

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX

1987

№ 9

УДК 541.64:547.567

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Нагиев А. Ю., Петросян Д. Г., Кузаваев А. И.,
Меджидов А. А., Рагимов А. В.

В работе исследована радикальная и катионная сополимеризация *n*-бензохинона и фенилацетиlena в массе мономеров и в среде различных растворителей. Физико-химическими методами установлена структура полученных соолигомеров ($M_n=750-1550$). Потеря в весе сополимера *n*-бензохинона и фенилацетилены при 500° составляет 24 вес.%.

В реакционноспособных олигомерах с системой полисопряженных связей и электронообменными группами имеются возможности целенаправленной вариации их парамагнитных, полупроводниковых и антистатических свойств. В настоящее время одним из немногочисленных путей синтеза таких олигомеров является миграционная олигомеризация *n*-бензохинона (БХ) в присутствии анионных [1, 2] и катионных [3, 4] инициаторов. Однако до сих пор нет исследований по сополимеризации БХ с ацетиленовыми соединениями, в частности с фенилацетиленом (ФА).

В этой связи настоящая работа посвящена изучению сополимеризации БХ с ФА, синтезу новых сополимеров БХ с полисопряженными связями и исследованию состава, структуры и некоторых свойств полученных продуктов.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в среде очищенного и сухого азота при разных мольных соотношениях исходных компонентов в массе и в различных растворителях термически и с участием инициаторов радикальной и катионной природы. В промытую и сухую стеклянную ампулу в атмосфере азота загрузили 0,1 моля БХ, 0,01 моля ФА и 1% инициатора. После этого запаяли ампулу и поместили в термостат ($\Delta t=\pm 0,5$). По истечении необходимого времени вскрыли ампулы, из реакционной смеси в вакууме удалили непрореагировавшие компоненты сначала при 60° в течение 6 ч, а затем при 80° в течение 8 ч. Полученную массу многократно промывали горячей водой для удаления примесей гидрохинона, растворяли в ацетоне и дважды переосаждали гептаном. После удаления растворителя фильтрацией полученный продукт сушили в вакууме при 60° в течение 4 ч, затем при 60° до постоянного веса. Выход определяли гравиметрически. БХ квалификации х.ч. дважды сублимировали ($T_{\text{дл}}=155,7^{\circ}$), ФА (х.ч.), очищенный от ингибитора, перегоняли в вакууме на лабораторной колонке над гидридом кальция (т. кип. 39°/16 мм рт. ст.). Степень чистоты мономера по ГЖХ составляла 99,9%. Остальные реагенты и инициаторы очищали по общезвестной методике (физико-химические константы соответствовали литературным данным).

ММР полученных продуктов изучали на гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы «Уотерс» по методике [5]. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в области от 5000 до 670 cm^{-1} в виде пленок, нанесенных на монокристалл NaCl. УФ-спектры исходных мономеров и сополимеров снимали на приборе «Specord» в растворе этилового спирта, а ЭПР-спектры – на радиоспектрометре РЭ-1306. Электропроводность измеряли по методике [6].

Содержание гидроксильных групп определяли по методу Верлея путем ацетилирования, описанному в работе [7].

Термостойкость на воздухе изучали методом ДТА на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрден при нагревании 5 град/мин.

Составы сополимеров определяли на основании данных элементного анализа и содержания групп OH.

Для определения гидрохинонных групп 0,2 г сополимера растворяли в 10 мл толуола и в атмосфере азота добавляли 50 мл 0,1 н. раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 н. H_2SO_4 . Через 24 ч образовавшиеся Fe^{2+} титровали 0,1 н. раствором KMnO_4 и определяли содержание гидрохинонных групп (т. е. электронообменную емкость).

Результаты исследований показали, что при 140° термическая сополимеризация БХ и ФА в массе мономеров не протекает (таблица). Однако

Условия сополимеризации БХ (M_1) и ФА (M_2) и некоторые свойства продуктов

БХ:ФА, моль/моль	T^0	Условия сополимеризации				Элементный состав сополимеров, %	Состав сополимера, мол. %	ММР без низкомолекулярной части			Содержание групп OH, %				
		время, ч	выход, %	инициатор*, %	растворитель			C	H	O		m_1	m_2	\bar{M}_w	\bar{M}_n
1:1	140	30	11	ПБ(1)	—	95,71	3,50	0,79	2,6	97,4	—	—	—	—	—
1:1	170	15	72	ПБ(1)	—	22,4	81,25	4,25	14,50	47	53	3480	1530	2,27	15,2
1:1	170	10	95	ПБ(2)	—	—	80,85	4,80	14,35	46	54	—	—	—	15,5
1:1	170	20	91	—	—	—	81,45	4,35	14,20	45	55	—	—	—	14,5
1:1	170	15	78	ГПК(1)	—	27,5	82,45	3,95	13,60	44	56	3110	1540	2	14,1
1:1	170	15	79	ПАВТ(1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1:1	170	17	71	ПБ(2)	Бензол	—	78,12	3,24	19,64	65	35	—	—	—	20,2
1:1	170	17	70	ПБ(2)	Диоксан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1:1	170	17	74	ПБ(2)	Толуол	—	80,55	4,50	15,05	49	51	3300	1550	2,2	15,1
1:1	170	17	66	ПБ(2)	o-Ксиол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9:1	150	10	11	—	—	67,21	5,47	27,32	91	9	900	750	1,2	23,5	
8:2	150	10	36	—	—	—	69,35	5,65	25,00	87	13	950	800	1,19	26,4
4:6	150	10	45	—	—	—	76,50	4,30	19,20	64	36	—	—	—	20,50
2:8	150	10	53	—	—	—	79,50	4,21	23,29	78	22	—	—	—	24,1
1:1	60	5	32	$BF_3 \cdot OEt_2$	Толуол	—	81,65	4,40	13,05	48	52	—	—	—	—
1:1	60	7	98	$BF_3 \cdot OEt_2$	CH_3NO_2	—	82,35	4,20	13,45	44	56	1760	1120	1,56	—
1:1	60	7	47	$BF_3 \cdot OEt_2$	Бензол	—	80,80	4,65	14,55	46	54	—	—	—	—
0:1	180	17	75	—	Толуол	—	81,20	4,50	14,20	45	55	1350	1080	1,24	—

* В скобках указано количество инициатора.

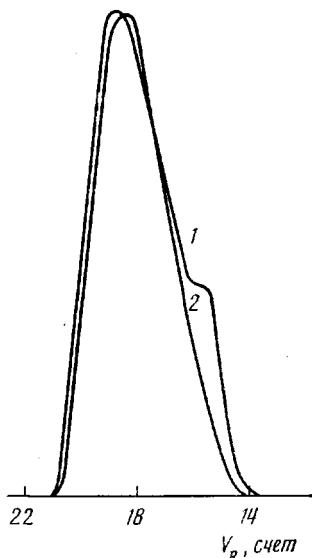


Рис. 1

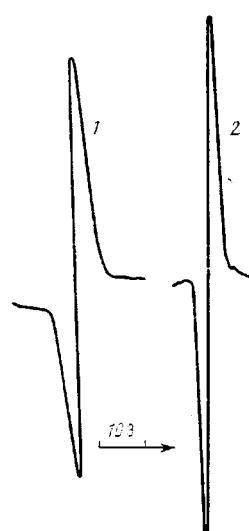


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ММР сополимера БХ и ФА (1) и гомополимера ФА (2). 1 — растворитель толуол, БХ : ФА = 1 : 1, 90°, время сополимеризации 5 ч, инициатор $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ — 1,0 вес.%; 2 — ФА — 0,01 моль, 180°, время полимеризации 15 ч

Рис. 2. ЭПР-спектры сополимера БХ и ФА (1) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила (2). БХ : ФА = 1 : 1, 180°, время сополимеризации 15 ч

после добавления 2 вес.% ПБ от суммы мономеров в течение 30 ч образуется 11 вес.% продукта сополимеризации.

Элементный ($\text{C}=95,71\%$, $\text{H}=3,5\%$) и ИК-спектральный анализы данного продукта соответствуют олигомеру фенилацетилена ($M_n=750$). В составе продукта имеются лишь следы гидрохинонного фрагмента, поэтому определить гидроксильное число было невозможно.

Если сополимеризацию проводить с применением 1 вес.% гидроперекиси кумола (ГПК) в аналогичных условиях, выход остается практически тем же (12 вес.%), а в составе продукта обнаруживается 2,6 мол.% гидрохинонных звеньев. Природа инициатора играет большую роль в процессе сополимеризации БХ и ФА, протекающей в массе мономеров. Такая картина не наблюдается в реакциях, которые протекают в среде растворителей.

Выход целевых продуктов в массе мономеров сильно зависит от температуры и соотношения исходных мономеров (таблица). Максимальный выход 95 вес.% продуктов достигается при 180–190°, а оптимальные мольные соотношения находятся в интервале БХ : ФА = 2 : 1 – 1 : 2. Следует отметить, что влияние количества инициаторов на выход продуктов сильнее в среде растворителей, чем в массе мономеров.

Выявлено также, что в присутствии малых количеств (1–2%) одного или другого мономера хинон и ФА не сополимеризуются. Изучение составов полученных продуктов по ходу реакции показало, что при постоянной суммарной концентрации 1,8 моль/л в течение всего времени реакции составы сополимеров остаются постоянными и соответствуют составу исходных мономеров. При значительном отклонении от указанного интервала соотношений исходных мономеров составы полученных сополимеров значительно меняются во времени. Все это свидетельствует о сложном механизме реакции.

На основании химических и ГПХ (рис. 1) анализов показано, что в составах продуктов сополимеризации не обнаруживаются гомополимеры БХ и ФА. В зависимости от условий реакций в качестве побочного продукта образуется 5–10% индивидуального гидрохинона. После отделения

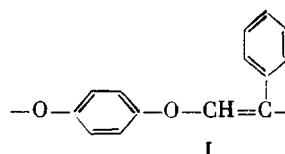
от гидрохинона продукты реакции представляют собой соолигомеры ($\bar{M}_n = 900-1500$, $\bar{M}_w = 1350-3500$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,24-2,30$) БХ и ФА темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, ТГФ, ДМФА, диоксане и частично — в галоидуглеродах.

Как видно из таблицы, при сополимеризации БХ и ФА снижается содержание углерода в составе полимеров по сравнению с количеством углерода в составе гомополимера ФА, и это также указывает на то, что хинон входит в цепь макромолекулы продукта.

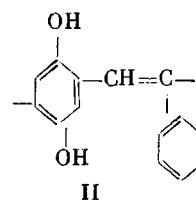
С целью снижения температуры сополимеризации и получения более высокомолекулярных продуктов сделана попытка катионного инициирования сополимеризации БХ и ФА. Установлено, что начиная с 40° в присутствии 1,5 вес.% $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ от общей массы исходных мономеров образуются продукты, содержащие небольшие количества гидрохинона и основного продукта реакции. При 60° (таблица) процесс протекает при относительно высоких скоростях по сравнению с радикальным инициированием, и с применением толуола и бензола в качестве растворителя образуется 15 и 20 вес.% побочного продукта — гидрохинона. Выявлено, что полученные сополимеры по структуре и свойствам не отличаются от полимераналогов, синтезированных радикальным инициированием.

Исследование структуры сополимеров БХ и ФА спектральными методами и некоторые их свойства. При установлении структуры продукта сополимеризации БХ и ФА можно предположить два возможных варианта.

Во-первых, хинон может быть включен в цепь макромолекулы в виде эфира гидрохинона



Во-вторых, может быть он представлен в виде гидрохинонных звеньев



Ранее было установлено [8, 9], что при совместной полимеризации БХ и стирола, а также полимеризации БХ [4] в присутствии кислот Льюиса образуются соответственно сополимеры и гомополимеры хинона с гидрохинонными звеньями. Можно допустить, что при сополимеризации БХ и ФА механизм включения хинона в виде гидрохинонных звеньев в состав макромолекулы не будет отличаться от механизма сополимеризации и гомополимеризации БХ в этих условиях.

Здесь уместно отметить также, что при формировании макромолекулы и образовании сополимеров с гидрохинонными звеньями в процессе катионной сополимеризации БХ и стирола [9] большую роль играет межмолекулярный комплекс между молекулами хинона и стирола. В случае сополимеризации БХ и ФА не исключена возможность образования комплекса (БХ·ФА), и, поскольку процесс протекает при относительно высоких температурах, по-видимому, время существования подобного комплекса очень мало. Если добавить, что в литературе известно [10] об образовании комплекса между молекулами ФА и малеинового ангидрида, вероятность образования межмолекулярного комплекса БХ·ФА становится более убедительной, поскольку по акцепторным свойствам БХ не уступает малеиновому ангидриду. Можно полагать, что сильная зависи-

мость состава сополимеров от составов исходной смеси с изменением условий реакции обусловлена разрушением образовавшегося комплекса между БХ и ФА.

Структура II подтверждается также и следующими данными.

В ИК-спектре сополимера наряду с характерными полосами поглощения при 710, 760, 785 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания групп СН бензольного кольца) и в области 1450–1500 см^{-1} имеются две полосы поглощения, связанные со скелетными колебаниями бензольного цикла. Малоинтенсивные полосы в области 1580 и 1630 см^{-1} , вероятно, обусловлены поглощением бензольного кольца, сопряженного с двойной связью, и валентными колебаниями связи С=С. В области 1215 см^{-1} имеются валентные колебания связи С—О фенольных групп и довольно интенсивная и широкая полоса валентных колебаний групп ОН при 3470 см^{-1} .

Как и другие полисопряженные полимеры, сополимеры БХ и ФА параметричны. Синтезированные сополимеры имеют симметричные синглеты (рис. 2) в спектре ЭПР с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Для всех типов синтезированных сополимеров с развитой системой π — π -сопряжения характерно наличие аналогичных сигналов ЭПР.

В УФ-спектрах исходных БХ и ФА в этиловом спирте наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 244 и 435 нм, характерные для БХ, и 208, 236, 245 нм — для ФА. Интенсивность этих максимумов в процессе реакции уменьшается, в спектре сополимера указанные полосы полностью отсутствуют. В сополимере наблюдаются полосы при 215, 225 и 285 нм. Последнюю полосу можно отнести к поглощению гидрохинонного фрагмента.

Таким образом, по результатам химических (элементный анализ, содержание групп ОН, растворимость) и спектральных (ИК- и УФ-спектроскопия) анализов, а также ММР, установлено, что продукты сополимеризации БХ и ФА представляют собой сополимеры с гидрохинонными и фенилаптиленовыми звеньями.

Наличие гидрохинонных групп подтверждается также ацетилированием гидроксильных групп сополимера ангидридом уксусной кислоты. В ИК-спектре ацилированного сополимера имеется очень интенсивная полоса поглощения сложноэфирной группы в области 1760 и 1220 см^{-1} . При этом интенсивность полосы поглощения групп ОН при 3470 см^{-1} и 2930 и 1360 см^{-1} значительно снижается и появляются полосы поглощения групп СН₃. Группы ОН в сополимере способны окисляться при действии ионов Fe³⁺ и проявляют свойства электрообменных полимеров с емкостью 8,7 мг-экв/г.

Установлено, что сополимеры БХ и ФА проявляют удовлетворительную термостабильность и полупроводниковые свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2538.
2. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Вердиева С. Ш., Лиогонький Б. И. // Азерб. хим. журн. 1978. № 5. С. 69.
3. Берлин А. А., Рагимов А. В., Садых-заде С. И., Гаджиева Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 788.
4. Берлин А. А., Рагимов А. В., Садых-заде С. И., Гаджиева Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 111.
5. Абдурашидова Ш. Т., Юсупбеков А. Х., Кузаев А. И., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 651.
6. Рагимов А. В., Видади А. Ю., Нагиев А. Ю., Мамедов Ф. Ш., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 557.
7. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 125.
8. Рагимов А. В., Курбанова Р. А., Нагиев А. Ю., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 382.

9. Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Liogonky B. I., Berlin A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 717.
10. Новиков С. Н., Цебалк Д. В., Васянина Л. К., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 18. № 10. С. 2333.

Институт хлороорганического
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию
8.IV.1986

COPOLYMERIZATION OF *p*-BENZOQUINONE WITH PHENYL ACETYLENE

Nagiev A. Yu., Petrosyan D. G., Kuzaev A. I.,
Medzhidov A. A., Ragimov A. V.

S u m m a r y

Radical and cationic copolymerization of *p*-benzoquinone with phenyl acetylene in bulk and in various solvents have been studied. The structure of obtained cooligomers ($\bar{M}_n=750-1550$) has been determined by physico-chemical methods. The weight loss of copolymer at 500° is equal to 24 weight %.