

УДК 541.64:547.567

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНА  
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИКАПРОАМИДА**

*Круль Л. П., Матусевич П. А., Скоробогатая Л. И.,  
Татаринов Б. А.*

Установлено, что при термической полимеризации *n*-бензохинона в воде в присутствии поликапроамида образуются блок-сополимеры. Первичным актом процесса является взаимодействие мономера с поликапроамидом, приводящее к образованию полимерного аминохинона. Изучена формальная кинетика основных реакций *n*-бензохинона с поликапроамидом.

Известно, что путем привитой и блок-сополимеризации можно модифицировать различные физико-химические и механические свойства полимерных материалов, которые при этом в значительной мере определяются химической природой прививаемого мономера [1].

*n*-Бензохинон (БХ) является относительно мало изученным мономером. Известно, что в присутствии катионных или анионных катализаторов БХ способен полимеризоваться [2–10] с образованием полиоксифениленов — полимеров с системой сопряженных связей. Такие же продукты образуются при термической полимеризации БХ в воде [11, 12]. Можно ожидать, что блок-сополимеризация или прививка БХ к полимерным материалам может придать им повышенную устойчивость к термической и термоокислительной деструкции, улучшить их адгезионные, антистатические свойства и т. п., однако сведения о привитых и блок-сополимерах БХ отсутствуют.

Нами установлено, что при термической полимеризации БХ в водном растворе в присутствии поликапроамида (ПКА) образуются блок-сополимеры. Настоящее сообщение посвящено исследованию этого процесса.

Для проведения экспериментов использовали кордную нить ПКА марки 23КТ. Образцы нитей отмывали от замасливателя ацетоном и хранили в экскаторе над силикагелем.

БХ очищали возгонкой в вакууме. Растворителями при синтезе служили вода, диоксан и хлороформ; для переосаждения сополимеров применяли муравьиную кислоту, ДМФ и ацетон. Физико-химические константы БХ и использованных растворителей соответствовали литературным данным.

Навеску ПКА (~1 г) помещали в стеклянную ампулу емкостью 30 мл, добавляли БХ в количестве 50% от массы ПКА и приливали растворитель в количестве, необходимом для получения раствора определенной концентрации. Ампулу заапаивали и помещали в термостат (точность термостатирования ±0,5°). Через определенные промежутки времени ампулы охлаждали водой до комнатной температуры и вскрывали. Образец ПКА извлекали и промывали растворителем, который использовали при синтезе. Если в реакционном сосуде образовывался осадок гомополимера БХ, его выделяли фильтрованием. Остатки гомополимера с поверхности нитей ПКА экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслетта, после чего образец высушивали до постоянного веса сначала на воздухе, затем в экскаторе над силикагелем. О составе сополимера судили по увеличению веса образца ΔP, которое определяли по результатам взвешивания до и после обработки.

Гомополимер БХ, окклюдированный волокнами ПКА, удаляли переосаждением сополимеров из горячего ДМФ в ацетон; гидролиз переосажденных образцов вели 10%-ной соляной кислотой в течение 5 ч при 100°.

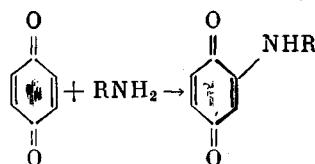
ИК-спектры полимеров БХ записывали на спектрофотометре UR-20, при этом образцы запрессовывали в таблетку КВг. Электронные спектры поглощения 1%-ных водных растворов образцов в муравьиной кислоте или ДМФ записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Обработка ПКА растворами БХ в воде или органических растворителях (диоксан, хлороформ) при комнатной температуре сопровождается окрашиванием полимера: волокна приобретают красноватый оттенок. При

повышении температуры глубина окраски ПКА, обработанного растворами БХ в диоксане и хлороформе, не изменяется; в водных растворах БХ окраска углубляется до черной. Существенно, что окраска ПКА, обработанного БХ, сохраняется после отмыки волокон ацетоном (растворитель для БХ и его полимеров), а также после переосаждения ПКА из муравьиной кислоты или ДМФ в ацетон. Это свидетельствует о том, что БХ химически присоединяется к ПКА. Следует отметить, что обработка ПКА в водных растворах БХ при повышенных температурах сопровождается выпадением черного осадка, идентичного описанному в работе [12] полиоксифенилену, являющегося продуктом термической полимеризации БХ в воде.

Идентификация продуктов химического взаимодействия БХ с ПКА проведена методом электронной спектроскопии. На рис. 1 (кривая 5) представлен для примера электронный спектр поглощения образца ПКА, дважды переосажденного из муравьиной кислоты в ацетон после 10 мин обработки при 60° 1%-ным водным раствором БХ. Спектр характеризуется тремя максимумами: при 20 000, 29 000 и 33 000 см<sup>-1</sup>. Аналогичный вид имеют спектры поглощения образцов ПКА, обработанных растворами БХ в воде при комнатной температуре и растворами БХ в органических растворителях при температурах от комнатной до температур кипения. Поскольку в спектре ПКА в исследуемой области максимумов поглощения нет (рис. 1, кривая 1), наблюдаемые максимумы следует отнести к продуктам химического взаимодействия БХ с ПКА.

Известно, что при взаимодействии БХ с алифатическими аминами образуются аминозамещенные хиноны по схеме, описанной в работе [3]



Можно предположить, что и при обработке ПКА раствором БХ протекает аналогичная реакция. Это предположение подтверждается идентичностью электронных спектров поглощения продуктов взаимодействия ПКА с БХ (рис. 1, кривая 5) и *втор*-бутиламина (кривая 4). Можно отметить, что электронный спектр продукта взаимодействия БХ с ПКА по сравнению со спектром БХ (кривая 2) имеет сдвиг в длинноволновую область и содержит новую полосу в области 20 000 см<sup>-1</sup>. Полоса 20 000 см<sup>-1</sup> характерна для аминозамещенных хинонов [14]; длинноволновый сдвиг  $\pi-\pi^*$ -полосы поглощения БХ может быть обусловлен присоединением электронодонорных аминогрупп ПКА к системе сопряжения молекулы БХ [15]. Таким образом, из анализа электронных спектров поглощения ПКА, обработанного БХ, можно заключить, что основными продуктами химического присоединения БХ к ПКА являются аминозамещенные хиноны, образующиеся при взаимодействии БХ с концевыми аминогруппами ПКА.

При длительной обработке ПКА в водных растворах БХ при повышенных температурах (60° и выше) происходит трансформация электронных спектров поглощения, свидетельствующая об образовании новых продуктов. Как видно из рис. 1 (кривые 6–9), при повышении продолжительности обработки изменяется относительная интенсивность полос поглощения при 29 000 и 33 000 см<sup>-1</sup> и появляется поглощение при 25 000 см<sup>-1</sup>. Эти эффекты могут проявляться, если в системе образуется полимер БХ, химически связанный с ПКА (спектр гомополимера БХ для сравнения приведен на рис. 1, кривая 3).

Прямое доказательство факта образования сополимеров ПКА с БХ при обработке ПКА горячими водными растворами БХ было получено методом ИК-спектроскопии. Для этого образец ПКА, обработанный 3%-ным водным раствором БХ при 94° в течение 4 ч и тщательно очищенный от окклюдированного гомополимера отмыкой и переосаждением, подвергали гидролизу, приводящему к деструкции ПКА. В результате был выделен порошок черного цвета, ИК-спектр которого оказался близким к спектру

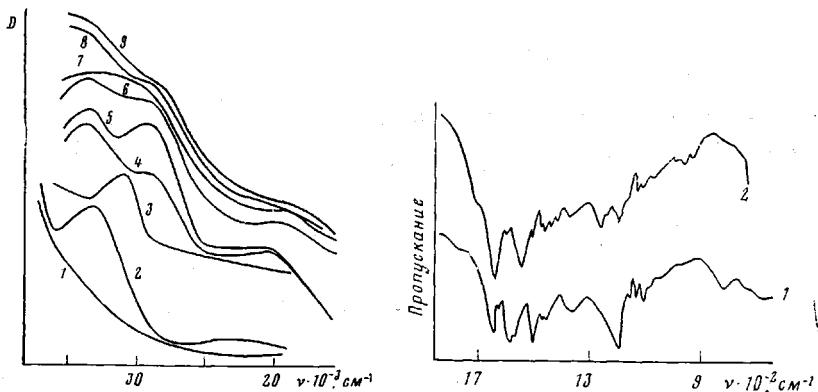


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПКА (1), БХ (2), гомополимеров БХ (3), втор-бутиламинохинона (4) и продуктов реакции БХ с ПКА (5-9). Температура реакции 60° (5) и 75° (6-9); продолжительность 1 (6), 10 (5), 30 (7), 100 (8) и 240 мин (9)

Рис. 2. ИК-спектры полимеров БХ, полученных в отсутствие ПКА (1) и в матрице ПКА (2)

полиоксифенилена, образующегося при термической полимеризации БХ в воде (рис. 2). В то же время в спектре продукта, выделенного из обработанного БХ образца ПКА после деструкции цепей матрицы, имеются полосы поглощения 930, 960, 1030, 1170, 1240, 1265, 1410, 1430, 1545 см<sup>-1</sup>, отсутствующие в спектре гомополимера БХ и обусловленные присутствием низкомолекулярных фрагментов ПКА, не разрушающихся при гидролизе. Таким образом, в системе ПКА – БХ – вода при повышенных температурах действительно образуются сополимеры. Присоединение молекул БХ к концевым аминогруппам ПКА с образованием аминозамещенных хинонов является лишь первичным актом химического взаимодействия БХ с ПКА. Этот акт протекает с достаточной скоростью даже при комнатной температуре и не зависит от природы растворителя. В том случае, если обработка ПКА раствором БХ ведется в условиях, при которых возможна полимеризация БХ, в частности в водных растворах БХ и при повышенных температурах, происходит рост цепей блок-сополимера БХ с ПКА.

Для определения скорости образования аминозамещенных хинонов при различных температурах исследовали зависимость оптической плотности полосы 20 000 см<sup>-1</sup> в электронных спектрах поглощения переосажденных образцов ПКА, обработанных 1%-ным водным раствором БХ, от продолжительности обработки. Как видно из рис. 3, скорость образования аминохинонов максимальна в первые 5–15 мин, после чего резко понижается. Начальная скорость реакции тем выше, чем выше температура обработки. Конечный уровень величины оптической плотности полосы поглощения 20 000 см<sup>-1</sup> растет с увеличением температуры обработки, что связано, по-видимому с увеличением числа доступных для БХ аминогрупп ПКА при повышенных температурах.

Для количественного описания кинетики образования аминохинонов использовали топокинетическое уравнение [16]

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – для прореагированного ПКА к моменту времени  $t$ ,  $k$  – константа,  $n$  – кинетический параметр.

Приведенные на рис. 3 кинетические данные в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$  выражаются прямыми, что означает применимость уравнения (1) к исследованию процесса взаимодействия БХ с ПКА, приводящего к образованию аминохинона.

Для получения сравниваемых констант скорости реакции использовано уравнение [17]

$$\lg k' = \frac{1}{n} \lg k + \lg n,$$

где  $k$  и  $n$  — величины из уравнения (1).

Из приведенных ниже данных видно, что кинетический параметр  $n$  при 17–75° остается меньшим единицы, что свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области.

T°	17	60	75
n	0,78	0,79	0,29
$k'$ , мин <sup>-1</sup>	0,0064	0,015	0,13
$k$ , мин <sup>-1</sup>	0,023	0,43	0,1

Таким образом, образование аминохинонов при обработке ПКА водными растворами БХ в интервале температур 17–75° лимитируется диффузией к концевым аминогруппам ПКА.

Кинетику образования блок-сополимера БХ исследовали весовым методом. Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что сополимеризация

Рис. 3. Накопление аминозамещенных хинона в процессе обработки ПКА водным раствором БХ при 17 (1), 60 (2) и 75° (3)

Рис. 4. Кинетика блок-сополимеризации БХ в волокнах ПКА: а — [БХ]<sub>0</sub> = 0,18 (1); 0,28 (2) и 0,36 моль/л (3); 94°; б — T=70 (1), 80 (2) и 94° (3); [БХ]=0,36 моль/л; в — зависимость логарифма скорости блок-сополимеризации БХ в воде при 94°; г — зависимость константы скорости блок-сополимеризации БХ в воде от обратной температуры; [БХ]<sub>0</sub>=0,36 моль/л

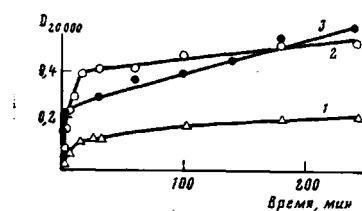


Рис. 3

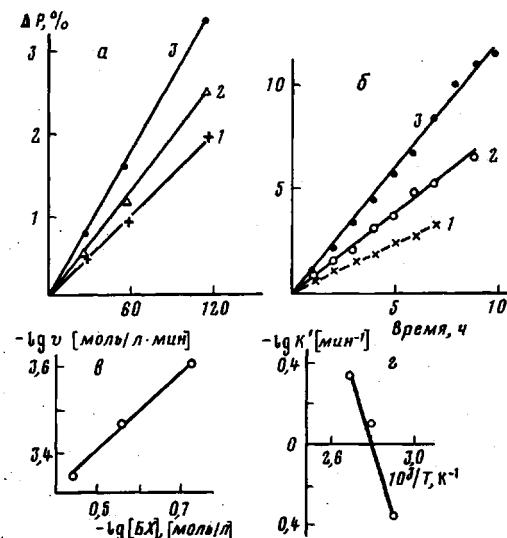


Рис. 4

БХ с ПКА представляет собой реакцию первого порядка с энергией активации 58,5 кДж/моль. Реакция образования гомополимера при термической полимеризации БХ в воде имеет порядок близкий ко второму, однако энергия активации составляет величину 101 кДж/моль [12]. Следовательно, в присутствии ПКА энергия активации полимеризации БХ понижается почти вдвое. Такое уменьшение энергии активации обусловлено, вероятно, тем обстоятельством, что в присутствии ПКА росту цепей полиоксифенилена предшествует образование молекул аминохинонов. Рост цепей полиоксифенилена протекает, вероятно, по схеме термической полимеризации БХ в воде, предложенной в работе [12].

Ранее нами было показано, что сополимеры ПКА с полиоксифениленом ( $\Delta P \sim 1\%$ ) обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с композициями, полученными введением в расплав ПКА БХ в том же количестве [18]. По-видимому, более высокая термостабильность сополимеров ПКА с полиоксифениленом по сравнению с композициями ПКА с БХ обусловлена более равномерным распределением стабилизатора в объеме полимера, невозможностью миграции его к поверхности материала и выпотевания, а также особой ролью полисопряженных связей в процессах термической и термоокислительной деструкции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970, с. 30.
2. Edtmann H. Z. Pflanzenernährnug Dungung Bodenkunde, 1955, В. 69, № 1, S. 38.
3. Голубев В. Б., Кузнецова М. Н., Евдокимов В. Б. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, вып. 12, с. 2795.
4. Паушкин Я. М., Низова С. А., Романова Л. Н., Щорс А. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 11, с. 788.
5. Рагимов А. В., Сулейманов С. С. Азерб. химич. ж., 1971, № 5–6, с. 106.
6. Рагимов А. В., Садых-заде С. И., Сулейманов С. С. Азерб. химич. ж., 1973, № 4, с. 63.
7. Садых-заде С. И., Рагимов А. В., Сулейманов С. С., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1248.
8. Медведев Ю. В., Сидоркина Н. В., Кольцов А. И., Пуркина А. В., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 557.
9. Паушкин Л. М., Логашин С. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 300.
10. Берлин А. А., Рагимов А. В., Садых-заде С. И., Гаджиева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 557.
11. А. Г. Пятковский А. с 269479 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1970, № 15.
12. Рагимов А. В., Бекташи Ф. Т., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2753.
13. Miller J. B. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 13, p. 2722.
14. Володъко Л. В., Комяк А. И., Минько А. А., Татаринов Б. А., Матусевич П. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1976, т. 24, № 6, с. 1009.
15. Morton R. A. Biochemistry of Quinones. London — New York: Academic Press, 1965, p. 19.
16. Ерофеев В. В. Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515.
17. Сакоевич Г. В. Ученые записки Томского гос. ун-та им. В. В. Куйбышева, 1955, т. 26, с. 103.
18. Matusevitch P. A., Krul' L. P., Bражникова Л. Ю., Скоробогатая Л. И. А. с. 697538 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 42.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
17.XI.1980

## THERMAL POLYMERIZATION OF *p*-BENZOQUINONE IN THE PRESENCE OF POLYCAPROAMIDE

*Krul' L. P., Matusevitch P. A., Skorobogataya L. I.,  
Tatarinov B. A.*

### Summary

The formation of block copolymers in the process of thermal polymerization of *p*-benzoquinone in water in the presence of polycaproamide has been found. The initial act of the process is the interaction of the monomer with polycaproamide resulting in the formation of polyaminoquinone. The formal kinetics of the main reactions of *p*-benzoquinone with polycaproamide has been studied.