

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

№ 5

УДК 66.095.26+678.745

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОНИТРИЛА

*В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов,
В. А. Каргин**

При нагревании комплекса бензонитрила и $TiCl_4$ при $250-300^\circ$ происходит полимеризация бензонитрила с раскрытием $C\equiv N$ -связей и образованием полимеров с системой сопряжения, по-видимому, линейного строения [1, 2].

Промежуточным продуктом реакции является циклический тример — трифенилтриазин. Скорость полимеризации возрастает при увеличении концентрации протонсодержащих добавок (HPO_3). Но и в отсутствие последних скорость полимеризации при 250° оказалась отличной от нуля. Было высказано предположение [1], что причиной этого могли явиться промотирующие примеси, присутствующие в использованном нами промышленном бензонитриле, которые не удавалось удалить в условиях очистки.

Целью настоящей работы явилось исследование полимеризации бензонитрила высокой степени чистоты, выяснение природы промотирующих веществ и химизма их действия.

Методика

Бензонитрил (БН) синтезировали из бензамида [3], так как воспроизведимость опытов при работе с разными партиями промышленного БН, очищаемого по стандартной методике, была плохой. Полученный таким образом мономер несколько раз перегоняли в вакууме над P_2O_5 , затем перегоняли на вакуумной ректификационной колонке и хранили над гидридом кальция. Мономер имел следующие константы: т. кип. $189,5^\circ$, n_D^{20} 1,5299, т. пл., определенная по термограмме охлаждения, оказалось равной -13° . Снятая на приборе «Panchromatograph» фирмы Руе хроматограмма БН не содержала других пиков, кроме пика основного вещества.

Очистку $TiCl_4$, приготовление комплекса $(C_6H_5CN)_2 \cdot TiCl_4$, проведение полимеризации и выделение продуктов реакции проводили по методикам, описанным в работах [1, 2].

Структуру образующихся полимеров контролировали по ИК-спектрам. В большинстве случаев образовывались полимеры, растворимые в концентрированной H_2SO_4 . ИК-спектры этих полимеров хорошо совпадали между собой и со спектрами полибензонитрила (ПБН), приведенными в работах [1, 2]. В некоторых опытах, проводившихся при больших временах полимеризации и высоких температурах, наряду с ПБН образовывалась фракция совершенно нерастворимого, по-видимому, спицового полимерного продукта, в ИК-спектре которого сохранились полосы поглощения монозамещенных бензольных ядер (690 и 750 см^{-1}), но в области $1600-1000\text{ см}^{-1}$ наблюдалась одна широкая и интенсивная полоса поглощения. Более детальное исследование строения и ИК-спектров полимеров БН будет предметом следующего сообщения.

Результаты и их обсуждение

Нагревание чистого комплекса $(C_6H_5CN)_2 \cdot TiCl_4$ при $250-290^\circ$ в течение 8 часов и более не приводит к полимеризации. Комплекс практически

* В экспериментальной части работы принимала участие Е. Е. Гончаренко.

не претерпевает химических изменений. Реакция наблюдается лишь при температурах выше 300° . За 8 час. при 310° образуется $\sim 3\%$ полимерных продуктов. В присутствии метафосфорной кислоты реакция происходит с заметной скоростью и ниже 300° , однако в этих условиях единственным продуктом реакции является трифенилтриазин. Заметные количества ПБН образуются лишь при температурах выше 310° . Реакция исследовалась при $310—350^\circ$.

Полимеризация комплекса $(C_6H_5CN)_2 \cdot TiCl_4$ в присутствии органических промоторов

(Время полимеризации 8 час., температура 270° , концентрация HPO_3 6 вес.%, концентрация промотора 3 вес %).

Промотор	Мольная доля	Выход продуктов полимеризации, %	Выход полимера, %	Выход тримера, %			Промотор	Мольная доля	Выход продуктов полимеризации, %	Выход полимера, %	Выход тримера, %
—	—	20	—	20	$CHCl_3$	0,025	62	7	55		
C_6H_5COOH	0,0246	62	—	62	C_6H_5Cl	0,026	55	3	52		
$C_6H_5CONH_2$	0,0248	50	5	45	$C_6H_5CH_2Cl$	0,023	46	18	28		
C_6H_5CHO	0,029	61	15	46	$CH_2=CH-CH_2-Cl$	0,039	65	39	26		
C_6H_5COCl	0,021	58	19	39							

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые. Из этих данных следует, что выход тримера растет во времени, а затем убывает практически до нуля, проходя через максимум, т. е. тример является промежуточным продуктом реакции, который затем расходуется на образование

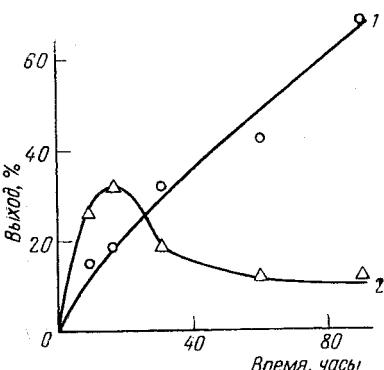


Рис. 1

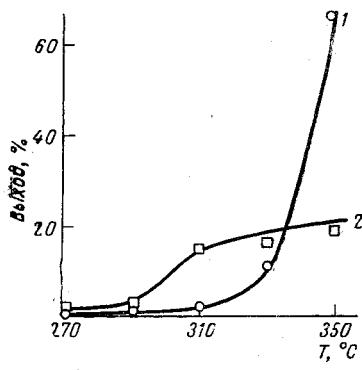


Рис. 2

Рис. 1. Выходы полимера (1) и тримера (2) во времени. Температура 310° , концентрация HPO_3 6 вес.%

Рис. 2. Выходы полимера при различных температурах. Продолжительность полимеризации 8 час.:

1 — чистый комплекс, 2 — в присутствии 6 вес.% HPO_3

полимера. Следует отметить, что при 330° начинается полимеризация комплекса с заметной скоростью и в отсутствие HPO_3 . При 350° скорость инициированной полимеризации комплекса становится даже выше, чем скорость полимеризации в присутствии HPO_3 (рис. 2).

Далее мы предположили, что наряду с протонными кислотами возбудителями полимеризации могут служить органические соединения, обычно играющие роль сокатализаторов в реакциях, катализируемых кислотами Льюиса. Было изучено действие ряда таких веществ в комбинации с HPO_3 (см. таблицу и рис. 3). Видно, что большинство этих веществ дей-

ствительно резко увеличивает выход полимера. Характерно, что при увеличении концентрации бензоилхлорида, одного из активных промоторов, отношение выходов полимера и тримера непрерывно возрастает; увеличение же концентрации HPO_3 практически не приводит к изменению относительного выхода продуктов реакции (рис. 4). На рис. 5 приведены

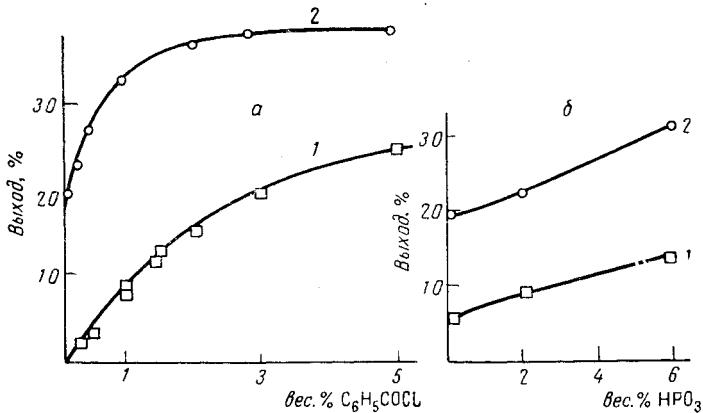


Рис. 3. Выходы полимера (1) и тримера (2) при совместном действии HPO_3 и бензоилхлорида при 270° , продолжительность полимеризации 8 час.:

а — зависимость от концентрации $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ при фиксированной (6 вес.-%) концентрации HPO_3 , б — зависимость от концентрации HPO_3 при фиксированной (3 вес.-%) концентрации $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

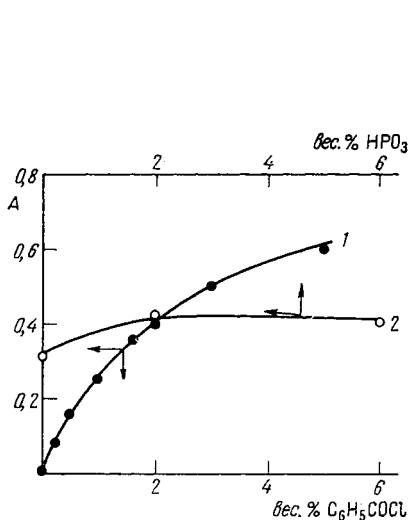


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения (A) выходов полимера и тримера от концентрации бензоилхлорида (1) и HPO_3 (2)

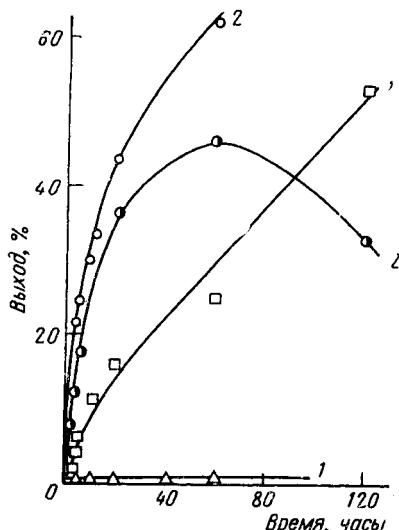


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые образования полимера (1 и 1') и тримера (2 и 2') при 270° , концентрация HPO_3 1 вес.-%:

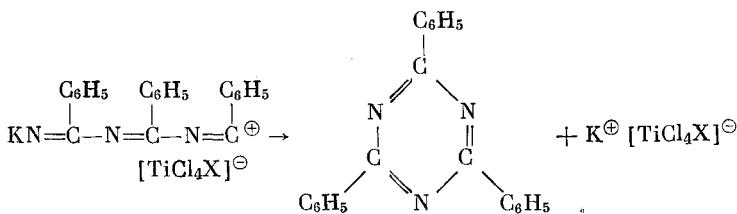
1 и 2 — в отсутствие $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, 1' и 2' — в присутствии 3 вес.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

кинетические кривые полимеризации в присутствии и в отсутствие бензоилхлорида при 270° . Видно, что в последнем случае выход тримера непрерывно возрастает во времени. Образования полимера в этих условиях практически не наблюдается. Если в системе присутствует бензоилхлорид, то в ходе реакции происходит накопление полимера, а выход тримера происходит через максимум, подобно тому, как это происходит, если полиме-

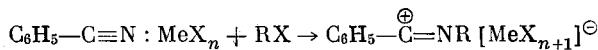
ризация проводится при более высоких температурах в присутствии только HPO_3 (рис. 1). Таким образом, кинетические закономерности, описанные в работах [1, 2], качественно согласуются с полученными в данной работе. Однако существенные различия в скоростях полимеризации указывают на то, что в использованном нами ранее продажном БН присутствовал сильный промотор.

Механизм действия промоторов может состоять в следующем. В присутствии протонной кислоты реакция, вероятно, инициируется комплексной кислотой $\text{H}^\oplus [\text{TiCl}_4\text{X}]^\ominus$ (I) [1, 2]. В присутствии органических промоторов общей формулы RX , где R — органический радикал, центрами инициирования могут служить молекулы комплексной аprotонной кислоты $\text{R}^\oplus [\text{TiCl}_4\text{X}]^\ominus$ (II).

Различие в действии (I) и (II) в основном сводится к тому, что во втором случае при температурах ниже 300° относительная скорость образования полимера возрастает. Это может быть связано с большей скоростью раскрытия тримера при атаке ионом R^\oplus , который является более электрофильным реагентом по сравнению с протоном [5]. С другой стороны, вероятность циклизации линейного тримера по схеме:



(где K — органический радикал при инициировании с участием (II) или протон при инициировании с участием (I)) в первом случае будет меньше. Подтверждением этого служит факт, что N-замещенные нитриллиевые соли, которые образуются при одновременном действии на нитрил координационно-ненасыщенных галогенидов металлов и алкилгалогенидов:



(процесс, моделирующий реакцию инициирования при полимеризации нитрилов), являются гораздо более устойчивыми, чем соли нитриллия и протонных кислот [4, 5].

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации комплекса тщательно очищенного бензонитрила и четыреххлористого титана. Показано, что при нагревании чистого комплекса реакция начинается лишь при температурах выше 300° .

2. В присутствии протоносодержащих добавок (HPO_3) реакция начинается и при более низких температурах, однако вплоть до 300° единственным продуктом реакции является циклический тример — трифенилтриазин.

3. В присутствии некоторых органических промоторов образование полимера наблюдается при температурах ниже 300° . Предложен механизм действия промоторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, сб. Гетероценные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 147.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C4, 1009, 1964.
3. V. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, London, 1948, p. 755, 761.
4. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 29, 709, 1960.
5. Д. С. Быстров, Е. К. Назаров, Докл. АН СССР, 148, 1335, 1963.

TO THE MECHANISM OF BENZONITRILE POLYMERIZATION

V. P. Zubov, I. Ya. Retchenskaya, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

It was studied polymerization of the complex of the carefully purified benzonitrile with titanium tetrachloride $(C_6H_5CN)_2 \cdot TiCl_4$. Polymerization of pure complex starts only at temperatures above $300^\circ C$. In presence of protoncontaining additives the reaction starts at lower temperatures but up to $310^\circ C$ practically the only product is not polymer but cyclic benzonitrile trimer — triphenyltriazine. In presence of some activators (e. g. benzoyl chloride, allyl chloride etc.) the polymer formation is observed below $300^\circ C$. It was proposed the mechanism of the activators' action. The observed phenomena at benzonitrile polymerization are in qualitative agreement with described earlier [1, 2]. The quantitative differences found point out that in commertial benzonitrile used in [1,2] it was present strong activator which could not been got rid of under the monomer purification conditions employed.