

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Берлин А. А., Маслюков А. П., Герасимов Б. Г.,
Иванов А. А.*

С использованием ароматических N,N'-бис-(нитрозоацетил)диаминов синтезированы термостойкие полимеры — полиазофенилены с различными мостиковыми группами между бензольными ядрами и исследованы их физико-химические свойства. Показано, что при введении мостиковых метиленовой, эфирной, сульфоновой и сульфидной групп в полиазофенилены свойства последних, как полимеров с системой сопряжения, сохраняются. Установлено, что присутствие водной фазы в полимеризационной системе обеспечивает эффективный отвод ацетоксиродикалов из зоны реакции, что способствует получению полиазофениленов большей молекулярной массы.

Ранее было показано [1, 2], что реакция распада ароматических N,N'-бис-(нитрозоацетил)диаминов может быть использована для получения полиазофениленов (ПАФ). ПАФ на основе динитрозоацетильных производных бензидина и *n*-фенилендиамина [3] обладают комплексом свойств, характерных для полимеров с системой сопряжения.

Целью настоящей работы было получение ПАФ с использованием ароматических бис-(нитрозоацетил)диаминов, содержащих различные мостиковые группы между ароматическими ядрами, а также исследование некоторых факторов, определяющих размер молекул ПАФ. Представляло интерес выяснить влияние мостиковых групп на свойства ПАФ как полимеров с системой сопряжения.

В качестве исходных веществ для синтеза ПАФ различного строения были использованы N,N'-бис-(нитрозоацетил)-4,4'-диаминодифенилметан (I); N,N'-бис-(нитрозоацетил)-4,4'-диаминодифениловый эфир (II), N,N'-бис-(нитрозоацетил)-4,4'-диаминодифенилсульфон (III) и N,N'-бис-(нитрозоацетил)-4,4'-диаминодифенилсульфид (IV), которые получали путем нитровирования окисью азота соответствующих диацетильных производных по методу Фишера — Хея [4, 5]. Содержание нитрозоацетильных групп в синтезированных продуктах определяли по данным элементного анализа и по количеству азота, выделившегося при их разложении в модельных условиях (бензольный раствор, 45°) [6].

| Bis-(нитрозоацетил)амин | I | II | III | IV |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Найдено: N, % | 16,35 | 16,50 | 14,24 | 14,38 |
| Вычислено: N, % | 16,45 | 16,38 | 14,35 | 15,22 |

Условия синтеза ПАФ приведены при обсуждении результатов.

Молекулярные массы ПАФ определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации, концентрацию парамагнитных центров измеряли на радиоспектрометре ЭПР-2; ИК-спектры снимали на приборе UR-10, электронные спектры — на приборе Hitachi.

Строение и свойства ПАФ с мостиковыми группами. Синтез ПАФ проводили в условиях, идентичных использованным ранее [3]: супензионная система, жидкую фазу которой представляла собой эмульсию углеводорода в 5 %-ном растворе алкилсульфоната натрия (соотношение фаз 1:2), температура полимеризации 40°, продолжительность реакции 10 час. В качестве углеводородной фазы использовали изооктан и циклогексан.

В этих условиях были получены полимеры, представляющие собой порошки светло-коричневого цвета, частично растворимые в органических растворителях. Полимеры содержали значительные количества азота (6,6–7,4%), что свидетельствует об участии азорадикалов в процессе полирекомбинации. Все полимеры давали сигнал ЭПР интенсивностью порядка 10^{18} спин/г, характерный для полимеров с системой сопряжения.

В ИК-спектрах полимеров, синтезированных с применением как изооктана, так и циклогексана (рис. 1) наряду с полосами поглощения *n*-замещенных ароматических колец (840, 1020 и 1090 cm^{-1}) имеются полосы

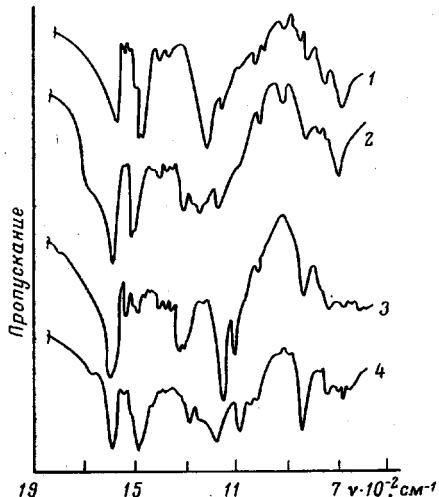


Рис. 1

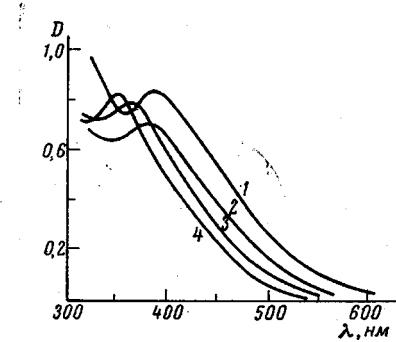


Рис. 2

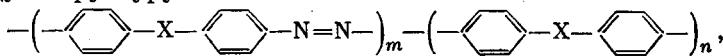
Рис. 1. ИК-спектры полиазофениленов, полученных супензионной полимеризацией в смеси циклогексан – вода – эмульгатор; 1 – ПАФ-І, 2 – ПАФ-ІІ, 3 – ПАФ-ІІІ, 4 – ПАФ-ІV

Рис. 2. Электронные спектры поглощения бензольных фракций полиазофениленов: 1 – ПАФ-ІV, 2 – ПАФ-Б, 3 – ПАФ-ІІІ, 4 – ПАФ-І, ПАФ-ІІ; спектры сняты в бензоле, 0,04 г/л

монозамещенных ароматических колец при 690 и 750 cm^{-1} [7]. Отсутствие пика при 860 cm^{-1} , характерного для 1,2,4-замещения, указывает на линейное строение ПАФ. Несмотря на значительное содержание азота в полимерах, идентификация полосы поглощения азогрупп не представляется возможной, поскольку, по данным [8], эти полосы либо слишком слабы, либо замаскированы более интенсивными полосами поглощения ароматических циклов.

В электронных спектрах поглощения растворимых фракций полимеров имеется полоса поглощения в области 320–390 nm (рис. 2). Гипсохромный сдвиг максимума от 380–385 nm в спектрах полимеров на основе N,N'-бис-(нитрозоацетил)бензидина ПАФ-Б и IV до 360 nm (полимер на основе III) и до 340 nm (полимеры на основе I и II) вызван, по-видимому, некоторым ослаблением внутримолекулярного сопряжения в полимерах при введении мостиковых групп в исходные диамины. Согласно работам [9, 10], мостиковые группы в зависимости от их строения в разной степени ухудшают передачу сопряжения между ароматическими кольцами.

Таким образом, на основании данных элементного анализа, ИК-, ЭПР- и электронных спектров, синтезированным полимерам можно приписать следующую структуру:



где $-\text{X}- = -\text{CH}_2-$ (ПАФ-І), $-\text{O}-$ (ПАФ-ІІ), $-\text{SO}_2-$ (ПАФ-ІІІ), $-\text{S}-$ (ПАФ-ІV).

Таблица 1

Свойства полиазофениленов, синтезированных с использованием циклогексана или изооктана в составе углеводородной фазы

| Полиазо-фенилен | Выход, % | Выделение N ₂ , % | Содержание *, % | | m:n | Фракция | | | | | | Суммарная растворимость, % | T. пл., °C | ПМЦ·10 ⁻¹⁸ , спин/з | | | | | |
|-----------------|--------------|------------------------------|-----------------|------|-----|-----------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------|----------------------------|------------|--------------------------------|--|--|--|--|--|
| | | | | | | метанольная | | | бензольная | | | | | | | | | | |
| | | | N | S | | содержание фракции, % | \bar{M}_n | $\lambda_{\text{макс.}}$, нм | содержание фракции, % | \bar{M}_n | $\lambda_{\text{макс.}}$, нм | | | | | | | | |
| ПАФ-I | 25,3 25,0 | 64,4 | 7,4 7,4 | — | 1:1 | 56,8 63,2 | 350 | 335 320–370 (плечо) | 2,8 3,0 | 850 780 | 345 330–360 (плечо) | 59,6 66,2 | >350 | 2 1 | | | | | |
| ПАФ-III | 64,3 45,5 | 43,0 | 7,5 6,6 | 11,5 | 3:1 | 30,4 77,3 | 350 | 350 350 | 5,4 2,6 | 860 840 | 360 360 | 35,8 79,9 | >350 | 1 1 | | | | | |
| ПАФ-IV | 73,0 52,5 | 30,2 | 7,4 7,0 | 15,1 | 1:1 | 15,2 36,8 | 400 | 330–385 330–385 (плечо) | 1,2 2,2 | 950 800 | 385 380 | 16,4 39,0 | >350 | 0,2 0,2 | | | | | |
| ПАФ-II ** | 20,4 | — | 6,6 | — | | 44,0 | | 320–360 (плечо) | 11,1 | 750 | 330–375 (плечо) | 55,1 | >350 | 0,7 | | | | | |
| ПАФ-Б *** | 59,9 | — | 6,1 | — | | 40,0 | | 360 | 16,1 | 870 | 380 | 56,1 | >350 | ~10 ¹⁸ | | | | | |

* Чисфры в числителе соответствуют ПАФ, полученным с использованием циклогексана, в знаменателе — изооктана.

** ПАФ-II получен с использованием только изооктана.

*** ПАФ-Б получен с использованием изооктана по методике [8].

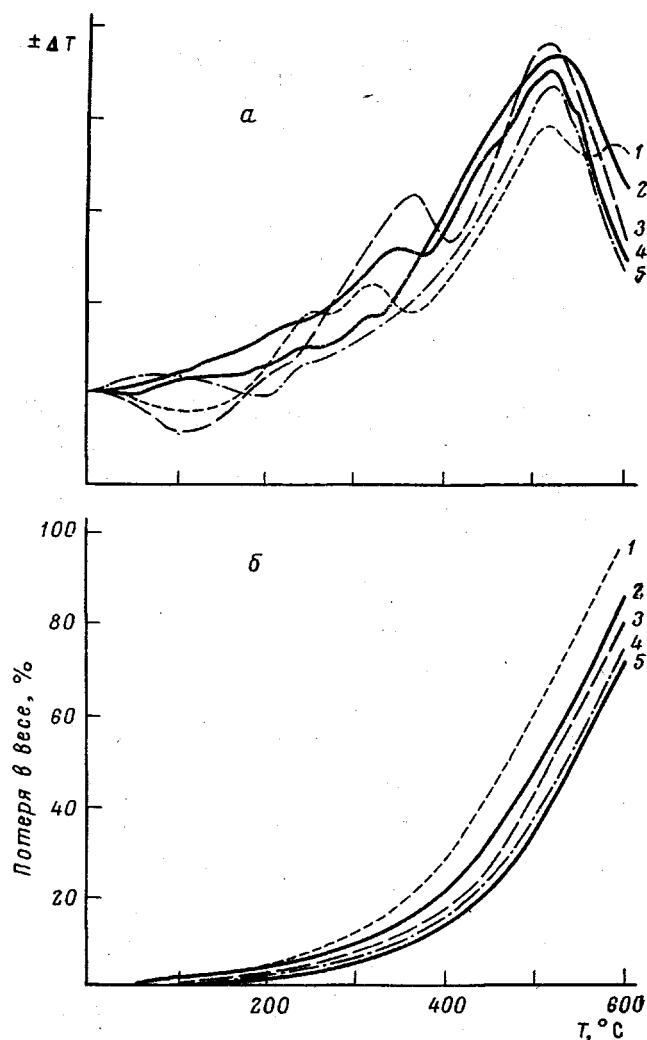


Рис. 3. ДТА (а) и динамический ТГА (б) при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин: 1 – ПАФ-IV, 2 – ПАФ-III, 3 – ПАФ-I, 4 – ПАФ-II, 5 – ПАФ-Б

Как видно из табл. 1, выход ПАФ, содержащих мостиковые группы, несколько ниже, чем в отсутствие мостиковых групп. Это можно объяснить повышенной растворимостью в метаноле низкомолекулярных фракций полимеров с мостиковыми группами при их выделении из полимеризационной смеси.

Содержание растворимой фракции в ПАФ, определенное в результате последовательной обработки образцов метанолом и бензолом в экстракторе Сокслета, несколько выше у полимеров с мостиковыми группами, чем у синтезированного в таких же условиях ПАФ-Б.

Свойства ПАФ, полученных с использованием в качестве углеводородной фазы полимеризационной системы циклогексана, в целом аналогичны свойствам полимеров, полученных в присутствии изооктана (табл. 1). В последнем случае наблюдается лишь более высокое содержание растворимых в метаноле низкомолекулярных фракций. Это связано с тем, что в присутствии изооктана взаимодействие активных радикалов с третичным атомом углерода молекулы изооктана вносит заметный вклад в ограничение роста полимерной цепи [3].

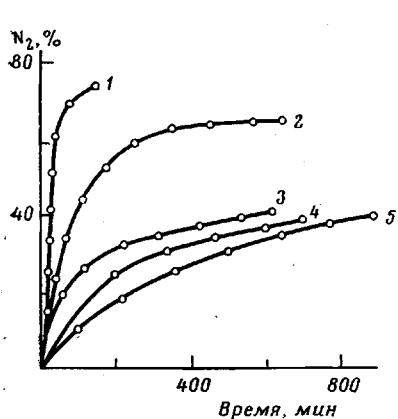


Рис. 4

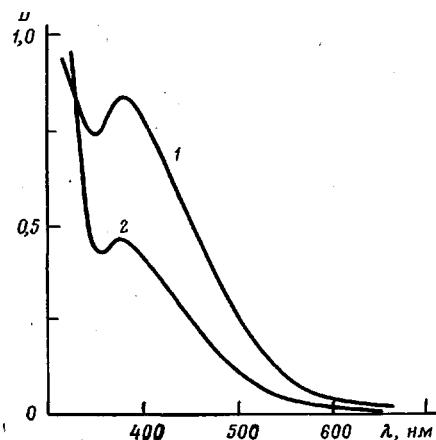


Рис. 6

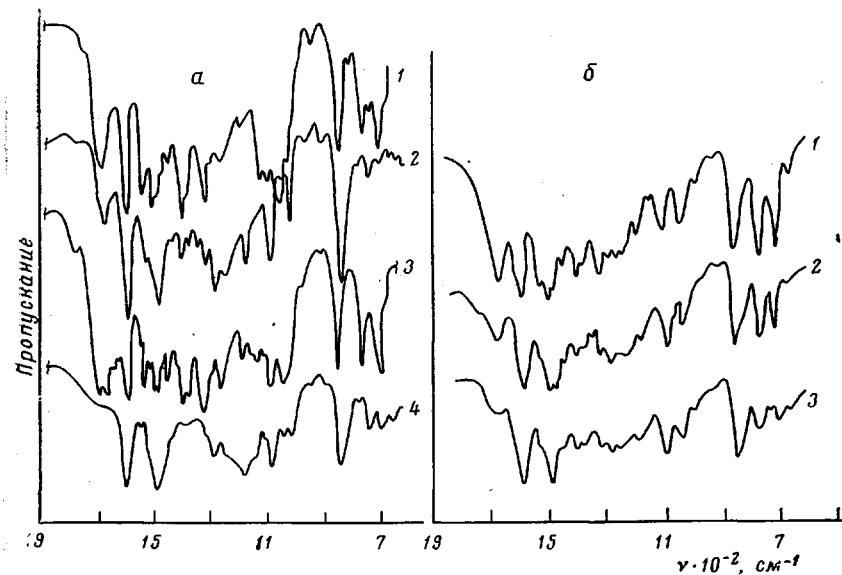


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые выделения азота в процессе распада IV при 50° в растворе (1), в суспензии в циклогексане (2), в суспензии в смеси циклогексан — вода (3), в суспензии циклогексан — вода — эмульгатор (4) и в воде (5)

Рис. 5. ИК-спектры ПАФ-IV, полученного суспензионной полимеризацией:
а — в циклогексане (1), в воде (2), в смеси циклогексан — вода — эмульгатор (4), полимеризацией в растворе в ДМФ (3); б — в системе циклогексан — вода; 1 — метанольная фракция, 2 — хлороформовая фракция, 3 — нерастворимый остаток

Рис. 6. Электронные спектры поглощения хлороформовой (1) и метанольной (2) фракций ПАФ-IV, полученного суспензионной полимеризацией IV в системе циклогексан — вода — эмульгатор; спектры сняты в хлороформе, 0,04 г/л

Данные, приведенные в табл. 1, указывают на то, что введение мостиковых групп (метиленовой, эфирной, сульфонной, сульфидной) в ПАФ не приводит к существенному улучшению его растворимости.

Слабая растворимость полимеров с системой сопряжения является следствием сильного межмолекулярного взаимодействия полисопряженных блоков. Аналогичное объяснение имеет и ограниченная растворимость полиазофениленов, имеющих мостиковые группы. Введение мостиковых групп, прерывающих сопряжение лишь частично [9, 10], не только не пре-

Таблица 2

Свойства полиазофениленсульфида, полученного в суспензии с использованием смеси циклогексан — вода (1 : 2)
(Температура полимеризации 40°, продолжительность 10 час.)

| Фактор, влияющий на выход, % | λ_{max} , см ⁻¹ | T, ° | Вероятная структурная формула | $\frac{D_{1680}}{D_{1600}}$ | Элементный состав*, % | | | | | \bar{M}_n | |
|------------------------------|------------------------------------|------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|--------------|--------------|----------------|---------------|--------------|
| | | | | | C | H | N | S | O ** | | |
| метаноле | 51,2 | 1 | 380 | 25–30 | 0,9 | 65,28 68,02 | 4,27 5,63 | 5,44 5,73 | 12,43 10,70 | 12,58 9,16 | 515 580 |
| хлороформе | 16,2 | 1,5 | 390 | 138–145 | 0,5 | 69,73 69,29 | 4,15 5,10 | 6,42 6,68 | 14,68 12,51 | 5,02 6,42 | 1308 1390 |
| нерасторимый остаток | 32,6 | 3 | — | 350 | 0,3 | 72,62 72,30 | 4,03 4,31 | 7,06 7,15 | 16,13 15,03 | 0,16 0,21 | — |

* Числитель — вычислено, исходя из предложенной формулы, знаменатель — найдено.

** Вычислено по разности.

пятствует, но и, по-видимому, за счет увеличения внутренней гибкости молекул способствует упаковке полимеров в упорядоченные структуры [11], в которых усиливается межмолекулярное взаимодействие.

Изучение термоокислительной стойкости синтезированных ПАФ методом динамического ТГА показало их довольно высокую термостойкость (рис. 3). Так, температура, при которой достигается 50% потеря в весе, для ПАФ-Б, ПАФ-II, ПАФ-I, ПАФ-III и ПАФ-IV равна 550, 530, 515, 500 и 470° соответственно. Понижение термоокислительной стойкости в указанном ряду, очевидно, связано как с возможным окислением мостиковых групп (например, метиленовой и сульфидной), так и с наличием относительно слабых связей арил—O (90 ккал/моль), арил—CH₂ (85 ккал/моль), арил—SO₂ (77 ккал/моль), арил—S (72,7 ккал/моль) по сравнению с прочной связью арил—арил (98 ккал/моль) [12].

Данные дифференциального термического анализа ПАФ на воздухе (рис. 3, а) показывают, что непосредственно деструкции полимеров, сопровождающейся интенсивным экзотермическим пиком при 400–600°, предшествует возгонка низкомолекулярных фракций (эндотермические эффекты при 50–200°), структурирование и частичная деструкция, сопровождающаяся выделением азота [13] (экзотермические эффекты при 300–350°).

Влияние условий полимеризации на процесс формирования полиазофениленовых фрагментов. Процесс формирования полиазофениленовых фрагментов прежде всего определяется скоростью распада бис-(нитрозоацетил)диаминов. В свою очередь, кинетика распада зависит от условий полимеризации, в частности от состава жидкой фазы полимеризационной системы.

Для выяснения влияния состава жидкой фазы на скорость распада ароматических бис-(нитрозоацетил)аминов была изучена кинетика выделения азота при распаде N,N'-бис-(нитрозоацетил)-4,4'-диаминодифенилсульфида в бензольном растворе и в суспензии, жидкая фаза которой представляла собой циклогексан, нестабилизированную эмульсию циклогексана в воде (соотношение фаз 1:2), воду, стабилизированную эмульсию циклогексана в воде (эмульгатор RSO₃Na, 5% в водной фазе). Как видно из рис. 4, распад IV с наибольшими скоростями идет в растворе. Высокие скорости распада сохраняются и в циклогексане, где IV растворяется частично. В стабилизированной и нестабилизированной водных эмульсиях циклогексана скорости распада IV значительно ниже, что связано с малой растворимостью IV в этих средах.

Полирекомбинация радикальных продуктов распада IV в растворе и в суспензии приводит к образованию полимеров, представляющих собой порошки светло-коричневого цвета. ПАФ-IV, полученный в растворе и в суспензии в циклогексане, полностью растворим в хлороформе и имеет сравнительно низкую температуру плавления (100–130°), что указывает на значительное содержание низкомолекулярных фракций. В то же время ПАФ-IV, полученный в суспензии с использованием в качестве жидкой фазы воды или водных эмульсий циклогексана, неполностью растворяется в органических растворителях и не плавится вплоть до температур разложения (свыше 350°).

ИК-спектры ПАФ-IV, полученного в растворе (ПАФ-IV-р), в суспензии в циклогексане (ПАФ-IV-ц) и в суспензии в присутствии нестабилизированной эмульсии (ПАФ-IV-нэ), практически идентичны (рис. 5, а): во всех спектрах имеются характерные для ПАФ полосы поглощения ароматических ядер, а также полоса поглощения ацетоксигруппы, находящейся на конце полиазофениленовой цепи (1680 см⁻¹) [14]. Интенсивность полосы, соответствующей ацетоксигруппам, нарастает при переходе от ПАФ-IV-нэ к ПАФ-IV-ц и ПАФ-IV-р; соотношение интенсивностей полос при 1680 и 1600 см⁻¹ для перечисленных полимеров равно 0,47; 0,80; 1,0 соответственно. В ИК-спектре ПАФ-IV, полученного с использованием

в качестве жидкой фазы воды (ПАФ-IV-в) или стабилизированной эмульсии циклогексана в воде (ПАФ-IV-сэ), имеется плеcho в области 1680 см^{-1} , соотношение интенсивностей D_{1680}/D_{1600} равно 0,5 для ПАФ-IV-в и 0,27 для ПАФ-IV-сэ. Описанные результаты становятся понятными, если учесть, что наличие воды в жидкой фазе благоприятствует отводу из зоны реакции ацетоксирадикалов, образующихся при распаде IV. Это понижает вероятность рекомбинации ацетоксирадикалов с фенильными радикалами, приводящей к обрыву реакционных цепей. Меньшее содержание ацетоксигрупп в ПАФ-IV-сэ по сравнению с ПАФ-IV-нэ обусловлено более развитой поверхностью раздела фаз в присутствии эмульгатора, что способствует более эффективной миграции ацетоксирадикалов в водную фазу эмульсии.

На основании данных о влиянии водной фазы на содержание ацетоксигрупп в ПАФ-IV можно сделать вывод о том, что распад IV протекает вблизи поверхности раздела фаз (ПАФ-IV-нэ) или в адсорбционных слоях (ПАФ-IV-сэ); в однофазной системе (ПАФ-IV-д, ПАФ-IV-р; ПАФ-IV-в) распад IV происходит в массе жидкой фазы, в результате получается низкомолекулярный продукт с высоким содержанием концевых ацетоксигрупп.

Для выяснения фракционного состава ПАФ-III, полученного при распаде IV в нестабилизированной эмульсии циклогексана в воде (1:2), были выделены растворимые в метаноле и в хлороформе фракции. Анализ полученных данных — ИК-, электронных спектров (рис. 5, б и 6), спектров ЭПР, элементного анализа и среднечисленных молекулярных масс — позволил предложить структуру этих олигомерных продуктов (табл. 2).

Хотя метанольные и хлороформовые фракции ПАФ-IV-нэ имеют сходные структурные звенья, увеличение азофениленовой цепочки хлороформовой фракции в 3 раза приводит к качественному отличию в свойствах фракций. Это проявляется, во-первых, в батохромном сдвиге максимума поглощения в электронных спектрах при переходе от метанольной фракции к хлороформовой; во-вторых, в появлении сигнала ЭПР интенсивностью $1,5 \cdot 10^{17}\text{ спин/г}$ в последнем случае. Все это позволяет отнести хлороформовую фракцию к полимерам с системой сопряжения. Таким образом, изменения условия синтеза, можно получить как низкомолекулярные соединения с концевыми ацетоксигруппами, так и типичный ПАФ, обладающий свойствами полимера с системой сопряжения.

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

Поступила в редакцию
14 X 1977

Литература

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 705.
2. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. А. Иванов, Высокомолек. соед., A13, 1250, 1971.
3. Б. Г. Герасимов, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971.
4. Fisher, Ber., 9, 463, 1876.
5. J. Naishort, D. Hey, J. Chem. Soc., 1940, 361.
6. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. А. Иванов, А. П. Маслюков, Н. И. Шелудченко, J. Macromolec. Sci., A11, 821, 1977.
7. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Кисин, Высокомолек. соед., A12, 1497, 1970.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Ю. И. Бейлис, Ж. общ. химии, 15, 745, 1970.
10. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, Успехи химии, 44, 1593, 1975.
11. G. Montaudo, G. Bruno, P. Moravigna, F. Bottino, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2881, 1974.
12. В. Н. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, Изд-во АН СССР, 1962.
13. Р. М. Асеева, А. А. Берлин и др. IV Международная конференция по термическому анализу, Будапешт, 1975, стр. 183.
14. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, А. А. Берлин, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYAZOPHENYLENES
OF VARIOUS STRUCTURE**

Berlin A. A., Maslyukov A. P., Gherasimov B. G., Ivanov A. A.

Summary

Using aromatic N,N'-bis-(nitrosoacetyl)diamines thermostable polymers – polyazophenlenes with different bridge groups between benzene nuclei have been synthesized and their physicochemical properties have been investigated. It has been shown that the introduction of bridge methylene, ester, sulfone and sulfide groups into polyazophenlenes maintains their properties as of the polymers with a system of conjugated bonds. It has been found that the presence of an aqueous phase in polymerization system provides for the effective removal of acetoxy-radicals from a zone of reaction that contributes to the receipt of polyazophenlenes of large molecular mass.