

УДК 541(64+49):547(538.141+567.2)

О РОЛИ КОМПЛЕКСА *n*-БЕНЗОХИНОНА И СТИРОЛА В ИХ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Нагиев А. Ю., Рагимов А. В., Лиогонький Б. И.

Исследовано образование донорно-акцепторных комплексов между стиролом и *n*-бензохиноном. Определена константа комплексообразования, которая составляет 0,11 л/моль. Установлено, что комплекс *n*-бензохинона и стирола оказывают положительное влияние на скорость полимеризации стирола и сополимеризации стирола с *n*-бензохиноном и сокращает их индукционный период. На основании полученных данных и кинетики процесса, а также структуры у конечных продуктов предложен механизм сополимеризации стирола и *n*-бензохинона. Показано, что благодаря комплексам *n*-бензохинона и стирола регулируются состав, и структура полученных сополимеров. Установлена связь между концентрацией данного комплекса, ММР и ММ образующихся продуктов, что объясняется участием комплекса в акте передачи цепи.

Характерные для хинонов комплексообразующие свойства изучены достаточно широко [1]. Однако исследовали главным образом комплексы с сильными донорами (аминами). Роль в катионных полимеризационных процессах слабых комплексов хинонов с полимеризационноспособными непредельными соединениями не изучалась, но был известен сокаталитический эффект хинонов при полимеризации олефинов в присутствии диалкилалюминогалогенидов [2].

В работе [3] показано, что образование комплекса *n*-бензохинона (БХ) с водой БХ·H₂O способствует полимеризации БХ в отсутствие инициатора при низких температурах в водном растворе. Этот факт также предопределяет целесообразность исследования как роли слабых комплексов БХ и стирола в процессах их полимеризации и сополимеризации при катионном инициировании [4], так и возможности целенаправленного влияния на скорость этих реакций и молекулярно-массовые характеристики сополимеров.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования между БХ и стиролом и его влияния на ход и продукты катионной полимеризации стирола и его сополимеризации с БХ.

Комплексообразование между БХ и стиролом проводили методом ПМР для 10%-ного раствора в дейтеробензоле (внутренний стандарт ГМДС) на приборе «Tesla BS-487 В» с рабочей частотой 80 Гц при комнатной температуре.

Кинетику катионной полимеризации стирола (0,6374 моль/л) в присутствии БХ и эфира трехфтористого бора (0,632·10⁻² моль/л) в бензole изучали дилатометрическим методом при 10⁻⁴ мм рт. ст. согласно работе [5]. Перед употреблением *n*-бензохинон подвергали двукратной возгонке, стирол обрабатывали водным раствором щелочи, промывали водой, сушили над CaCl₂ и перегоняли над BaO. Физико-химические константы БХ и стирола соответствовали литературным.

Ранее Тюдеш допускал возможность образования донорно-акцепторного комплекса между БХ и стиролом, хотя и не подтвердил его экспериментально [6]. Результаты наших исследований смеси БХ и стирола в дейтеробензоле методом ПМР-спектроскопии выявили (рис. 1, таблица) заметное смещение сигнала протонов кратных связей БХ ($\delta=6,66$ м. д.), входящего в состав комплекса в сильное поле ($\Delta\delta=0,06$ м. д.), а стирола ($\delta=5,60$ м. д.) в слабое поле ($\Delta\delta=0,03$ м. д.). Сигнал групп CH₃ чистого стирола появляется в виде триплета с константами спин-спинового взаимо-

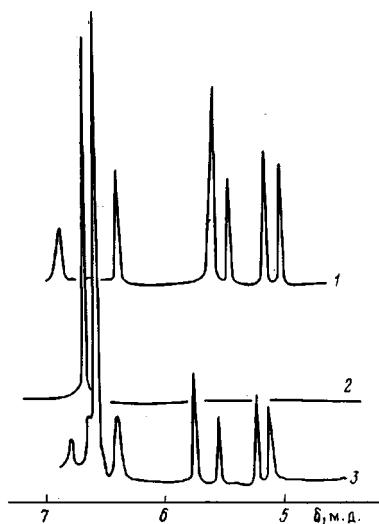


Рис. 1. ПМР-спектры в C_6D_6 10%-ных растворов стирола (1), БХ (2) и эквимольной смеси БХ и стирола (3)

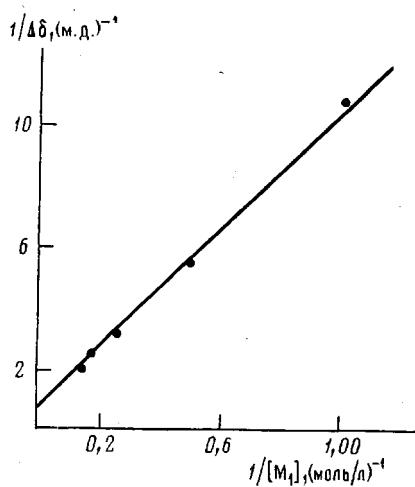


Рис. 2. Определение констант комплексообразования для пары мономеров стирол и БХ

действия $I_1=18$ и $I_2=11$ Гц. В спектре стирола, комплексующегося с БХ, их величина снижается до 16,0 и 9,5 Гц соответственно.

Таким образом, обнаруженные изменения хим. сдвигов и величин констант спин-спинового взаимодействия протонов БХ и стирола свидетельствуют об образовании донорно-акцепторных комплексов в смеси исследуемых мономеров (таблица).

На основании наблюдаемых хим. сдвигов симметричных протонов двойной связи БХ из графической зависимости $1/\Delta\delta$ от $[M_1]_0$, где M_1 — стирол (рис. 2) по уравнению Бенеши-Гильденбранта и Кетлеара [7].

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{\Delta\delta_0 K} + \frac{1}{[M_1]_0},$$

где $\Delta\delta$ — разность хим. сдвигов протонов БХ, м. д.; $\Delta\delta$ (м. д.) — разность хим. сдвигов протонов БХ, входящего в состав комплекса, была найдена константа комплексообразования для пары стирол... БХ, которая оказалась равной $K=0,11$ л/моль.

Несмотря на низкую концентрацию комплекса БХ и стирола и слабые акцепторные свойства самого БХ, этот комплекс играет основную роль в процессе катионной полимеризации стирола [5] в присутствии эфирата трехфтористого бора. Например, установлено, что в присутствии 2 мол. % комплекса БХ·стирол скорость полимеризации стирола при 30° возрастает от $2,42 \cdot 10^5$ до $11,53 \cdot 10^5$ моль/л·с, а индукционный период сокращается от 22 до 4 мин.

Определяющая роль комплекса БХ·стирол в ускорении катионной полимеризации стирола подтверждается зависимостью данных явлений от

Данные ПМР-спектроскопии для определения констант комплексообразования стирола (M_1) и БХ

[БХ] моль/л	[Стирол]	$\delta_{CH=CH}$ хинона, м. д.	$\Delta\delta$, м. д.	$1/\Delta\delta$, (м. д.) ⁻¹	$1/[M_1]_0$, (моль/л) ⁻¹
0,1	8	6,18	0,48	2,10	0,125
0,1	6	6,25	0,38	2,64	0,167
0,1	4	6,35	0,31	3,23	0,25
0,1	2	6,48	0,18	5,55	0,50
0,1	1	6,57	0,09	11,60	1,0
0,1	0,1	6,66	0,06	16,60	—

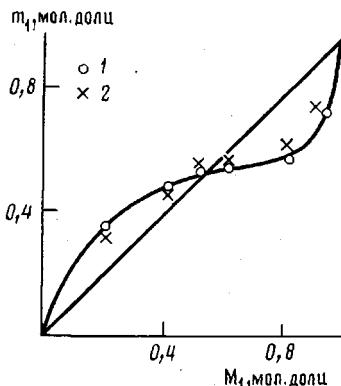


Рис. 3. Мономерный состав сополимера стирола и БХ по элементному (1) и по гидроильному анализу (2)

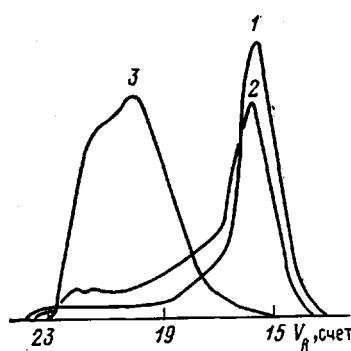


Рис. 4. Влияние добавки комплекса БХ·стирол на ММР олигостирола.
 $[M_1]_0 = 0,70$; $[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]_0 = 0,008$ моль/л; $[БХ] = 0$ (1); $2,0$ (2) и 10 вес. % (3); 20°

порядка смещения БХ и инициатора: ускорение полимеризации стирола наблюдается только при добавлении инициатора к смеси БХ и стирола.

Благодаря образованию молекулярного комплекса БХ и стирола при катионной сополимеризации наблюдается (рис. 3) тенденция к образованию чередующихся сополимеров. Аналогичная тенденция была обнаружена Ито и Иватсуки [8, 9] при изучении полимеризации комплекса дихлордициан-*n*-бензохинона со стиролом.

Очевидно, перераспределение электронной плотности в комплексе БХ·стирол благоприятствует образованию продуктов сополимеризации, состоящих из гидрохинонных и стирольных звеньев. В противном случае следовало бы ожидать образования сополимеров с полиэфирной структурой [4].

Комплекс стирола и БХ оказывает определяющее влияние не только на механизм процесса и структуру сополимеров, но и на их молекулярные массы и ММР. Так, осуществление катионной полимеризации стирола в присутствии даже небольших количеств (2 мол. %) комплекса БХ·стирол приводит к заметному изменению общего вида гель-хроматограмм продуктов полимеризации (рис. 4), смещению максимума на кривых ММР в сторону низких молекулярных масс и снижению \bar{M}_n и \bar{M}_w от 1910 и 6700 до 1460 и 3370 соответственно. В этих изменениях наиболее важным моментом является резкое снижение коэффициента полидисперсности продуктов полимеризации (от 3,51 до 2,30), что представляет практическое значение для регулирования ММР и синтеза реакционноспособных олигомеров с заданными молекулярными массами и полидисперсностью. При увеличении содержания комплекса БХ·стирола до 10 мол. % величина полидисперсности полимеров уменьшается до 1,20. Видимо, эти факты обусловлены участием комплекса БХ·стирол в регулировании ММ и полидисперсности полимеров [10].

Авторы выражают благодарность А. И. Кузяеву за консультацию по изучению ММР сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nogami T., Yoshihara K., Hosoya H., Nagakura S. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 8, p. 2670.
2. Cesca S., Priola A., Ferraris G., Bussetto C., Bruzzone M. J. Polymer Sci., 1976, v. 14, № 56, p. 159.
3. Рагимов А. В., Бекташи Ф. Т., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2753.
4. Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Liogonky B. I., Berlin A. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 713.
5. Рагимов А. В., Нагиев А. Ю., Курбанова Р. А., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 382.
6. Tudos F. Acta chem. scand., 1966, v. 44, p. 409.
7. Benesi U. A., Hildebrand J. U. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2703; Ketelaar J. A. A. Rec. trav. chim., 1952, v. 71, p. 1104.

8. Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y. *Macromolecules*, 1968, v. 1, p. 482.
9. Iwatsuki S., Itoh A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1980, v. 18, № 10, p. 2971.
10. Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Kuzacv A. I., Liogonky B. I. *Polymer*, 1982, v. 23, p. 1387.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
7.IX.1984

Институт химической физики
АН СССР

**ON THE ROLE OF THE COMPLEX OF *p*-BENZOQUINONE AND STYRENE
IN THEIR CATIONIC COPOLYMERIZATION**

Nagiev A. Yu., Ragimov A. V., Liogon'kii B. I.

S u m m a r y

The formation of donor-acceptor complexes between styrene and *p*-benzoquinone has been studied. The stability constant of this complex has been determined being equal to 0.11 l/mol. The accelerating effect of complex formation on the rate of polymerization of styrene and its copolymerization with *p*-benzoquinone as well as a decrease of induction time are shown. Basing on the data on kinetics of the process and structure of the final products the mechanism of copolymerization of these monomers is proposed. The regulating action of complexes formation on composition and structure of synthesized copolymers is shown. The relation between concentration of the complex and MMD and MM of products has been found and explained by the participation of the complex in the chain transfer reaction.