻¹ в сочетании с другими (~770, 680 см⁻¹) свидетельствует о наличии 1,2,4,5-замещений.

ИК-спектр ПнКМ (рис. 5, спектр 7) имеет узкую интенсивную полосу 810 см⁻¹, которая характеризует 1,2,4-замещение, в пользу чего свидетельствует также поглощение при 1880 и 1828 см⁻¹. Полосы с максимумами при 895 и 870 см⁻¹ характерны для 1,2,4,6-замещений.

Олигомер, полученный поликонденсацией дурола с формальдегидом (ПДМ), обладает упорядоченным строением [18, 19], о чем можно судить по содержанию кристаллической фазы, которая составляет 31% (рис. 4, кривая 8), и температуре плавления (250–280°). Растворяется ПДМ лишь частично в *m*-крезоле и в дифенилметане при температуре выше 200°.

В ИК-спектре ПДМ полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям –CH₂- (2915 см⁻¹) и CH₃-групп (2945 и 2870 см⁻¹), имеют высокую интенсивность по сравнению с ароматическим поглощением при 3003 см⁻¹. В области 900–700 см⁻¹ наиболее интенсивное поглощение наблюдается при 865 см⁻¹, что характеризует высокую степень замещенности в ароматических ядрах (рис. 5, спектр 8).

Растворимая в бензоле фракция олигомера, полученного из антрацена и формальдегида (ПАНМ-1), имеет аморфную структуру. ПАНМ-2 (нерастворимая фракция вышеуказанного олигомера) и ПНМ (олигомер, полученный из нафталина и формальдегида) имеют частично-кристаллическую структуру, содержание кристаллической фазы составляет для ПАНМ-2 – 63%, для ПНМ – 2,5%.

В ИК-спектре ПНМ (рис. 5, спектр 9) наблюдаются полосы поглощения 3065, 3044 и 3010 см⁻¹, а также полоса 790 см⁻¹, характерные для конденсированных ароматических ядер [20]. Наличие полос 785, 775 и 685 см⁻¹ указывает на присутствие $\alpha(\alpha')$ -замещенных ядер, а полоса

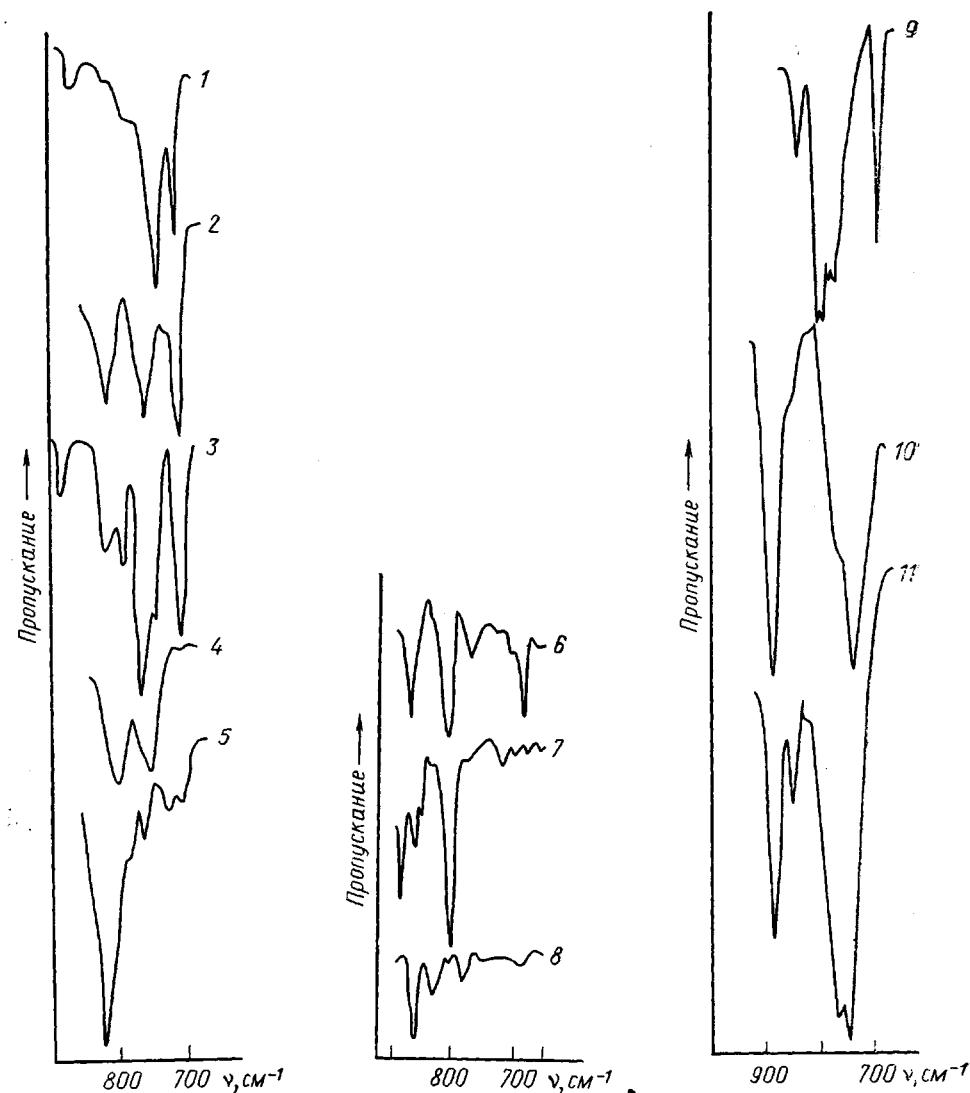


Рис. 5. ИК-спектры полибензилов, синтезированных поликонденсацией ароматических углеводородов с формальдегидом: 1 – ПФМ-XII, 2 – ПФЭФМ, 3 – ПФФМ, 4 – ПТМ, 5 – ПКМ, 6 – П_nКМ, 7 – П_nКМ, 8 – ПДМ, 9 – ПНМ, 10 – ПАНМ-2, 11 – ПАНМ-1

830 cm^{-1} может быть отнесена к небольшому количеству β -замещений, также возможно присутствие $\alpha\beta'$ ($\alpha'\beta$)-замещений. Более высокое замещение, видимо, не имеет места, на что указывает отсутствие полос выше 840 cm^{-1} [20, 21].

ИК-спектры ПАНМ-1 и ПАНМ-2 сходны со спектрами антрацена (рис. 5, спектры 11, 10 соответственно). Причем спектр ПАНМ-2 более близок к спектру антрацена [20, 21] (наличие двух интенсивных полос 885 и 731 cm^{-1}). Две слабые инфлексии в спектре ПАНМ-2 указывают на наличие β -замещений (845 cm^{-1}) и α -замещений (760 cm^{-1}). В ИК-спектре ПАНМ-1 на месте инфлексий обнаружились четкие пики поглощения, указывающие на присутствие таких же типов замещения в значительно большем количестве, причем α -замещений несколько больше, что подтверждается также полосами в интервале 1940 – 1925 cm^{-1} .

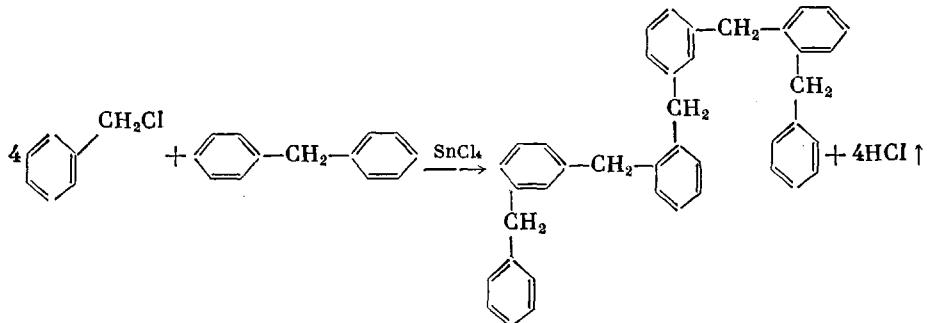
В ИК-спектрах рассмотренных полиариленметиленов наличие метиленовых групп подтверждается полосами 2915 , 2850 и 1445 cm^{-1} .

Определить ММ крилоскопическим методом для ПФФМ, П_nКМ, ПДМ и ПАНМ-2 не представлялось возможным, так как они нерастворимы в бензоле. Была определена характеристическая вязкость растворов указан-

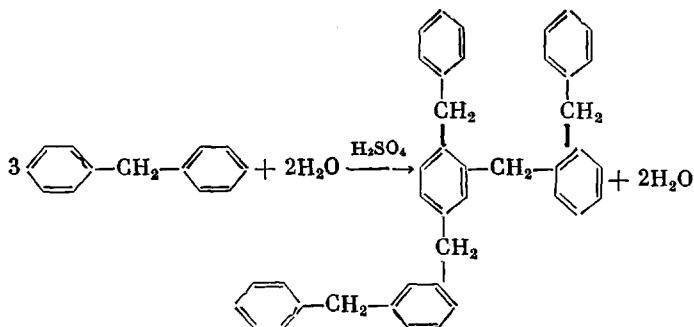
ных олигомеров, а также растворов ПФМ-В, ПмКМ, ПАНМ-1 с известными ММ в *m*-крезоле при 25°. Характеристические вязкости растворов ПмКМ и ПпКМ имеют близкие значения (табл. 3). Исходя из значений характеристических вязкостей, можно допустить, что ММ ПФФМ, ПпКМ, ПДМ и ПАНМ-2 не превышает 700—800.

На основании полученных данных в табл. 3 предложены наиболее вероятные типы замещений в структурах синтезированных ПАМ.

Таким образом, олигомеры, полученные по реакции Фриделя-Крафтса поликонденсацией хлористого бензила в присутствии дифенилметана содержат в основном *моно-* и *ортого*-замещенные ароматические ядра



Поликонденсация ароматических углеводородов с формальдегидом в кислой среде в присутствии серной кислоты, например дифенилметана с формальдегидом, идет с образованием олигомера, имеющего преимущественно *моно-*, *ортого*- и *1,2,4*-замещения.



ЛИТЕРАТУРА

- Чучин А. Е. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 1, с. 156.
- Чучин А. Е., Кальнова И. Ю., Прокурин Л. Л. А. с. 359257 (СССР).— Опубл. в Б. И. 1972, № 35.
- Chuchin A. E., Proskurin L. L., Kalnova I. Yu., Pozhkov V. V. Pat. 4001173 (USA) — Printed in Official Gazette 1977, jan. 7.
- Chuchin A. E., Proskurin L. L. Pat. 4104244 (USA).— Printed in Official Gazette 1978, aug. 1.
- Чучин А. Е., Озеров Г. М., Зимин Ю. Б., Прокурин Л. Л., Левина Т. Г., Шлаен О. Т., Андреев А. М., Рожков В. В. А. с. 732330 (СССР) — Опубл. в Б. И. 1980, № 17.
- Чучин А. Е., Гашникова Н. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 194.
- Чучин А. Е. В кн.: Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, т. IV, с. 144.
- Чучин А. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1443.
- Чучин А. Е., Прокурин Л. Л., Бебчук Т. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 900.
- Иванилова О. Т., Чучин А. Е. Высокомолек. соед., А, 1978, т. 20, № 7, с. 1660.
- Чучин А. Е., Иванилова О. Т. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 449.
- Коршак В. В., Лебедев Н. Н., Циперштейн М. А. Ж. общ. химии, 1949, т. 19, вып. 4, с. 683.
- Осипов О. А., Минкин В. И., Каширенинов О. Е. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 12, с. 1774.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963; с. 114, 115.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 24, 31, 32.

16. Memurry H. L., Thornton V. *Analyst. Chem.*, 1952, v. 24, N 2, p. 318.
17. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971, с. 49.
18. Ваншайдт А. А., Мельникова Е. П., Гладковский Г. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1179.
19. Montaudo G., Bottino F., Caccamese S., Finocchiaro P., Bruno G. *J. Polymer Sci.*, A-1, 1970, v. 8, N 9, p. 2453.
20. Дункан А., Горбат Б., Норман Д., Матсен Ф., Сандорфи К., Вест Б. Применение спектроскопии в химии, М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 315.
21. Сильверстайн Р., Брасслер Г., Мориал Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 163.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
20.XII.1980

THE RELATION BETWEEN CONDITIONS OF SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYARYLENE METHYLENES

*Ivanilova O. T., Korshak V. V., Gashnikova N. P.,
Litvinova L. F., Yel'inek V. I., Tchutchin A. Ye.*

Summary

The conditions of synthesis and characteristics of polyarylene methylenes with molecular mass ~2400 prepared by the polycondensation of benzyl chloride in the presence of diphenyl methane and Friedel-Craft catalysts as well as by the condensation of toluene, cumene, *m*- and *p*-xylene, durene, diphenyl methane, diphenyl ethane, diphenyl, naphthalene and anthracene in acid medium are given. The comparative analysis, estimation of the structure and of possible types of the substitution in the aromatic ring of synthesized polyarylene methylenes have been accomplished.