

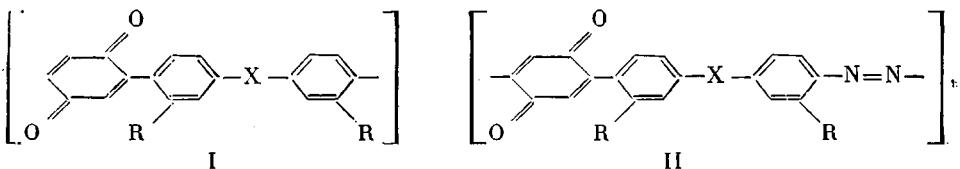
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНХИНОНОВ

А. А. Матнисян, А. А. Абраамян

Исследования закономерностей синтеза полиариленхинонов показали, что полимеры с высоким значением молекулярной массы могут быть получены при проведении реакции в средах, слабо взаимодействующих с радикалами. Образование свободных радикалов при взаимодействии *бис*-диазосоединения с хиноном предполагалось вследствие переноса электрона по цепи сопряжения [1, 2].

В настоящей работе исследовали закономерности синтеза полиариленхинонов, содержащих гибкие мостики в основной цепи. Введение гетероатомов в цепь сопряжения приводит к дополнительному нарушению поликонjugации, что затрудняет внутримолекулярный перенос электрона и улучшает растворимость полимера из-за уменьшения жесткости цепи.

Полимеры получены взаимодействием *n*-бензохинона с *бис*-диазосоединениями, ароматические ядра которых разделены мостиковыми группами



где X – отсутствует, –O–, SO₂, CH₂, S–S, R–H или Cl.

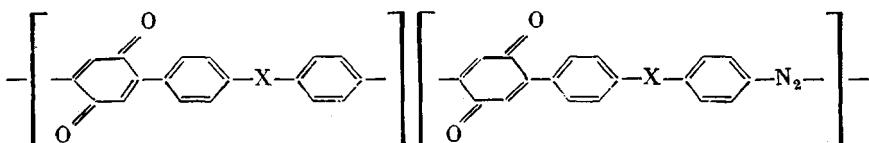
В буферном растворе ацетата натрия получали растворимые полимеры, вязкость которых возрастает с уменьшением доли органического растворителя в реакционной среде. Выход полимера, его растворимость и вязкость возрастили при переходе от бензидина к его производным, содержащим гетероатомы между ароматическими ядрами. Полимеры с наибольшей молекулярной массой (25 000, определены эбулиоскопически) получены при взаимодействии *n*-бензохинона с *бис*-диазотированным дитиоанилином. Увеличение количества диазосоединения от эквимольного приводит к уменьшению доли растворимой фракции и к образованию полимеров трехмерной структуры. Структура полимеров подтверждена на основании данных элементного анализа, электроннообменной емкости (ЭОЕ) и ИК-спектроскопии. Хорошее совпадение элементного состава и ЭОЕ с аналогичными данными, рассчитанными для структуры I, свидетельствует о преимущественном образовании полимеров типа I. Вероятность образования звеньев II, как следует из элементного состава и значений ЭОЕ, невелика и уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера. Окислительно-восстановительный потенциал полученных полимеров незначительно меняется для различных X. Найденные значения окислительно-восстановительных потенциалов E'_0 синтезированных полимеров находятся в пределах 680–690 мв. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации имеет аномальный характер, который специфичен для низкомолекулярных фракций полиариленхинонов.

В ИК-спектрах полимеров присутствует сильная полоса поглощения в области 1680 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям 1,4-хинонных карбонилов. Полосы в области 670 и 756 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям ароматических СН-групп, при 1560 см⁻¹ – валентным колебаниям С–С-группы. В области 1690–1750 см⁻¹ наблюдаются полосы, которые соответствуют 1,2- и 1,2,4-замещенным бензольным ядрам. В спектрах полимеров также имеются максимумы 1300, 1400, 730 см⁻¹, соответствующие области поглощения –SO₂, –CH₂ и C–Cl-групп соответственно.

Синтезированные полимеры обладают достаточной термостойкостью, которая падает в зависимости от природы мостиковых групп в следующем порядке $-SO_2 > O > -S-S > CH_2$. Потери массы начинаются в интервале температур 320–350°. Выход, состав и свойства полученных полимеров приведены в таблице.

Исследования показали, что полиариленхиноны при температурах 200–400° являются хорошими стабилизаторами для ряда клеевых композиций; наряду с этим их можно применять в качестве адгезионных добавок в композициях, содержащих каучуки.

Свойства и состав полиариленхинонов



X	Выход, %	η_{sp} , дЛ/г	ЭОЕ, мг-экв/г	E'_0 , мс	Найдено, %				
					C	H	N	S	Cl
$-S-S-$	98	0,28	5,2	680	65,3	3,8	5,1	18,9	—
$-SO_2-$	91	0,23	5,8	690	63,6	4,1	3,6	8,8	—
CH_2^*	70	0,14	5,1	680	65,1	29	2,9	—	19,8
$-O-$	70	0,16	5,9	685	73,5	4,2	2,8	—	—
—	79	0,16	6,1	682	79,2	3,9	2,8	—	—

* В обоих ядрах положения 3 замещены атомами Cl.

Синтез полимеров проводили в ацетатном буфере, в качестве органических добавок применяли ацетон, спирт, ДМФ. Соотношение хинон:диазосоединение – эквимольное; хинон дважды взогнан. Водный раствор диазосоединения добавляли к суспензии хинона в буфере. Диазотирование соответствующих аминов проводили по методике [3]. Выделение и очистку полимера проводили по методике [1]. Определение ЭОЕ и потенциометрические измерения осуществляли, как в работе [4]. Окисление полимера проводили 0,05 н. раствором сульфата церия; восстановление – раствором КI.

Государственный институт
полимерных kleев им. Тер-Газаряна

Поступила в редакцию
8 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Матнишян, Л. А. Белкин, Х. Л. Брикенштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 1009, 1971.
2. А. А. Матнишян, Диссертация, 1971.
3. К. Саундерс, Ароматические диазосоединения и их техническое применение, ТОНТИ – НКТИ, г. Москва, 1938.
4. Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, «Химия», 1967.