

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-БЕНЗОХИНОНА, ИНИЦИРОВАННОЙ ЩЕЛОЧЬЮ

Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И.

Изучены закономерности полимеризации *n*-бензохинона в этаноле под влиянием катализитического количества KOH. Установлены основные кинетические параметры: начальная скорость, порядок реакции и рассчитана энергия активации процесса (6,1 ккал/моль). Показано, что при полимеризации хинона в присутствии щелочи не образуются «живые» макромолекулы. Скорость полимеризации уменьшается со снижением полярности среды. На основании кинетических данных и ряда других фактов предложен анионный механизм полимеризации *n*-бензохинона в присутствии KOH. Результаты элементного, химического и спектрального анализа позволили заключить, что продукт полимеризации по составу и структуре соответствует полигидрохинону.

n-Бензохинон (БХ) благодаря наличию двусимметричных реакционноспособных кратных связей, C=O-группам и окислительно-восстановительным свойствам энергично полимеризуется в присутствии щелочей. Несмотря на то что это явление известно давно [1, 2], в литературе отсутствовали какие-либо сведения о его механизме и структуре получаемых полимерных продуктов. Ранее было установлено, что при полимеризации хинонов в водно-щелочных растворах образование полигидрохинона сопровождается побочными процессами: гидроксилированием [3], образованием гидрохинона [3, 4] и деструкцией [5] конечных полимерных продуктов. Все это осложняет картину полимеризации хинона и вызывает серьезные экспериментальные затруднения.

В связи с этим данная работа посвящена изучению полимеризации БХ под влиянием лишь катализитических количеств щелочи в органической среде.

Исходный *n*-бензохинон марки ч. перед использованием дважды сублимировали (т. пл. 115,7° С). Из щелочи (KOH, ч.) перед употреблением удаляли карбонаты и влагу.

Этанол (ректификат) обезвоживали и очищали совместным нагреванием со свежепрокаленным Al₂O₃(CaO) в течение 8 час. в условиях, исключающих попадание влаги в систему, с дальнейшей перегонкой спирта. Эту процедуру повторяли 2 раза. Содержание влаги в реакционной смеси не превышало 0,05%.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом в вакууме (10^{-5} torr). Использовали дилатометр, позволяющий введение раствора инициатора в реакционную смесь в условиях высокого вакуума и исключающий возможность соприкосновения инициатора с вакуумной смазкой. Дилатометр продували сухим и очищенным азотом и в очень слабом его токе заполняли спиртовым раствором БХ. В приемник, соединенный с дилатометром со шлифом в верхней части, загружали спиртовой раствор KOH. Далее путем трехкратного перемораживания в высоком вакууме раствор подвергали дегазации. После этого дилатометр помещали в ультратермостат и при установлении заданной температуры ($\pm 0,05$ ° С) к раствору БХ добавляли раствор KOH и фиксировали изменение объема реакционной смеси во времени.

Каждый опыт был повторен не менее 3–4 раз, сходимость опытов была хорошей.

Полимеризацию осуществляли в этаноле с использованием катализитических количеств щелочи ($(0,338\text{--}1,352) \cdot 10^{-3}$ моль/л).

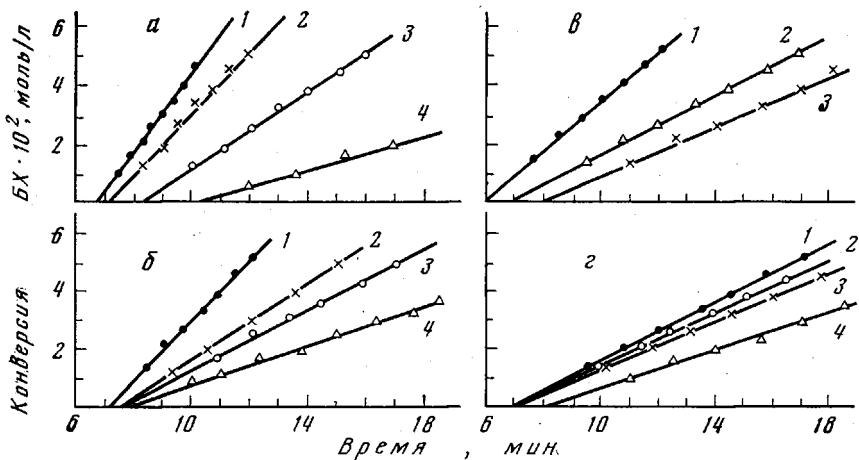


Рис. 1. Кинетика полимеризации БХ:

a — [БХ] = 0,3498 моль/л; [КОН] · 10³ моль/л: 1 — 1,352; 2 — 1,0119; 3 — 0,6746; 4 — 0,3380; 31° С;
b — [КОН] = 1,0119 · 10⁻³ моль/л; [БХ], моль/л: 1 — 0,3498; 2 — 0,291; 3 — 0,2387; 4 — 0,1852; 31° С;
δ — [БХ] = 0,2387 моль/л; [КОН] = 1,0119 · 10⁻³ моль/л; T, К: 1 — 314,5; 2 — 304,4; 3 — 299,0;
γ — [БХ] = 0,2387 моль/л; [КОН] = 1,0119 моль/л, изопропанол : этанол (вес. %): 1 — 0 : 100;
 2 — 10 : 90; 3 — 20 : 80; 4 — 30 : 70

Полимеризация БХ в присутствии КОН на начальных стадиях протекает с постоянной и высокой скоростью (рис. 1). Значения константы скорости в интервале температур 26—41,5° С приведены в таблице.

Как видно из рис. 1, на скорость полимеризации наиболее заметное влияние оказывает начальная концентрация мономера: увеличение [БХ] от 0,1852 до 0,3498 моль/л при 31° С приводит к росту скорости в 3 раза.

Индукционный период, наблюдаемый при полимеризации БХ в присутствии КОН, меняется незначительно с ростом [БХ]. Он заметно сокращается с ростом начальной концентрации катализатора и температуры реакции (рис. 1, 2), что может быть связано с увеличением концентрации активных центров полимеризации в этих условиях.

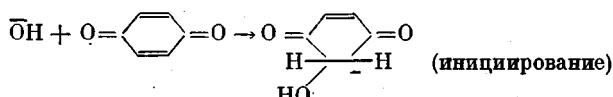
Введение в реакционную среду менее полярного растворителя, например изопропанола, способствует уменьшению скорости полимеризации БХ (рис. 1, г).

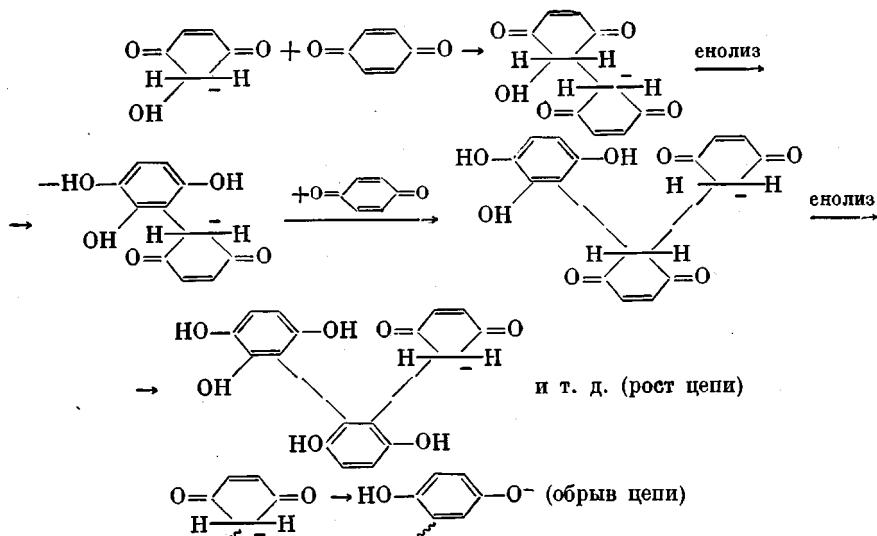
Добавка воды к реакционной смеси в количестве, в 3—5 раз превышающем мольное содержание катализатора, не оказывает влияния на скорость полимеризации на начальных стадиях. Однако после определенного периода скорость реакции несколько уменьшается.

Порядок реакции полимеризации БХ в присутствии КОН в этаноле по катализатору составляет единицу и по мономеру около двух, а энергия активации равна 6,1 ккал/моль (таблица). Все эти факты в совокупности с результатами исследования структуры полимера БХ и природы катализатора позволяют предложить в данном случае в основном анионный механизм полимеризации

Некоторые кинетические параметры полимеризации БХ в присутствии КОН

T, °С	k_p , л/моль·сек	E, ккал/моль	Порядок реакции по	
			[БХ]	[КОН]
26,0	4,449			
31,0	1,614	6,1	1,85	1,0
41,5	2,404			





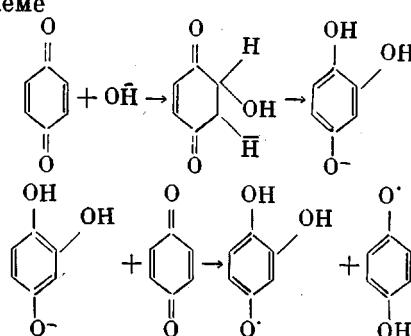
Можно предположить, что при достижении определенной молекулярной массы возможна внутримолекулярная миграция отрицательного заряда на кислород карбонильной группы, чем обуславливается мономолекулярный обрыв кинетической цепи. Второй порядок реакции по мономеру

хорошо согласуется с данным предположением. Специальным опытом установлено, что калиевая соль полимера хиона не способна инициировать полимеризацию БХ. Следовательно, после миграции отрицательного заряда на кислород карбонильной группы макромолекула теряет способность к росту цепи.

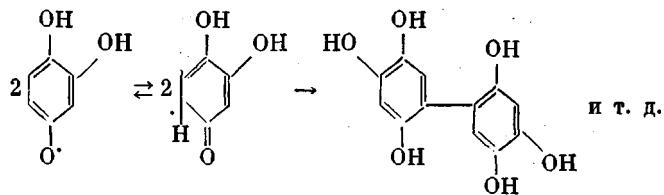
Следует отметить, что свежеполученный, не выделенный из реакционной смеси полимер хиона, т. е. полигидрохинон, также не способен полимеризовать новую порцию БХ. Этот факт также свидетельствует об отсутствии в реакционной среде после завершения полимеризации.

Рис. 2. Зависимость индукционного периода полимеризации от $-\lg [\text{KOH}]$ (1), $1/T$ (2), $-\lg [\text{БХ}]$ (3)

Возможность протекания полимеризации БХ в данных условиях по механизму радикальной рекомбинации, которая рассмотрена в [4, 5], маловероятна по следующим причинам. Нами установлено, что БХ (в отличие от водной среды) в органических растворителях до 250°C без катализаторов не способен полимеризоваться. В то же время образование активных радикалов по схеме



и их полирекомбинация в полимерные продукты



маловероятна, поскольку доля OH-групп в реакционной смеси не превышает 1%.

Правда, мы допускаем возможность возникновения радикалов семихионного типа в процессе полимеризации БХ в присутствии щелочи благодаря электронному обмену между OH-группами полимерной цепи, имеющей более низкий окислительно-восстановительный потенциал, с БХ. Вклад данной побочной реакции может быть ощущим только лишь на конечных стадиях полимеризации БХ, когда концентрация полимера в реакционной среде достигает достаточно высокой величины.

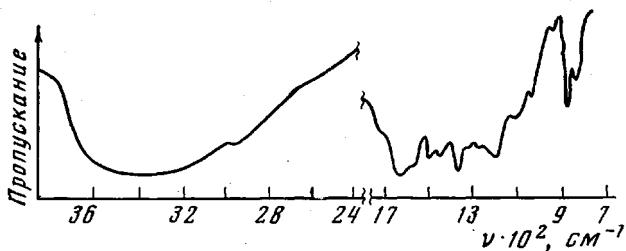


Рис. 3. ИК-спектр полигидрохинона

За образование гидрохинона, обнаруженного (4–5%) в конечных продуктах полимеризации БХ в присутствии щелочи, очевидно, ответственна именно реакция электронообмена между полимером и БХ.

Определение хинонных групп в составе продукта полимеризации БХ – полигидрохинон, а также обнаружение характерных полос поглощения (1650 cm^{-1}) CO-групп в ИК-спектре совпадает с вышеизложенной точкой зрения относительно пути образования гидрохинона в этом процессе.

В ИК-спектре полимера БХ (рис. 3) обнаруживаются интенсивные полосы поглощения деформационных колебаний ассоциированных гидроксильных групп в области $3360\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$, фенольных – CO-групп в области 1200 cm^{-1} . Полосы поглощения ароматической C–C-связи и скелета проявляются в области $1460, 1510 \text{ cm}^{-1}$. Характер и отношение интенсивностей полос поглощения внеплоскостных колебаний ароматических CH-групп в области 825 (два соседних незамещенных водорода) и 870 cm^{-1} (изолированный незамещенный водород) свидетельствуют о том, что макромолекулы данного полимера состоят из гидрохинонных звеньев с 1,2,4,5-замещенными ароматическими ядрами. Следует отметить, что ИК-спектр полимера почти аналогичен спектру полигидрохинона, полученного полимеризацией БХ другими способами [4, 7].

Результаты определения элементного состава (С 65,40%, Н 3,80%) и содержания гидроксильных групп – 26,40% (после восстановления полимера – 30,70%), а также способности полимера к обратным окислительно-восстановительным процессам подтверждают структуру, предложенную для него на основании данных ИК-спектроскопии и направленности реакции; в макромолекулах на каждые семь гидрохинонных звеньев приходится одно хинонное звено.

Полигидрохинон является аморфным порошком темно-коричневого цвета с удельным весом $1,418 \text{ g/cm}^3$. Он хорошо растворяется в спирте,

ацетоне, ДМФ и в водной щелочи; под нагрузкой не плавится вплоть до 400° С, однако при этом наблюдается незначительная деформация (на 5–10%), по-видимому, связанная с деструкцией полимера при высоких температурах. ДТА на воздухе показывает, что интенсивное разложение полимера наступает при 300° С. Потери веса при 300, 400 и 500° С составляют 16; 38 и 56% соответственно.

Полигидрохинон обладает высокой электронообменной активностью и емкостью (16,0–17,5 мг-экв/г). Эпоксидные смолы и композиции на его основе отличаются высокой теплостойкостью (>250° С по Вика) и термостабильностью.

Сумгайтский филиал Института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзербССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Erdman, Proc. Roy. Soc., A143, 177, 191, 228, 1933.
2. Я. И. Паушкин, С. А. Низова, Л. И. Романова, Высокомолек. соед., B12, 11, 1970.
3. С. И. Садых-заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманова, Б. И. Лиогонький, Высокомолек. соед., A14, 1248, 1972.
4. А. В. Рагимов, Ф. Т. Бекташи, Б. И. Лиогонький, Высокомолек. соед., A17, 2753, 1975.
5. С. С. Сулейманова, Кандидатская диссертация, Баку, Институт нефтехимических процессов, 1975.
6. J. F. Corbett, A. G. Fooks, J. Chem. Soc., C19, 1909, 1967.
7. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, С. И. Садых-заде, Т. А. Гаджиева, Б. М. Тахмазов, Высокомолек. соед., A17, 111, 1975.