

УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
С ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛ

A. A. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. А. Иванов

Исследования последних лет показали, что соединения с системой сопряжения наряду с высокой термической и термоокислительной стойкостью [1] характеризуются сильным межмолекулярным π-электронным обменным взаимодействием [2], что обуславливает ряд специфических физико-химических свойств полисопряженных соединений (ПСС), в частности легкость образования донорно-акцепторных комплексов, повышенную радикальную реакционноспособность и высокую ингибирующую активность ПСС в процессах термоокислительной деструкции полимеров [3]. Эти и ряд других свойств ПСС делают их весьма перспективными для модификации полимеров, так как введение в макромолекулы блоков ПСС должно влиять на термические, термоокислительные, термомеханические и электрофизические свойства полимерных материалов. Модификацию полимеров полисопряженными системами можно вести в следующих направлениях: синтез новых термоэластопластов с повышенной прочностью и термоокислительной стойкостью [4], получение жесткоупругих полимеров, макромолекулы которых состоят из чередующихся полисопряженных и гибких фрагментов; создание полимерных материалов со специфическими электрофизическими, оптическими и другими свойствами. Синтез таких блок-сополимеров можно осуществлять методами ионной и радикальной полимеризации, а также поликонденсационными методами.

В настоящей статье приведены результаты по совместной радикальной полимеризации изопрена и стирола с ароматическими *бис*-диазосоединениями, распадающимися с образованием бирадикалов.

Возможность образования полимеров с системой сопряжения путем реакции полирекомбинации радикальных продуктов распада ароматических *бис*-диазосоединений была показана в работе одного из нас [5]. В работе [6] сочетанием процессов полирекомбинации продуктов восстановительного разложения *бис*-диазониевой соли бензидина и радикальной полимеризации виниловых мономеров, инициированной этими продуктами, были синтезированы блок-сополимеры, состоящие из полизофениленовых блоков (ПАФ) и блоков винилового мономера.

**Использование реакций распада ароматических
бис-диазосоединений для синтеза полизофениленов**

Для введения полисопряженных блоков в макромолекулы полимеров нами использованы реакции превращения ароматических *бис*-диазосоединений в условиях, близких к реакциям Зандмайера [7], Гаттермана [8], Гомберга [9] и Фишера — Хея [10, 11]. В работах [12, 13] разложением *бис*-диазонийхлорида бензидина (БДХ) в присутствии аммиачного комплекса закисной меди и кипячением N, N'-динитрозодиацетиленбензидина в бензоле в присутствии дифенила синтезированы полизофенилены (ПАФ) с содержанием азота 6,2—7,3%, которые давали сигнал ЭПР интенсивностью 10^{18} спин/г. Использование реакций Гаттермана и Гомберга для синтеза ПАФ

в литературе не было описано. В связи с этим представлялось целесообразным синтезировать ПАФ различными методами, чтобы убедиться в возможности эффективной полирекомбинации продуктов превращения ароматических бис-диазосоединений и сравнить свойства образующихся ПАФ. Такое сравнение позволило бы сделать предварительные выводы о перспективности использования той или иной реакции для синтеза блок-сополимеров.

Полученные экспериментальные результаты показали, что все реакции распада ароматических бис-диазосоединений на основе бензидина приводят к образованию ПАФ, причем свойства полимеров меняются в зависимости от метода синтеза. Синтезированные ПАФ представляли собой коричневые порошки, которые не растворялись полностью ни в одном органическом растворителе. Выход ПАФ колебался в пределах 60—80%; они содержали от 4,5 до 7,3% азота. Содержание бензолрастворимой фракции в ПАФ по Зандмайеру, Гаттерману и Гомбергу составляло 32—49%, а в ПАФ по Хею — до 16%. Однако растворимость полимеров в серной кислоте доходила до 90%. Таким образом, слабая растворимость в бензole скорее является следствием сильного межмолекулярного взаимодействия полисопряженных блоков, чем сетчатой структуры ПАФ. Все синтезированные ПАФ давали узкий сигнал ЭПР интенсивностью 10^{18} спин/г и не плавились при нагревании до 350°.

ИК-спектры ПАФ имели характерные полосы поглощения ароматических ядер при 1600 и 1500 см^{-1} и полосу при 1385 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связи C—C между бензольными ядрами. Наличие π -замещенных колец подтверждается полосами поглощения при 820 , 1000 и 1100 см^{-1} [14]. В спектрах растворимых фракций наблюдалось усиление интенсивности полос поглощения, характерных для монозамещенного бензольного кольца (695 и 750 см^{-1}), что связано, по-видимому, с большим содержанием концевых бензольных ядер и более низкими молекулярными весами растворимых фракций, которые были измерены методом обратной эбуллиоскопии и оказались равными 440 — 1200 . Электронные спектры поглощения бензолрастворимых фракций ПАФ имеют различный характер (рис. 1). Спектр ПАФ по Зандмайеру имеет непрерывный длинноволновый спад, в спектре ПАФ по Гомбергу наблюдается плечо в области 350 мкм , а в спектрах ПАФ по Гаттерману и Хею — максимумы поглощения при 365 и 380 мкм соответственно. Появление максимумов, вероятно, объясняется более регулярным линейным строением и вследствие этого более сильным межмолекулярным π -электронным обменным взаимодействием в ассоциатах молекул ПАФ по Гаттерману и Хею. Межмолекулярное взаимодействие и ассоциация молекул ПАФ обусловливают аномальный характер кривых изменения вязкости их растворов при разбавлении (рис. 2, а), максимум на кривой объясняется частичным распадом ассоциатов при разбавлении.

Результаты синтеза ПАФ показывают, что все рассмотренные методы можно использовать для совместной радикальной полимеризации различных мономеров с продуктами превращения ароматических бис-диазосоединений.

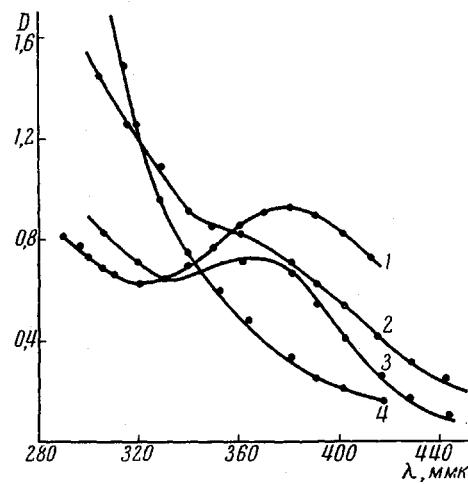


Рис. 1. Электронные спектры поглощения полиазофениленов по Хею (1), Гомбергу (2), Гаттерману (3) и Зандмайеру (4). Концентрация $0,04\text{ г/л}$, растворитель — бензол

Синтез и свойства блок-сополимеров, включающих полиазофениленовые фрагменты

Попытки инициирования полимеризации изопрена и хлоропрена продуктами распада бис-диазонийхлорида бензидина (БДХ) в присутствии порошкообразной меди успеха не имели. При совместной эмульсионной полимеризации хлоропрена и БДХ в присутствии ионов одновалентной меди получены эластичные полимеры желто-коричневого цвета с выходом по хлоропрену 36–50% за 40–100 мин полимеризации. Анализ ИК- и УФ-спектров и элементарного состава синтезированных полимеров по-

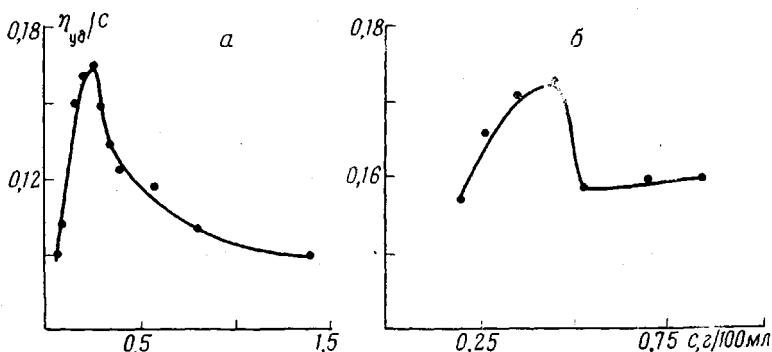
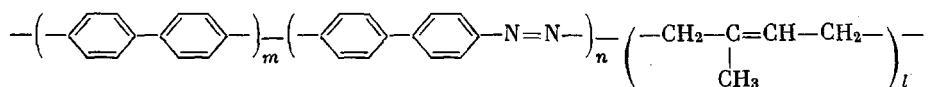


Рис. 2. Изменение вязкости при разбавлении растворов полиазофенилена (а) и сополимера ГИ-1 (б) в H_2SO_4 , 20°

казал, что они практически являются гомополимерами хлоропрена с незначительным включением азофениленовых звеньев.

Метод Гомберга использован для проведения совместной полимеризации изопрена и БДХ при 0° (полимер ГИ-1) и 15° (полимер ГИ-2); концентрация БДХ составляла 10 вес.% к изопрену. Синтезированные полимеры представляли собой порошки коричневого цвета, которые не растворялись полностью ни в одном органическом растворителе. Выход полимеров по БДХ всегда превышал 100%. Все полимеры содержали значительное количество азота (до 14%), его содержание уменьшалось в 2 раза при повышении температуры полимеризации от 0 до 15°. Полимеры давали узкий сигнал ЭПР, что говорит о наличии в них полиазофениленовых блоков (ПАБ) с развитой системой сопряжения; содержание парамагнитных центров составляло 10^{17} спин/г. Аномальный характер кривых изменения вязкости растворов сополимеров при разбавлении (рис. 2, б) подтверждает их блочное строение, которое можно выразить следующей формулой:



Состав сополимеров можно оценить по данным элементарного анализа. Отношение Н/С для ПАФ и полизопрена равно 0,056 и 0,1343 соответственно. Для сополимеров ГИ-1 и ГИ-2 отношения Н/С по данным элементарного анализа равны 0,0736 и 0,0826, что соответствует содержанию изопреновых звеньев 22,8 и 34,4 вес.%. Завышенное содержание азота в сополимерах по сравнению с ПАФ можно объяснить тем, что инициирование полимеризации изопрена осуществляется преимущественно азофенильными радикалами, образующимися при ступенчатом распаде БДХ. Поэтому на концах полиазофениленовых блоков (ПАБ) находятся азогруппы (отсутствующие на концах молекул ПАФ), содержание которых уменьшается при повышении температуры полимеризации. В со-

полимере ГИ-1 содержание ПАБ составляет 77,2%, что при общем содержании азота 14% соответствует 18,2% азота в ПАБ. Если содержание азота внутри ПАБ такое же, как в ПАФ (6,5%), то на долю концевых азогрупп в ПАБ приходится 11,7% азота. Отсюда средний молекулярный вес ПАБ составляет 480, что соответствует четырем — шести бензольным ядрам и трем азогруппам на один ПАБ. Согласно расчетам, средний размер полизопреновых фрагментов равен двум звеньям. По-видимому, в сополимере ГИ-2 величина блоков остается в таких же пределах.

Повышение температуры полимеризации приводит к обогащению изопреном и увеличению содержания бензолрастворимой фракции от

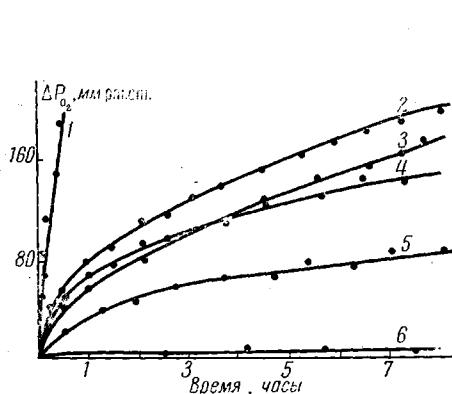


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода:

1 — полизопрен; 2, 4 — бензолрастворимые фракции сополимеров ГИ-2 и ГИ-4; 3, 5 — нерастворимые фракции сополимеров ГИ-2 и ГИ-1; 6 — полизофенилен — начальное давление кислорода 760 мм рт. ст., 200°

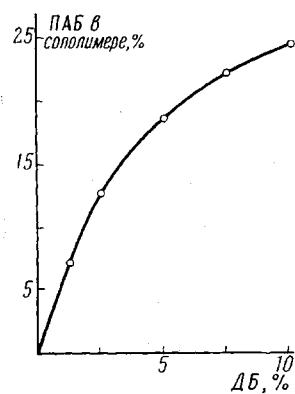


Рис. 4. Зависимость содержания полизофениленовых блоков в сополимерах от исходной концентрации N,N'-динитрозодиацетилбензида

20,3% для сополимера ГИ-1 до 31,3% для сополимера ГИ-2. Бензолрастворимые фракции сополимеров размягчались при 260—320° и имели широкую полосу поглощения в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Отсутствие плеча в спектре сополимера в области 350 мкм свидетельствует о том, что он не содержит значительных количеств примесей гомополимера ПАФ.

В ИК-спектрах как растворимых, так и не растворимых в бензole фракций присутствовали полосы поглощения, характерные для ароматических ядер ПАФ, и, кроме того, ряд полос в области 2850—2950, 1460 и 1365 см⁻¹, отсутствовавших в спектрах ПАФ и характерных для алифатических углеводородов.

Сополимеры, полученные по Гомбергу, обладают повышенной термической и термоокислительной стойкостью. В то время как ПАФ при 200° практически не поглощает кислород (рис. 3), полизопрен окисляется с высокой скоростью, а сополимеры поглощают кислород с низкой скоростью (особенно нерастворимые фракции). Увеличение содержания изопреновых звеньев приводит к росту скорости окисления. Необходимо отметить, что при окислении смеси полизопрена и ПАФ после небольшого индукционного периода кислород поглощается почти с такой же скоростью, как и в случае чистого полизопрена. Таким образом, характер кривых поглощения кислорода подтверждает отсутствие значительных примесей гомополимеров в сополимерах ГИ-1 и ГИ-2.

ПАФ стабилен в аргоне при 300°, а полизопрен через 3 час. теряет около 65% веса; у сополимеров потери в весе в этих условиях составляют 15—16%. При нагревании в аргоне до 400° потери в весе у ПАФ не превышают 12%, а полизопрен практически полностью разлагается;

сополимеры ГИ-1 и ГИ-2 в указанных условиях теряют соответственно 25 и 42% веса.

Итак, совместная полимеризация диеновых углеводородов с продуктами превращения ароматических бис-диазосоединений в условиях, близких к реакциям Зандмайера, Гаттермана и Гомберга, не привела к получению каучукоподобных блок-сополимеров с невысоким содержанием полиазофениленовых блоков (ПАБ), хотя была показана принципиальная возможность синтеза таких блок-сополимеров [4]. Каучукоподобные сополимеры были получены при совместной эмульсионной полимеризации изопрена с продуктами распада N,N'-динитрозоацетилбензидина (ДБ) [15]. При исходных концентрациях ДБ 1,25—10,0 вес. % к изопрену по-

Баланс азота при совместной полимеризации изопрена с продуктами распада N,N'-динитрозоацетилбензидина (ДБ)

Исходная концентрация ДБ, вес. % к изопрепну	Выход полимера по изопрепну, %	Найдено N в полимере		Выделено N ₂ , % от исходного ДБ	Баланс азота, %
		%	% от исходного ДБ		
5,0	14,9	2,7	46,8	57	103,8
7,5	18,2	2,9	41,0	57	98,0
10,0	20,7	3,3	39,8	57	96,8

лучены эластичные полимеры фиолетово-черного цвета с выходом по изопрепну 9,5—25% за 10 час. полимеризации при 40°. Для определения состава сополимеров были использованы данные по выделению газообразного азота в ходе полимеризации и элементарного анализа синтезированных полимеров. Во всех случаях при получении каучукоподобных сополимеров предельное выделение азота составляло ~ 57% от теоретически возможного. Сопоставление данных по количеству выделившегося газообразного азота и азота, найденного в сополимере, показывает, что баланс по азоту во всех случаях близок к 100% (таблица).

Специальными опытами было установлено, что синтезированные полимеры не содержат примесей ПАФ в количестве, превышающем 2,5%. Электронные спектры поглощения очищенных сополимеров в УФ-области характеризуются лишь непрерывным спадом, а у ПАФ, синтезированного в таких же условиях при замене изопрена изооктаном, наблюдается максимум поглощения при $\lambda = 380 \text{ мк}$. Этот максимум проявляется в электронном спектре поглощения раствора, содержащего очищенный сополимер с дополнительной добавкой 2,5% ПАФ. Отсутствие максимума поглощения при 380 мк в спектрах продуктов совместной полимеризации изопрена с ДБ дает основания принять, что они практически не содержат примесей гомополимера ПАФ и, таким образом, выход полиазофениленовых блоков (ПАБ) близок к 100%. Это позволило рассчитать состав сополимеров при различных исходных концентрациях ДБ. Как видно из рис. 4, сополимеры обогащены ПАБ по сравнению с исходным соотношением между ДБ и изопрепном, что обусловлено полирекомбинационным механизмом образования ПАБ.

При увеличении исходной концентрации ДБ до 20 и 40% происходит качественное изменение продуктов реакции: переход от каучукоподобных к жестко-упругим полимерам, что связано с малыми размерами и невысоким содержанием полизопреновых блоков, т. е. с увеличением общей жесткости макромолекул.

При увеличении содержания ПАБ от 12,8 до 18,7; 22,4 и 24,5% растворимость сополимеров в бензole уменьшалась соответственно от 100 до 85, 29 и < 1%. Кривые изменения вязкости растворов сополимеров при разбавлении (бензол, 25°) имели аномальный характер с максимумом

при концентрациях 0,25—0,35 г/дл (рис. 5); значения характеристической вязкости, полученные экстраполяцией линейных участков кривых, составляют 0,25—0,37 дL/g.

В ИК-спектрах сополимеров наряду с полосами поглощения полизопренена наблюдаются пики поглощения бензольных колец в области 1600 и 1500 см⁻¹; двойной пик в области 1380 см⁻¹ можно объяснить наложением полосы поглощения валентных колебаний связи С—С между бензольными ядрами и полосы деформационных коле-

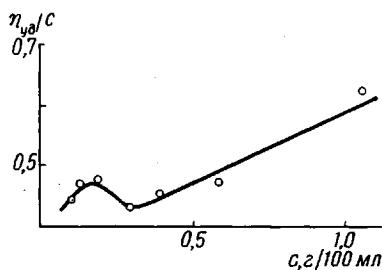


Рис. 5

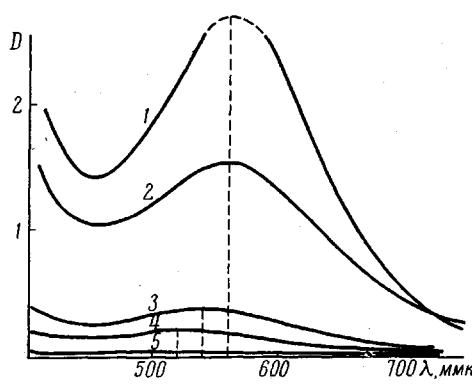


Рис. 6

Рис. 5. Изменение вязкости при разбавлении растворов сополимеров в бензоле, 25°

Рис. 6. Изменение электронных спектров поглощения сополимеров при уменьшении содержания полизофениленовых блоков. Содержание ПАБ в сополимере, %:

1 — 12,8; 2 — 7,3; 3 — 3,0; 4 — 1,5; 5 — 0,2; концентрация 1 г/л, растворитель — бензол

баний метильной группы. Полизопреновые фрагменты по данным ИК-спектров имеют следующий изомерный состав звеньев: 1,4-транс — 60%; 1,4-цик — 30; 1,2-6; 3,4-4%.

Электронные спектры поглощения сополимеров имели широкий максимум поглощения в области 560 мкм, который отсутствовал в спектре ПАФ. Синтезированные сополимеры давали узкий сигнал ЭПР, соответствующий содержанию парамагнитных центров около $5 \cdot 10^{16}$ спин/г. Наличие у сополимеров сигнала ЭПР и поглощения в видимой части спектра подтверждает присутствие в их молекулах ПАБ с развитой цепью сопряжения. В области концентраций, соответствующих максимуму на кривых изменения вязкости, интенсивность поглощения бензольных растворов сополимеров при $\lambda = 560$ мкм не подчиняется закону Ламберта — Бера. Эти аномалии можно объяснить частичным распадом ассоциатов ПАБ при разбавлении растворов блок-сополимеров.

Ассоциация ПАБ существенно влияет на термомеханические свойства блок-сополимеров. На термомеханических кривых блок-сополимеров с содержанием ПАБ 10—15% и характеристической вязкостью 0,35 дL/g появляется отсутствовавшее у полизопрена с такой же вязкостью плато высокозластической деформации, связанное с физической вулканизацией блок-сополимера вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия полисопряженных блоков. При повышении содержания ПАБ до 40—60% блок-сополимеры приобретают свойства упруго-пластических материалов, переход которых в вязко-текущее состояние при 180° и выше сопровождается образованием пространственно-сетчатой структуры.

При дальнейшем изучении синтезированных блок-сополимеров были получены интересные результаты о влиянии эластичных полидиеновых фрагментов на плотность упаковки ассоциатов ПАБ. Как указывалось выше, в электронных спектрах поглощения блок-сополимеров наблюдается резкое усиление интенсивности поглощения в видимой области по сравнению с ПАФ и появление широкого максимума поглощения при $\lambda = 560$ мкм, причем характерный для ПАФ максимум поглощения при

$\lambda = 380 \text{ мкм}$ в спектрах блок-сополимеров исчезает. Следует отметить, что характер спектров ПАБ не изменяется при смешении его раствора с раствором полизопрена. Столь значительный батохромный сдвиг в спектрах блок-сополимеров можно объяснить образованием плотно-упакованных ассоциатов ПАБ. Несмотря на то, что длина отдельных ПАБ в ассоциатах меньше длины молекулы ПАФ, высокая общая гибкость макромолекул блок-сополимеров способствует плотной упаковке ассоциатов ПАБ, что приводит к резкому увеличению межмолекулярной делокализации π -электронов [2] и вследствие этого к значительному повышению

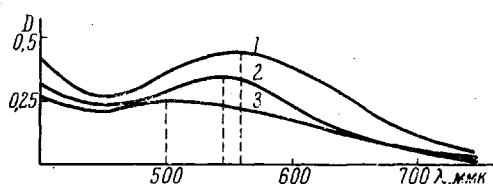


Рис. 7. Электронные спектры поглощения блок-сополимеров на основе динитрозодиацетилбензидина (1), динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамина (2) и динитрозодиацетил-*o*-толидина (3). Содержание ПАБ ~ 7%; концентрация 0,2 г/л, растворитель — бензол

нию эффективного сопряжения системы. Дополнительный вклад в энергию стабилизации ПАБ, вероятно, вносит межмолекулярное спин-спиновое обменное взаимодействие, подобное тому, которое осуществляется в ассоциатах бирадикалов типа углеводорода Чичибабина [16, 17]. Повидимому, такие ассоциаты полисопряженных блоков можно рассматривать как квазимолекулярные структуры с новыми энергетическими уровнями π -электронов, что находит отражение в характере электронных спектров поглощения.

Очевидно, общая степень делокализации π -электронов в ассоциатах ПАБ зависит как от длины отдельных блоков, так и от плотности упаковки ассоциатов, которая должна уменьшаться с увеличением общей жесткости макромолекул блок-сополимеров при увеличении содержания ПАБ и при введении боковых заместителей в ПАБ. Для изучения влияния длины отдельных ПАБ на свойства блок-сополимеров исходную концентрацию ДБ уменьшали от 2,5 до 0,05 вес.% к изопрену, что соответствует уменьшению содержания блоков ПАБ в сополимерах от 12,8 до 0,2%. У синтезированных сополимеров окраска изменялась от черно-фиолетовой до коричневой и желтой, а длинноволновый максимум в электронных спектрах поглощения блок-сополимеров с содержанием ПАБ 3,0 и 1,5% сдвигался от 560 к 540 и 520 мкм соответственно и совсем исчезал у желтого полимера с содержанием ПАБ 0,2% (рис. 6). Гипсохромный сдвиг при уменьшении содержания и длины ПАБ сопровождался исчезновением аномального характера кривых изменения вязкости растворов сополимеров, уменьшением интенсивности полос поглощения ароматических ядер в ИК-спектрах и понижением интенсивности сигнала ЭПР до уровня чувствительности прибора.

Другим путем уменьшения длины отдельных ПАБ в блок-сополимерах является использование для совместной полимеризации с изопреном N, N'-динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамина вместо ДБ. В электронных спектрах поглощения сополимеров на основе динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамина длинноволновый максимум лежит в области 545 мкм (рис. 7), т. е. уменьшение длины отдельных ПАБ привело к гипсохромному сдвигу на 15 мкм по сравнению с блок-сополимерами на основе ДБ. Введение боковых заместителей в бензольные ядра ПАБ, помимо вывода из копланарности отдельных блоков, должно препятствовать плотной упаковке и уменьшать межмолекулярную делокализацию π -электронов. Для экспериментального подтверждения этого заключения была проведена совместная полимеризация изопрена с продуктами распада N, N'-

динитрозодиацетил-*o*-толидина. У полученных сополимеров окраска растворов была густо-вишневой, а оптическая плотность в видимой области уменьшалась по сравнению со спектрами сополимеров на основе ДБ, длинноволновый максимум сдвигался к 500 мкм (рис. 7).

Нами установлено, что при совместной эмульсионной полимеризации изопрена с продуктами распада ДБ выход блок-сополимера линейно увеличивается во времени. Между тем большая часть ДБ распадается на начальных стадиях полимеризации, о чем можно судить по выделению газообразного азота в ходе полимеризации (рис. 8, а). По зависимостям

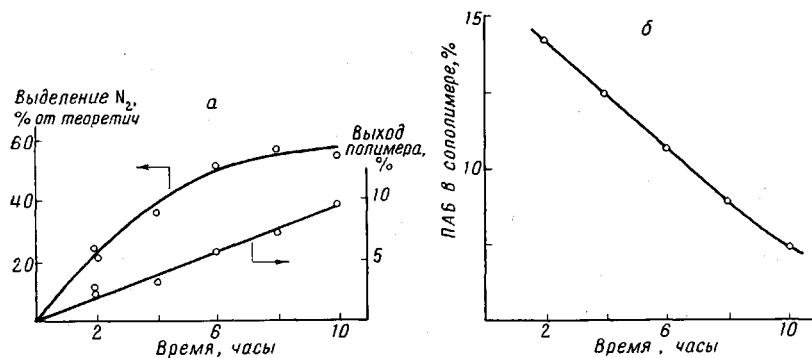


Рис. 8. а — Зависимость выделения газообразного азота и выхода полимера по изопреноу от времени полимеризации при 40°; б — зависимость содержания полизофениленовых блоков в сополимере от времени полимеризации при 40°. Исходная концентрация динитрозодиацетилбензидина — 1,25%

выделения газообразного азота и выхода полимера от времени полимеризации были рассчитаны составы блок-сополимеров при различных глубинах полимеризации. Как видно из рис. 8, б, на начальных стадиях полимеризации образуются сополимеры, обогащенные ПАБ с более жесткими цепями, для которых должна быть затруднена плотная упаковка ассоциатов полисопряженных блоков, что может привести к гипсохромному сдвигу в электронных спектрах поглощения. Действительно, в спектрах сополимеров, выделенных после 2 час. полимеризации, наблюдается лишь непрерывный длинноволновый спад (рис. 9) и интенсивное поглощение в коротковолновой области, как в спектре жесткого сополимера, синтезированного при исходной концентрации ДБ 40% и продолжительности полимеризации, равной 10 час. После 4 час. полимеризации в спектре сополимера усиливается интенсивность поглощения в видимой области и появляется длинноволновое плечо, в то время как в коротковолновой области оптическая плотность уменьшается; аналогичный вид имел спектр сополимера, синтезированного при исходной концентрации ДБ 20% и продолжительности полимеризации 10 час. В спектре сополимера, выделенного после 6 час. полимеризации, появляется максимум поглощения при $\lambda = 560$ мкм. На более поздних стадиях процесса, когда концентрация ДБ в системе незначительна, продукты реакции обогащены изопреном, что приводит к снижению общей концентрации ПАБ в сополимере, поэтому плотность при $\lambda = 560$ мкм уменьшается. Интересно отметить, что в спектрах сополимеров на основе N, N'-динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамина уже после 2 час. полимеризации появляется максимум поглощения при $\lambda = 540$ мкм. Вероятно, уже на ранних стадиях полимеризации длина отдельных ПАБ, образующихся при полирекомбинации продуктов распада динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамина, невелика и возможна их плотная упаковка в ассоциатах, в то время как при распаде ДБ, содержащего два фениленовых кольца, на ранних стадиях полимеризации образуются длинные ПАБ.

Как видно из сравнения рис. 8, б и 4, изменение интегрального состава блок-сополимеров может быть достигнуто изменением либо исходной концентрации ДБ, либо продолжительности полимеризации. При ее уменьшении полимеры имеют более однородный состав. Отмеченное явление частичной потери растворимости после переосаждения блок-сополимеров, полученных при продолжительности полимеризации 10 час. и концентрациях ДБ 2,5% и выше, приводит к перераспределению по составу с уменьшением содержания и длины отдельных ПАБ в растворимой фракции.

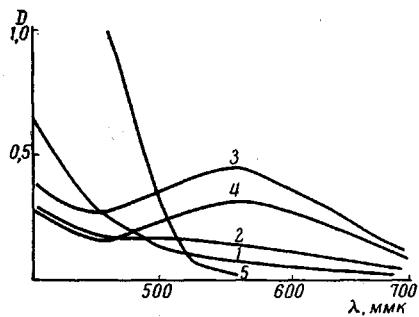


Рис. 9. Изменение электронных спектров поглощения сополимеров с глубиной полимеризации при 40°. Исходная концентрация динитрозодиацилбензидина — 1,25%

Время полимеризации, часы: 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6, 4 — 10; 5 — полизафенилен; концентрация 0,2 г/л, растворитель — бензол

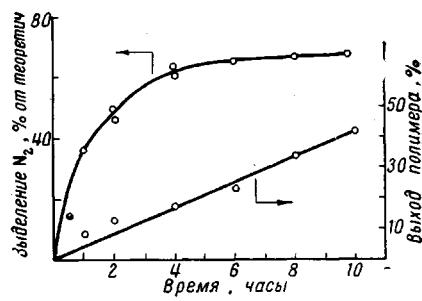


Рис. 10. Зависимость выделения газообразного азота и выхода сополимера по времени полимеризации. Исходная концентрация динитрозодиацилбензидина 2%, 40°

Хотя изменение длины отдельных полисопряженных блоков и введение в них боковых заместителей приводит к отмеченным выше спектральным сдвигам, главным фактором, определяющим эффективность межмолекулярного π -электронного обменного взаимодействия в ассоциатах ПАБ, является гибкость полидиеновых фрагментов, связанных с полисопряженными блоками. Естественно поэтому ожидать резкого изменения спектральных характеристик блок-сополимеров при увеличении жесткости связанной с ними матрицы, например при замене полизопреновых фрагментов полистирольными блоками. Изучение свойств блок-сополимеров, полученных совместной эмульсионной полимеризацией стирола с продуктами распада ДБ, подтверждает это заключение. Как и в случае сополимеризации с изопреном, при совместной полимеризации ДБ со стиролом на начальных стадиях образуются сополимеры, обогащенные ПАБ, что следует из сравнения зависимостей выхода полимера и выделения газообразного азота от времени полимеризации (рис. 10). Повышение жесткости матрицы, связанной с полисопряженными блоками, находит отражение в электронных спектрах поглощения сополимеров. В спектрах блок-сополимеров на основе стирола при содержании ПАБ 6% отсутствует максимум поглощения при $\lambda = 560$ мкм, характерный для блок-сополимеров на основе изопрена с таким же содержанием ПАБ, и, кроме того, резко уменьшается общая интенсивность поглощения в видимой области. Очевидно, межмолекулярное π -электронное обменное взаимодействие в блок-сополимерах на основе стирола затрудняется вследствие жесткости полистирольных фрагментов, связанных с полисопряженными блоками; тем не менее оно эффективнее, чем в ПАФ (в спектрах блок-сополимеров наблюдается длинноволновое плечо в области 440—480 мкм (рис. 12), а коротковолновый максимум ПАФ при 380 мкм отсутствует). Исчезновение длинноволнового плеча и уменьшение интенсивно-

сти поглощения в длинноволновой области у сополимеров на более глубоких стадиях полимеризации объясняется сильным разбавлением сополимеров макромолекулами с незначительным содержанием азофениленовых звеньев. Действительно, как видно из сопоставления кривых выделения газообразного азота и выхода полимера (рис. 10), после 4 час. полимеризации количество вновь образующихся продуктов распада ДБ крайне мало по сравнению с количеством образующегося полимера. Таким образом, через 4 час. практически прекращается формирование ПАБ и происходит лишь инициирование полимеризации стирола бирадикаль-

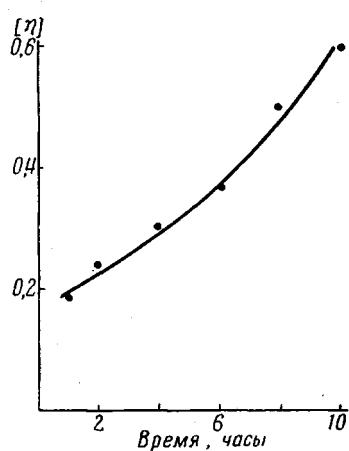


Рис. 11. Характеристические вязкости растворов сополимеров (толуол, 25°), полученных при различных временах полимеризации при 40°. Исходная концентрация динитроазо-диацетилбензидина 2%

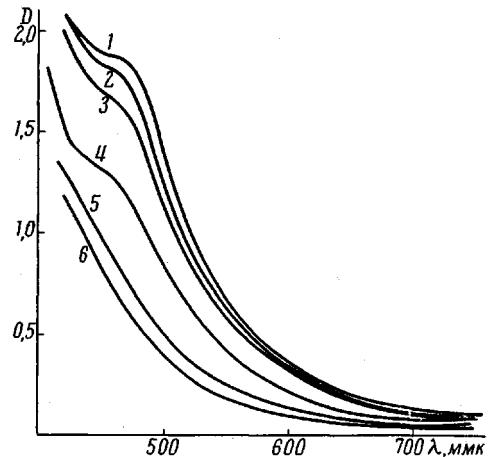


Рис. 12. Изменение электронных спектров поглощения сополимеров с глубиной полимеризации. Исходная концентрация динитро-зодиацетилбензидина 2%

Время полимеризации, часы: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4;
4 — 6; 5 — 8; 6 — 10; содержание ПАБ, %: 1 — 6,5;
2 — 6,0; 3 — 5,4; 4 — 3,9; 5 — 3,0; 6 — 2,4

ными продуктами распада ДБ. Это подтверждается существенным увеличением характеристической вязкости растворов сополимеров, полученных через 6, 8 и 10 час. полимеризации (рис. 11). При использовании низких начальных концентраций ДБ (< 0,1%) были получены гомополимеры полистирола с редкими включениями азофениленовых звеньев, молекулярный вес таких полимеров превышал $2 \cdot 10^6$. С другой стороны, при уменьшении продолжительности полимеризации до одного часа характеристические вязкости растворов сополимеров мало зависели от исходных концентраций ДБ ($[\eta] = 0,18-0,25 \text{ дL/g}$), если последние превышали 2%. Это, по-видимому, объясняется тем, что при высоких исходных концентрациях ДБ на начальных стадиях велика вероятность образования длинных ПАБ, а так как активность фенильных и азофенильных радикалов на концах ПАБ уменьшается вследствие сопряжения, это приводит к понижению скорости инициирования полимеризации стирола.

Как было отмечено выше, наличие гибкой полидиеновой матрицы в блок-сополимерах облегчает ассоциацию и плотную упаковку полисопряженных блоков, что должно приводить к резкому изменению комплекса физико-химических свойств полисопряженных систем и, в частности, к увеличению электронодонорных свойств и радикальной реакционноспособности. На рис. 13 показаны кинетические кривые поглощения кислорода при 140° полизопреном, его смесью с 11% ПАФ и блок-сополимером на основе изопрена, содержащим приблизительно такое же количество ПАБ. По термоокислительной стойкости блок-сополимеры значительно

превосходят как полизопрен, так и полизопрен с добавкой ПАФ. Таким образом, в блок-сополимерах, содержащих полисопряженные блоки, чередующиеся с эластичными полидиеновыми фрагментами, реализуется эффект «внутреннего ингибиования», усиленный межмолекулярным π-электронным обменным взаимодействием в плотно упакованных ассоциатах ПАБ. Очевидно, что резкое смещение энергетических уровней π-электронов в ассоциатах ПАБ, следствием чего являются описанные изменения в электронных спектрах поглощения блок-сополимеров, приводит к увеличению радикальной реакционноспособности, а значит и ингибирующей активности полисопряженных систем.

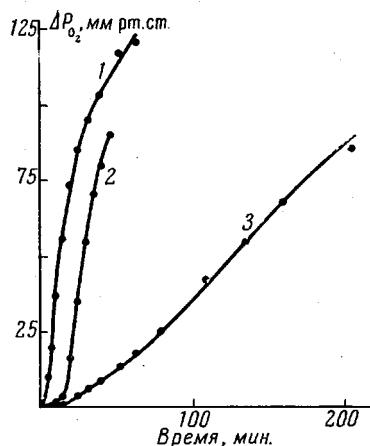
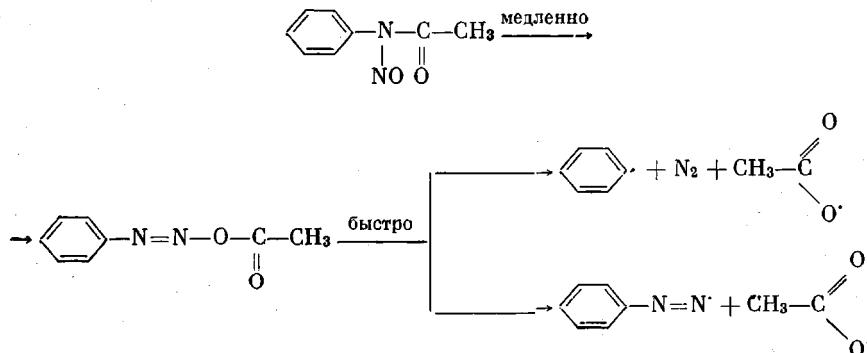
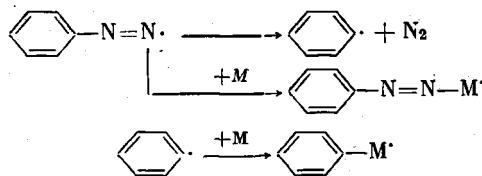


Рис. 13. Кинетические кривые поглощения кислорода при 140°:
1 — полизопрен, 2 — смесь полизопрена и 11% полизофенилена,
3 — блок-сополимер с содержанием полизофениловых блоков около 11%; начальное давление кислорода 760 мм рт. ст.

ризации мономера. Обращает на себя внимание завышенное содержание азота в ПАБ по сравнению с чистым ПАФ. Так, чистый ПАФ содержит 6—6,5% N, а жесткие блок-сополимеры — 6—7,8% N, что можно объяснить ступенчатым механизмом распада нитрозоацилариламинов через стадию образования азорадикалов, которые, по-видимому, могут инициировать полимеризацию виниловых и диеновых мономеров. Этот вывод подтверждается тем фактом, что полизопрен, синтезированный с использованием в качестве инициатора нитрозоацетилида, имел слабую оранжевую окраску и содержал следы азота. Кроме того, в ИК-спектрах сополимеров обнаружена полоса поглощения при 1040 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах ПАФ и характерна для азогруппы, не входящей в цепь полисопряжения. Механизм распада бис-нитрозоациламинов и инициирование полимеризации можно представить на примере нитрозоацетилида следующим образом:





К образованию ПАБ приводит реакция полирекомбинации фенильных и азофенильных радикалов, образующихся при распаде ДБ. Обрыв цепи осуществляется в результате диспропорционирования макрорадикалов, а также при их рекомбинации с ацетоксирадикалами. Несмотря на то, что константа скорости реакции полирекомбинации фенильных и азофенильных радикалов намного выше константы скорости реакции инициирования полимеризации изопрена или стирола этими радикалами, соответствующий выбор концентраций двух компонентов и метода проведения полимеризации приводит к протеканию совместной, а не раздельной полимеризации. В частности, образование блок-сополимеров происходит с достаточно высокой скоростью в эмульсионной системе, а в растворе и в массе сополимеризация не идет.

Проведенные исследования показывают, что использование реакций превращения ароматических бис-диазосоединений для введения полисопряженных блоков в макромолекулы различных полимеров представляет значительный интерес для получения как модифицированных эластичных, так и новых жестко-упругих полимерных материалов. Следует отметить, что этот метод позволяет получать блок-сополимеры, включающие полиреакционноспособные полисопряженные блоки, путем использования ароматических бис-диазосоединений с различными функциональными группами.

Обнаруженные спектральные явления отражают кооперативный характер свойств полисопряженных систем. Они подчеркивают важность того факта, что свойства полисопряженных соединений определяются не изолированными макромолекулами и степенью делокализации π -электронов по отдельным полисопряженным цепям, но главным образом возможностью эффективного межмолекулярного π -электронного и спин-спинового обменного взаимодействия в плотно упакованных ассоциатах полисопряженных блоков. Это намечает новый подход к решению важных проблем, связанных с использованием электрофизических, оптических и физико-химических свойств полимеров с системой сопряжения.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 881.
2. А. А. Берлин, Е. А. Миросниченко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Чaucер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 276, 1971.
4. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. П. Фирсов, Каучук и резина, 1971, № 1, 47.
5. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. высших учебных заведений, Химия и химич. технология, 4, 122, 1958.
6. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 119, 1967.
7. T. Sandmeyer, Ber., 17, 2650, 1884; 23, 1880, 1890.
8. L. Gattermann, Ber., 23, 1218, 1890.
9. M. Gomberg, V. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc., 46, 2339, 1924; M. Gomberg, J. C. Pernet, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1372, 1926.
10. Fischer, Ber., 9, 463, 1876.
11. E. C. Butterworth, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1938, 116.

12. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
 13. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 705.
 14. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.
 15. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, Л. И. Сахарова, Докл. АН СССР, 196, 118, 1971.
 16. И. Д. Морозова, М. Е. Дяткина, Успехи химии, 37, 865, 1968.
 17. R. K. Waring, G. J. Sloan, J. Chem. Phys., 40, 772, 1964.
-

**THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS
CONTAINING POLYCONJUGATED FRAGMENTS
IN THE BACKBONE MACROMOLECULAR CHAIN**

A. A. Berlin, B. G. Gherassimov, A. A. Ivanov

Summary

The copolymerization of isoprene and styrene with the biradical-type products of aromatic *bis*-nitrozoacetylaminies degradation let us insert polyconjugated polyazophenylene blocks into polyisoprene and polystyrene macromolecules. It was shown that flexible polyisoprene fragments contribute towards the association and dense packing of polyconjugated blocks. This leads to the strengthening of π -electron and spin-spin exchange interaction and to sharp changes in a number of physical and chemical properties of polymers. The influence of the size of polyazophenylene block and the structure of their units on several properties of the copolymers was studied.
