

© 1990 г. Б. А. Мамедов, Ш. Б. Бабаева, А. В. Рагимов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕТИЛГИДРОХИНОНА

Показано, что метил-*n*-бензохинон полимеризуется в присутствии катализитических количеств щелочи в этаноле. Реакция на начальных стадиях протекает с высокой постоянной скоростью и имеет первый порядок по катализатору и второй – по мономеру. Значения константы скорости и энергии активации процесса полимеризации метил-*n*-бензохинона составляют 0,583–1,290 л/моль·с и 35,1 кДж/моль при 303–318 К. Показано, что продуктом полимеризации метил-*n*-бензохинона является олигомер с низкими ММ ($M_n=710$ и $M_w=770$) и полидисперсностью. Методами химического, УФ- и ИК-спектроскопических анализов найдено, что олигомер включает в состав в основном метилгидрохиноновые и редкие хиноновые звенья. Полученный олигометилгидрохинон хорошо растворим в полярных органических растворителях и проявляет электронообменные и парамагнитные свойства.

Известно, что *n*-бензохинон благодаря специфической структуре и высокой реакционной способности в присутствии различных инициаторов термически превращается в олигооксиарилены с системой полисопряжения [1–3]. Эти олигомеры представляют интерес в качестве ингибиторов радиально-цепных процессов [4, 5], электрообменников [6], органических полупроводников [7] и исходного компонента тепло- и термостойких полимеров и эпоксидов и эпоксисополимеров [8].

В связи с этим представляло интерес изучение закономерностей и продуктов полимеризации метил-*n*-бензохинона (МБХ) в присутствии щелочи и выявление влияния электродонорного заместителя на реакционную способность хинона при анионной полимеризации и свойства образующихся олигомеров.

Полимеризацию дважды сублимированного метил-*n*-бензохинона (т. пл. 240 К) осуществляли в присутствии KOH (0,3–1,0% от веса хинона) в этаноле в среде очищенного от следов кислорода азота. KOH квалификации ч. перед использованием очищали от карбонатов путем обработки поверхности дистиллированной водой и сушили в вакууме при 373 К.

Кинетику полимеризации МБХ изучали дилатометрическим методом. Дилатометр продували азотом и в слабом его токе заполняли спиртовым раствором МБХ. В насадку, соединенную с дилатометром в верхней части его со шлифом, загружали заданное количество 10%-ного спиртового раствора KOH. Далее дилатометр помещали в ультратермостат и при установлении заданной температуры ($\pm 0,05^\circ$) к раствору МБХ добавляли катализатор и фиксировали уменьшение объема реакционной смеси во времени.

ММ, ММР и содержание метилгидрохинона определяли из хроматограмм, снятых на гель-проникающем хроматографе фирмы «Уотерс» по методике, приведенной в работе [9]. Кинетику окисления анионов олигометилгидрохинона (ОМГХ) изучали путем измерения объема поглощенного кислорода при помощи волюметра ДАГВ-70-2М при постоянном давлении кислорода, равном 98 кПа по методике [10]. ИК-, УФ- и ЭПР-спектры ОМГХ снимали на спектрометрах «Спеккорд» и РЭ-1306 для пленок в спиртовом растворе и для порошков ОМГХ соответственно.

Установлено, что полимеризация МБХ в присутствии KOH на начальных стадиях протекает с высокой постоянной скоростью (рис. 1). Скорость полимеризации МБХ существенно увеличивается с ростом концентрации мономера; рост $[M_{BH}]_0$ в интервале 0,171–0,427 моль/л при 308 К сопровождается увеличением начальной скорости w_0 от $0,78 \cdot 10^{-4}$ до $4,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Уменьшение концентрации щелочи от $7,44 \cdot 10^{-3}$ до $1,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к понижению w_0 в 4 раза и появлению индукционного периода 1–3 мин. Из логарифмической зависимости w_0 от начальной концентрации МБХ и KOH найдено, что порядок реакции полимеризации составляет около двух по мономеру и единицу по катализатору. Значения константы скорости, найденные из уравнения $w=k[M_{BH}]^2[KOH]$ при

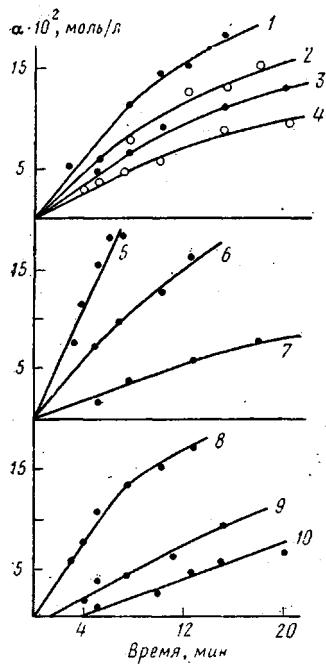


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика полимеризации МБХ в присутствии КОН. Обозначения кривых соответствуют номерам опытов табл. 1; α — степень превращения МБХ

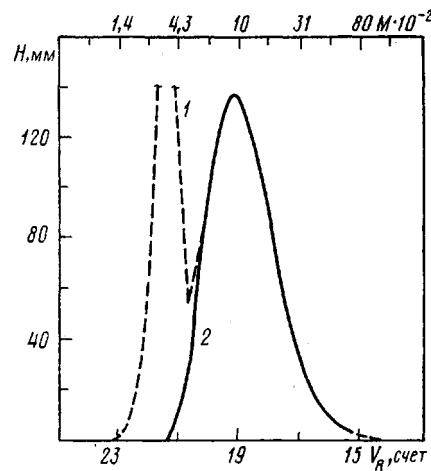


Рис. 2

Рис. 2. Кривые ГПХ продуктов полимеризации МБХ в присутствии КОН: 1 — общее ММР, 2 — ММР без учета низкомолекулярной фракции

303–318 К составляют 0,533–1,29 л/моль·с (табл. 1). Величина суммарной энергии активации процесса полимеризации МБХ в присутствии КОН, определенная из температурной зависимости $\lg k$, невысокая и составляет 35,1 кДж/моль. В табл. 1 для сравнения также приведены значения k и E полимеризации *n*-бензохинона в присутствии щелочи. Видно, что по реакционной способности в щелочной полимеризации МБХ уступает *n*-бензохинону, что, очевидно, связано с электродонорным свойством и стерическим эффектом метильной группы.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации метил-*n*-бензохинона (опыты 1–10) и *n*-бензохинона (опыты 11–13) в присутствии катализитических количеств щелочи

Опыт, №	[<i>m</i>] ₀ , моль/л	[КОН] ₀ · 10 ³ , моль/л	T, К	$w_0 \cdot 10^4$, моль/л·с	$k_{\text{эфф}}$, л/моль·с	E , кДж/моль
1	0,256	3,72	318	2,5	1,29	
2	0,256	3,72	313	2,1	0,871	35,1
3	0,256	3,72	308	1,6	0,656	
4	0,256	3,72	303	1,3	0,533	
5	0,427	3,72	308	4,8	—	
6	0,342	3,72	308	3,0	—	
7	0,171	3,72	308	0,78	—	
8	0,256	7,44	308	3,2	—	
9	0,256	2,79	308	1,2	—	
10	0,256	1,86	308	0,76	—	
11	0,239	1,01	313	2,14	2,86	
12	0,239	1,01	303	1,67	2,23	23,5
13	0,239	1,01	297	1,27	1,70	

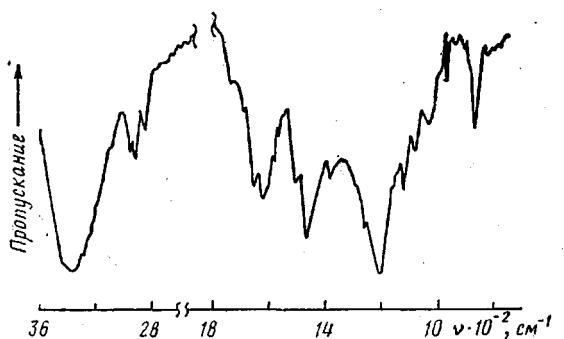


Рис. 3. ИК-спектр олигометилгидрохинона

Результаты ГПХ-анализа продуктов полимеризации МБХ указывают на образование олигомеров с $\bar{M}_w=770$ и $\bar{M}_n=710$ и низкой полидисперсностью (рис. 2). В то же время в составе олигомеров в небольшом количестве имеется фракция с $M=5000-8000$. Согласно ГПХ-анализу, в составе продуктов полимеризации метилхинона обнаруживается метилгидрохинон ($V_R=21-22$ счет), количество которого составляет 20–36% в зависимости от условий синтеза. Результаты элементного анализа олигомера (С 68,67%; Н 5,72%) соответствуют элементному составу мономера. Очищенный олигомер является аморфным порошком темно-коричневого и черного цвета с удельным весом 1,383 г/см³, температурой размягчения под нагрузкой 0,159 МПа 383–393 К; хорошо растворим в спиртах, ацетоне, ДМФА, диоксане, водном и спиртовом растворах щелочи и активно реагирует с уксусным ангидридом и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Установлено, что в составе олигомера содержится 25,6% гидроксильных групп. Эти факты свидетельствуют о том, что полученный олигомер состоит из метилгидрохинонных звеньев.

В ИК-спектрах олигомера метилхинона обнаруживается интенсивная широкая полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп в области 3200–3600 см⁻¹ с максимумом при 3390 см⁻¹ (рис. 3). Полосы поглощения фенольных связей С—О в области 1200 см⁻¹ подтверждают это заключение [11]. В области 1510 и 1620 см⁻¹ проявляются полосы поглощения ароматических ядер. Деформационные колебания изолированных связей С—Н в ароматическом ядре олигомера характеризуются довольно сильной полосой поглощения при 870 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что метилгидрохинонные звенья олигомера связаны друг с другом через 2,4-положения в ароматическом ядре. Полосы поглощения в области 2920–2960 и 1460 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям CH_3 -группы. Кроме того, обнаружаются полосы поглощения в области 1655 см⁻¹ (связь С=O), интенсивность которых заметно понижается после восстановления олигомера с H₂. Следовательно, олигометилгидрохинон частично содержит в составе и хиноновые звенья, которые могут образовываться в процессе полимеризации вследствие побочной реакции окисления макромолекулы с метилхиноном.

В УФ-спектрах олигомера проявляется интенсивная широкая полоса при 208–220 нм с максимумом 218 нм, которая является K -полосой, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в ароматическом ядре [11]. Относительно слабая полоса с максимумом при 275 нм (R -полоса) отвечает $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в оксизамещенном бензольном кольце. Слабая полоса поглощения с максимумом при 300 нм является R -полосой, обусловленной, очевидно, хиноидными фрагментами.

Наличие в составе олигомеров метилгидрохинонных звеньев подтверждается еще тем, что растворы олигомера в спиртово-щелочной среде интенсивно поглощают молекулярный кислород. Скорость поглощения кислорода зависит от концентрации олигомера и щелочи по первому по-

Таблица 2

Кинетические параметры окисления олигометилгидрохинона (опыты 1–4) и олигогидрохинона (опыты 5–7) кислородом в спиртово-щелочной среде ($p_{O_2} = 98$ кПа)

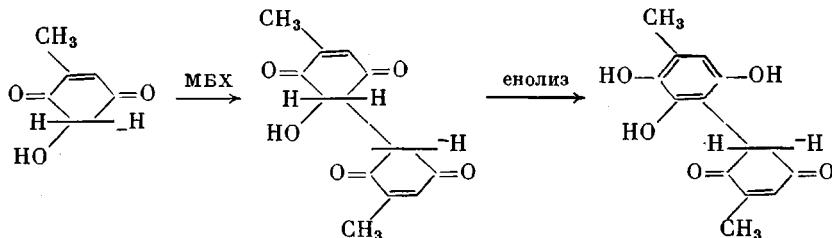
Опыт, №	$[m]_0 \cdot 10^2$, моль/л	$[KOH]_0 \cdot 10^2$, моль/л	T, К	$w_0 \cdot 10^5$, моль/л·с	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль
1	8,7	17,9	323	26	3,8	13,4
2	8,7	17,9	343	22	3,0	
3	8,7	17,9	308	20	2,7	
4	8,7	17,9	308	17	2,4	
5	9,2	17,9	325	17	1,9	
6	9,2	17,9	315	13	1,5	
7	9,2	17,9	305	9,8	1,2	

рядку при постоянном давлении кислорода, а при избытке щелочи реакция окисления описывается уравнением псевдопервого порядка. Найденные значения константы скорости реакции достаточно высоки (табл. 2), а энергия активации процесса составляет всего 13,4 кДж/моль, что характерно для окисления гидрохинона и его олигомеров [12]. Сравнение величин k и E окисления олигогидрохинона и олигомера МБХ свидетельствует о более высокой реакционной способности последнего в указанной реакции, обусловленной понижением энергии гомолитического разрыва связей O—H под воздействием электродонорных CH₃-групп.

Олигометилгидрохинон обладает заметной термостойкостью при термоокислительной деструкции. Результаты ТГА и ДТА показывают, что интенсивное разложение олигомера начинается с 493 К, и потеря веса при 593 К достигает 27%, что соответствует содержанию относительно менее термостабильных гидроксильных групп. Дальнейшее повышение температуры до 673 К сопровождается потерей веса всего на 8%, а начиная с 693 К наступает интенсивное разложение олигомера, и потери веса при 723 и 773 К составляют 45 и 65% соответственно.

ОМГХ и продукты его окисления кислородом в щелочной среде проявляют парамагнетизм. ЭПР-спектры, снятые для порошков ОМГХ и его производных состоят из синглетов с g -фактором $2,0026 \pm 0,0002$ и шириной 0,45 мТл. Концентрация парамагнитных центров в ОМГХ равняется $6,3 \cdot 10^{17}$ г⁻¹. С ростом степени окисления ОМГХ концентрация парамагнитных центров увеличивается: например, для образцов со степенью окисления метилгидрохинонных звеньев 30 и 45% эта величина составляла $3,1 \cdot 10^{18}$ и $8,5 \cdot 10^{18}$ г⁻¹ соответственно.

Таким образом, результаты изучения кинетических закономерностей полимеризации МБХ, состава, структуры и свойств полученных продуктов в совокупности с литературными сведениями [1–3] позволили предположить, что на стадии иницирования происходит присоединение OH анионов к хинону и образующиеся анионы взаимодействуют с новыми молекулами хиона



При этом в каждом элементарном акте роста цепи предпоследнее звено растущего макроаниона быстро переходит в более устойчивую гидрохи-

ионную форму. Ограничение роста цепи, очевидно, происходит двумя путями: изомеризацией растущего аниона в гидрохинонную форму или передачей цепи на мономер. Относительно высокие степени превращения мономера и низкие значения ММ и ММР образующихся продуктов указывают на решающий вклад передачи цепи на мономер при полимеризации МБХ.

Однако следует отметить, что процесс щелочной полимеризации МБХ осложняется еще протеканием электронообменных процессов между мономером, растущим анионом и олигомером, приводящих к образованию метилгидрохинона и хиноновых звеньев, как и при полимеризации *n*-бензохинона [13]. Это подтверждается изучением полимеризации МБХ и окисления ОМГХ кислородом в щелочной среде при помощи метода ЭПР. В обоих случаях фиксируются ЭПР-сигналы, характерные для семихинонных анион-радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2538.
2. Рагимов А. В., Гаджиева Т. А., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1573.
3. Рагимов А. В., Бекташи Ф. Т., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2753.
4. Мачюлис А. И., Мисевичюс П. П., Андрунавечене Л. И., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. // Пласт. массы. 1972. № 3. С. 53.
5. Ростовский Г. А., Переплетчикова Т. Л., Куликова А. Е., Лиогонький Б. И., Рагимов А. В. А. с. 1073239 СССР // Б. И. 1984. № 6.
6. Смирнов А. В., Архангельская Э. В., Ботенина Н. В. // Химически активные полимеры и их применение/Под ред. Салладзе К. М. Л., 1969. 312 с.
7. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. // Азерб. хим. журн. 1980. № 4. С. 81.
8. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Мамедова А. Г., Лиогонький Б. И. А. с. 647314 СССР // Б. И. 1979. № 6.
9. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 601.
10. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Лиогонький Б. И. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 7.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 541 с.
12. Мамедов Б. А., Рагимов А. В., Лиогонький Б. И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 316.
13. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Меджидов А. А., Лиогонький Б. И. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 352.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
14.05.89