

УДК 541.64:547.49

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗИЛТИОЦИАНАТА

Жубанов Б. А., Колесникова А. И., Смирнова Т. Я.

На основе бензилтиоцианата синтезирован полимер, содержащий $-C=N-$ сопряженные связи. Изучены кинетика и механизм реакции полимеризации. Исследование ИК-, ЯМР-спектров, а также данных химического анализа позволило предложить структуру полибензилтиоцианата. Изучены некоторые свойства полученного полимера.

Ранее нами была показана возможность синтеза полимеров на основе органических тиоцианатов [1].

При сравнительном изучении реакционной способности ароматических, жирноароматических и алифатических тиоцианатов [2] оказалось, что наличие подвижного атома водорода в α -положении в молекуле бензилтиоцианата в значительной степени влияет на скорость и механизм полимеризации и свойства полученного полимера.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма полимеризации бензилтиоцианата (БТЦ) и некоторых свойств полученного полимера.

БТЦ синтезировали по известной методике [3].

В качестве галогенидов металлов использовали: хлорное олово, четыреххлористый титан, хлориды цинка и никеля. Константы очищенных галогенидов совпадали с литературными данными.

Органические соединения, используемые в качестве промоторов, очищали и перегоняли [4].

Полимеризацию БТЦ проводили в ампулах, в которые помещали предварительно полученный комплекс БТЦ и галогенида металла состава 2 : 1, либо их смесь. Ампулы откачивали до остаточного давления 10^{-2} torr, отпайвали и термостатировали при $60-100^\circ\pm0,2$. Полученный продукт растворяли в ацетоне и переосаждали в дистилловый эфир.

Как показали исследования, нагревание БТЦ в присутствии галогенидов металлов и органических соединений с подвижным атомом галоида приводит к образованию полимерного продукта. Оказалось, что полимеризация БТЦ протекает с высокими скоростями при значительно более низких температурах по сравнению с полимеризацией нитрилов и ароматических тиоцианатов [5].

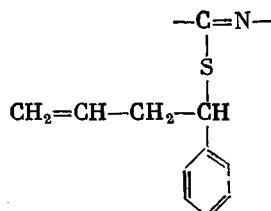
В ИК-спектре ПБТЦ полоса поглощения в области 2169 cm^{-1} , характерная для тиоцианатных групп, полностью исчезает, и появляется полоса поглощения с максимумом в области 1640 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии в полимере $-C=N-$ сопряженных связей [5, 6]. Слабая полоса поглощения в области 620 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям $-S-C$ -связей. Можно считать, что галогенид металла ведет себя как ионный катализатор, и в присутствии промотирующих добавок дает начало катионному процессу, так же как и в случае полимеризации нитрилов [7], с образованием полимеров следующей структуры: $-(-C(S-CH_2-C_6H_5)=N-)_{n-}$.

Наличие в спектре ЯМР сигналов в области 6,8 м.д., характерных для протонов бензольного кольца, и в области 3,4 м.д., характерных для прото-

нов бензильной группы (соотношение площадей пиков 5 : 2), также свидетельствует в пользу предложенной структуры полимера (стандарт ТМС).

Обесцвечивание полимера при взаимодействии с H_2O_2 и увеличение веса полимера при обработке водным (раствором $AgNO_3$, свидетельствует о наличии в системе сопряженных $-C=N-$ -связей.

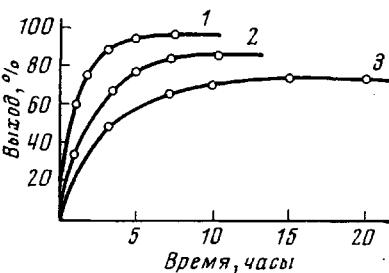
При изучении кинетики полимеризации БТЦ в интервале температур 60–100° в присутствии стехиометрических количеств галогенидов металлов ($SnCl_4$, $ZnCl_2$ и др.) и хлористого аллила в качестве промотора было замечено, что на начальных стадиях происходит выделение HCl . С целью установления механизма реакции, приводящей к образованию хлористого водорода, нами было изучено взаимодействие БТЦ с хлористым цинком и хлористым аллилом. При нагревании БТЦ с хлористым цинком не наблюдалось выделения хлористого водорода. В процессе нагрева хлористого аллила и бензилтицианата (соотношение 1 : 1 моль) выделялся хлористый водород в количестве 1–1.5%. Это может быть связано по всей вероятности с частичным взаимодействием подвижных атомов водорода бензильной группы с хлористым аллилом и присоединением аллильного радикала к атому углерода. В результате этого взаимодействия в процессе полимеризации возможно образование в полимерной цепи следующих фрагментов:



С целью установления механизма полимеризации была изучена кинетика процесса в интервале температур 60–100° в присутствии $ZnCl_2$ (рисунок). В отличие от полимеризации нитрилов, которая протекает через стадию образования тримера [8], в случае полимеризации БТЦ тример не был выделен. Это связано по всей вероятности с его высокой реакционной способностью, вследствие чего реакция полностью сдвигается в сторону образования полимера. На основании кинетических данных вычислена энергия активации полимеризации БТЦ, которая равна 9 ккал/моль.

Небольшие ММ полученных полимеров (таблица) связаны с инактивацией реакционноспособного центра в процессе роста полимерной цепи. По всей вероятности, как и в случае полимеризации нитрилов [8] и ацетиленов [9, 10], причиной кинетической дезактивации активного центра может быть делокализация заряда по цепи сопряжения при увеличении длины полимерной молекулы.

Была изучена возможность полимеризации БТЦ в присутствии ряда галогенидов металлов. Наибольшие выходы получены при полимеризации комплексов БТЦ с $SnCl_4$. При полимеризации в присутствии $ZnCl_2$ выходы несколько ниже, однако в этом случае нет необходимости в предварительном получении комплекса, и полимеры легко отмываются от катализатора растворением и осаждением из ацетона в диэтиловый эфир. Полимеризация в присутствии стехиометрического количества $NiCl_2$ не привела к образованию полимера.



Кинетические кривые полимеризации БТЦ при температурах 100 (1), 80 (2), 60° (3) (соотношение БТЦ : $ZnCl_2 = 2 : 1$)

В литературе имеются данные о том, что ряд органических соединений в значительной степени ускоряет полимеризацию нитрилов [11]. Нами было проведено исследование влияния некоторых органических соединений различного строения, содержащих подвижный атом хлора, на полимеризацию БТЦ. Такие соединения могут играть роль промоторов в реакциях, катализируемых кислотами Льюиса.

Полимеризация проводилась при 80° в течение 5 час., концентрация катализатора ZnCl₂ составляла 40 мол. % (в расчете на мономер). Результаты исследования приведены в таблице.

Влияние строения промотора на выход полимера и свойства ПБТЦ

Промотор	Концентрация промотора, мол. %	Выход полимера, %	[η], дл/г	ММ (криоскопия в бензole)
Аллилхлорид	17	93	0,017	1430
Бензилхлорид	15	89	—	920
Трет.бутилхлорид	15	85	—	1170
н-Бутилхлорид	15	72	—	1230
Хлорбензол	14	57	0,017	1000

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что активность промотора возрастает с увеличением подвижности атома хлора в органическом соединении. Полученные нами результаты согласуются с данными об энергиях связей C—Cl в изучаемых соединениях, хотя о мономолекулярном распаде соединений на свободные радикалы в нашем случае говорить нельзя, так как присутствие катионного катализатора влияет на величину энергии активации распада веществ. Тем не менее наблюдается некоторая корреляция с литературными данными, согласно которым соединения располагаются в следующий ряд по возрастанию энергии разрыва связи C—Cl, в ккал/моль [12]: бензилхлорид (68–69,5) < трет. бутилхлорид (79–81,7) < н-бутилхлорид (89,7) < хлорбензол (93,8).

В отличие от всех полимеров, содержащих —C=N-связь, образцы ПБТЦ низкоплавки (т. пл. 110–112°) и растворимы в обычных растворителях (ацетон, бензол и др.). Исследования электрических свойств полимеров показали, что они являются полупроводниками.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
12 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, Т. Я. Смирнова, А. И. Колесникова, К. И. Ергазиева, Авт. свид. 440389; Бюлл. изобретений, 1974, № 3.
2. Б. А. Жубанов, Т. Я. Смирнова, XXIII Международный симпозиум по макромолекулам, т. 1, Мадрид, 1974, стр. 81.
3. J. Braun, W. May, R. Michaelis, Liebigs Ann. Chem., 490, 189, 1931.
4. А. Вайсбергер, Э. Прокшавэр, Дж. Ридик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 134, 1098, 1960.
6. E. Oikawa, C. Kambara, J. Polymer Sci., B2, 649, 1964.
7. V. A. Kabanov, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., A1, 1009, 1963.
8. В. П. Зубов, П. И. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 186, 1964.
9. J. Manassen, R. Rein, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1413, 1970.
10. К. И. Симионеску, С. Думитреску, Т. Лискандрю, М. Дэрынгэ, Б. Симионеску, М. Вильз, В. И. Сахини, Ж. Вайнберг, Высокомолек. соед., A16, 1464, 1974.
11. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 795, 1966.
12. Л. В. Гурвич, В. К. Потапов, Ю. А. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», 1974, стр. 88.