

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 12

УДК 541.64:542.952:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-БЕНЗОХИНОНА

A. В. Рагимов, Ф. Т. Бекташи, Б. И. Лиогонький

Установлено, что при полимеризации *n*-бензохинона в воде образуется олигомер, структура и состав которого соответствуют полигидрохинону. При этом наряду с полигидрохиноном образуется и гидрохинон. Изучена кинетика полимеризации хинона в воде и определены порядок и энергия активации реакций. На основании кинетических данных и результатов идентификации продуктов реакции предложен механизм полимеризации *n*-бензохинона в воде.

n-Бензохинон является одним из интересных и малоизученных мономеров. Известно, что он способен полимеризоваться в присутствии катионных [1, 2] и анионных [3] катализаторов, образуя при этом ароматические олигомеры с системой сопряжения. Имеются сведения также и о термической полимеризации *n*-бензохинона в массе под высоким давлением [4, 5], протекающей с раскрытием хинонного цикла и потерей способности к обратимым окислительно-восстановительным процессам.

Нами установлено, что *n*-бензохинон (БХ) полимеризуется при нагревании в воде. Данное сообщение посвящено изучению скорости этого процесса, которую оценивали как по расходу хинона, так и по образованию полимерных продуктов.

Как следует из полученных данных, кинетические кривые расхода БХ и образования полимера (рис. 1) существенным образом отличаются. Кривые расхода БХ свидетельствуют об автокаталитическом характере реакции: за линейным участком кинетических кривых расходования БХ при 93,9° в течение 60 мин. следует резкое повышение скорости. Далее скорость реакции снижается. В отличие от расходования БХ накопление полимера при той же температуре линейно зависит от времени в течение 120 мин.

Необходимо подчеркнуть, что полимеризация БХ в воде при 85° сопровождается понижением pH реакционной среды в течение первых 10 мин. до 4,5, а в течение последующих 120 мин. — до 3,6.

Кинетические параметры, вычисленные дифференциальным методом для начальной стадии полимеризации БХ (до 15%-ной конверсии мономера), тоже имеют различные значения для расходования БХ и образования полимера (рис. 2—5). Так, если по расходу БХ реакция имеет первый порядок и энергию активации $E_a = 28,3 \text{ ккал/моль}$, то порядок и E_a процесса

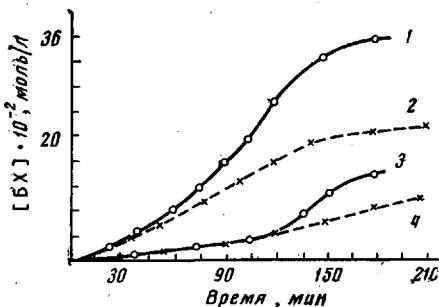


Рис. 1. Кинетика расходования БХ при его термической полимеризации в воде:
1, 3 — общий расход БХ; 2, 4 — расход на образование полимера при 93,9° (1, 2) и 80,25° (3, 4); $[БХ]_0 = 0,361 \text{ моль/л}$

образования полимера равны 2,2 и 24,3 ккал/моль соответственно. Наблюдаемое различие в кинетике расходования мономера и образования полимера при полимеризации БХ в воде указывает на протекание нескольких параллельных реакций.

Для уточнения данного вывода нами изучены структура и количественные соотношения продуктов полимеризации БХ в воде. Установлено, что эти продукты при полном расходовании мономера состоят из 60 вес.% полимера ($M_n=1230$, т. размягч. = 200–210°) и 40 вес.% гидрохинона.

Результаты элементного анализа полученного полимера и его метиловых и уксуснокислых эфиров, а также результаты определения содержания OH-групп гидрохинона иодометрическим способом свидетельствуют о соответствии структуры полимера полигидрохинону (таблица). Данное

Элементный состав полигидрохинона (ПГ)
и его производных

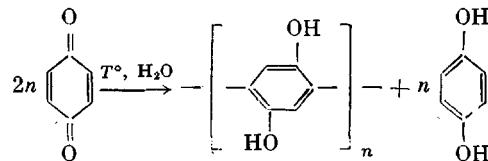
Полимер	Элементный состав, %		
	C	H	O
ПГ *	66,1 ** 66,7	3,61 3,70	30,3 29,6
Уксуснокислый эфир ПГ	63,3 62,5	3,88 4,11	32,8 33,4
Метиловый эфир ПГ	69,7 70,6	5,34 5,88	24,9 23,5

* Содержание гидрохиноновых групп в полимере 19,5/18,5 мг-экв/г.

** Числитель — найдено, знаменатель — вычислено.

заключение находится в согласии с результатами ИК-спектроскопии: в области 3360 cm^{-1} наблюдается сильная и широкая полоса поглощения OH-групп, а при 1210 cm^{-1} — фенольных CO-групп. Полосы поглощения, обусловленные колебаниями ароматических ядер, обнаруживаются в областях 1460, 1510 и 1610 cm^{-1} . В спектре полимера полосы внеплоскостных колебаний CH-связи ароматического ядра появляются при 835 и 875 cm^{-1} , первая из которых, вероятно, обусловлена концевыми трехзамещенными ароматическими группами, а вторая — 1,2,3,4-замещенными ядрами, т. е. структурными единицами полимера.

Таким образом, идентификация продуктов термической полимеризации БХ в воде позволяет предложить следующую схему реакции:



Отсутствие способности БХ к термической полимеризации в массе (до 115°) и в органических растворителях (до 220°) и образование полимера в присутствии воды уже при низких температурах (45–50°) указывает на существенную роль воды в полимеризации БХ. Значение последней, очевидно, заключается в активации молекул хинона через комплексообразование с молекулами воды или ионами гидроксила [6–9]. Оранжевая окраска водного раствора хинона через несколько минут после его приготовления, появление нового интенсивного пика при 430 nm в электронном

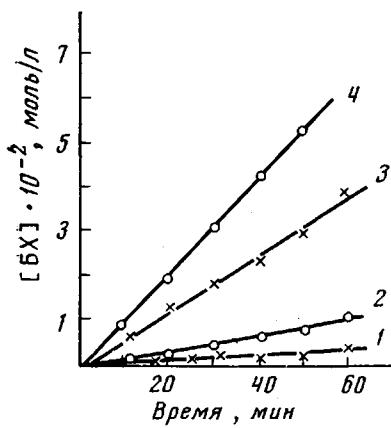


Рис. 2

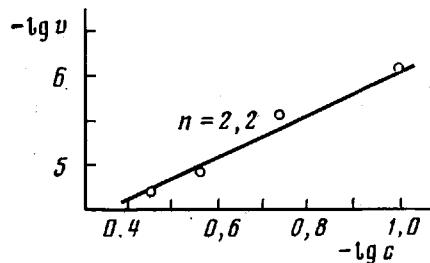


Рис. 4

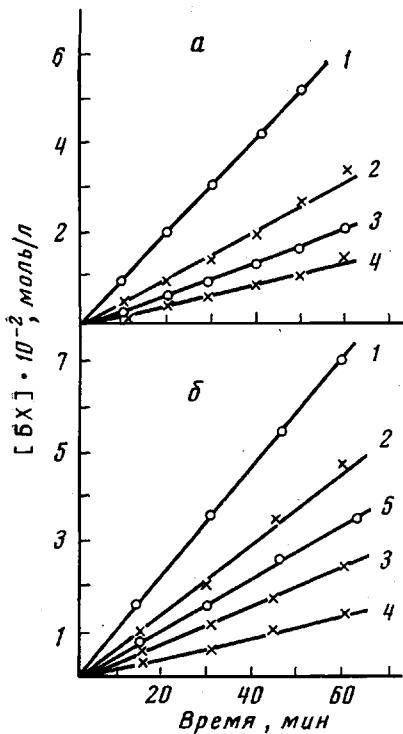


Рис. 3

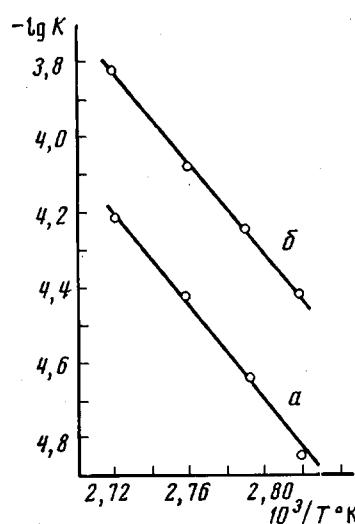


Рис. 5

Рис. 2. Кинетика полимеризации БХ при 93,90° (образование полимера)
 $[\text{БХ}]_0$, моль/л: 1 — 0,0902; 2 — 0,1805; 3 — 0,2780; 4 — 0,3610 (расход БХ рассчитан по количеству образовавшегося полимера)

Рис. 3. Кинетика полимеризации БХ

Здесь и на рис. 5: а — образование полимера; б — общий расход БХ; $[\text{БХ}]_0 = 0,361$ (1-4) и 0,1805 моль/л (5); 1, 5 — 93,90; 2 — 88,55; 3 — 84,30; 4 — 80,25°

Рис. 4. Зависимость $\lg v$ от $\lg c$ ($T = 93,90^\circ$) (образование полимера)

Рис. 5. Зависимость $\lg k$ от $1/T$

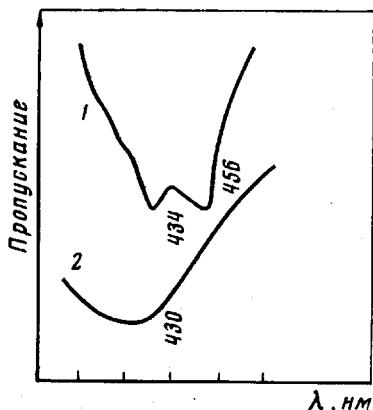
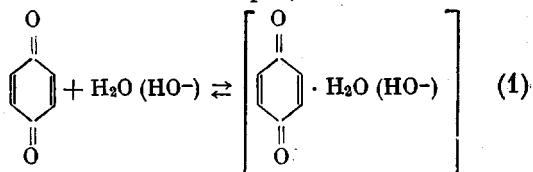


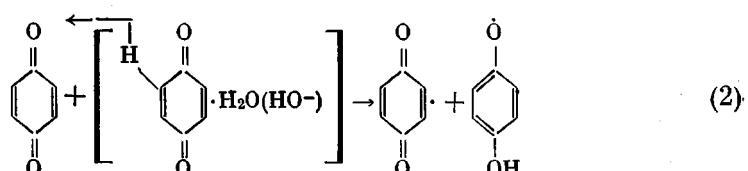
Рис. 6. Электронные спектры БХ (1) и комплекса БХ с водой (2)

спектре (рис. 6), а также спектр ЭПР, характерный для семихинона [6, 8, 9], подтверждает вышеприведенное предположение. Очевидно, время образования и накопления комплекса соответствует индукционному периоду (2–8 мин.) полимеризации бензохинона.

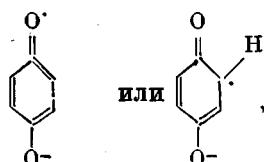
Полученные данные в совокупности с имеющимся литературным материалом позволяют предположить следующий вероятный механизм процесса:



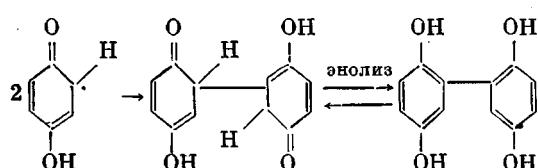
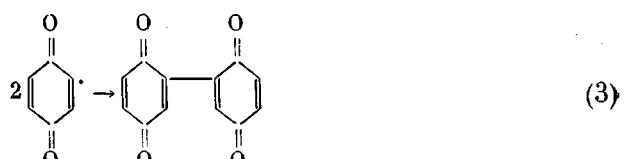
Благодаря участию воды (и особенно иона гидроксила) данный комплекс должен об- с хиноном нуклеофильностью, вследствие перенос электрона от комплекса на сво-



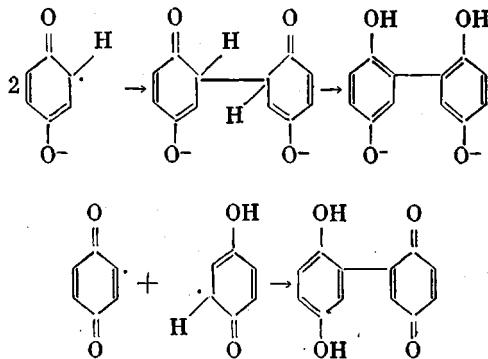
или $O-\text{---}\text{C}_6\text{H}_4-\text{---}O$ при непосредственной передаче электрона от иона гидроксила [6, 9]. Стабильными (резонансными) формами семихионных радикалов являются [10]



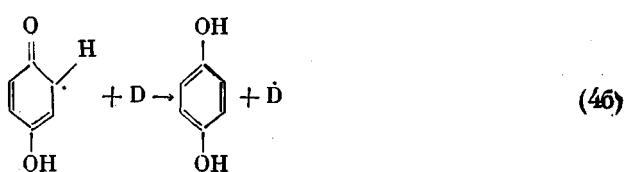
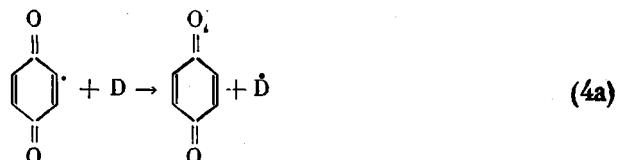
которые накапливаются в реакционной среде при полимеризации БХ до определенной концентрации. Дальнейшая рекомбинация имеющихся в системе радикалов приводит к образованию ди-, три-, тетра- и, наконец, полимеров



или



Благодаря образованию и накоплению новых электронодонорных систем (димеры) в реакционной среде, наряду с рекомбинацией, протекает дегидрирование



где D — димер. Именно реакция (4b) ответственна за образование гидрохиона.

Предложенный механизм хорошо объясняет причину различий в кинетике расходования хинона и образования полимера. Так, резкий рост скорости расходования мономера по истечении времени обусловливается образованием и накоплением донорных систем (ди-, тетра- и полимеров) в реакционной среде, что способствует увеличению роли реакции (4b) — перенос электрона от доноров к радикалам и, следовательно, повышению выхода гидрохиона.

С другой стороны, на глубоких стадиях полимеризации концентрация хинона (соответственно и активных центров) в реакционной среде понижается, что также уменьшает вероятность рекомбинационных процессов. Причем если исходить из предложенного механизма, то уменьшение концентрации хинона в реакционной среде на 50% должно привести к уменьшению скорости расхода хинона примерно в 2 раза, а понижение скорости рекомбинации радикалов (т. е. образования ди-, тетра- и полимеров) — в несколько раз. Сказанное подтверждается полученными данными кинетических исследований: при уменьшении начальной концентрации хинона в 2 раза (от 0,361 до 0,1805 моль/л) скорость расхода его уменьшается в 2 раза, а скорость образования полимера падает в 6,4 раза (рис. 3).

В связи с тем, что рекомбинация радикалов почти не требует дополнительной энергии, расход энергии в этом процессе, по-видимому, связан в основном с переносом электрона от хионного комплекса к хинону и от доноров к радикалам.

Стеклянную ампулу емкостью 15 мл продували очищенным азотом и помещали в нее 200 мг дважды возгонянного *n*-бензохинона (т. пл. 115,7°) и 5 мл бидистиллята, насыщенного азотом, запаивали и помещали в ультратермостат с заданным температурным режимом ($\pm 0,02^\circ$). Через определенные промежутки времени ампулы быстро охлаждали, вскрывали и определяли состав реакционной смеси.

Для определения БХ содержимое ампулы переносили в делительную воронку емкостью 100 мл, непрореагировавший хинон извлекали бензолом, который определяли иодометрически [11].

Образование полимера контролировали гравиметрическим способом. Содержимое ампулы переносили в чистую взвешенную чашку Петри и вакуумировали при 10^{-1} tor при 40° до полного испарения растворителя, после добавления 2 мл ацетона (ч. д. а.) при 75° в течение 6 час. (при этом полностью удаляется непрореагировавший хинон); добавив 2 мл ацетона, полимерный остаток вакуумировали при 125° до постоянного веса.

Сумгайитский филиал
Института нефтехимических
процессов АН АзССР

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, С. В. Логашин, Высокомолек. соед., *B14*, 300, 1972.
2. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, С. И. Садых-заде, Т. А. Гаджиева, Высокомолек. соед., *A15*, 788, 1973.
3. С. И. Садых-заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманова, Б. И. Лиогонький, Высокомолек. соед., *A14*, 1248, 1972.
4. Пат. США 3394106.
5. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, Докл. АН СССР, *185*, 829, 1969.
6. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, Докл. АН СССР, *157*, 1199, 1964; Г. В. Фомин, Диссертация, 1969.
7. M. Eigen, P. Matthies, Chem. Ber., *94*, 3309, 1961.
8. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Берлин, Ж. теор. и экспер. химии, *1*, 511, 1965.
9. Б. И. Лиогонький, А. В. Матнишян, Э. В. Прут, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, *13*, 65, 1972.
10. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, «Химия», 1969.
11. Губен-Вейль, Методы органической химии, «Химия», т. 2, 1969, стр. 479.