

УДК 541.64:547.462.8

**СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛЕНАЗОАРИЛЕНОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ
АРОМАТИЧЕСКОГО бис-ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**E. Ф. Шибанова, Э. И. Бродская, В. Н. Салауров,
Ю. Г. Кряжев**

В работах [1, 2] указывалось на возможность сополимеризации ацетиленовых мономеров с фениленовыми и азофениленовыми радикалами, образующимися при распаде бензидин-бис-диазонийхлорида (БДХ). Однако ограниченная растворимость полученных таким образом поливиниленазоариленов (ПВА) затрудняла исследование их строения.

В данной работе в качестве ацетиленового мономера использовали диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (ЭАДК), введение звеньев которого в макромолекулу ПВА обеспечивало растворимость продуктов в широком круге органических веществ.

В условиях сополимеризации (водно-спиртовая среда, восстановитель — Fe^{2+}) ЭАДК не образует гомополимера в присутствии инициирующих количеств БДХ. При восстановлении БДХ в отсутствие ЭАДК образуется полиазофенилен [3]. Для сравнения гомополимер ЭАДК был получен термической полимеризацией в блоке.

При мольных соотношениях ЭАДК : БДХ ≥ 1 были получены ПВА, которые представляют собой порошки темно-коричневого цвета. Сополимеры, полученные при 0—20°, растворимы в хлороформе и пиридине, в отличие от полиазофенилена, частично растворимого лишь в таких раствори-

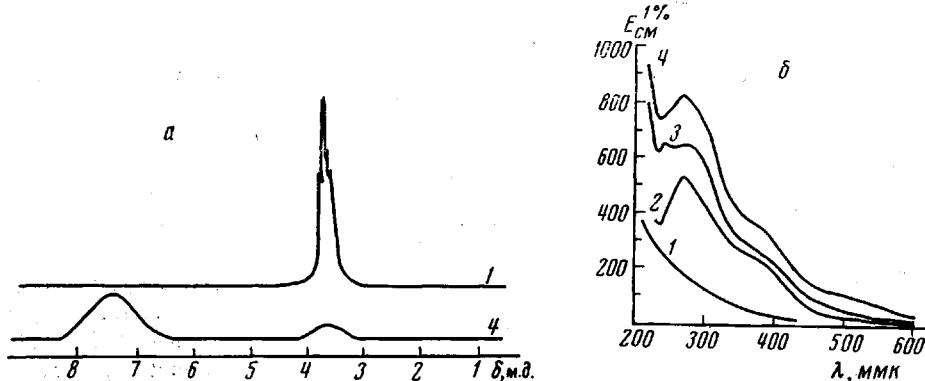


Рис. 1. ЯМР- (a) и УФ-спектры (b) гомополимера ЭАДК (1) и сополимеров ЭАДК, полученных при соотношениях БДХ : ЭАДК 0,1 (2); 0,75 (3) и 1 M (4)

телях, как диметилформамид и анилин. При более высоких температурах образуются нерастворимые продукты.

Молекулярный вес растворимых сополимеров составляет 5000—10 000. В ИК-спектрах сополимеров сохраняются наблюдаемые в полиазофени-

лене [4] полосы поглощения *пара*-замещенного бензола (825, 1006, 1105, 1180, 1160 cm^{-1}), и появляется ряд новых полос (1175, 1220, 1433, 1740, 2960 cm^{-1}), свидетельствующих о наличии эфирных групп звеньев ЭАДК. Интенсивность полосы эфирных групп возрастает с увеличением исходного соотношения ЭАДК : БДХ.

В отличие от гомополимера ЭАДК, в ИК-спектрах полученных продуктов отсутствует широкая полоса в области 1600 см^{-1} , характерная для полиеновых блоков, и наблюдается лишь узкая полоса валентных колебаний бензольных ядер. Следовательно, ЭАДК входит в полимерную цепь в данном случае лишь отдельными звеньями, не образуя блоков.

В полученных ПВА было определено содержание звеньев ЭАДК по полосе валентного колебания $C=O$ при 1740 cm^{-1} . В качестве эталона использовали гомополимер ЭАДК. Эти данные согласуются с результатами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

В ЯМР-спектрах сополимеров (рис. 1), как и следовало ожидать, наблюдается два широких сигнала, один из которых относится к протонам метоксильной группы и лежит в области 3,7 м.д., а другой — в области 7,5 м.д. — характерен для протонов бензольного кольца. В ЯМР-спектре гомополимера ЭАДК имеется лишь узкий сигнал, относящийся к протонам метоксильных групп и лежащий в области 3,7 м.д.

Как видно из рис. 2, сополимеры обогащены ароматическим компонентом, и, следовательно, скорость рекомбинации ароматических радикалов превосходит скорость их присоединения к ацетиленовой связи. Даже при 10-кратном избытке ЭАДК в исходной смеси содержание звеньев ацетиленового мономера в ПВА составляет лишь 62 мол. %. Таким образом, подтверждается предполагаемый механизм образования сополимеров, согласно которому происходит присоединение ароматических радикалов по ацетиленовой связи и рекомбинация образующихся новых радикалов, например, по схеме

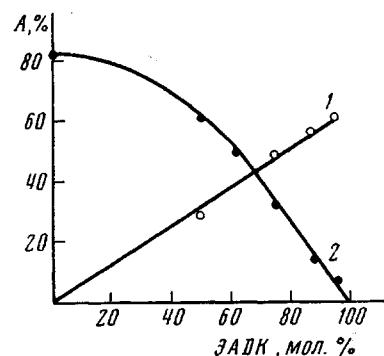
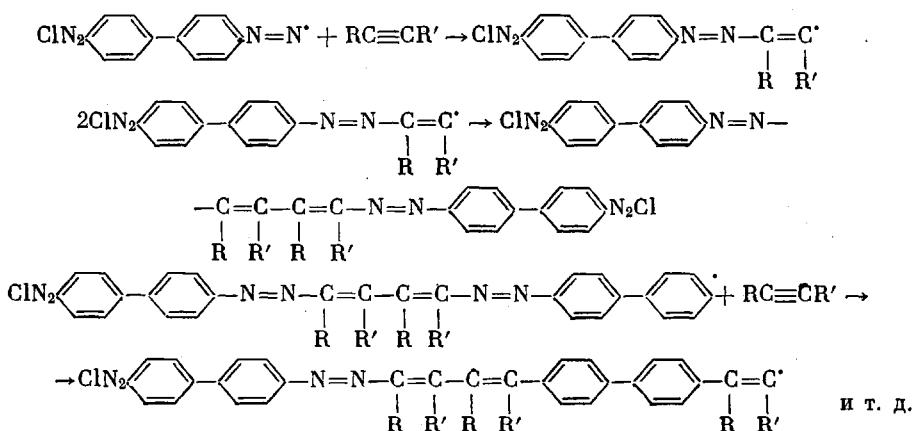


Рис. 2. Зависимость содержания звеньев, мол.% (1) и выхода, вес.% сополимеров (2) ЭАДК с азофениленовыми радикалами (4) от соотношения компонентов в реакционной среде



Как указывалось выше, БДХ не инициирует полимеризацию ЭАДК в принятых условиях, т. е. радикалы $\sim C(COOCH_3) =$ 'C(COOCH₃) не присоединяются к ЭАДК. Это подтверждается отсутствием полиеновых блоков в образующемся сополимере. Следовательно, согласно приведенной схеме,

соотношение звеньев ацетиленового и ароматического компонентов в сополимере не должно превышать 2 (66,7 мол.% ЭАДК) даже при большом избытке ЭАДК, что и подтверждается экспериментом.

По указанным причинам выход ПВА в расчете на сумму исходных компонентов (рис. 2) резко снижается с увеличением соотношения ЭАДК : БДХ, так как при избытке ацетиленового мономера в сополимеризацию вовлекается лишь небольшая его часть.

Из таблицы видно, что повышение температуры реакции от 0 до 75° приводит к увеличению содержания звеньев ЭАДК в сополимере, что можно объяснить тем, что рекомбинация свободных радикалов, в отличие от их присоединения к кратной связи, не требует энергии активации, и, следовательно, присоединение радикалов к ЭАДК должно характеризоваться большим температурным коэффициентом скорости реакции.

Выход сополимера, рассчитанный на сумму исходных компонентов, с ростом температуры реакции проходит через минимум вследствие наложения двух противоположно действующих факторов: возрастания количества вступающего в сополимеризацию мономера и увеличения скорости обрыва цепи за счет передачи цепи и побочных реакций термически нестабильных диазогрупп. Последнее наглядно видно по результатам определения количества БДХ, вступающего в реакцию образования ПВА: если при 0° ароматический компонент полностью входит в состав сополимера, то при 40° в построении макромолекул участвует лишь 67% исходного БДХ.

Полученные ПВА, как и следовало ожидать, проявляют свойства, характерные для полимеров с системой сопряжения.

В УФ-спектрах (рис. 1, б) наблюдается типичный для полисопряженных систем батохромный спад до 600 мкм; максимум в области 260 и перегиб в области 400 мкм обусловлены присутствием соответственно бензольных колец и сопряженных с ними азогрупп.

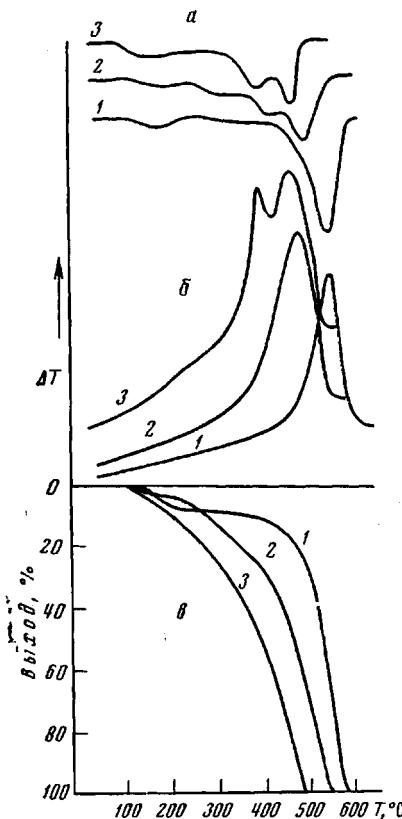
Рис. 3. ДТГ (а); ДТА (б) и ТГ (в) полиазофенилена (1); сополимеров, полученных при мольных соотношениях ЭАДК : БДХ = 1 (2) и 4 (3)

наблюдаются типичный для полисопряженных систем батохромный спад до 600 мкм; максимум в области 260 и перегиб в области 400 мкм обусловлены присутствием соответственно бензольных колец и сопряженных с ними азогрупп.

В УФ-спектре гомополимера ЭАДК имеется лишь обычный батохромный спад малой интенсивности.

Кроме того, ПВА дают одиночный сигнал ЭПР интенсивностью 10^{18} спин/г при $\Delta H = 7-8$ э и имеют электропроводность при 20° порядка $10^{-13}-10^{-14} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ с энергией активации проводимости $\Delta E = 0,72-1,22$ эв.

Представляло интерес исследовать устойчивость полученных сополимеров к термоокислительной деструкции в сравнении с полиазофениленом, полученным в тех же условиях. Как видно из приведенных на рис. 3 криевых, потери веса термогравиметрического (ТГ), дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, полиазофенилен обладает сравнительно высокой термостойкостью и при 450° теряет всего 15% веса. При повышении температуры до 600°



образец полностью выгорает, что отражается симметричным экзотермическим максимумом на кривой ДТА (558°) и интенсивным шиком на кривой ДТА. Разложение сополимеров начинается примерно при той же температуре, как и у полизофенилена. Однако скорость потери веса заметно выше, и кривые ТГ до 400° имеют больший наклон. Кривые ДТА

Влияние температуры реакции на выход и состав ПВА
(Состав исходной смеси: 0,01 M БДХ; 0,01 M ЭАДК; 0,02 M соли Мора,
61 мл водно-спиртовой смеси — 9:1 по объему)

Темпера- тура реак- ции, $^\circ\text{C}$	Выход, % от суммы бензидина и ЭАДК	Количество БДХ, вступ- шившего в реакцию об- разования ПВА, % от исходного *	Элементный состав				Состав сополимера (мол. доли)		ЭАДК
			C	H	N	Cl	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{N}=\text{N}-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$	
0	66	100	70,85	4,88	6,43	8,96	0,37	0,45	0,18
40	46	67	72,96	5,23	5,41	4,48	0,31	0,40	0,29
60	55	70	71,99	4,94	3,92	3,25	0,34	0,27	0,39
75	55	69	71,70	5,05	3,56	2,06	0,21	0,39	0,40

* Рассчитано по данным элементного анализа и по выходу продукта.

сополимеров на начальной стадии разложения (до 350°) указывают на протекание слабого экзотермического процесса деструкции.

Введение звеньев ЭАДК в макромолекулу приводит к появлению на кривой ДТА перегиба при 450° , а при большем содержании ЭАДК на кривой ДТА появляется новый максимум при 400° . Соответствующие изменения наблюдаются и на кривых ДТГ. Одновременно максимумы на кривых ДТА и ДТГ, соответствующие полному разложению образцов, смещаются в область более низких температур. По-видимому, деструкция затрагивает в первую очередь звенья ЭАДК, так как указанные отличия от полизофенилена возрастают с ростом содержания ЭАДК в сополимерах. Вероятно, максимум ДТА при 400° соответствует деструкции сложноэфирных групп [5], частично протекающей и при более низких температурах. Интересно, что потери веса сополимеров при 450° (начало разложения полизофенилена) соответствуют весовому содержанию группы $-\text{COCH}_3$ в сополимере.

Понижение температуры максимума ДТА при 558° , соответствующего разложению азофениленовых блоков, объясняется, по-видимому, уменьшением длины этих блоков с ростом содержания ЭАДК в сополимере.

Экспериментальная часть

Использовали реагенты ЭАДК, бензидина, соли Мора, щавелевой кислоты квалификации ч.д.а. Чистота ЭАДК, определенная методом газожидкостной хроматографии, составляла 99%.

Получение гомополимера ЭАДК. 2 г ЭАДК в запаянной ампуле (в атмосфере азота) выдерживали при 200° в течение 12 час. Полученную массу растворяли в серном эфире и переосаждали в гексан. Поли-ЭАДК представляет собой коричневый порошок. Выход 1,9 г (98%).

Получение сополимеров. В четырехгорлой колбе емкостью 150 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой, трубкой для ввода азота и термометром, растворяли БДХ, полученный по методике [6], и ЭАДК в водно-спиртовой смеси (9:1 по объему), готовя 5%-ный раствор в расчете на сумму ЭАДК и бензидина. Колбу термостатировали, пропускали через смесь азот и при перемешивании добавляли расчетное количество восстановителя (2 моля на 1 моль БДХ). Наблюдалось образование осадка. Спустя 2 часа продукт отфильтровывали, промывали на фильтре 7%-ным раствором HCl , дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl^- , очищали экстракцией эталоном в аппарате Сокслета и затем сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса.

ИК-спектры продуктов получали на спектрофотометре UR-10 в области 400—3600 cm^{-1} . Продукты были запрессованы в таблетки в соотношении 5 мг вещества на 400 мг КBr по обычной методике.

УФ-спектры образцов снимали на приборе СФ-4А. Использовали 1%-ный раствор полимера в хлороформе при толщине кюветы 0,02 см.

ЯМР-спектры снимали на приборе JNM-3H-60 при 20° в 10%-ных растворах полимеров в CCl_4 . В качестве эталона применяли гексаметилдисилоксан.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре типа ТНН-252 с чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/г.

Электропроводность полимеров измеряли методом постоянного тока с помощью усилителя I-1-2 в вакууме (10^{-3} мм) в интервале температур 20—150°.

Термограммы получали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи. Навеска образца 20 мг, скорость нагрева 3,5 град/мин в токе воздуха, чувствительность по ДТА — 1/3, ДТГ — 1/10. Вещество сравнения — Al_2O_3 .

Молекулярный вес определяли по методу Хилла — Балдса обратной эбулиоскопии в хлороформе.

Выводы

1. Показана возможность получения растворимых поливиниленазоариленов при сополимеризации диметилового эфира ацетиленедикарбоновой кислоты (ЭАДК) с радикалами, образующимися при восстановлении бензидин-бис-диазонийхлорида.

2. Установлено, что соотношение звеньев ЭАДК и ароматического компонента не превышает 2 (66,7 мол. % ЭАДК) даже при большом избытке ЭАДК, что свидетельствует о полирекомбинационном механизме реакции.

3. Исследованы ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-спектры полученных сopolимеров и их устойчивость к термоокислительной деструкции.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 743.
2. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Семенова, В. Н. Салауров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 177, 846, 1967.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лигоноцкий, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
4. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Шибанова, Высокомолек. соед., А11, 1699, 1969.
5. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.
6. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Э. И. Бродская, Изв. СО АН СССР, серия химич. н., 1968, № 12, 99.

SYNTHESIS OF POLY(VINYLENE AZOARYLENES) BY DECOMPOSITION OF AN AROMATIC BIS-DIAZO COMPOUND IN THE PRESENCE OF DIMETHYL ACETYLENEDICARBOXYLATE

E. F. Shibanova, E. I. Brodskaya, V. N. Salaurov, Yu. G. Kryazhev

Summary

Poly(vinylene azoarylenes) have been obtained by copolymerization of azo-arylene radicals with dimethyl acetyleneddicarboxylate. Their composition and structure have been proved by the elemental analysis data and by IR-, UV- and NMR-spectroscopy.