

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ *bis*-ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОКСИПРОИЗВОДНЫХ

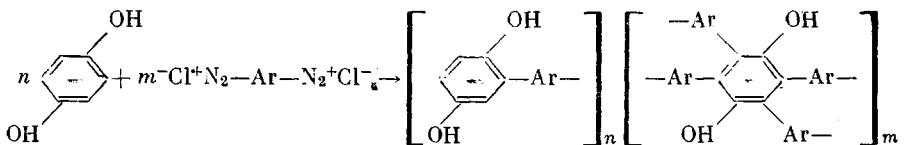
*А. А. Матнисян, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлии*

Окислительно-восстановительные полимеры с системой сопряженных связей (ПСС) представляют интерес не только как электронообменники, но и как продукты для производства теплостойких пластмасс и связующих. Обладая полупроводниковыми свойствами, высокой термо- и хемостойкостью, свойственной ПСС, они наряду с этим способны перерабатываться.

Закономерности синтеза полиариленхинонов при взаимодействии бисдиазосоединений с хинонами изучены в [1]. При исследовании механизма этой реакции выяснено [2, 3], что взаимодействие осуществляется в среде, где возможно образование семихинонного радикала.

Исходя из этих данных, высказано предположение о возможности получения полимеров взаимодействием бис-диазосоединений с гидрохиноном [3].

В настоящей работе исследованы закономерности синтеза электроно-обменных полимеров при взаимодействии *bis*-диазосоединений с гидро-хиноном.



и рядом других ароматических *o*- и *n*-диоксипроизводных.

Синтез полимеров из ароматических *o*- и *n*-производных открывает новые пути получения электронообменных ПСС, лишенных недостатков, связанных со сложностью получения, плохой растворимостью и нестабильностью хинонов с высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

## **Экспериментальная часть**

**Синтез полимеров в слабощелочной и кислой средах.** К водной суспензии диазосоединения, полученного diazотированием 68,8 г бензидиндисульфо-2,2'-кислоты в 300 мл насыщенного раствора ацетата натрия, добавляли при интенсивном перемешивании рассчитанное для данного соотношения количество водного раствора гидрохинона. Перемешивание продолжали до прекращения выделения азота, температуру реакции поддерживали 25°. После окончания реакции отделяли нерастворимый полимер, промывали его 5%-ной HCl, водой и сушили в вакууме при 100° 5 час.

Растворимую фракцию полимера осаждали конц. HCl, промывали 7%-ным раствором HCl и сушили. При проведении синтеза в кислой среде вместо ацетата натрия применяли ацетатный буфер. Синтез полимеров с пирокатехином проводили аналогично; в случае 4,4'-дпоксидифенила последний прибавляли к diazosоединению в виде водной суспензии.

В различных синтезах варьировали соотношения реагентов и pH среды.

**Синтез полимеров в щелочной среде.** К насыщенному водному раствору 22.0 г гидрохинона при интенсивном перемешивании медленно добавляли рассчитанное для данного соотношения количество диазотированной бензидиндисульфо-2,2' кислоты, растворенной в 4%-ном растворе NaOH.

После окончания реакции растворимый полимер осаждали конц. HCl и промывали слабым раствором кислоты.

Для получения нерастворимого полимера варьировали соотношения реагентов или порядок их прибавления. Температура реакции 25°. Полученные полимеры промывали и сушили как описано выше. Условия проведения синтеза и свойства полимеров приведены в таблице.

Взаимодействие диазотированной бензидиндисульфо-2,2' кислоты с ароматическими *o*- или *n*-диоксипроизводными легко осуществляется с вы-

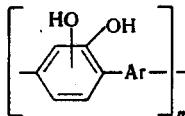
**Условия синтеза и свойства полимеров**

Мольное отношение диазосоеди- нение : ди- фенол	Порядок прибавления * реагентов *	рН	Выход, %	Раство- имость поли- мера **	$\eta_{\text{пр}}^{1\%}$ при раствора- ние при 20° дж/г	Найдено, % ***				ЭОЕ	ИОЕ
						C	H	S	N		
<b>Полимеры на основе гидрохинона</b>											
1 0,6	A	4,6	55	p	0,11	--	--	--	--	3,8	4,3
1	A	7-8	48	н.р.	--	--	--	--	--	3,1	4,6
2	A	7-8	71	н.р.	--	49,0	2,8	14,9	2,7	1,9	5,2
3	A	7-8	74	н.р.	--	--	--	--	--	1,7	5,4
1	B	10-11	96	p	0,10	48,8	2,8	15,1	0,9	3,3	4,2
1,5	B	10-11	84	ч.р	0,08	48,0	2,8	15,5	1,2	3,2	4,5
4	B	10-11	87	н.р.	--	47,3	2,6	15,9	1,0	0,9	5,4
<b>Полимеры на основе пирокатехина</b>											
1	A	3-4	70	ч.р	0,12	49,5	2,9	13,5	6,4	2,7	3,9
1	A	7-8	83	ч.р	0,27	49,0	2,9	13,7	6,3	3,6	4,1
2	A	7-8	90	ч.р	0,22	--	--	--	--	2,5	4,4
1	B	10-11	68	p	0,22	50,2	2,9	14,1	4,3	3,3	4,3
1,2	B	10-11	88	н.р.	--	50,4	2,9	14,2	4,3	3,7	4,4
4	B	10-11	97	н.р.	--	47,0	2,9	15,3	4,2	1,2	4,9
<b>Полимер на основе 4,4'-диоксидифенила</b>											
4	A	7-8	75	н.р.	--	51,0	3,0	14,4	3,6	1,2	6,8

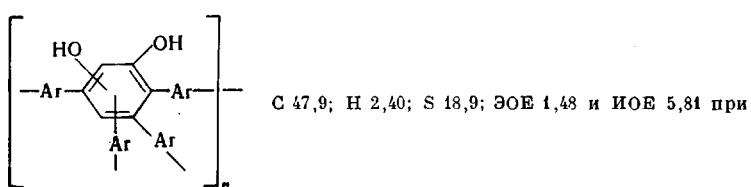
\* А — одновременное смешение реагентов, Б — диазосоединение к дифенолу, В — наоборот.

\*\* р — растворим; н.р — нерастворим; ч.р — частично растворим.

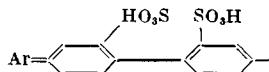
\*\*\* Рассчитано для структур



C 51,5; H 2,86; S 15,2; ЭОЕ 4,78 и ИОЕ 4,78



C 47,9; H 2,40; S 18,9; ЭОЕ 1,48 и ИОЕ 5,81 при



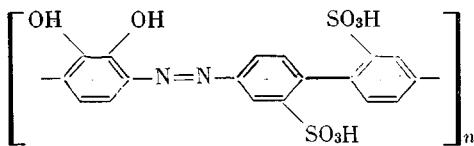
делением азота, при умеренных температурах и в присутствии воздуха. Скорость реакции растет с увеличением pH среды и температуры. Общий выход полимера экспоненциально зависит от соотношения компонентов, а выход полимеров линейного строения убывает с увеличением соотношения диазосоединение : диоксицифенил.

В водном растворе ацетата натрия, ввиду плохой растворимости диазосоединения, взаимодействие его с гидрохиноном или 4,4'-диоксидифенилом приводит в основном к образованию нерастворимых полимеров, независимо от порядка прибавления реагентов, однако количество электропо- и ионообменных групп в полимере зависит от соотношения реагентов.

Пирокатехин в этих условиях, взаимодействуя с диазосоединением, образует полимер, содержащий до 50% растворимой фракции.

В сильнощелочной среде, ввиду полной растворимости обоих компонентов, создаются условия для регулируемого синтеза полимеров линейной или сетчатой структуры. При медленном прибавлении растворов диазосоединения к гидрохинону или пирокатехину вначале образуется полимер линейного строения, вязкость которого растет по мере увеличения количества диазосоединения до эквимольного по отношению к диоксипроизводному, дальнейшее прибавление диазосоединения приводит к быстрому образованию геля, причем элементный состав, число электронообменных групп, а также ИК-спектры полимеров, выделенных непосредственно до и после гелеобразования, почти не отличаются. Это свидетельствует о том, что гелеобразование наступает в основном в результате образования редких поперечных связей между линейными олигомерами. При обратном порядке прибавления реагентов (дифенол к диазосоединению), концентрация диазосоединения в реакционной среде намного превышает концентрацию диоксипроизводного, что увеличивает вероятность разветвления, и гелеобразование наблюдается уже в начале реакции. В кислой среде растворы гидрохиона или пирокатехина медленно взаимодействуют с супензией диазосоединения с образованием растворимых продуктов.

Способность к реакции азосочетания в слабощелочных средах наиболее четко проявляется для пирокатехина, что приводит к образованию азополимера, который по своему элементному составу, значениям электроно- и ионообменной емкости, приближается к структуре



Эти полимеры легко растворимы в воде, в кислых средах имеют малиновую окраску и меняют цвет с изменением pH раствора.

Скорость взаимодействия бензидиндисульфо-2,2'-кислоты с пирокатехином и гидрохиноном несколько ниже по сравнению с соответствующими хинонами. Это, по-видимому, связано с уменьшением концентрации семихиона из-за недостатка кислорода в реакционной среде. Последнее обстоятельство влияет на протекание побочных процессов, что приводит к некоторому понижению значений электроно- и ионообменной емкости полимеров.\*

Полимеры, синтезированные из ароматических *o*- и *n*-диоксипроизводных, не уступают по своей термостойкости полимерам, полученным из соответствующих хинонов, однако более устойчивы к действию сильных окислителей и имеют более высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных kleев  
им. Э. Я. Тер-Газаряна  
Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Матнишян, Л. А. Белкин, Х. Л. Брикенштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B13**, 1009, 1971.
2. А. А. Матнишян, Э. В. Прут, Г. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, **45**, 1308, 1971.
3. Б. И. Лиогонький, Э. В. Прут, А. А. Матнишян, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, **13**, 65, 1972.

\* При пропускании через реакционные растворы воздуха или кислорода доля побочных реакций сводится к минимуму.