

ВЛИЯНИЕ БЕНЗОХИНОНА НА КАТИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

*А. В. Рагимов, С. И. Садых-заде, А. Ю. Нагиев,
А. А. Бабаев*

В литературе отсутствуют сведения о роли *n*-бензохинона (БХ) в процессе кационной полимеризации винильных мономеров. Учитывая специфику полимеризации хинонов в присутствии кационных катализаторов [1, 2], можно ожидать образования совершенно других по свойствам и структуре сополимеров при кационной полимеризации винильных соединений в присутствии БХ. В этой связи нами изучен процесс полиме-

Зависимость выхода ПСХ и его свойства от условий полимеризации Ст

в присутствии БХ

(Ст:БХ = 1,0:0,5 (моли), AlCl_3 — 8,4 вес. %, 5 час., 50°)

Растворитель	Выход, %	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	M_n	Элементный состав, %		
				С	Н	О
В массе	24,7	60—65	580	87,45	6,69	5,86
Бензол	32,8	75—80	760	84,32	7,17	8,51
CH_3NO_2	78,0	105—110	970	86,35	6,83	6,82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	46,0	130—135	1120	83,25	7,31	9,44

ризации стирола (Ст) в присутствии БХ и безводного AlCl_3 , структура и свойства полученного полимерного продукта.

Полимеризация Ст в присутствии БХ протекает как в массе, так и в растворителях — бензоле, нитрометане и нитробензоле (таблица); в галоидуглеродах образуются следы сополимера Ст и БХ (ПСХ).

Существенное различие наблюдается во влиянии количества катализатора на выход ПСХ в зависимости от природы применяемых растворителей. Применение 1,26 вес. % (на сумму мономеров) AlCl_3 в нитрометане приводит к образованию 17,0% полимера, в других растворителях при этом образуются следы ПСХ. При использовании 4,2 вес. % катализатора образуются 17—34 вес. % ПСХ. Наиболее высокий выход полимера (78,0%) достигается при проведении полимеризации в присутствии 8,4 вес. % AlCl_3 в CH_3NO_2 . Увеличение доли катализатора в реакционной смеси выше 8,4 вес. % способствует росту выхода гомополимера БХ. Так, применение 21,1 вес. % AlCl_3 в процессе полимеризации Ст в присутствии БХ почти не приводит к увеличению выхода ПСХ, тогда как взятый БХ при этом полностью расходуется.

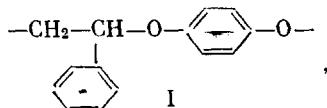
Наилучшие выходы ПСХ обычно достигаются при 50°. При более высоких температурах растет выход гомополимера БХ.

Продукты кационной полимеризации Ст в присутствии БХ после отделения от гомополимера хинона представляют собой олигомерные продукты ($\bar{M}_n=580—1120$) от желтого до коричневого цвета. Они хорошо растворяются в бензоле, ацетоне, спирте и эфире и частично — в галоидуглеродах.

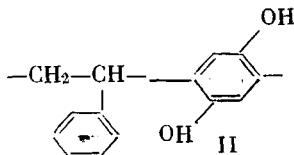
Как видно из таблицы, при полимеризации Ст в присутствии БХ наблюдается снижение содержания углерода в составе полимеров по сравнению с содержанием углерода в составе полистирола. Этот факт, безусловно, свидетельствует в пользу вступления хинонных звеньев в состав полимера.

Можно предположить две возможные структуры для ПСХ, в которых

хинон включен в цепь макромолекулы либо в виде эфира гидрохинона



либо в виде гидрохиноонных звеньев



Ранее нами установлено [1, 2], что при полимеризации БХ в присутствии кислот Льюиса образуются полигидрохиноны. В связи с этим можно допустить, что при катионной полимеризации Ст в присутствии БХ механизм включения хинона в состав макромолекулы не будет отличаться от гомополимеризации БХ в этих условиях.

Структура II подтверждается следующими данными.

В ИК-спектре сopolимера наряду с характерными полосами поглощения стирольных звеньев при 710, 770 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания групп СН бензольного кольца), 1490, 1600 cm^{-1} (валентные колебания ароматического кольца и связи С=С скелета), 1366, 1450 cm^{-1} (деформационные), 2937 cm^{-1} (валентные колебания групп СН₂) обнаружаются полосы поглощения фенольных групп С—О при 1180 cm^{-1} и довольно интенсивная и широкая полоса валентных колебаний групп ОН при 3470 cm^{-1} .

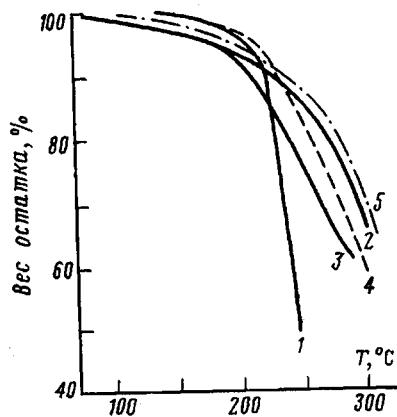
После ацетилирования гидроксильных групп сopolимера ангидридом уксусной кислоты в ИК-спектре появляется очень интенсивная полоса поглощения сложноэфирных групп в области 1760 и 1220 cm^{-1} . При этом значительно усиливаются полосы поглощения групп СН₂ при 2937 и 1360 cm^{-1} и соответственно снижается интенсивность полосы поглощения группы ОН при 3475 cm^{-1} .

Группы ОН в сopolимере способны окисляться Fe³⁺ и проявляют свойства электроннообменных полимеров.

Наиболее убедительным фактом, подтверждающим наличие гидрохиноонных звеньев в составе ПСХ, является его ингибирующая активность при радикальной полимеризации винильных соединений, что открывает новые перспективы создания несублимирующих эффективных ингибиторов.

Для сopolимеров Ст и БХ наблюдается относительно высокая термостойкость по сравнению с олигомерным полистиролом, полученным в аналогичных условиях, и совершенно иной ход термоокислительной деструкции (рисунок).

Как следует из кривых ТГА (рисунок), потеря веса для ПСХ, полученных в различных растворителях, при 250° составляет 12–30%, прогрессирующий распад для них наступает при 300°, в то время как олигомерный полистирол уже при 250° деструктирует на 50%.



Кривые ТГА олигомерного полистирола (1) и ПСХ, полученного в масле (2), бензole (3), C₆H₅NO₂ (4) и в C₆H₅NO₂ (5) при скорости нагревания 5 град/мин

Полимеризацию Ст в присутствии дважды возогнанного БХ (т. пл. 115,5°) проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и терморегулятором, 1,35 г (0,0125 моля) БХ и 2,7 г (0,025 моля) Ст с 30 мл растворителя загружали в колбу, устанавливали заданный режим реакции и порциями добавляли 0,34 г (8,4 вес.%) свежевозогнанного AlCl_3 (х.ч.). Полимеризацию проводили под слабым током очищенного азота. По завершении реакции продукты сополимеризации растворяли в бензоле и обрабатывали сначала 5%-ной HCl , далее 20%-ной KOH (для удаления гомополимера БХ), опять 5%-ной HCl и дистиллированной водой. После удаления Cl^- бензол выпаривали, а полимерный продукт высушивали в вакууме при 80°. Для удаления гомополимера Ст сополимер растворяли в бензоле и пересаждали n -гептаном. Ст и растворители очищали по общезвестным методикам.

Сумгайитский филиал института нефтехимических
процессов им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзербССР

Поступила в редакцию
21 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, A. B. Rагимов, C. И. Садых-заде, T. A. Гаджиева, Высокомолек. соед., A15, 788, 1973.
2. A. B. Rагимов, C. И. Садых-заде, Авт. свид. 376411, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 17.