

УДК 541.64 : 547(538.141+567)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНА  
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ *Рагимов А. В., Нагиев А. Ю., Курбанова Р. А.,  
Лугоноцкий В. И., Берлин А. А.*

Изучено влияние небольших количеств *n*-бензохинона на полимеризацию стирола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Установлен факт ускорения полимеризации стирола и сокращения индукционного периода в зависимости от количества и порядка добавления *n*-бензохинона. Предложен механизм полимеризации стирола с участием *n*-бензохинона, согласно которому существенное влияние на скорость полимеризации оказывает комплексобразование между стиролом и *n*-бензохиноном. Сополимер стирола и хинона понижает скорость полимеризации первого. Установлены основные кинетические параметры процесса полимеризации стирола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и *n*-бензохинона. Выявлена причина различия во влиянии *n*-бензохинона на катионную полимеризацию стирола в присутствии трихлоруксусной кислоты и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

Ранее Брауном с сотр. было обнаружено [1], что *n*-бензохинон (БХ) ингибирует катионную полимеризацию стирола (Ст) в присутствии хлоруксусных кислот. Однако этот факт не нашел своего развития и детального экспериментального обоснования.

В дальнейшем при изучении полимеризации стирола в присутствии кислот Льюиса и избытка БХ нами было установлено [2], что реакция идет с более высокой скоростью, чем полимеризация Ст без добавки, и БХ входит в состав полимера.

С целью выяснения природы наблюдаемого явления и причин указанных противоречий, а также учитывая отсутствие каких-либо сведений в литературе о влиянии БХ на катионную полимеризацию стирола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , нами изучены закономерности протекания данного процесса.

Кинетику полимеризации Ст изучали dilatометрическим методом в вакууме ( $10^{-4}$  тор) с применением тщательно очищенных и обезвоженных реагентов. Dilатометр продували сухим очищенным азотом и в его слабом токе загружали бензольный раствор Ст и БХ. В приемник, соединенный с dilatометром со шлифом в верхней части, добавляли бензольный раствор  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Далее реакционную смесь и раствор катализатора подвергали дегазации при  $10^{-4}$  тор путем последовательного замораживания и размораживания. Dilатометр помещали в ультратермостат U-10, и после установления заданной температуры ( $\pm 0,05^\circ$ ) катализатор вводили в реакционную смесь. Каждый опыт повторяли не менее 2–3 раз. Коэффициент контракции полученного полимера составлял 0,1117.

Бензол марки ч.д.а. перед употреблением обрабатывали серной кислотой, затем раствором соды и промывали дистиллированной водой. После сушки свежепрокаленным  $\text{CaCl}_2$  бензол перегоняли и сохраняли над металлическим натрием. Стирол обрабатывали 10%-ным водным раствором щелочи, промывали водой, сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли над ВаО. После очистки содержание влаги в бензоле и Ст составляло не менее 0,006% (по Фишеру).  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  синтезировали согласно [3] и перед употреблением перегоняли. *n*-Бензохинон дважды сублимировали. Физико-химические константы очищенных соединений соответствовали литературным. ПМР-спектры БХ и эквимольной смеси стирола с хиноном были сняты в 5%-ном растворе в дейтерохлороформе (внутренний стандарт ГМДС,  $\rho$ -шкала) на приборе «Tesla» BS-487В: с рабочей частотой 80 МГц при комнатной температуре.

Кинетика полимеризации Ст была изучена в присутствии относительно небольших количеств *n*-бензохинона (0,0212–0,0436 моль/л). Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в таблице. Как следует из этих данных, а также сравнения их с кинетикой полимеризации Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  *n*-бензохинон оказывает значительное влияние на ход и скорость процесса. В первую очередь следует отметить, что при добав-

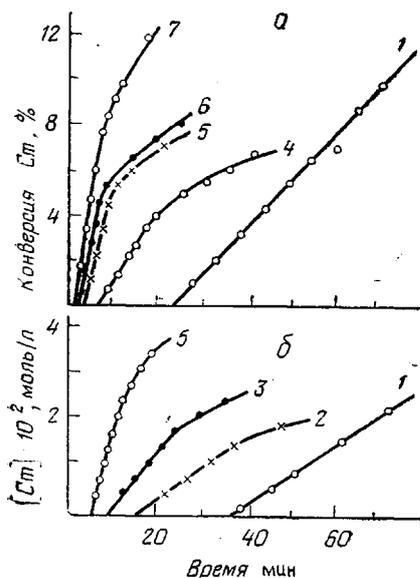


Рис. 1

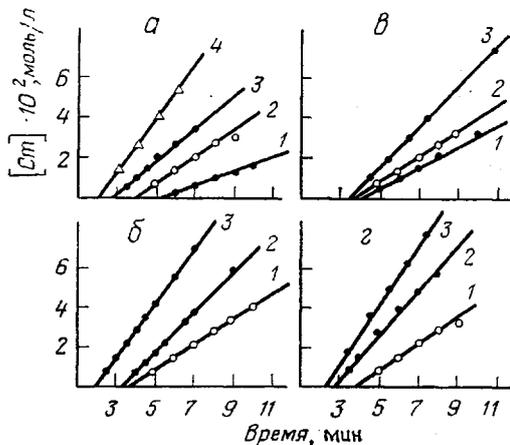


Рис. 2

Рис. 1. Влияние *n*-бензохинона на кинетику катионной полимеризации стирола в отсутствие (а) и присутствии ПСГ ( $[\text{ПСГ}]_0 = 0,989$  г/л) (б), 30°;  $[\text{Ст}]_0 = 0,6374$  моль/л;  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 0,634 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[\text{BХ}]_0 = 0$  (1), 0,0044 (2), 0,0072 (3), 0,0073 (4), 0,0218 (5), 0,0327 (6), 0,0436 моль/л (7)

Рис. 2. Кинетика полимеризации стирола в присутствии БХ и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  30°,  $[\text{Ст}]_0 = 0,6374$  моль/л;  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 0,634 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[\text{BХ}]_0 = 0,0218$  моль/л:

а —  $[\text{Ст}]_0$ , моль/л: 1 — 0,4249; 2 — 0,6374; 3 — 0,8499; 4 — 1,0623; б —  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0$ , моль/л: 1 — 0,00634; 2 — 0,00845; 3 — 0,01056; в —  $[\text{BХ}]_0$ , моль/л: 1 — 0,0218; 2 — 0,0327; 3 — 0,0436; г —  $T$ , °C: 1 — 25; 2 — 30; 3 — 35

лении БХ наблюдается заметное сокращение индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$  и ускорение полимеризации стирола (рис. 1, а). Причем влияние БХ на полимеризацию усиливается с увеличением его доли в реакционной смеси.

При добавлении 0,0218 моль/л *n*-бензохинона начальная скорость  $w_0$  полимеризации Ст возрастает более чем в 4,5 раза, и конверсия за 24 часа достигает 87%. Наиболее высокая  $w_0$  характерна для эквимольной смеси Ст и БХ. При значении  $[\text{Ст}]_0 = [\text{BХ}]_0 = 0,35$  моль/л,  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 = 0,0056$  моль/л =  $w_0$  составляет  $42 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек.

Следует отметить, что влияние *n*-бензохинона на кинетику полимеризации Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  прежде всего определяется порядком смешения реагентов. Так, например, если к стиролу добавить эквимольную смесь БХ и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  через 3–4 мин. после ее приготовления, то  $w_0$  почти равна ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек) скорости полимеризации Ст в присутствии катализатора ( $2,42 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек). Если же к стиролу заблаговременно добавить БХ, то указанная смесь очень эффективно катализирует полимеризацию стирола.

Эффект ускорения катионной полимеризации Ст и сокращение  $\tau_{\text{инд}}$  в присутствии *n*-бензохинона в совокупности с другими вышеизложенными фактами, а также отсутствие способности чистого БХ к катионной полимеризации в этих условиях позволяют нам допустить возможность образования комплекса между электронодонорными молекулами стирола и

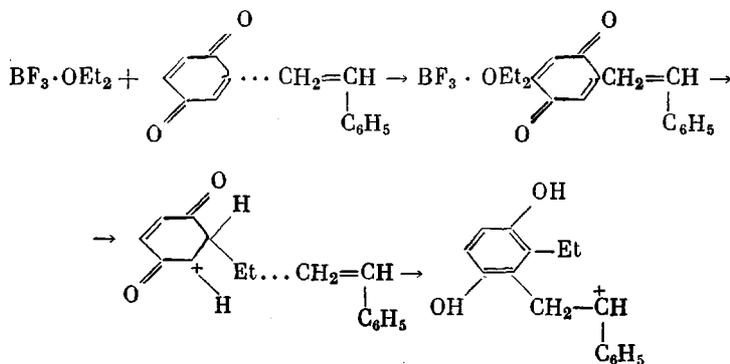
*m*-бензохинона. О существовании подобного комплекса имеется указание в работе [4].

Исследование ПМР-спектров БХ и его эквимольной смеси со стиролом показало, что если резонансные сигналы протонов хинона появляются в виде синглета при 6,74 м.д., то химсдвиги БХ в смеси со стиролом смещаются в сторону сильных полей (6,59 м.д.). Наблюдаемая разница в химсдвигах хинона и его смеси со стиролом лежит за пределами погрешности прибора и свидетельствует об образовании комплекса между БХ и Ст.

**Влияние *m*-бензохинона на полимеризацию стирола в присутствии  $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$**

Начальная концентрация, моль/л			T, °C	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$\tau_{\text{инд}}$ , мин.	$k_p$ , л/моль·сек
[Ст] $_0 \cdot 10^2$	[Кат] $_0 \cdot 10^2$	[БХ] $_0 \cdot 10^2$				
63,74	0,634	—	30	2,42	22,0	2,17
42,49	0,634	2,18	30	6,06	5,5	
63,74	0,634	2,18	30	11,53	4,0	
84,99	0,634	2,18	30	13,33	3,0	
106,23	0,634	2,18	30	23,33	2,0	
63,74	0,845	2,18	30	18,10	3,5	
63,74	1,056	2,18	30	23,33	2,0	
63,74	0,634	3,27	30	18,10	3,0	
63,74	0,634	4,36	30	28,50	2,5	
63,74	0,634	2,18	25	8,50	4,0	
63,74	0,634	2,18	35	16,00	3,5	3,33

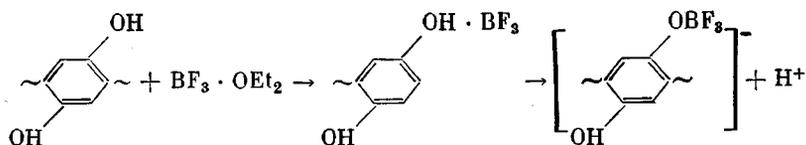
Вследствие поляризации комплекс Ст·БХ, очевидно, взаимодействуя с  $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , участвует в зарождении и накоплении активных центров и ускорении акта иницирования полимеризации Ст по следующей схеме:



Известно [5—7], что образование активных центров с участием сразу нескольких молекул мономера обычно характерно для процессов катионной полимеризации в среде с низкой диэлектрической проницаемостью.

Как видно из рис. 1, *a*, после высокой начальной скорости при достижении конверсии Ст 4—10% наблюдается заметное понижение наклона кинетических кривых. Поскольку аналогичный характер кинетических кривых полимеризации наблюдается также при эквимольных соотношениях Ст и БХ, где содержание БХ высокое (50 мол.%), то указанное явление нельзя объяснить исчерпыванием последнего в реакционной среде. Поэтому остается допустить, что при полимеризации Ст в присутствии БХ благодаря образованию на начальных стадиях гидрохиноновых групп (которые являются более сильными основаниями Льюиса, чем этиловый эфир), согласно вышеприведенной схеме, происходит перестройка исходного каталитического комплекса на менее активную каталитическую си-

стему по реакции



и понижение скорости полимеризации. Правомерность подобной интерпретации согласуется со следующими данными. Если к смеси БХ и Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  добавить 0,989 г/л сополимера Ст и БХ (ПСГ), то при прочих равных условиях  $w_0$  уменьшается от  $4,52 \cdot 10^{-5}$  до  $1,81 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек с понижением  $[\text{БХ}]_0$  от 0,0218 до 0,0044 моль/л и увеличивается  $\tau_{\text{инд}}$ . А в отсутствие БХ  $w_0$  составляет всего  $1,21 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек,  $\tau_{\text{инд}}$  увеличивается до 34 мин. Тем не менее, ПСГ не ингибирует полимеризацию Ст. Так, например, в последнем случае выход полистирола за 24 часа достигает 54,0%.

Ввиду низкой концентрации БХ в реакционной смеси рост цепи при полимеризации Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  будет осуществляться главным образом путем атаки активных центров на молекулы стирола. В случае полимеризации Ст с участием большого количества БХ, например при эквимольных соотношениях компонентов, доминирующий путь роста цепи в начальных стадиях будет принадлежать атаке карбокатионом комплекса БХ·Ст. Это заключение оправдывается тем, что в этом случае в конечных продуктах сополимеризации БХ и Ст не обнаруживается гомополимера последнего.

Обрыв цепи при полимеризации Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и БХ, очевидно, происходит путем элиминирования протона. Найденная величина порядка реакции по катализатору (1,4) согласуется с подобным заключением. Низкие  $\bar{M}$  (800—1200) полимеров, полученных при достаточно высоких степенях конверсии Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и БХ, свидетельствуют о протекании передачи цепи на мономер.

Определение кинетических параметров (рис. 2) показало, что кинетика начальной стадии катионной полимеризации Ст в присутствии БХ описывается уравнением

$$-d[\text{M}]/dt = k_0[\text{M}]^{1,6}[\text{Кам}]^{1,4}[\text{БХ}]^{0,9}$$

Энергия активации процесса, определенная из зависимости  $\lg k - 1/T$ , составляет 12,3 ккал/моль.

Согласно вышепредложенному механизму, при полимеризации Ст в присутствии БХ последний внедряется в состав полимера и перегруппируется в гидрохиноновые звенья. Наличие этих групп в составе полимера было подтверждено определением гидроксильного числа, электронообменной емкостью, этерифицированием и, наконец, ИК-спектроскопией [2]. Например, в составе продуктов катионной полимеризации Ст в присутствии 50,0 мол.% БХ были найдены гидрохиноновые звенья в количестве 49,0 мол.%.

Образование гидрохиноновых звеньев в составе полимера стирола в этом процессе свидетельствует о том, что при зарождении активных центров атака комплекса Ст·БХ катализатором осуществляется не по карбонильному углероду, а по двойной связи *n*-бензохинона. Это, очевидно, обусловлено перераспределением электронной плотности в молекуле БХ благодаря комплексообразованию со стиролом. С другой стороны, известно [8, 9], что электрофильная атака двойных связей хинона стерически более выгодна, чем атака карбонильных групп.

Таким образом, в противоположность процессу полимеризации стирола в присутствии хлоруксусных кислот [1] *n*-бензохинон не ингибирует полимеризацию Ст в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; напротив, при этом происходит

ускорение процесса и достигается высокая конверсия Ст (до 87,0%). Следовательно, можно заключить, что ингибирующее влияние БХ на полимеризацию Ст в присутствии трихлоруксусной кислоты (ТХУК) связано с особенностью взаимодействия хинона с этим катализатором. Результаты полимеризации Ст с участием ТХУК при 30° в бензоле с применением добавки БХ согласуются с таким выводом. В этих условиях нам также не удалось достичь высокой конверсии Ст (2,6%).

На основании полученных результатов мы предполагаем, что причиной ингибирования БХ полимеризации Ст, инициированной трихлоруксус-

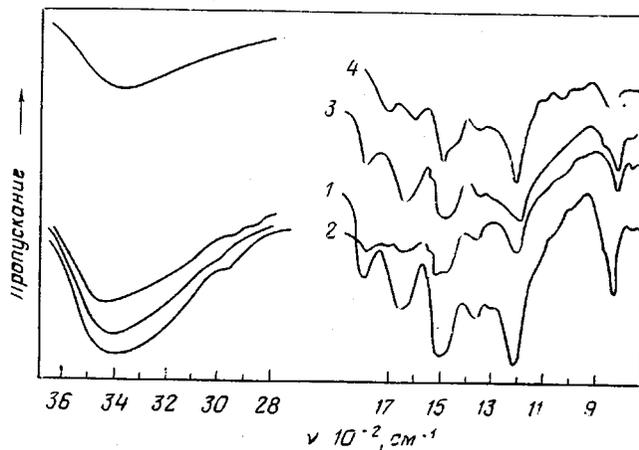


Рис. 3. ИК-спектры продукта взаимодействия хинона с ТХУК (1), его растворимой (2) и нерастворимой (3) фракций и полигидрохинона (4), полученного катионной полимеризацией [10]

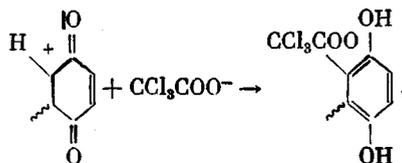
ной кислотой, является присоединение хлоруксусной кислоты к *n*-бензохинону или продукту его катионной полимеризации и исчерпывание катализатора в реакционной смеси.

С целью проверки этой гипотезы нами было изучено взаимодействие ТХУК с избытком БХ (1 : 8) в бензоле при 30° в течение 24 час. После удаления растворителя и непрореагировавшего хинона при 20° полученный продукт тщательно вакуумировали ( $10^{-1}$  тор) сначала при 40° (5 час.), далее при 80° (3 час.) и разделяли на растворимую и нерастворимую в смеси ацетона +  $CCl_4$  (1 : 5 по весу) фракции. Анализ продукта взаимодействия ТХУК и БХ показал, что в его составе содержится 5,73% хлора. В растворимой и нерастворимой фракциях этого продукта было обнаружено 4,80 и 2,70% хлора соответственно. Установлено, что растворимая фракция плавится при 143–147°, нерастворимая — не плавится до 300°.

ИК-спектры полученного продукта и его фракций идентичны (рис. 3) и содержат полосы поглощения прочно ассоциированных гидроксильных групп (обычно характерных для полимеров) в области 2800–3600  $cm^{-1}$  (с максимумом при 3460  $cm^{-1}$ ), ароматического кольца и связей  $C=C$  (1400, 1520 и 1620  $cm^{-1}$ ) и фенольных связей  $C-O$  (1200  $cm^{-1}$ ). В области 825  $cm^{-1}$  проявляется единственная сильная полоса поглощения внеплоскостных деформационных колебаний двух соседних незамещенных ароматических групп  $C-H$ , свидетельствующая о наличии 1,2,3,4-замещенных ароматических ядер в составе исследуемого продукта. Как видно из рис. 3, ИК-спектры продукта, полученного при взаимодействии БХ с ТХУК, очень близки спектру полигидрохинона, полученного катионной полимеризацией БХ [10]. Различие состоит лишь в том, что на спектре нового продукта появляется полоса поглощения сложноэфирных групп  $CO$

при  $1790\text{ см}^{-1}$ , очевидно, свидетельствующих о внедрении в состав продукта взаимодействия БХ с ТХУК фрагментов последнего. Такое заключение согласуется с обнаружением в его составе хлора. Смещение полосы поглощения сложноэфирных СО-групп в более высокочастотную область обусловлено соседними электроноакцепторными  $\text{CCl}_3$ -группами [11].

Все эти данные в совокупности с результатом определения  $\bar{M}$  указанного продукта, который оказался равным 1850—1970, позволяют полагать, что при взаимодействии БХ с ТХУК образуется полигидрохинон (по катионному механизму), который включает остатки ТХУК, присоединенные в результате реакции бимолекулярного обрыва цепи



в результате чего расходуется катализатор полимеризации.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о различном влиянии БХ на механизм полимеризации стирола в присутствии хлоруксусных кислот и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

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

Поступила в редакцию  
8 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3612.
2. А. В. Рагимов, С. И. Садыг-заде, А. К. Бабаев, А. Ю. Нагиев, Высокомолек. соед., B16, 556, 1974.
3. А. В. Топчиев, Алкилирование, «Наука», 1965, стр. 64.
4. Ф. Тюдёш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966, стр. 34.
5. R. Colclough, F. Dainton, Trans. Faraday Soc., 46, 327, 1950.
6. S. Okamura, J. Higashimura, J. Polymer Sci., 21, 289, 1956.
7. C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3631.
8. A. Rembaum, M. Szawec, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4468, 1955.
9. R. Buckley, M. Szawec, A. Rembaum, J. Chem. Soc., 1958, 3442.
10. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, С. И. Садыг-заде, Т. А. Гаджиева, Высокомолек. соед., A17, 111, 1975.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 263.

#### THE STUDY OF THE EFFECT OF *p*-BENZOQUINONE ON STYRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Kurbanova R. A.,  
Liogonky B. I., Berlin A. A.

#### Summary

The effect of small quantities of *p*-benzoquinone on styrene polymerization in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  is studied. The fact has been found of the styrene polymerization acceleration and induction period reduction depending on a quantity and order of *p*-benzoquinone addition. A mechanism of styrene polymerization with the participation of *p*-benzoquinone is presented, in conformity to which the important effect on polymerization rate has complex formation between styrene and *p*-benzoquinone. Copolymer of styrene and quinone reduces polymerization rate of the first one. The main kinetic parameters of the styrene polymerization process in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  and *p*-benzoquinone are found. The difference in the effect of *p*-benzoquinone on cationic styrene polymerization in the presence of trichloroacetic acid and  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  is revealed.