

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

УДК 678.01:54:678.6

О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАЗОСОЕДИНЕНИЙ *

A. A. Берлин, Г. В. Белова, И. В. Гудвилович

Исследованные в данной работе полиазосоединения относятся к группе полимеров, получаемых при помощи реакции азосочетания [1]. К настоящему времени описано несколько примеров подобного типа, в частности, алифатические полиазосоединения [2], полиазофенилены [3], полиариленхиноны [4], продукты азосочетания солей бисдиазониев с бисфенолами и новолачными смолами [5].

В некоторых из указанных работ [3, 4] отмечается высокая термостабильность таких полимеров. Однако в случае полиазосоединений [5], наиболее близких по структуре к полимерам, исследованных нами, таких сведений не имеется. Поэтому представляло интерес исследовать устойчивость полимерных азопродуктов к термической и термоокислительной деструкции.

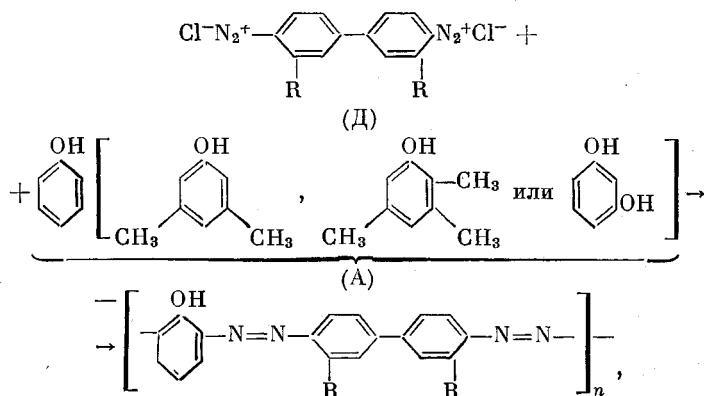
Обсуждение результатов

Объектами для исследования были выбраны полимеры, получаемые при взаимодействии солей бисдиазониев с соединениями, способными в качестве азосоставляющих к сочетанию в два или более положений [1].

Для получения исследованных в данной работе полиазосоединений в качестве диазокомпонент (Δ) были использованы бензидин и *o*-толидин, в качестве азокомпонент (A) — фенол, резорцин, *симв-м*-ксиленол и 2,3,5-триметилфенол.

Исследовались азопродукты, полученные при соотношении компонент $A : \Delta = 1 : 1$ или $1 : 3$.

Общую схему реакции получения линейных полиазопродуктов ($A : \Delta = 1 : 1$) можно представить следующим образом:



где $R = \text{CH}_3$ или отсутствует.

Все полимеры — темноокрашенные продукты, нерастворимые или слабо растворимые в большинстве обычных органических растворителей, в значительной степени растворимые в конц. H_2SO_4 .

* 85-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения».

Элементарный состав и некоторые свойства исходных полимеров и продуктов их превращения

Полимер	Полимер на основе	Мольное отношение А : Д	Условия опыта *	Элементарный состав, %				Отношение С : (Н + О)	ЭПР ****	
				С	Н	Н	О (по разности)		концентрация спин/г	ширина сигнала, э
I	Бензидина и резорцина	1:1	Исходный	67,92	4,37	16,20	11,51	4,3	$3,5 \cdot 10^{17}$	9,6
			300° (в) **	71,86	3,30	11,68	13,16	4,3	$1,0 \cdot 10^{18}$	6,4
			350° (в)	70,26	2,85	12,41	14,48	4,0	$6,2 \cdot 10^{17}$	6,4
			350° (а) ***	73,33	4,01	11,94	10,72	4,9	$4,2 \cdot 10^{18}$	6,4
			450 (а)	72,28	4,09	12,10	11,53	4,6	$4,4 \cdot 10^{18}$	6,4
II	То же	1:3	Исходный	72,46	4,87	11,67	11,0	4,5	$3,0 \cdot 10^{18}$	7,2
			300° (в)	76,38	3,96	7,07	12,59	4,6	$8,2 \cdot 10^{17}$	6,4
			350° (в)	75,34	3,30	7,87	13,50	4,5	$2,9 \cdot 10^{18}$	6,4
			450 (а)	81,12	4,40	6,49	7,99	6,5	$3,1 \cdot 10^{18}$	6,4
			500 (а)							
III	Бензидина и фенола	1:1,5	Исходный	73,48	3,70	13,10	9,72	5,5	$3,1 \cdot 10^{17}$	8,0
			350 (в)						$9,8 \cdot 10^{17}$	6,4
			450 (а)						$2,4 \cdot 10^{18}$	6,4
IV	То же	1:3	Исходный	75,02	4,83	11,97	8,18	5,7	$0,8 \cdot 10^{18}$	7,2
			350 (в)						$1,6 \cdot 10^{18}$	6,4
V	Бензидина и симм- <i>m</i> -ксиленола	1:1	Исходный	75,71	5,53	12,92	5,84	6,7	$3,1 \cdot 10^{18}$	6,4
			300 (в)	64,32	5,87	10,92	18,89	2,6	$4,5 \cdot 10^{18}$	6,4
			350 (а)						$2,8 \cdot 10^{18}$	6,4
			450 (а)	74,53	3,94	10,87	10,66	5,1	$6,9 \cdot 10^{17}$	7,2
VI	<i>o</i> -Толидина и 2,3,5- trimетил-фенола	1:1	Исходный	77,33	6,13	10,01	6,53	6,6	$3,5 \cdot 10^{18}$	6,4
			300 (в)	65,25	3,14	8,71	22,9	2,5		
			350 (а)						$3,4 \cdot 10^{18}$	6,4
			450 (а)	80,22	4,65	8,22	6,91	6,9		

* (а) – Полимер нагрет на воздухе, (в) – полимер нагрет в аргоне. ** Полимер термически обработан на воздухе (в) при 300° в течение 2 час. *** То же в аргоне (а) при 350°.

**** Сигнал ЭПР снимали на воздухе.

Некоторые характеристики исходных полиазоцислот и их остатков после термообработки в соответствующих условиях представлены в таблице.

На рис. 1 приведены кривые относительной термостабильности на воздухе (рис. 1, а) и в аргоне (рис. 1, б); характерные кривые в том и другом случае показаны на рис. 2, а и б на примере полимера I. Для остальных

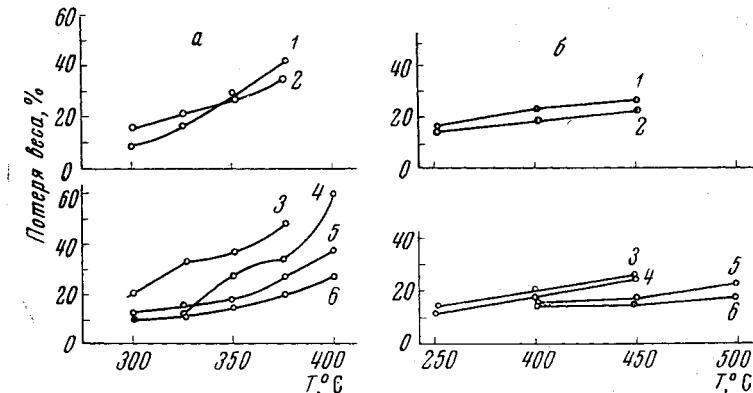


Рис. 1. Относительная термостабильность полиазосоединений: а — на воздухе (потери веса за 2 часа), б — в токе аргона:
1 — полимер VI; 2 — полимер V; 3 — полимер I; 4 — полимер III; 5 — полимер II; 6 — полимер IV

полимеров получены аналогичные кривые. Как в аргоне, так и на воздухе, для этих полимеров в интервале исследованных температур характерно быстрое достижение предела или резкое понижение скорости термоокислительного распада на кривых потери веса, что отмечалось и ранее для полимеров с системой сопряжения [6].

Относительная термостабильность исследованных полимеров уменьшается при переходе от полимеров на основе фенольной азокомпоненты к полимерам на основе резорцина, а также в обоих случаях при изменении мольного соотношения $A : D = 1 : 3$ до $A : D = 1 : 1$. Последнее обстоятельство связано с тем, что при проведении полимеризации в избытке диазосоставляющей образуются продукты сетчатой структуры.

Более высокую относительную термостабильность полимеров III и IV, по сравнению с I и II, вероятно, можно объяснить следующим образом: ароматические оксиазосоединения могут существовать в двух тautомерных формах — истинной азоформе и хинонгидразонной, что было показано, в частности, при исследовании электронных спектров растворов в бензоле и ледяной уксусной кислоте *трист-фенилазофенола*, *трист-фенилазофлороглюцина* и *трист-фенилазорезорцина*, являющихся модельными мономерами спиртовых полиазосоединений [7].

Аналогичные исследования тautомерии при помощи электронных спектров были проведены для модельных соединений линейных полимеров: 2,4- и 4,6-бис-фенилазорезорцинов, бис-фенилазофлороглюцина и 2,4-бис-фенилазофенола [8]. В обоих случаях

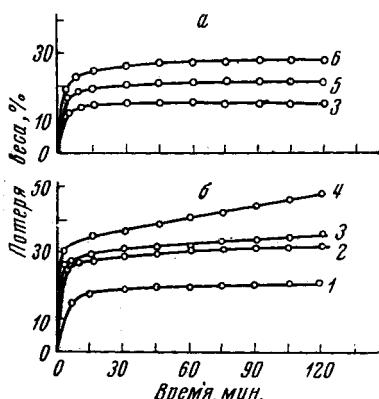


Рис. 2. Кривые термической (а) и термоокислительной (б) деструкции полимера I:

1 — 300, 2 — 325, 3 — 350, 4 — 375, 5 — 400, 6 — 450°

при помощи электронных спектров были проведены для модельных соединений линейных полимеров: 2,4- и 4,6-бис-фенилазорезорцинов, бис-фенилазофлороглюцина и 2,4-бис-фенилазофенола [8]. В обоих случаях

[7, 8] было отмечено, что азосоединения, производные фенола, почти целиком находятся в истинной азоформе, в то время как азосоединения — производные резорцина и фтороглюцина — находятся в двух тautомерных формах: истинной азоформе и хинонгидразонной.

Присутствие в полимерах на основе резорцина структур, содержащих подвижный атом водорода, ведет к снижению их термостабильности.

Для всех исследованных полимеров характерно увеличение интенсивности сигнала ЭПР при переходе от линейных полимеров к сеткам и при повышении температуры опыта, но до определенного предела ($\sim 10^{18}$ спин/г). Ширина сигнала при этом уменьшается. Из сравнения данных элементарного анализа образцов до и после термообработки видно, что в случае полимеров I—VI в инертной атмосфере и I—IV также и на воздухе идет значительная карбонизация последних (отношение С : (Н + О) растет; в то же время сохраняется высокое значение для азота). Полимеры V и VI деструктируют при более низких температурах (С : (Н + О) падает значительно уже при 300° на воздухе), что связано с наличием метильных групп в их структуре.

В ИК-спектрах остатков полимеров после термообработки наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение диффузности полос поглощения (вплоть до появления сплошного фона), как в области призмы LiF, так и NaCl (см. рис. 3 и 4).

Для полимера II сохраняются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей в ароматическом кольце (1610, 1470 и 820 cm^{-1}). Отсутствие характерных полос поглощения в ИК-спектрах продуктов термообработки в инертной атмосфере полимера I свидетельствует о том, что образование углеродных сеток в данном случае протекает более интенсивно. Для остальных полимеров ИК-спектры аналогичны. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что термообработка исследуемых полимеров, благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию последних, сопровождается дальнейшим структурированием и ростом области сопряжения, чем и объясняется их значительная термостабильность. Процессы дальнейшей полимеризации в условиях повышенных температур

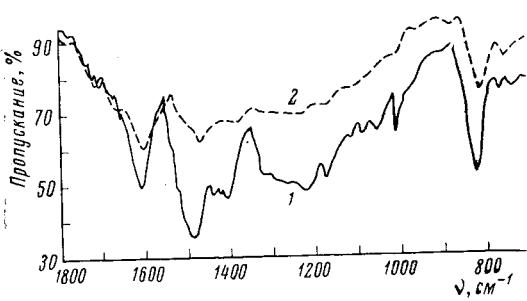


Рис. 3. ИК-спектры полимера II:
1 — исходный, 2 — 450° (в аргоне)

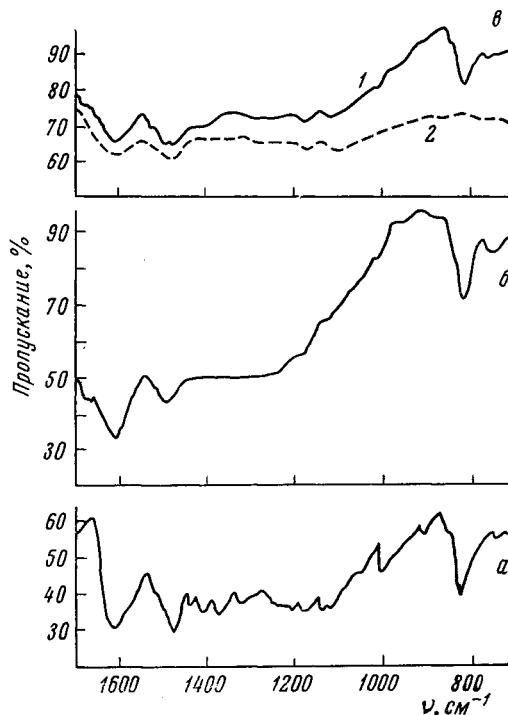


Рис. 4. ИК-спектры полимера I:
а — исходный, б — 350°, на воздухе, в — в аргоне,
350° (1) и 450° (2)

благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию последних, сопровождается дальнейшим структурированием и ростом области сопряжения, чем и объясняется их значительная термостабильность. Процессы дальнейшей полимеризации в условиях повышенных температур

(квазирадикальная полимеризация) наблюдались и ранее для полимеров с системой сопряжения [4, 6, 9] и являются характерной особенностью последних, связанной со спецификой их структуры и свойств.

Экспериментальная часть

Исследования полимеров проводили в изотермических условиях в токе инертного газа (аргон) и на воздухе в течение 2 час. при каждой заданной температуре. Криевые термоокислительной деструкции снимали на автоматических термовесах конструкции ИХФ АН СССР, термической — на установке с кварцевой пружиной типа весов Мак-Бена. ИК-спектры снимали на приборе UR-10 для образцов полимеров, запрессованных по стандартной методике в таблетки с КВг.

Авторы приносят благодарность А. И. Малахову за снятие спектров ЭПР.

Выходы

1. Исследована и показана высокая относительная термостабильность полимеров, получаемых реакцией азосочетания.

2. Термостабильность полимеров уменьшается при замене фенольной азокомпоненты на резорциновую и при переходе от полимеров с мольным соотношением $A : D = 1 : 3$ к $A : D = 1 : 1$.

3. Изучение элементарного состава, ИК-спектров и спектров ЭПР остатков после деструкции приводит к выводу о протекании в данном случае процессов карбонизации и дальнейшей полимеризации с образованием структур с большей степенью спшивки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Парини, И. В. Гудвилович, Авт. свид. СССР 168021, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 3. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 370.
2. J. W. Hill, пат. США 2556876, 1951; Chem. Abstrs, 45, 9945, 1951.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
4. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., 8, 540, 1966.
5. А. Raavve, C. Fitko, J. Polymer. Sci., A2, 1925, 1964; см. Химия и технология полимеров, 1965, № 1, 16.
6. А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1965, № 8, 3.
7. В. П. Парини, И. В. Гудвилович, А. В. Сорокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 572.
8. А. А. Берлин, И. В. Гудвилович, В. П. Парини, А. В. Сорокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 2038.
9. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.

ON THERMOSTABILITY OF AZOCOMPOUNDS

A. A. Berlin, G. V. Belova, I. V. Gudvilkovich

Summary

Polymers obtained by azocombination on the basis benzidine and o-tolidine (diazo-component) and phenol, resorcinol, *sym-m*-xylenole and 2,3,5-trimethylphenole (azocomponent) are shown to be thermostable in air and in inert atmosphere. The results on elementary composition, ESR and IR-spectra after degradation are given.