

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНОВ

А. А. МАТНИШЯН и С. В. АКОПЯН

Кировананский государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

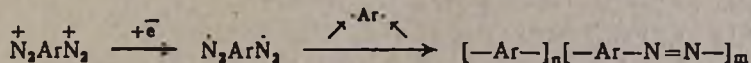
Поступило 1 IV 1977

Деазотированием *бис*-дiazосоединений электрохимически и при действии семнантрахинона получены термостойкие полимеры с системой сопряженных связей—полиазофенилены. Изучены закономерности образования и структура полимеров, найдены оптимальные условия их синтеза.

Табл. 1, библи. ссылок 8.

Получение полиазофениленов (ПАФ) деазотированием ароматических *бис*-дiazосоединений аммиачным комплексом одновалентной меди описано в [1—3]. Позже удалось выделить комплексы различных металлов с солями diaзония, разложением которых получены полимеры с высокими значениями молекулярной массы, отличающиеся хорошей растворимостью [4]. Дальнейшие исследования на модельных системах показали, что реакция происходит после передачи электрона от нуклеофильного реагента на катион diaзония в комплексе, в результате чего образуются свободные радикалы. Рекомбинация последних между собой или взаимодействие с растворителем приводит к образованию различных продуктов [5].

В данной работе исследовались закономерности получения ПАФ из ароматических *бис*-дiazосоединений при действии различных нуклеофильных реагентов. Радикальную реакцию образования полиазоариленов генерировали электролизом или фотолизом. В последнем случае нуклеофильным реагентом является стабильный радикал семихинона, получающийся облучением 2-сульфоантрахинона. Образование полимера можно представить схемой



Электролиз *бис*-дiazотированного бензидина в кислых средах приводит к образованию полимера, выход которого в пределах pH от 1 до 6 растет. При электролизе щелочных растворов diaзосоединения образования полимера не наблюдается. Выход полимера оптимальный при pH 6, время электролиза 8—10 час., напряжение 3,2 в при плотности тока 0,1 а/см². Увеличение времени электролиза и концентрации

диазосоединения незначительно повышает выход полимера. Полученные при электролизе продукты представляют собой темно-коричневые порошки, трудно растворимые в органических растворителях и концентрированной серной кислоте. В процессе электролиза полимер осаждается в основном на катоде, а также на стенках и стеклянных предметах, погруженных в электролизер, в виде тонких, прозрачных и хрупких пленок. Возможность получения пленок полимера на различных предметах, погруженных в электролизер, может иметь практическое значение. На основании элементного анализа и данных ИК спектров подтверждена структура полученного полимера. Найдено, что на 4—5 бензольных ядер приходится одна азогруппа. Низкие выходы полимера и его плохая растворимость явились причиной модификации этого метода. Полимеры с лучшей растворимостью и высокой вязкостью получали при термическом разложении раствора диазосоединения, предварительно подвергнутого электролизу в течение 3—4 час. Содержание азота в полимере в этом случае значительно ниже. По-видимому, при нагревании раствора происходит распад оставшихся диазогрупп на олигомерных блоках, потерявших подвижность, в результате из реакционного раствора полимер выпадает полностью. Для сравнения и подтверждения структуры получали ПАФ термолизом *бис*-диазотированного бензидина в тех же условиях. Неплавкий, нерастворимый продукт представляет собой полиазофенилен, возможно, трехмерной структуры. ИК спектры полученных описанными методами полимеров соответствуют спектрам полиазофенилена, полученного ранее в [1]. Полосы поглощения 823—826 и 1000—1010 см^{-1} указывают на наличие *n*-замещенных бензольных ядер, присутствие ароматических ядер подтверждается также поглощением в области 1595—1600 см^{-1} . Полосы поглощения в области 1170—1180, а также 1230 и 1345 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям азота, связанного с ароматическим ядром [6]. Спектры полученных полиазофениленов отличаются высокой диффузионностью. Высокий фон поглощения свидетельствует о возможности межмолекулярного взаимодействия сопряженных цепей и наличии ошитых структур. С этим согласуется плохая растворимость полученных полимеров. Электролизом *бис*-диазотированного 4,4'-диаминодифенилсульфида, бензидиндисульфо-2,2'-кислоты получен ряд полиазаориленов.

Полиазофенилены получены и при взаимодействии тетраазотированного бензидина с 2-сульфоантрасемихиноном (АСХ). Взаимодействие раствора диазосоединения легко происходит с предварительно облученным (видимым светом) щелочным раствором 2-сульфоантрахинона. Установлено, что выход и вязкость получаемого полимера падают с уменьшением количества антрахинона. Оптимальным мольным соотношением диазосоединения к семихинону является 1 : 2. Это подтверждает электрохимический характер реакции, т. к. для образования бирадикала на каждую диазогруппу необходим один электрон. В кислых средах образования полиазофенилена не наблюдается из-за нестабильности семиантрахинона. Свежеполученные полимеры полностью растворимы в

диметилформамиде. После выделения растворимость полимера падает, однако растворы устойчивы при хранении. В присутствии 10% диметилформамида в реакционной среде выход и вязкость полученных полимеров ниже, однако полимеры хорошо растворимы в органических растворителях. Хорошая растворимость ПАФ, полученных в присутствии семихинона, связана с характером концевых групп. Как показано данными ИК спектров, эти полимеры содержат концевые антрахиноновые группы, которые не обнаруживаются потенциометрически. В ИК спектрах ПАФ, полученных фотолизом, наряду с полосами поглощения 825, 1010, 1600, 1175, 1230 и 1345 см^{-1} , соответствующими полиазофенилену, присутствует полоса поглощения в области 1680 см^{-1} , соответствующая колебаниям хинонного карбонила. Состав и свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Таблица

Состав и свойства полиазофениленов

Способ получения полимера	рН среды	Выход, %	η хар., дл/г	Элементный состав, вес. %		
				С	Н	N
Электрохимический	1—2	3—6	—	82,0	4,6	3,2
Электрохимический	5—6	35,0	0,12	85,0	4,5	8,3
Электролиз-термолиз	5—6	94,0	0,23	84,8	6,1	5,8
Термолиз	5—6	80,0	—	90,0	5,1	3,1
В присутствии семиянтрахинона	12	95,0	0,16	82,0	4,8	11,5
То же при 10% ДМФА	12	86,0	0,08	81,0	5,2	9,3

Рассчитано для структуры: $\left[\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right]_n$ С = 95,0; Н = 5,0;

$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{N}=\text{N—} \right]_n$ С = 80,0; Н = 4,5; N = 15,5.

Синтезированные полиазофенилены, так же как и полученные ранее, обладают высокой термостойкостью. По данным термогравиметрического анализа, потеря массы полимеров на воздухе не превышает 10—12% до температуры 400°, прогрессирующий распад их на воздухе начинается при 450—480°, а в инертной атмосфере—при 600—680°. Полимеры хорошо прессуются в таблетки при комнатной температуре и практически не деформируются при нагрузке 5 кгс/см^2 до температуры 250—300°.

Полученные полимеры оказались эффективными добавками в кле-евые композиции, повышающими термостойкость и физико-механические свойства клеев, что свидетельствует о перспективности их применения.

Экспериментальная часть

Бензидиндисульфат, предварительно дважды переосажденный из воды, диазотировали нитритом натрия в присутствии серной кислоты. Диазотирование 4,4'-диаминодифенилсульфида и бензидинсульфо-2,2'-кислоты проводили также в присутствии серной кислоты по соответствующим методикам [7]. Кислотность растворов поддерживали в процессе электролиза для кислых сред—добавлением 1 н сульфатного буфера, для слабокислых—3 н ацетатного буфера и для щелочных сред—0,5 н раствора бикарбоната натрия. Электролиз проводили на графитовых электродах при напряжении 2,8—3,5 в и плотности тока 0,08—0,2 а/см² при интенсивном перемешивании реакционного раствора. Полимер отфильтровывали, промывали горячей водой, спиртом и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100° до постоянной массы.

Получение модифицированных полиазофениленов. бис-Диазосоединение подвергали электролизу в течение 5 час., затем раствор отфильтровывали и кипятили фильтрат 0,5 часа в присутствии избытка ацетата натрия. Выпавший осадок отделяли, промывали и сушили аналогично описанному выше.

Получение ПАФ в присутствии антрасемихинона. 0,1 моля антрахинон-2-сульфокислоты, перекристаллизованной из спирта, растворяли в 1 л 0,2 н водного раствора гидроокиси натрия, продували азотом 45 мин. и облучали лампой мощностью 500 вт с расстояния 0,5 м 3 часа, затем к облученной смеси добавляли водный раствор 0,05 моля бис-диазотированного бензидина, предварительно продутого азотом. Реакция заканчивалась через 10 мин. после смешения растворов с интенсивным выделением азота. Образующийся осадок отделяли через 3 часа, промывали горячей водой до полного удаления антрахинон-2-сульфокислоты, затем спиртом и сушили. Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей (фирма МОМ, Венгрия) при скорости подъема температуры 3° в минуту.

ՊՈԼԻԱԶՈՖԵՆԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

2. Ա. ՄԱՆԻՇՅԱՆ Է Ս. Վ. ՀԱՈՐՅԱՆ

Բիս-Դիազոտացված բենզիդինի դեազոտացումով (էլեկտրաքիմիական եղանակով և սեմիքինոնի միջոցով) ստացված են շերմակալուն պոլիմերներ զուգորդված սիստեմով՝ պոլիազոֆենիլեններ: Ուսումնասիրված են պոլիմերների գոյացման օրինաչափությունները: Գտնված է պոլիազոֆենիլենների գոյացման օրինաչափությունները: Գտնված են պոլիազոֆենիլենների սինթեզի օպտիմալ պայմանները:

PREPARATION OF POLYAZOPHENYLENES

H. A. MATNISHIAN and S. V. HAKOPIAN

Heat-resistant polymers with a conjugated system of polyazophenylene type have been obtained by deazotizing bisdiazotized benzidine by an electrochemical method³ and with semianthraquinone. Regularities of polymer formation have been studied.

Optimum conditions of polyazophenylene synthesis have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, *Высокомол. соед.*, 2, 689 (1960).
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, *Высокомол. соед.*, 4, 662 (1962).
3. D. M. Carton, M. C. Carthy, R. H. Genz, *J. Phys. Chem.*, 68, 2661, 1964.
4. Hayata Shigery, Niino Shogo, *J. Polym. Sci., Polymer. Chem. Ed.*, 12, 357, 1974.
5. А. А. Матнишян, В. Б. Жуковичский, *Арм. хим. ж.*, 28, 517 (1975).
6. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, *Высокомол. соед.*, 4, 1241 (1962).
7. К. Саундерс, *Ароматические дивазосоединения и их техническое применение*, М., 1938.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, М., 1958.