

УДК 541.64:542.943:547(551+565)

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АНИЛИНА И РЕЗОРЦИНА В ПРИСУТСТВИИ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

© 1994 г. А. В. Рагимов, Ш. Б. Бабаева, Б. А. Мамедов

*Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана*

*373204 Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124*

Поступила в редакцию 29.06.93 г.

Резорцин и анилин вступают в реакцию окислительной сополиконденсации в присутствии гипохлорита натрия при 308 - 348 К и в результате образуют сополимеры, включающие анилиновые и резорциновые структурные фрагменты и гомополимер резорцина. Увеличение соотношения окислитель : мономерная смесь и температуры реакции приводит к повышению выхода олигомерных продуктов, а также доли сополимера в их составе. ММ сополимеров таковы:  $\bar{M}_w = 1040 - 6680$  и  $\bar{M}_n = 620 - 5540$ . Кривые ММР сополимеров имеют бимодальный характер и их низкомолекулярные фракции обогащены резорциновыми структурными фрагментами.

Сополимеры анилина и резорцина обладают способностью к анионному (как полианилин), к катионному и электронообмену (как олигорезорцин), а также представляют интерес в качестве тепло- и термостойких невозгоняющихся антиоксидантов, ингибиторов, антистатических добавок [1, 2]. Электропроводность соолигоанилинрезорцинов можно целенаправленно варьировать путем допирования с помощью акцепторов и превращением в стабильные макрорадикалы [3, 4].

В связи с этим нами сделана попытка синтезировать сополимер резорцина и анилина путем их совместной окислительной поликонденсации в присутствии гипохлорита натрия, эффективность которого в процессе окислительной поликонденсации показана в работах [5, 6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию окислительной сополиконденсации анилина и резорцина осуществляли в термостатируемой стеклянной колбе, в которой при перемешивании растворяли 1.3 г анилина (0.0139 моля) и 1.5 г резорцина (0.0136 моля) в 1.8 мл этилового спирта. При необходимости в реакционную среду добавляли воду взамен спирта или реакционную смесь подкисляли путем добавления 0.2 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При заданной температуре к реакционной смеси по каплям в течение 30 - 40 мин добавляли 4.52 мл 33.4%-ного водного раствора гипохлорита натрия, содержащего 2%  $\text{NaOH}$ . Концентрацию  $\text{NaOCl}$  определяли перед каждой серией опытов путем добавления 10 мл подкисленного серной кислотой 0.1 N раствора  $\text{KI}$  и последующего титрования его 0.1 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . По завершении реакции полученные продукты выделяли из реакционной смеси тремя путями: 1) отделяли раствор полимера от неорга-

нической соли фильтрацией и после выпаривания растворителей и сушки полимерной массы проводили ее двукратную экстракцию абсолютным этиловым спиртом; 2) полученную реакционную смесь подвергали экстракции этилацетатом, а растворимую в воде фракцию обрабатывали раствором  $\text{HCl}$ , в результате чего выделяли белый осадок; 3) реакционную смесь обрабатывали раствором  $\text{HCl}$ , после фильтрации осадок промывали водой от ионов хлора, а фильтрат подвергали выпариванию в водяной бане. После сушки в вакууме (13.3 Па) при 353 - 373 К до постоянной массы определяли суммарный выход олигомерных продуктов, а также выход различных фракций.

ИК-спектры пленок на призмах из  $\text{KBr}$  и УФ-спектры этаноловых растворов продуктов окислительной сополиконденсации анилина и резорцина снимали на спектрометрах "Specord IR M-80" и "Specord UV M-40" соответственно. Параметры ММР определяли методом эксклюзионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы "Ково". Использовали две колонки размером  $3.3 \times 150$  мм, заполненные сепароном марки  $\text{SGX}$  с размером частиц 7 мкм и с пористостью 100 Å. Элюент - ДМФА подавали со скоростью 0.2 мл/мин. Детектор рефрактометрический, температура 298 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительная поликонденсация анилина в присутствии  $\text{NaOCl}$  протекает при различных значениях pH среды в интервале 298 - 373 К при различных концентрациях и соотношении реагентов [5, 6]. Продуктом этой реакции является олигомер, включающий в состав приблизительно в равных количествах фенилиминные и хиноимин-

ные звенья. Оптимальные параметры процесса: pH 0.5 и 10.5; NaCl : анилин = (3 - 4) : 1.0 (моли) при 343 К в кислой среде и 353 К – в щелочной.

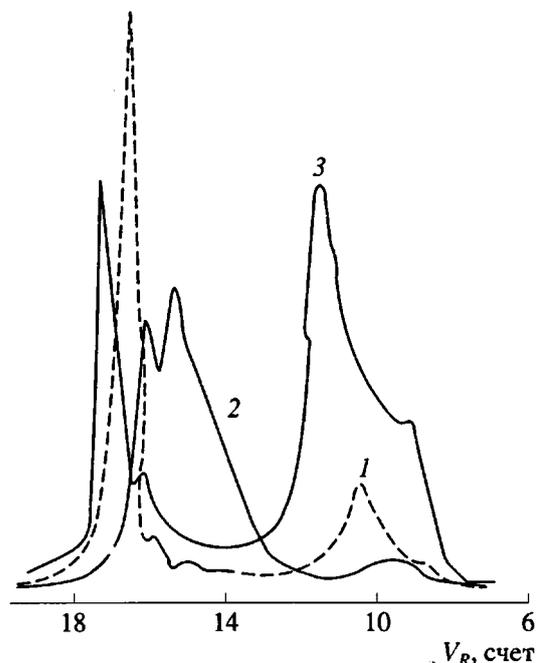
Резорцин в присутствии NaOCl подвергается олигомеризации со значительно большей скоростью, чем анилин, а образующийся олигомер резорцина состоит из звеньев, соединенных через связи С–С ароматического кольца преимущественно в положениях 2 и 4. Максимальный выход олигомера (~90%) достигается при 373 К в течение 5 ч и молярном соотношении NaOCl : резорцин = 3.0 : 1.0.

Анилин и резорцин в равномолярном соотношении вступают в окислительную сополиконденсацию при 303 - 348 К, при этом образуются олигомерные продукты с выходом 36.3 - 77.8%. Рост молярного соотношения (анилин + резорцин): NaOCl от 1.0 : 1.0 до 1.0 : 4.0 приводит к увеличению выхода олигомеров с 43.5 до 75.4% (при 308 К), при этом они состоят из гомополимера резорцина и сополимера, включающего остатки анилина и резорцина. Соотношения звеньев этих олигомеров зависят от исходных соотношений сомономеров и количества окислителя (табл. 1). Увеличение количества окислителя в реакционной среде сопровождается повышением доли сополимера в составе олигомерных продуктов от 70 до 97%.

Кривые ММР сополимера имеют бимодальный характер (рис. 1), так же как и кривые ММР олигорезорцина и олигоанилина, полученных при идентичных условиях. Молекулярно-массовые показатели гомополимера резорцина, образующегося при окислительной сополиконденсации анилина и резорцина, в зависимости от условий реакции меняются в достаточно широком интервале:  $\bar{M}_w = 2800 - 4800$  и  $\bar{M}_n = 540 - 910$ . После отделения олигорезорцина сополимеры анилина и резорцина имеют  $\bar{M}_w = 1040 - 6680$  и  $\bar{M}_n = 620 - 5540$ .

Из табл. 2 видно, что как резорцин, так и анилин при окислительной поликонденсации в присутствии NaOCl образуют олигомеры с относительно низкой ММ, что особенно характерно для резорцина. При этом основную часть этих олигомеров составляют низкомолекулярные фракции (60.3% для олигоанилина и 95.3% для олигорезорцина). В результате совместной окислительной поликонденсации этих соединений образуются сополимеры с более высокой ММ. Следует отметить, что низкомолекулярные фракции сополимера обогащены резорциновыми звеньями.

В ИК-спектрах сополимера обнаружена широкая полоса поглощения валентных колебаний в области 3200 - 3600  $\text{см}^{-1}$ . Действительно, в этой области спектра проявляются полосы поглощения групп О–Н олигорезорцина (при 3480  $\text{см}^{-1}$ ) и связей N–H в первичной и вторичных аминных



Кривые ГПХ олигоанилина (1), олигорезорцина (2) и сополимера анилина с резорцином (3).

группах олигоанилина (при 3500 и 3410  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы поглощения деформационных колебаний связей О–Н и N–H проявляются при 1145, 1645 и 1260  $\text{см}^{-1}$ , а полосы поглощения в области 1310 - 1320  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей С–N. Полосы поглощения при 1526, 1500 и 1410  $\text{см}^{-1}$  соответствуют бензольному кольцу, а внеплоскостные деформационные колебания ароматических связей С–Н характеризуются полосами поглощения при 860, 820, 770 и 700  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на наличие изолированных и двух

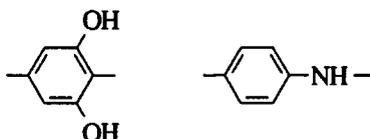
Таблица 1. Выход и состав продуктов окислительной сополиконденсации анилина и резорцина (время синтеза 2 ч,  $T = 333$  К)

Молярное соотношение анилин : резорцин : NaOCl	Выход, %		Элементный состав сополимера, %		
	олигорезорцин	сополимер	С	Н	Н
1 : 1.02 : 2.02	30	70	68.87	4.72	2.61
1 : 1.02 : 4.04	26	74	69.41	4.61	3.28
1 : 1.02 : 6.06	10	90	72.10	4.47	6.67
1 : 1.02 : 8.00	3	97	72.00	4.55	7.00
0.5 : 1.52 : 6.06	52	48	68.62	4.85	2.57
1.5 : 0.50 : 6.06	–	100	71.91	4.43	6.93
1.28 : 0.66 : 6.06	2.5	97.5	72.17	4.38	6.87
0.07 : 1.29 : 6.06	37	63	70.52	4.33	6.61

Таблица 2. Параметры ММ и ММР олигоанилина, олигорезорцина, сополимера анилина и резорцина. (Олигомеры получены в водно-спиртовом растворе при молярном соотношении (анилин + резорцин) : NaOCl = 2.02 : 6.06 и продолжительность процесса – 2 ч)

Молярное соотношение анилин : резорцин в мономерной смеси	Выход сополимера, %	Параметры ММР						Содержание высокомолекулярной фракции, %
		всего сополимера			высокомолекулярной фракции			
		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	
1 : 0	22(ОА)	2080	460	4.51	6600	5500	1.2	39.8
1 : 1	59	4830	910	5.27	5570	3170	1.75	58.6
2 : 1	48	4140	890	4.63	6530	3180	2.05	65.1
1 : 2	80	2880	540	5.37	6480	5540	1.17	47.8
0 : 1	63(ОР)	1040	620	1.68	7610	6910	1.10	4.7

соседних групп С–Н. Таким образом, полученный сополимер включает в состав в основном звенья следующих типов:



В УФ-спектрах сополимера наблюдаются максимумы при 210 - 215 и 285 - 295 нм. Первый из них характеризует  $\pi \rightarrow \pi^*$  возбуждение ароматических ядер, а второй – наличие полисопряженных связей в макромолекулах.

Таким образом, результаты элементного, химического, ИК- и УФ-спектрального анализов, характер изменения и значения параметров ММ и ММР продуктов окислительной сополиконденсации резорцина и анилина показывают, что они являются сополимерами, включающими анилиновые и резорциновые звенья. Соотношение этих звеньев можно целенаправленно варьировать в

зависимости от условий окончательной поликонденсации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов В.В., Никифоров Т.А., Володкин А.А. // Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
2. Рагимов А.В., Мустафаев Р.И., Мельникова М.А., Мамедов Б.А. А.с. 1643563 СССР // Б.И. 1991. № 15. С. 91.
3. Видади Ю.А., Аллахвердиев А.А., Мамедов Б.А., Рагимов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 154.
4. Видади Ю.А., Рагимов А.В., Мамедов Б.А., Мамедов Ф.Ш., Лиогонький Б.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 135.
5. Рагимов А.В., Ахмедов И.И., Гаджиев Г.Г., Касумов Ф.Х. // Докл. АН АзССР. 1987. Т. 43. № 8. С. 56.
6. Гаджиев Г.Г., Касумов Ф.Х., Сеидов М.А., Рагимов А.В. // Докл. АН АзССР. 1987. Т. 43. № 8. С. 50.

# Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium Hypochlorite

A. V. Ragimov, Sh. B. Babaeva, and B. A. Mamedov

*Institute of Polymer Materials, Academy of Sciences of Azerbaidzhan,  
ul. Vurguna 124, Sumgait, Baku, 373204 Azerbaidzhan*

**Abstract** – Resorcinol and aniline enter the reaction of oxidative copolycondensation in the presence of sodium hypochlorite at 308 - 348 K and form the copolymers containing structural fragments of aniline and resorcinol and the homopolymer of resorcinol. The increase in the oxidating agent: monomer mixture ratio and the rise in temperature lead to the increase in the yield of oligomeric products and in the relative content of the cooligomer in the final product. The copolymers prepared have  $\bar{M}_n = 1040 - 6680$  and  $\bar{M}_w = 620 - 5540$ . The MMD curves of the polymers show the bimodal character and their low-molecular-mass fractions are enriched with the structural fragments due to resorcinol.