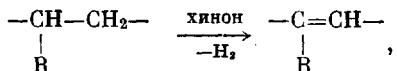


**РЕАКЦИЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛКАРБАЗОЛА
ХИНОНАМИ**

H. A. Агальцова, A. M. Сладков, B. B. Коршак

Недавно описанная реакция дегидрирования карбоцепных полимеров хинонами [1] дает возможность получать полисопряженные системы — аналоги полиацетиленов



где R = Ar, H.

Можно было предположить, что при наличии атома азота в α -положении к углеродному атому, от которого отщепляется водород, процесс дегидрирования будет в значительной степени облегчен, что следует из большего значения электроотрицательности азота (3,0) по сравнению с углеродом (2,6) [2]. В соответствии с этим мы исследовали процесс дегидрирования поли-*N*-винилкарбазола (ПВК) и нашли, что реакция, действительно, протекает на большую глубину и в более мягких условиях, чем дегидрирование полимеров типа полистирола [3]. Так, дегидрирование полистирола протекает при 180–200° и характеризуется высокими значениями суммарной энергии активации процесса ($E_a = 20$ ккал/осново-моль); дегидрирование ПВК хлоранилом протекает с заметно большей скоростью и характеризуется более низкой энергией активации $E_a = 8$ ккал/осново-моль.

Однако значительный объем N-карбазольного радикала ПВК создает большие стерические затруднения, что видно при сравнении величины предэкспоненциальных множителей реакции дегидрирования полистирола ($2,63 \cdot 10^4$ л/моль·сек) и ПВК (1,59) [4]. Скорость дегидрирования ПВК заметно изменяется в зависимости от природы дегидрирующего агента (хинона).

Таблица 1

Изменение степени дегидрирования ПВК в зависимости от применяемого хинона
(Концентрация полимера — 2 вес. %, хиона — 120 мол. %, 140°; время 50 час.)

Окисли- тельный- восстанови- тельный- ный по- тенциал E° , в	Потенци- ал полу- волны $E_{1/2}$, в	Дегидрирую- щий агент	Степень дегидри- рования, %
0,711	—0,51	<i>n</i> -Бензохи- нон	9
0,703	0,01	Хлоранил	31
—	0,00	Броманил	57

Таблица 2

**Зависимость содержания хлора от
степени дегидрирования ПВК
хлоранилом**

Молеку- лярный вес ис- ходного ПВК	Степень дегидри- рования, %	Молеку- лярный вес де- гидриро- ванного ПВК	Содержа- ние Cl в поли- мере, %
850	15	5200	—
1550	28,4	6000	4,18
700	38	5700	—
850	59	8000	11,17

В табл. 1 приведены данные, полученные при дегидрировании ПВК избыточным количеством *n*-бензохинона, хлоранила и броманила.

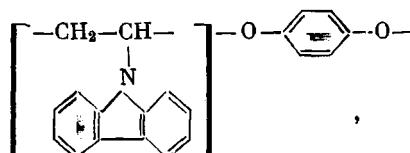
Из приведенных данных видно, что хлоранил является более активным дегидрирующим агентом по отношению к ПВК, чем *n*-бензохинон, что согласуется с значениями потенциалов полу волн восстановления хинонов; еще выше активность броманила в процессе дегидрирования ПВК.

Для выяснения оптимальных условий дегидрирования хлоранилом процесс проводили при различных температурах (100–180°), разной продол-

жительности реакции (от 10 до 90 час.), а также при различных концентрациях полимера. В зависимости от режима проведения реакции были получены полимеры с различной степенью дегидрирования (10–73%), т. е. с разным содержанием поливиниленовых фрагментов.

Полученные в результате дегидрирования полимеры представляют собой окрашенные (от светло-серого до черного — в зависимости от степени дегидрирования) порошкообразные вещества, растворимые в ароматических углеводородах, диметилформамиде и нерастворимые в спирте, эфире, гексане. Наличие участков полисопряжения в дегидрированном ПВК подтверждают данные ЭПР* (ширина сигнала 5 э, концентрация неспаренных спинов $2,5 \cdot 10^{14}$ на г). В отличие от ПВК, являющегося диэлектриком, дегидрированный ПВК проявляет полупроводниковые свойства**.

На основании элементного анализа было установлено, что дегидрированный ПВК содержит некоторое количество хлора. Содержание хлора в полимере растет по мере увеличения степени дегидрирования. Возможно, что наличие хлора в дегидрированных полимерах обусловлено взаимодействием хлоранила с полимерной цепью. Наиболее вероятной причиной появления хлора может быть взаимодействие концевых винильных групп исходного или дегидрированного ПВК с хлоранилом, аналогично описанному процессу сополимеризации N-винилкарбазола с хинонами [5]



а также присоединение хлоранила к сопряженным диеновым звеньям полимерных молекул по реакции Дильса — Альдера [6]. Это подтверждается тем, что молекулярные веса дегидрированных полимеров резко возрастают по сравнению с исходным ПВК (табл. 2).

Экспериментальная часть

Хлорбензол сушили над хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 132°.

Хлоранил очищали перекристаллизацией из толуола. Полученные в результате перекристаллизации желтые кристаллы промывали метиловым спиртом и сушили на воздухе, т. пл. 290°; броманил и *n*-бензохинон очищали трехкратной перекристаллизацией с последующей вакуумной выгонкой.

ПВК получали термической полимеризацией N-винилкарбазола в блоке при 100–120° в течение 40 час. Полимер переосаждали из бензола в метанол, промывали метанолом и сушили на воздухе.

Дегидрирование ПВК в растворе хлорбензола проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. После проведения дегидрирования содержимое ампулы выливали в избыточное количество метанола для полного осаждения. Выделенный полимер трижды переосаждали из бензола в метанол для удаления следов хиона. Скорость реакции дегидрирования характеризовалась количеством образующегося тетрахлоргидрохиона (TXГХ), определяемого иодометрически по методике [7]. Количество двойных связей, образовавшихся в полимере при дегидрировании, рассчитывали (в процентах от теоретически возможного) по выходу TXГХ, так как образование молекулы TXГХ соответствует образованию одной двойной связи.

При изучении кинетики процесса дегидрирования реакцию проводили в двухкамерных ампулах, в одну часть которых помещали раствор полимера, в другую — раствор хиона. Растворы смешивали после выдерживания ампулы в термостате с заданной температурой в течение 30–35 мин. Кинетику дегидрирования ПВК хлоранилом изучали в следующих условиях: концентрация полимера в хлорбензоле — 0,23 моль/л, считая на мономерное звено; концентрация хиона — 0,0138 моль/л (6 мол. % от взятого полимера). Процесс дегидрирования проводили до небольших

* Спектр ЭПР снят на приборе E-12 фирмы «Varian» в ИНЭОС АН СССР.

** Полупроводниковые свойства дегидрированного ПВК исследованы Е. В. Меркуловым.

глубин превращения (выход ТХГХ не превышал 27% от взятого хинона) и при большем избытке полимера.

Молекулярные веса исходного ПВК и полимеров, полученных в результате дегидрирования, определяли методом эзбулиоскопии в растворе бензола.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, И. Н. Маркевич, В. Л. Шмонаина, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2355.
2. С. С. Бацанов, Успехи химии, 37, 778, 1968.
3. Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, Е. И. Тиякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 175, 95, 1967.
4. И. Ф. Гавриленко, Диссертация, 1970.
5. C. F. Hauser, N. J. Lutty, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1385, 1970.
6. F. Dawans, J. Gallard, Ph. Teyssie, Ph. Traupaud, Химия и технол. полимеров, 2, 127, 1964.
7. И. Кольтгоф, Объемный анализ, т. 3, «Химия», 1961, стр. 478.

УДК 541.64 : 547(563 + 654.1)

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина

Синергические системы находят широкое применение при ингибиравании различных цепных радикальных процессов, в частности при стабилизации полимеров. Однако отсутствие методов количественной оценки эффективности синергических смесей не позволяет для конкретных систем стабилизаторов выбрать оптимальный их состав, который обеспечивает высокую стабильность полимера. С целью установления основных закономерностей эффективности синергических смесей, необходимых для разработки метода оценки эффекта синергизма, нами было изучено ингибиранное окисление 1,4-полибутадиена синергической смесью, состоящей из компонентов, осуществляющих ингибиование процесса окисления по одному и тому же механизму (линейному обрыву цепного процесса). Синергическая смесь стабилизаторов состояла из вторичного ароматического амина (фенил- β -нафтиламина) и ряда производных 2,6-ди-трет.бутилфенола, содержащих различное количество фенольных групп в молекуле.

Объекты и методика исследования

В качестве объекта исследования для ингибиированного окисления был выбран 1,4-полибутадиен, синтезированный с применением литийалкилов, так как в этом случае обеспечивалось минимальное содержание примесей металлов переменной валентности (их содержание в полимере в вес.% составляло: Fe — $1 \cdot 10^{-3}$; Cu — $1,6 \cdot 10^{-5}$; Ni — $6 \cdot 10^{-5}$; Al — $1 \cdot 10^{-4}$; Ti — следы; Со и Mn отсутствовали).

В качестве аминного компонента синергической смеси был выбран фенил- β -нафтиламин (неозон Д).

В качестве фенольных компонентов были исследованы пространственно затрудненные фенолы, являющиеся производными 2,6-ди-трет.бутилфенола: 1) 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол (ионол); 2) 4,4'-метилен-бис-(2,6-ди-трет.бутилфенол) — стабилизатор МВ-1; 3) 1,3,5- trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-tret.butil-4-gidrokсибензил)бензол — стабилизатор «ионокс-330»; 4) тетракис-[3-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионилоксиметил] метан — стабилизатор «ирганокс-1010».

Применяемые в работе стабилизаторы характеризовали по температурам плавления и в случае необходимости подвергали дополнительной перекристаллизации.

Суммарная дозировка стабилизаторов в синергической смеси составляла $4,5 \cdot 10^{-4}$ молей на 100 г полимера, что соответствует 0,1 вес.% неозона Д.