

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 4,4'-ДИФЕНИЛЕНДИАЗИДА
С *n*-БЕНЗОХИНОНОМ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ**

Ю. Т. Пименов, В. И. Берзин, Р. М. Лившиц

Известно, что при взаимодействии органических азидов с веществами, содержащими ненасыщенные связи, образуются соединения с триазолиновыми или азиридиновыми циклами [1].

Имеются указания, что при использовании азидов и соединений с двумя ненасыщенными группами могут быть получены полимеры с циклами в цепи [2, 3]. Ниже приведены результаты изучения неравновесной поликонденсации 4,4'-дифенилендиазида (ДДА) с *n*-бензохиноном (БХ) и этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМ).

Поликонденсацию проводили в растворе в *n*-ксилоле при 70–130°. Для реакции брали эквимольные количества реагентов. ДДА получали по методике [4] и дважды перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 131°. БХ очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 115,7°. ЭГДМ получали и очищали по методике [5]; n_D^{20} 1,4548. Синтезированные продукты осаждали *n*-гексаном, промывали горячим осадителем и сушили в вакууме при 60°.

При поликонденсации ДДА как с БХ, так и с ЭГДМ во всех опытах наблюдалось выделение азота (рис. 1). По приведенным на рис. 1 данным была рассчитана энергия активации, которая равна 23,2 (для БХ) и 16,6 ккал/моль (для ЭГДМ). Следует отметить, что термораспад ДДА в отсутствие соединений, содержащих ненасыщенные связи, при температурах ниже 130° протекает с незначительной скоростью. Следовательно, выделение азота связано с реакцией ДДА с БХ или ЭГДМ. Согласно [1], выделение N_2 наблюдается, когда азиды взаимодействуют с ненасыщенными связями с образованием азиридиновых циклов. По данным рис. 1, количество выделившегося азота значительно ниже рассчитанного, исходя из предположений об образовании азиридиновых циклов. Это обстоятельство позволило предположить, что наряду с азиридиновыми звенями в полученных продуктах содержится некоторое количество триазолиновых циклов или концевых азидогрупп. Действительно, на ИК-спектрах синтезированных полимеров (рис. 2) наблюдаются полосы, согласно [3], характерные как для азиридиновых звеньев (1230 и 1242 cm^{-1}), триазолиновых циклов (1472 cm^{-1}), так и концевых азидо-групп (2110 cm^{-1}). Отнесение полос поглощения при 1230 , 1242 cm^{-1} подтверждено сравнением спектров полученных соединений и продуктов взаимодействия фенилазида с 2-метиленхиноном. Следует отметить, что в синтезированных полимерах наблюдаются и все те полосы поглощения, которые должны проявляться в продуктах взаимодействия ДДА с БХ и ЭГДМ (рис. 2). Приведенные данные позволяют предположить, что при неравновесной поликонденсации ДДА с БХ и ЭГДМ образуются олигомеры, содержащие азиридиновые и триазолиновые звенья.

Рис. 1. Зависимость количества выделившегося азота от продолжительности и температуры реакции:

1—4 — взаимодействие ДДА с БХ; 1'—4' — взаимодействие ДДА с ЭГДМ; 1, 1' — 70°; 2, 2' — 90°; 3, 3' — 110°; 4, 4' — 130°

На рисунке 1 изображены кривые зависимости количества выделившегося азота от времени и температуры. Кривые 1, 1', 2, 2', 3, 3' и 4, 4' соответствуют температурам 70°, 90°, 110° и 130° соответственно. Кривые 1'—4' соответствуют взаимодействию ДДА с ЭГДМ, а 1—4 — взаимодействию ДДА с БХ. Кривые 1, 1', 2, 2', 3, 3' и 4, 4' показывают, что количество выделившегося азота увеличивается с течением времени и с повышением температуры. Кривые 1'—4' лежат выше кривых 1—4, что свидетельствует о более высокой скорости реакции при взаимодействии ДДА с ЭГДМ по сравнению с БХ.

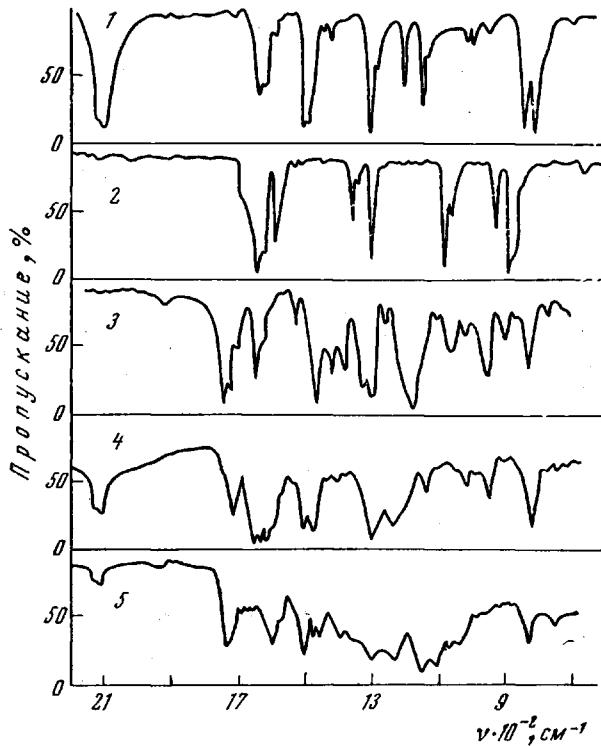


Рис. 2. ИК-спектры ДДА (1), BX (2), ЭГДМ (3) и продуктов взаимодействия ДДА с BX (4) и ДДА с ЭГДМ (5)

Возможно, что первой стадией процесса является 1,3-диполярное присоединение с образованием триазолиновых циклов, превращение которых в азиридиновые сопровождается выделением азота.

Исследование синтезированных соединений методом ДТА и ТГА показало, что они обладают довольно высокой термостойкостью (потеря веса при 300° не более 15%).

Институт химии нефти
СО АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Abramovits h, B. A. Davis, Chem. Revs, 64, 149, 1964.
2. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. П. Травников, Высокомолек. соед., Б9, 563, 1967.
3. B. Gilliams, G. Smets, Makromolek. Chem., 117, 2479, 1968.
4. L. Wolff, Ber., 37, 2374, 1904.
5. М. Кухарский, Я. Линдеман, Я. Мальчевский, Т. Рабек, Лабораторные работы по химии и технология полимерных материалов, «Химия», 1965.