

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛГАЛОИДФЕНОЛОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

А. Б. Раевский, В. Г. Крючкова, С. В. Завгородний

Известно, что фенолы и некоторые их производные являются хорошими ингибиторами полимеризации непредельных соединений [1, 2]. Однако в литературе имеется очень мало сведений о зависимости ингибирующей способности производных фенолов от их состава и строения. С целью восполнить этот пробел и расширить возможности подбора ингибиторов для промышленности мы изучили влияние на полимеризацию стирола *n*-фторфенола, *n*-хлорфенола, 2-изопропил-4-фторфенола, 2-*втор*-бутил-4-фторфенола, 2-*втор*-амил-4-фторфенола, 2-циклогексил-4-фторфенола, 4-*втор*-амил-2-фторфенола, 4-циклогексил-2-фторфенола, 2-изопропил-4-хлорфенола, 2-*втор*-бутил-4-хлорфенола, 2-*втор*-амил-4-хлорфенола, 2-циклогексил-4-хлорфенола, 4-изопропил-2-хлорфенола, 4-*втор*-бутил-2-хлорфенола, 4-циклогексил-2-хлорфенола и 4-изопропил-2-бромфенола.

Как показало исследование, некоторые из перечисленных алкилгалоидфенолов в присутствии кислорода воздуха сравнительно сильно ингибируют полимеризацию стирола. Большое влияние на ингибирующую способность алкилгалоидфенолов оказывают природа галоида и его положение в бензольном ядре. 2-Алкил-4-галоидфенолы являются более сильными ингибиторами, чем 4-алкил-2-галоидфенолы, причем в первом случае резко отличаются высокой эффективностью алкилфторфенолы. Среди 4-алкил-2-галоидфенолов немного сильнее влияют на полимеризацию алкилхлорфенолы. Заметное влияние на ингибирующие свойства 2-алкил-4-фторфенолов оказывает природа алкильного радикала. При этом для фторзамещенных ингибирующая активность повышается в ряду: 2-*втор*-бутил-, 2-циклогексил-, 2-*втор*-амил, 2-изопропил-4-фторфенол. Для хлорзамещенных активность повышается в обратном порядке—от 2-изопропил-4-хлорфенола к 2-*втор*-бутил-4-хлорфенолу. В случае 4-алкил-2-галоидфенолов природа алкильных радикалов не оказывает существенного влияния.

Известно, что фенолы ингибируют полимеризацию непредельных соединений только в присутствии кислорода [3, 4]. В полном соответствии с этим испытанные нами алкилгалоидфенолы при полимеризации стирола в атмосфере азота не проявили ингибирующего действия.

Экспериментальная часть

Необходимые для исследования алкилгалоидфенолы получали алкилированием галоидапизолов олефинами в присутствии катализаторов $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и деметилированием полученных при этом алкилгалоидапизолов. Алкилирование проводили следующим образом. В круглодонную трехгорлую колбу, спаянную металкой, термометром и трубкой для ввода газа или капельной воронкой вносили катализатор и галоидапизол, смесь нагревали до 60° и при энергичном перемешивании прибавляли олефин. После введения рассчитанных количеств олефина реакционную массу перемешивали несколько часов при температуре опыта, охлаждали до

комнатной температуры (или оставляли на ночь), смешивали с бензолом, обрабатывали водой, 5%-ным раствором соды, снова водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и перегоняли. При атмосферном давлении отгоняли растворитель и не вступившие в реакцию исходные реагенты, а продукты алкилирования перегоняли в вакууме.

Деметилирование алкилгалоиданизолов проводили следующим образом. В круглодонную колбочку на 250 мл помещали 10—15 г алкилгалоиданизола, 100 мл йодистоводородной кислоты уд. веса 1,7 или 48%-ной бромистоводородной кислоты, 50—70 мл уксусного ангидрида и смесь нагревали с обратным холодильником при слабом кипении в течение 45—55 час. После охлаждения разбавляли водой, нейтрализовали содой, подкисляли соляной кислотой и экстрагировали бензолом. Бензольный раствор промывали водой, экстрагировали 10%-ным раствором NaOH. Щелочной экстракт подкисляли концентрированной соляной кислотой. Выделившиеся алкилгалоидфенолы извлекали бензолом, бензольный раствор обрабатывали водой, сушили сернокислым натрием и перегоняли.

В табл. 1 приводятся некоторые свойства алкилгалоидфенолов и двух изученных галоидфенолов.

Технический стирол очищали от гидрохинона обработкой 20%-ным KOH и отмыкой от щелочи водой, сушили над окисью алюминия и перегоняли в токе очищенного азота; n_D^{20} 1,5462.

Полимеризацию проводили в стеклянных колбах в атмосфере воздуха при 70°. Молярное отношение стирол : ингибитор (алкилгалоидфенол) составляло 5·10³ : 1. Для сравнения полимеризовали чистый стирол. Глубину полимеризации определяли по показателю преломления раствора полимера в мономере. Расчет содержания полимера в стироле производили по формуле [7]:

$$P = (2,05 \cdot n_D^{20} - 3,17) \cdot 10^3,$$

где n_D^{20} — показатель преломления раствора; P — содержание полимера в растворе, вес.%:

Таблица 1
Свойства алкилгалоидфенолов

Алкилгалоидфенол	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}	
				найдено	вычислено
<i>n</i> -Фторфенол	т. пл. 46°	—	—	—	—
<i>n</i> -Хлорфенол	т. пл. 37°	—	—	—	—
2-Изопропил-4-фторфенол	75—77/4	1,0944	1,5048	41,69	41,48
2- <i>втор</i> -Бутил-4-фторфенол	92/4	1,1076	1,5022	44,82	46,19
2- <i>втор</i> -Амил-4-фторфенол	т. пл. 44—45°	—	—	—	—
2-Циклогексил-4-фторфенол	104—105/2	1,1231	1,5300	53,38	53,24
4- <i>втор</i> -Амил-2-фторфенол	73/2	1,0401	1,4974	51,26	50,84
4-Циклогексил-2-фторфенол	т. пл. 78°	—	—	—	—
2-Изопропил-4-хлорфенол	126—128/15	1,1080	1,5385	48,14	46,55
2- <i>втор</i> -Бутил-4-хлорфенол	т. пл. 56°	—	—	—	—
2- <i>втор</i> -Амил-4-хлорфенол	т. пл. 58—59° ¹	—	—	—	—
2-Циклогексил-4-хлорфенол	т. пл. 59° ²	—	—	—	—
4-Изопропил-2-хлорфенол	70—71/3	1,1265	1,5336	47,02	46,55
4- <i>втор</i> -Бутил-2-хлорфенол	82/3	1,1061	1,5292	51,45	51,28
4- <i>втор</i> -Амил-2-хлорфенол	90—91/3 ³	1,0798	1,5240	56,30	55,78
		1,0821	1,5250		
4-Циклогексил-2-хлорфенол	122—123/3	1,1494	1,5544	58,75	58,58
4-Изопропил-2-бромфенол	83—84/3	1,3770	1,5510	49,82	49,44

¹ По литературным данным т. пл. 51° [5]. ² По литературным данным т. пл. 59,4° [6]. ³ По литературным данным т. кип. 137—140°/11 мм [5].

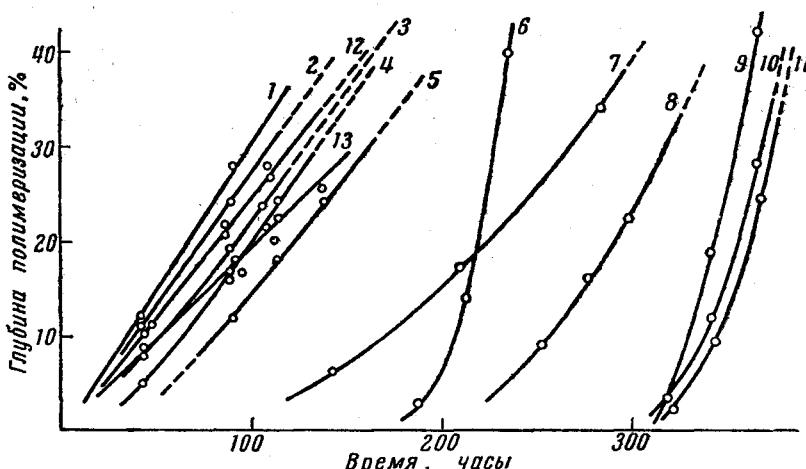
Данные о степени ингибирования полимеризации стирола алкилгалоидфенолами представлены на рисунке. Результаты полимеризации стирола в атмосфере азота в присутствии тех же замещенных фенолов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимеризация стирола в присутствии алкилгалоидфенолов

(в атмосфере азота при 70° в течение 67 час.)

Алкилгалоидфенол	Глубина полимеризации, %	Алкилгалоидфенол	Глубина полимеризации, %
4-Фторфенол	11,1	4- <i>втор</i> -Амил-2-хлорфенол	11,2
4- <i>втор</i> -Амил-2-фторфенол	11,1	4-Циклогексил-2-хлорфенол	12,0
4-Циклогексил-2-фторфенол	11,6	2-Изопропил-4-хлорфенол	12,2
2-Изопропил-4-фторфенол	11,6	2- <i>втор</i> -Бутил-4-хлорфенол	13,2
2- <i>втор</i> -Бутил-4-фторфенол	11,2	2- <i>втор</i> -Амил-4-хлорфенол	12,0
2- <i>втор</i> -Амил-4-фторфенол	11,8	2-Циклогексил-4-хлорфенол	11,6
2-Циклогексил-4-фторфенол	12,8	4-Изопропил-2-бромфенол	11,2
4-Хлорфенол	11,8	Фенол	11,1
4-Изопропил-2-хлорфенол	11,6	Чистый стирол (контрольный опыт)	10,9
4- <i>втор</i> -Бутил-2-хлорфенол	11,0		



Кинетика полимеризации стирола в присутствии алкилгалоидфенолов в атмосфере воздуха. Температура полимеризации 70°. Соотношение стирола и фенолов 5×10^8 моль/моль

1 — чистый стирол, 2 — 4-хлорфенол, 3 — 4-фторфенол, 4 — 2-изопропил-4-хлорфенол, 5 — 2-амил-4-хлорфенол, 6 — 2-циклогексил-4-хлорфенол, 7 — 2-*втор*-бутил-4-фторфенол; 8 — 2-*втор*-бутил-4-хлорфенол; 9 — 2-циклогексил-4-фторфенол, 10 — 2-*втор*-амил-4-фторфенол, 11 — 2-изопропил-4-фторфенол, 12 — 4-циклогексил-2-фторфенол, 13 — 2-*втор*-амил-2-фторфенол, 15 — 4-*втор*-амил-2-хлорфенол; 4-изопропил-2-хлорфенол; 4-изопропил-2-бромфенол; Фенол

Выводы

- Изучено ингибирование полимеризации стирола в присутствии 17 галоидфенолов в атмосфере воздуха и азота.
- Установлено влияние на ингибирующую активность природы и положения в бензольном ядре алкильных радикалов и галоида.
- Показано, что в атмосфере азота галоидфенолы и алкилгалоидфенолы не проявляют ингибирующих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Edwards, G. F. Naggis, Chem. Ind., 1955, 625.
2. S. G. Food, J. chem. Soc., 1940, 48.
3. W. Breitenbach, K. Hognischy, Ber., 71, 1438, 1938; 74, 1386, 1941.
4. Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Еруслановский, Е. Б. Миловская, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 303.
5. С. В. Завгородний, Е. М. Фаустова, Ж. общ. химии, 23, 1651, 1953.
6. Пат. США 2221809, 1940.
7. А. Б. Раевский, В. П. Шаталов, Каучук и резина, № 4, 10, 1960.

**EFFECT OF ALKYLHALO PHENOLS ON THE POLYMERIZATION
OF STYRENE**

A. B. Raevskii, V. G. Kryuchkova, S. V. Zavgorodniy

Summary

The effect of alkylhalo-phenols of various structure on the polymerization of styrene has been investigated at 80°. The phenol-styrene ratio was $2 \cdot 10^{-4}$ mole/mole. The following compounds were examined: *o*-and *p*-fluorophenol, *o*-and *p*-chlorophenol, 2-isopropyl-4-fluorophenol, 2-sec.-butyl fluorophenol, 2-sec.-amyl-4-fluorophenol, 2-cyclohexyl-4-fluorophenol, 4-sec.-amyl-2-fluorophenol, 4-cyclohexyl-2-fluorophenol, 2-isopropyl-4-chlorophenol, 2-sec.-butyl-4-chlorophenol, 2-sec.-amyl-4-chlorophenol, 2-cyclohexyl-4-chlorophenol, 4-isopropyl-2-chlorophenol, 4-sec.-butyl-2-chlorophenol, 4-sec.-amyl-2-chlorophenol, 4-cyclohexyl-2-chlorophenol, 4-isopropyl-2-bromophenol.

The fluoroderivatives inhibit the reaction more than the chlorinated compounds, parahalo-phenols being stronger inhibitors than the ortho. None of the compounds investigated inhibited the polymerization of styrene in an atmosphere of nitrogen.