

УДК 541.64+678.01:53

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАРИЛЕНХИНОНОВ

*А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лигонький,
Г. В. Белова*

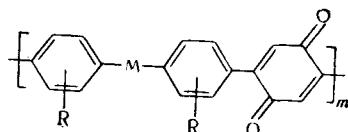
Электронообменные полимеры начинают находить широкое практическое применение [1, 2] и поэтому придание им высокой термо-, хемо-, а в ряде случаев и радиационной стойкости может открыть более широкую перспективу их применения.

Синтезированные и исследованные в данной работе полиариленхиноны (ПАХ) [3] относятся к классу полимеров с системой сопряженных связей, которые привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря своим интересным специфическим свойствам (хемо- и термостойкость, катализитическая и стабилизирующая активность, радиационная стойкость и т. д.) [4]. Введение в основную цепь сопряжения хиноновых группировок, наряду с указанными свойствами, должно приводить к появлению дополнительных свойств, определяемых способностью хиноновых группировок к электронному обмену.

Обсуждение результатов

Синтез полимеров осуществляли взаимодействием *n*-бензохинона (X) с различными бис-диазотированными ароматическими диаминами (A). С целью получения полимеров линейной и сетчатой структуры были использованы эквимолекулярные соотношения исходных реагентов ($X : A = 1 : 1$), а также избыток бис-диазосоединения ($X : A = 1 : 3$ или $1 : 4$).

В качестве диаминов были использованы бензидин, бензидиндисульфо-2,2'-кислота, 4,4'-диаминостильбендинсульфо-2,2'-кислота и *o*-толидин. Строение основного звена таково:



(A)

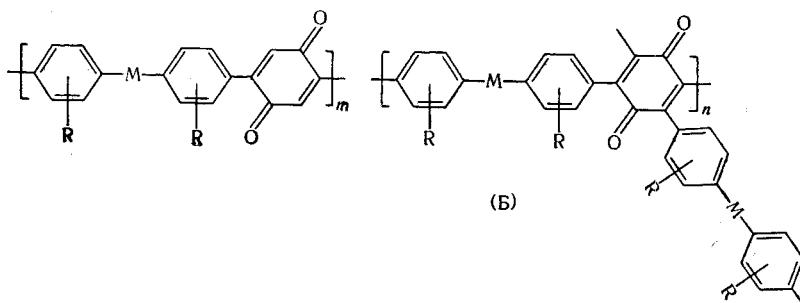


Таблица 1

Элементарный состав ПАХ и рассчитанный состав для структур общего типа при различных соотношениях звеньев А и Б

Полимеры	Молярное отношение Х : А	Образец, №	Фракция * полимера	Элементарный состав, %														
				найдено						пересчитанный без учета N и Cl				рассчитанный при различных соотно- шениях А : Б				
				C	H	S	N	Cl	O	C	H	O	S	C	H	O	S	A:B
I**	1:1	1	p.	82,39	4,76	—	1,31	—	11,54	83,47	4,82	11,69	—	83,72	3,87	12,41	—	Линейный
		2	н. р.	82,65	4,39	—	1,58	0,61	10,77	84,46	4,49	11,01	—					
	1:3	3	p.	82,28	4,67	—	1,42	0,07	10,56	84,33	4,68	10,82	—	85,62	3,89	10,49	—	2 : 1
		4	н. р.	82,31	4,78	—	1,34	1,78	9,79	84,88	4,93	10,01	—					
II***	1:1	5	p.	81,55	5,12	—	1,30	—	12,03	82,61	5,19	12,19	—	83,91	4,89	11,20	—	Линейный
		6	н. р.	82,52	5,57	—	1,78	—	10,13	83,99	5,61	10,31	—					
	1:3	7	p.	82,19	5,95	—	2,70	1,45	7,71	85,61	6,20	8,03	—	86,98	5,10	7,92	—	1 : 2
		8	н. р.	82,58	5,69	—	4,57	—	7,16	86,38	5,95	7,49	—					
III****	1:1	9	p.	50,99	8,57	14,18	0,35	—	30,91	51,17	3,60	31,00	14,25	51,91	2,39	31,39	15,31	Линейный
	1:3	10	н. р.	48,53	3,17	15,48	0,58	—	32,23	48,81	3,19	32,42	15,58	49,57	2,28	31,11	17,04	1 : 10
	1:4	11	н. р.	49,11	3,16	16,33	0,75	—	30,1	49,48	3,19	30,35	16,45	49,44	2,19	30,78	17,59	0
IV*****	1:1	12	p.	53,12	3,37	13,84	0,21	—	29,46	53,23	3,38	29,52	13,87	54,05	2,70	28,84	14,41	Линейный
	1:3	13	н. р.	50,76	3,53	14,71	1,77	—	29,21	51,77	3,61	29,73	14,96	52,40	2,58	28,72	16,30	1 : 10

* р. — Растворимая, н. р. — нерастворимая. ** Полифениленхиноны, R = H, M — отсутствует. *** Полиметилфениленхиноны, R = 3,3'-CH₃, M — отсутствует.
**** Полисульфофениленхиноны, R = 2,2'-SO₃H, M — отсутствует. ***** Полисульфостильбенхиноны. R = 2,2'-SO₃H, M = —CH = CH—.

а рассчитанный и найденный состав синтезированных полимеров представлены в табл. 1.

ПАХ представляют собой порошки от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Полимеры I и II (табл. 1) частично растворяются в ацетоне, диметилформамиде, пиридине, нитробензоле, хинолине, конц. H_2SO_4 , в водных растворах щелочей. В большей степени растворяются полимеры, синтезированные при эквимолярном соотношении исходных реагентов. Сульфозамещенные полимеры III и IV растворяются ($X:A = 1:1$) или набухают ($X:A = 1:3$ или $1:4$) в воде, спирте, диметилформамиде, пиридине.

Как было показано в работах [5—7], при эквимолярном соотношении хинона и хлорида арилдиазония основным продуктом реакции является моноарилхинон, а при избытке хлорида арилдиазония получается смесь моно-, ди-, три- и тетраарилхинонов. Таким образом, уже сам метод синтеза позволял сделать вывод о том, что при $X:A = 1:1$ могут получаться полимеры в основном линейной, а при $X:A = 1:3$ — разветвленной или сетчатой структуры. Это соответствует результатам элементарного анализа синтезированных полимеров. Наличие в полимерах некоторого количества азота и хлора приводит к заниженному содержанию углерода по сравнению с расчетным.

При пересчете основных элементов (C, H, O, S), входящих в состав полимеров, без учета азота и хлора, наблюдается довольно хорошее совпадение между найденным элементарным составом ПАХ, синтезированных при $X:A = 1:1$, и рассчитанным для линейной структуры (звено А).

Элементарный состав ПАХ, синтезированных при $X:A = 1:3$, соответствует сетчатым структурам с соотношением звеньев А : Б, равным от 2 : 1 до 1 : 10. Предельно сетчатой структуре (звено Б) соответствует элементарный состав сульфозамещенного ПАХ III, синтезированного при $X:A = 1:4$. Уменьшение доли хинонных групп и увеличение количества SO_3H -групп при переходе от линейной структуры к сетчатым структурам подтверждается результатами определения ЭОЕ и ИОЕ сульфозамещенных ПАХ [8], представленными ниже:

Образец, № (см. табл. 1)	9	10	11	12	13
ЭОЕ, мг-экв/г	3,15	2,20	1,87	3,02	2,21
ИОЕ, мг-экв/г	4,31	4,69	5,06	4,18	4,41

Рассмотрение ИК-спектров ПАХ [9] подтверждает данные их химического исследования. В ИК-спектрах наблюдается увеличение полосы поглощения 1170—1200 cm^{-1} , характерной для колебаний SO_3H -групп, и уменьшение полосы поглощения хинонного карбонила 1650—1660 cm^{-1} при переходе от ПАХ, синтезированных при $X:A = 1:1$, к ПАХ, синтезированным при $X:A = 1:3$ (1 : 4). При этом увеличивается фон поглощения и диффузность спектра, что обусловлено большей степенью замещения хинонного кольца в ПАХ сетчатой структуры.

В ИК-спектрах ПАХ наблюдается широкая интенсивная полоса в области 3400 cm^{-1} , отнесенная к колебаниям фенольного гидроксила. Результаты химического анализа полимеров на хинонные и гидрохинонные группы показали (табл. 2), что действительно в процессе синтеза ПАХ происходит восстановление значительной части хинонных групп в гидрохинонны. При исследовании модельных фенилзамещенных хинонов, синтезированных в тех же условиях, что и полимеры, было выяснено, что процесс восстановления хинонных групп в гидрохинонны является общим для взаимодействия хинонов с солями ароматических диазо- и бисдиазосоединений. Этот факт ранее не был отмечен другими исследователями [5—7].

Среднечисловые молекулярные веса растворимых фракций ПАХ I и II, определенные криоскопическим методом в нитробензоле, лежали в пределах 900—1500. Им соответствовали значения $[\eta]$, определенные при

$25 \pm 0,05^\circ$ в диметилформамиде, равные 0,007—0,01. Характеристическая вязкость SO_3H -замещенных ПАХ III и IV линейной структуры была равна 0,15—0,2.

ПАХ, не содержащие сульфогруппы, оказались довольно стойкими к воздействию высоких температур на воздухе (рис. 1, g , δ): при 300° потери веса за 8 час. не превышают 20%.

Заметная разница в термостабильности различных образцов ПАХ становится заметной лишь при 350° , когда начинается прогрессирующий распад полимеров (рис. 1, e). В инертной атмосфере они не подвергаются прогрессирующему распаду вплоть до 700° (рис. 1, a). Для термодеструкции этих полимеров характерно быстрое достижение предела на криевых потери веса. При прогреве ПАХ в инертной атмосфере до 300° не наблюдается заметного изменения их элементарного состава (табл. 3); в ИК-спектрах прогретых ПАХ наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение диффузности полос поглощения вплоть до появления сплошного фона в спектрах образцов полимеров, прогретых при 300° [9].

Как на воздухе, так и в инертной атмосфере, при 200° практически не происходит десульфирования ПАХ.

Отсутствие на термомеханических кривых (ТМК) участков высокоэластической деформации согласуется с жесткой структурой макромолекул ПАХ линейной и сетчатой структуры (рис. 2, b).

Для ТМК SO_3H -замещенных ПАХ III и IV, снятых при небольшой удельной нагрузке, характерно наличие участков отрицательной деформации (рис. 2, e). Более высокое значение отрицательной деформации ($\sim 7,5\%$) наблюдается для ПАХ III сетчатой структуры, который является наиболее гигроскопичным и сильно набухающим. Предварительный прогрев того же полимера в инертной атмосфере при 100° и применение большей удельной нагрузки приводят к исчезновению отрицательной деформации на ТМК.

Таблица 2

Содержание хинонных и гидрохинонных групп ПАХ, выраженное в значениях ЭОС

Образец, № (см. табл. 1)	Количество групп, мг-экв/г	
	гидрохи- нонных	хинонных
9	2,61	0,54
10	1,93	0,27
12	2,50	0,52
13	1,90	0,31
Монофенилхинон	7,70	3,0

Таблица 3

Элементарный состав ПАХ после термообработки в инертной атмосфере

Полимер	Образец, № (см. табл. 1)	Темпера- тура об- работки, $^\circ\text{C}$	Элементарный состав, %				
			C	H	S	N	O (по раз- ности)
I	2	Исходный	82,39	4,76	—	1,31	11,54
		170	82,61	4,87	—	1,25	11,26
		220	83,03	4,55	—	1,22	11,20
		300	83,39	4,62	—	1,80	10,19
		700	90,65	1,00	—	0,97	7,48
	4	Исходный	82,31	4,78	—	1,34	9,79
		300	83,63	4,87	—	2,05	9,45
		700	90,51	1,00	—	1,36	7,13
III	9	Исходный	50,99	3,57	14,18	0,35	30,91
		200	52,49	3,67	13,21	0,40	30,23
		300	66,40	5,67	7,70	0,29	20,94
	10	500	80,15	1,72	3,35	1,32	13,46
		Исходный	48,53	3,17	15,48	0,58	32,23
		500	79,83	1,80	4,15	1,53	12,69

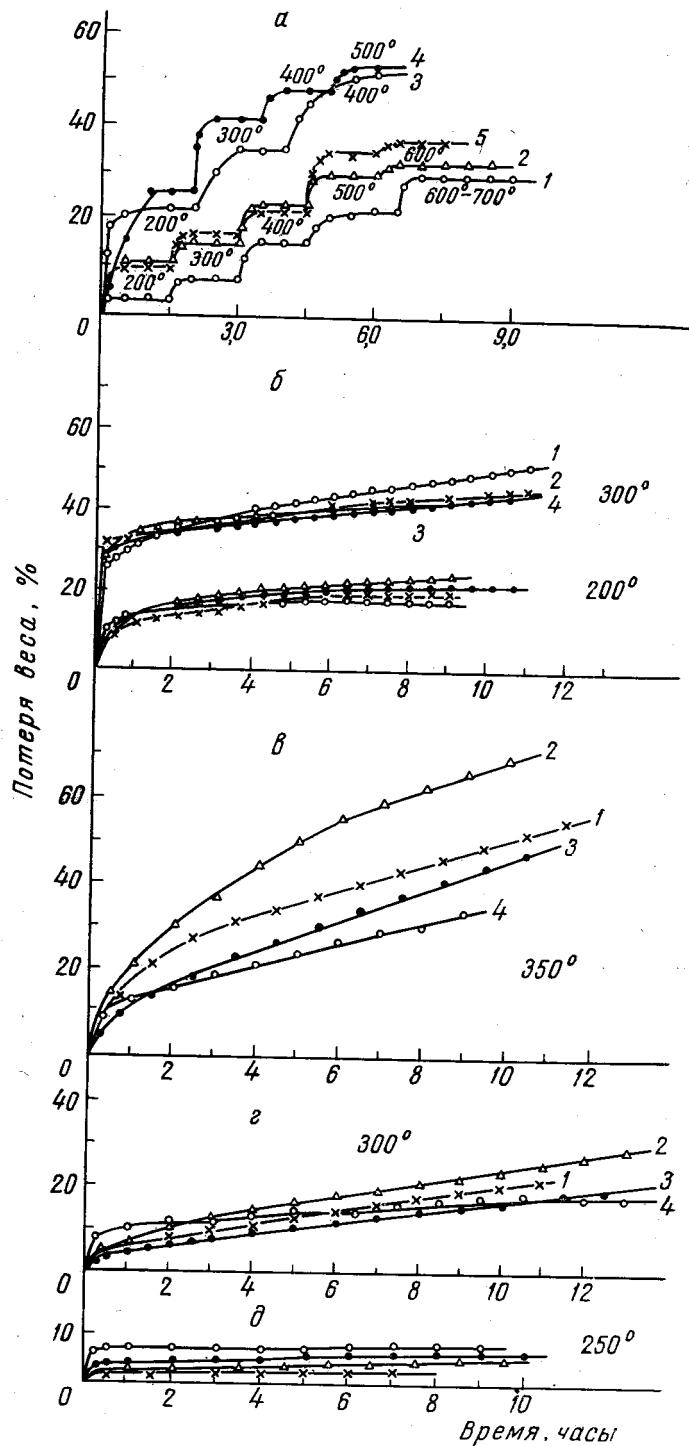


Рис. 1. Термодеструкция ПАХ в аргоне (a) и на воздухе (б, в, г):

a: 1 — образец 2, 2 — образец 4, 3 — образец 9, 4 — образец 10;
 5 — образец 11; б: 1 — образец 13, 2 — образец 10, 3 — образец 9,
 4 — образец 11; в, г, д: 1 — образец 7, 2 — образец 6, 3 — обра-
 зец 2, 4 — образец 4

Растворимые фракции ПАХ I и II переходят при термомеханических испытаниях из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние в интервале температур 100—160° (рис. 2, а). Значение температур течения (T_t) различных растворимых образцов ПАХ коррелируется с их \bar{M}_n . Предварительная термообработка ПАХ приводит к смещению температурного интервала вязкого течения в область более высоких температур. Ве-

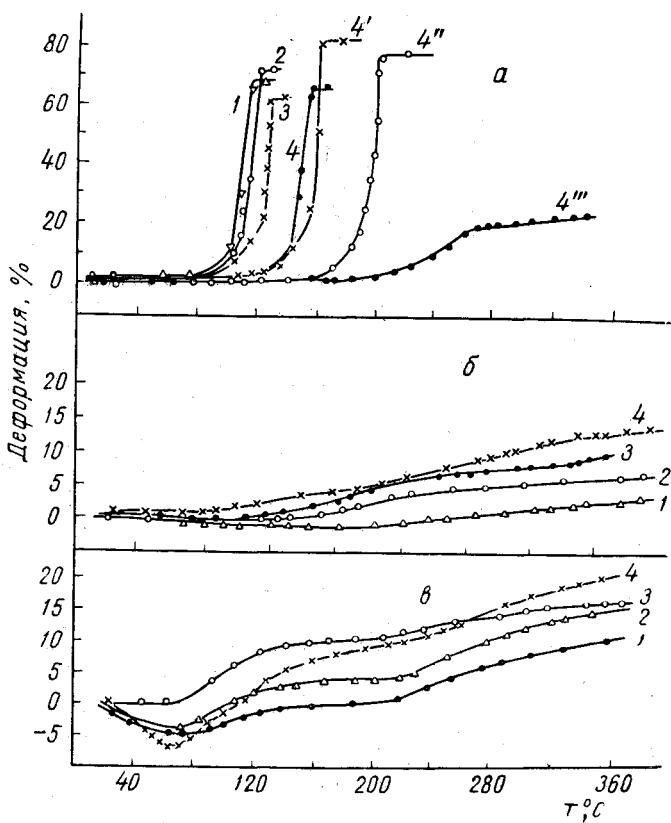


Рис. 2. Термомеханические кривые полиариленхинонов:

а: 1 — образец 7, 2 — образец 5, 3 — образец 3, 4 — образец 1,
4', 4'' и 4''' — образец 1, подвергнутый предварительной термообра-
ботке в аргоне при 150, 175, 175 и 225° в течение 1 часа; уд. нагрузка
16 кГ/см²; б: 1 — образец 8, 2 — образец 6, 3 — образец 2, 4 — обра-
зец 4; уд. нагрузка 16 кГ/см²; в: 1 — образец 9, 2 — образец 11,
3 — образец 12, 4 — образец 10; уд. нагрузка 4 кГ/см²

личина этого смещения тем больше, чем выше температура предварительного прогрева.

Одновременно с повышением T_t теряется растворимость прогретых образцов и происходит углубление их окраски при практически неизменном элементарном составе (табл. 3).

Результаты термомеханических испытаний и исследования термостабильности в совокупности со спектральными исследованиями и данными элементарного анализа позволяют сделать предположение о протекании при термическом воздействии на полиариленхиноны дальнейшей полимеризации, приводящей к образованию более высокомолекулярных продуктов. Такой процесс, наблюдавшийся ранее и для других полимеров с системой сопряжения (полифениленов, полизофениленов, полифенилацетиленов), назван квазирадикальной полимеризацией [4].

Экспериментальная часть

Полифениленхиноны (ПАХ I). а) $X : A = 1 : 1$. К раствору 9,2 г бензидина (х.ч.) в 200 мл воды и 41 мл соляной кислоты ($d 1,19$) при перемешивании и охлаждении до 0° прибавляли по каплям 20%-ный водный раствор 6,9 г NaNO_2 . Диазораствор отфильтровывали в охлаждаемый сосуд, к фильтрату прибавляли насыщенный водный раствор 40 г CH_3COONa . Диазораствор при энергичном перемешивании добавляли небольшими порциями к раствору 5,4 г дважды возогнанного хинона в 100 мл метанола. Перемешивали при комнатной температуре еще 4,5–5 час., выделившийся продукт отделяли на фильтре, промывали водой, спиртом и сушили при комнатной температуре в вакууме (10^{-2} мм). Получено 9,92 г сухого полимера, что составляет 76,9% от теоретич., из них растворимой в диметилформамиде фракции — 6,57 г, нерастворимой — 3,35 г.

б) $X : A = 1 : 3$. За исключением порядка прибавления (раствор хинона прибавляли к раствору диазосоединения), синтез проводили аналогично предыдущему. При использовании 9,2 г бензидина и 1,8 г хинона получено 7,15 г полимера (76,0% от теоретич.), из них растворимого в диметилформамиде — 2,2 г, нерастворимого — 4,95 г.

С₆H₅-замещенные полифениленхиноны (ПАХ II). При использовании 10,6 г свежевозогнанного о-толидина и 5,4 г хинона ($X : A = 1 : 1$) получено 11,2 г полимера (70,8% от теоретич.), из них растворимого в ацетоне — 7,2 г и нерастворимого в ацетоне — 4 г. При использовании 10,6 г о-толидина и 1,8 г хинона ($X : A = 1 : 3$) получено 7,89 г полимера (69% от теоретич.); из них растворимого в ацетоне — 2,51 г и нерастворимого в ацетоне — 5,38 г.

Полисульфофениленхиноны (ПАХ III). а) $X : A = 1 : 1$. 6,88 г бензидиндисульфо-2,2'-кислоты* растворяли при нагревании в 40 мл водного раствора 2,12 г карбоната натрия. К раствору добавляли 10 мл соляной кислоты ($d 1,19$), охлаждали до 0° и приливали по каплям при охлаждении 20%-ный водный раствор 2,7 г NaNO_2 ; перемешивание при комнатной температуре продолжали еще 3 часа. Нерастворимое диазосоединение отделяли на фильтре, смешивали с насыщенным раствором 8 г ацетата натрия и при энергичном перемешивании и комнатной температуре прибавляли к раствору 2,16 г хинона в 80 мл метанола; перемешивание продолжали 10 час. Реакционный раствор фильтровали, к фильтрату добавляли соляную кислоту ($d 1,19$), полимер отделяли на фильтре, переосаждали из абсолютного этилового спирта ледяной уксусной кислотой и затем дважды из абсолютного этилового спирта бензолом. Полимер сушили в вакууме (10^{-2} мм) при комнатной температуре. Получено 5,06 г сухого водорастворимого продукта (60% от теоретич.). Нерастворимый остаток, отделенный на фильтре, промывали соляной кислотой ($d 1,19$), водой, спиртом и сушили в вакууме (10^{-2} мм) при комнатной температуре; выход составлял 0,86 г (10,2% от теоретич.).

б) $X : A = 1 : 3$ (1:4). За исключением порядка прибавления, синтез проводили аналогично предыдущему. При использовании 2,16 г хинона и 20,64 г бензидиндисульфо-2,2'-кислоты получено 10,1 г нерастворимого продукта (48,8% от теоретич.).

При использовании 1,08 г хинона и 13,76 г бензидиндисульфо-2,2'-кислоты получено 7,35 г нерастворимого полимера (50,4% от теоретич.).

Полисульфостильбениленхиноны (ПАХ IV). а) $X : A = 1 : 1$. Синтез и выделение полимеров осуществляли аналогично синтезу ПАХ III. Из 2,16 г хинона и 7,4 г 4,4'-диаминостильбендисульфо-2,2'-кислоты марки х.ч. получено 5,33 г растворимого и 0,59 г нерастворимого полимера, что вместе составляет 66,1% от теоретич.

б) $X : A = 1 : 3$. За исключением порядка прибавления синтез и выделение полимера осуществляли аналогично синтезу ПАХ III, б. Из 2,16 г хинона и 22,2 г 4,4'-диаминостильбендисульфо-2,2'-кислоты получено нерастворимого полимера 12,4 г (51,2% от теоретич.).

Выводы

1. Взаимодействием хинона с бис-диазотированными ароматическими диаминами синтезированы полииариленхиноны линейной и сетчатой структуры, обладающие электроно-, а также электроноионообменными свойствами.

2. Установлено, что реакция хинона с солями ароматических диазо- и бис-диазосоединений сопровождается восстановлением части хинонных групп в гидрохинонныне.

* Техническую бензидиндисульфо-2,2'-кислоту дважды переосаждали соляной кислотой из воднощелочного раствора, далее ее калиевую соль перекристаллизовывали из водного раствора, снова растворяли в воде, переосаждали соляной кислотой и тщательно промывали водой от ионов Cl^- .

3. Результаты термомеханических испытаний и исследования термо-стабильности указывают на протекание при термическом воздействии на полиариленхиноны дальнейшей полимеризации, приводящей к образованию более высокомолекулярных продуктов.

4. Полиариленхиноны устойчивы к термоокислительной деструкции до 250—300°. В инертной атмосфере прогрессирующий распад полиариленхинонов не наступает при 600—700°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Manecke, Angew. Chem., **67**, 613, 1965.
2. H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 402, 1949.
3. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 402, 1961; А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Изв. АН СССР. Отд. хим., **п**, 1962, 1863.
4. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
5. D. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2478, 1934.
6. F. Bagli, P. L. Ecuyer, Canad. J. Chem., **39**, 1037, 1961.
7. K. Hoegerle, P. L. Ecuyer, Canad. J. Chem., **37**, 2068, 1959.
8. А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, 593.
9. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Ю. А. Асеев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **7**, 652, 1965.

SYNTHESIS AND STUDYING OF POLYARYLENEQUINONES

A. A. Berlin, A. V. Ragimov, B. I. Liogon'kii, G. V. Belova

Summary

By interaction of quinone with different aromatic *bis*-diazotized diamines it was carried out the synthesis of polyarylenequinones (PAQ) of linear (at the equimolar reagents ratio) and network (at the excess of the diamines) structures. It was shown that at synthesis quinone groups are partially reduced to hydroquinone ones. At thermal treatment there occurs following polyarylenequinones polymerization. PAQ's resist thermo-oxidative degradation up to 250—300° C. In inert atmosphere the progressive degradation does not take place at 600—700° C.