

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

A. A. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини

В настоящее время большой теоретический и практический интерес представляет изыскание методов синтеза линейных полифениленов. У этого класса соединений, обладающих непрерывной цепью сопряжения, можно ожидать появления проводниковых и полупроводниковых свойств, а также высокой термостойкости [1—3]. До сих пор в литературе имеется мало работ, посвященных синтезу и исследованию линейных полифениленов. Отчасти это можно объяснить большими трудностями, с которыми столкнулись исследователи при изучении их свойств. Полифенилены получены по реакциям Вюрца-Фиттига [4, 5] и Ульмана [6]; их метилзамещенные синтезированы по реакции Ульмана [7], а также через магнийорганические соединения [8]. Недавно получены частично ароматизированные продукты дегидрирования линейного полициклогексадиена-1,3, причем дегидрирование проходило не полностью [9]; по реакции Ульмана получены перфторполифенилены [10]. Все вышеуказанные методы синтеза мало применимы для синтеза замещенных полифениленов, содержащих различные функциональные группы. Двумя авторами этой статьи для синтеза гомологического ряда полифениленов была впервые использована реакция разложения бис-диазотированныхベンзидина иベンзидиникарбоновой-3,3' кислоты солями одновалентной меди [11].

Если принять описанную в литературе [12] схему радикального хода реакции Зандмейера, то становится очевидным, что при восстановлении ионов бис-диазониев ионами Cu^+ образуются радикалы и бирадикалы. В результате последующей реакции полирекомбинации [13] образуется полимер типа полифенилена. Наличие наряду с чисто углеводородными радикалами также диазорадикалов типа — N_2 приводит к частичному включению азогруппы в полимерную цепь. Мягкие условия реакции должны свести к минимуму разветвления цепи, отмеченные при получении полифениленов по реакциям Ульмана и особенно Вюрца-Фиттига. Эти же мягкие условия позволяют сохранить в неприкосненности почти любые функциональные группы, содержащиеся в исходных веществах, и получить целый ряд производных линейных ароматических полимеров.

Предметом настоящей работы явилось изучение условий проведения описанной реакции и изучение свойств полученных продуктов.

Обсуждение результатов

Разложение бис-диазотированныхベンзидина иベンзидиникарбоновой-3,3' кислоты было проведено аммиачным раствором одновалентной меди как при доступе атмосферного воздуха, так и в атмосфере аргона. Был испробован различный порядок смешения реагирующих веществ; прибавляли как раствор меди к диазораствору (в дальнейшем изложении этот порядок условно называется прямым), так и, наоборот, диазораствор к раствору меди (обратный порядок). Полимеры, полученные из

бензидина, мы обозначаем цифрой I, из бензидиндикарбоновой кислоты — цифрой II.

Результаты элементарного анализа полученных продуктов, сведенные в табл. 1, показывают, что ни в одном случае не было достигнуто

Таблица 1

Элементарный состав полученных веществ

Вещество	Порядок введения реагентов	Среда	№ образцов	Состав, %					
				C	H	N	Cl	Сумма	O (по разности)
I	Обратный ($D \rightarrow Cu^+$)	Воздух	1	80,35	4,35	7,61	3,94	96,26	
				80,40	4,35	7,63	4,15	96,53	
	Прямой ($Cu^+ \rightarrow D$)	Аргон	2	78,30	4,94	7,77	8,84	99,85	
				78,55	4,91	7,75	8,74	99,95	
	Обратный ($D \rightarrow Cu^+$)	Воздух	3	79,60	4,29	5,69	10,25	99,83	
				78,58	4,51	5,68	10,06	99,83	
	Прямой ($Cu^+ \rightarrow D$)	Аргон	4	76,68	4,38	4,86	13,47	99,39	
				76,53	4,21	4,76	13,58	99,08	
II	Обратный ($D \rightarrow Cu^+$)	Воздух	5	65,85	3,28	2,06	3,54	74,85	25,15
				65,90	3,25	2,27	3,58	75,00	25,00
	Прямой ($Cu^+ \rightarrow D$)	Аргон	6	64,55	3,80	2,55	4,32	75,22	24,78
				64,80	3,78	2,68	4,25	75,51	24,49
	Обратный ($D \rightarrow Cu^+$)	Воздух	7	61,65	4,18	3,39	7,28	76,50	23,50
				61,80	4,10	3,28	7,43	76,61	23,39
	Прямой ($Cu^+ \rightarrow D$)	Аргон	8	60,40	3,97	1,88	10,71	76,96	23,04
				60,30	3,92	1,92	10,82	76,96	23,04

полное эlimинирование азота. Влияние карбоксила, находящегося в орто- положении к диазогруппе, приводит к значительно более полному удалению азота, что вполне понятно и соответствует имеющимся литературным данным [14].

Таблица 2

Элементарный состав полимеров по фракциям

(Для I приведен состав фракций образца № 4 из табл. 1; для II — состав нефракционированного полимера не приведен)

Вещество	Образец	Состав, %			
		C	H	N	Cl
I	Фракция, растворимая в бензоле	76,50	4,29	2,72	16,55
		76,38	4,07	2,72	16,76
II	Фракция, не растворимая в бензоле	78,53	4,68	5,50	10,36
		78,64	4,33	5,50	10,30
I	Фракция, растворимая в ацетоне	62,02	4,20	2,44	7,71
		62,15	4,21	2,38	7,75
II	Фракция, не растворимая в ацетоне	62,70	3,63	3,34	6,39
		62,55	3,62	3,34	6,65

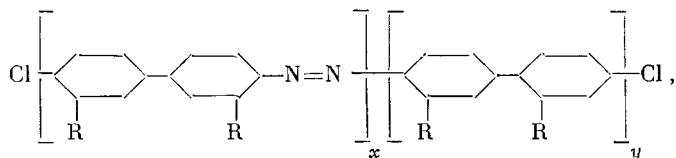
способствовало ни увеличению молекулярного веса продукта, ни удалению азота, т. е. промежуточные и конечные продукты (как видно из результатов анализа) практически индифферентны к кислороду воздуха. Интересно, что в сравнимых случаях понижение содержания хлора

Хлор, по-видимому, образует концевые группы. Это подтверждается анализами различных фракций полимеров; фракции, не растворимые в бензоле и ацетоне, как обладающие большими величинами молекулярного веса, всегда содержат меньше хлора, чем растворимые фракции тех же образцов. Пример такого распределения хлора по фракциям показан в табл. 2.

Порядок прибавления ясно скрывается на содержании хлора в конечном продукте. Обратный порядок прибавления, когда восстановление соли диазония идет в щелочной среде, при избытке восстановителя, приводит к образованию продуктов с большим молекулярным весом. Проведение процесса в атмосфере аргона не

ра сопровождается ростом содержания азота. Очевидно, что с ростом цепи отщепление азота, входящего в цепь сопряжения, затрудняется.

Состав полученных продуктов можно выразить формулой



где $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{COOH}$.

Судя по данным анализов, для полимера I на одну азогруппу приходится в среднем 4—6 бензольных ядер и два атома хлора на 6—20 бензольных ядер. Для полимера II на одну азогруппу приходится 6—10 бензольных ядер и два атома хлора на 5—16 бензольных ядер.

Потенциометрическим титрованием в полимере II (образец № 5) найдено 35,0% карбоксильных групп. Молекулярный вес нерастворимой в ацетоне фракции полимера II оказался равным приблизительно 3000, молекулярный вес фракции полимера I, растворимой в бензоле, — 700 (элементарный состав образцов приведен в табл. 2). Таким образом, среднее число бензольных ядер в молекулах фракции полимера II, нерастворимой в ацетоне, должно достигать 23—24. Соответственно образцы, содержащие меньшее количество хлора, должны обладать большим молекулярным весом.

Характеристическая вязкость образцов с наименьшим содержанием хлора составляла $\sim 0,1$. Эффект фракционирования сказывался на величине $[\eta]$ весьма отчетливо. Так, образец № 4 обладал $[\eta] = 0,053$, его бензолрастворимая часть — 0,027, а часть, не растворимая в бензоле, — 0,070. Небольшие величины характеристической вязкости также указывают на относительно малые молекулярные веса полученных продуктов. Зависимость приведенной вязкости от концентрации представлена на рис. 1, *a*, *b* и *c*. Как видно из рисунков, для всех образцов полимеров наблюдается аномальный ход кривых вязкости. Подобный аномальный ход кривых вязкости для растворов полифениленов уже отмечали ранее [6]. Аномалия вязкости предположительно объясняется взаимодействием стержнеобразных молекул полимеров, приводящим при относительно больших концентрациях к образованию пучков — ассоциатов, выстраивающихся по ходу течения жидкости в капилляре. При малых концентрациях ослабевает взаимодействие между молекулами, и они располагаются хаотически, что ведет к резкому повышению приведенной вязкости. Меньший эффект аномалии вязкости для образцов полимера II может быть связан с выходом бензольных ядер из копланарного состояния и большим отклонением молекул этого полимера от формы идеального стержня. Кроме того, для второго полимера должно иметь место взаимодействие карбоксильных групп с молекулами растворителя.

Термостойкость полученных веществ оценивали по потере веса при повышенных температурах. Для полимера I (образец № 1) — потеря в весе за 1,5 часа при 300° составляла 3,9%, при 350° за то же время 17,05%, при 400° — 23%; сильное разложение наступало при 450° . Для разных образцов полимера II потери веса за 1 час при 450° составляли от 28 до 42%. Анализы показали, что содержание хлора в прогретых образцах уменьшается примерно в 2 раза.

Кривые потери веса некоторых образцов по времени, представленные на рис. 2, *a* и *b*, показывают, что при каждой температуре (до 450°) потеря веса довольно быстро достигает предела. Значительные потери веса для вещества II объясняются декарбоксилированием; однако то, что в образце после прогрева остается $\sim 11\%$ кислорода, указывает на неполное де-

карбоксилирование. Во всех случаях окраска образцов после прогрева углублялась. Все растворимые в бензоле или ацетоне фракции размягчались.

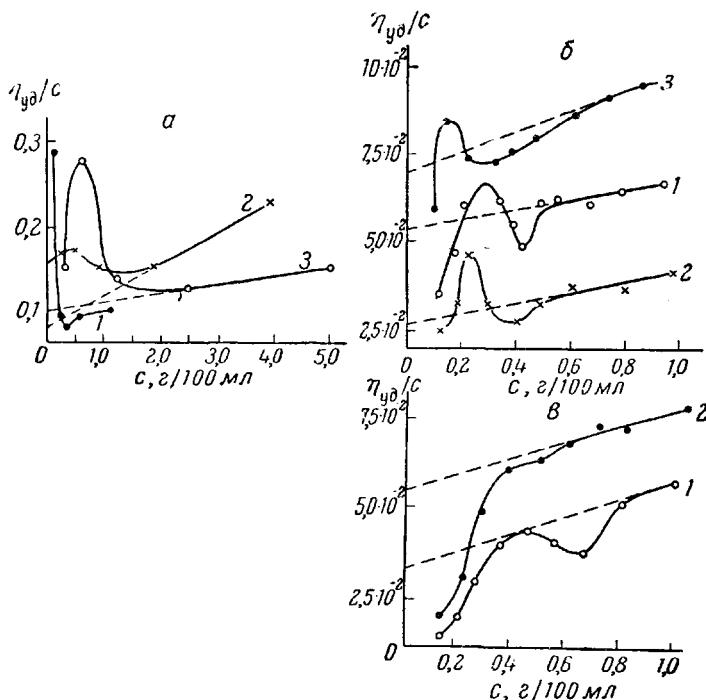


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации:
 а — 1 — полимер I, образец № 1, растворитель — 98%-ная H_2SO_4 ; 2 — полимер II, образец № 5, растворитель — 98%-ная H_2SO_4 ; 3 — полимер II, образец № 5, растворитель — диметилформамид, б — полимер I, растворитель — 98%-ная H_2SO_4 ; 1 — образец № 4, нефракционированный; 2 — фракция, растворимая в бензоле; 3 — фракция, не растворимая в бензоле; в — полимер II, растворитель — 98%-ная H_2SO_4 ; 1 — фракция, растворимая в ацетоне; 2 — фракция, не растворимая в ацетоне

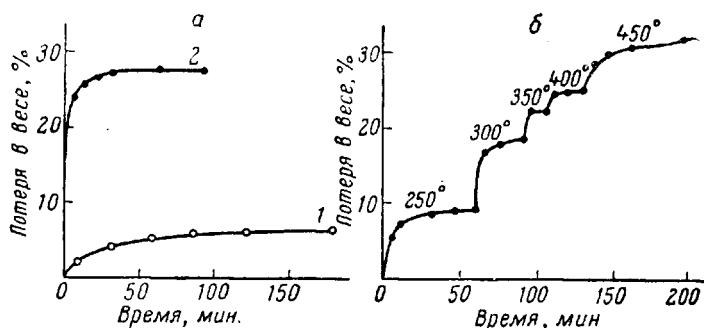


Рис. 2. Потеря в весе во времени:
 а — при постоянной температуре: 1 — полимер I, фракция образца № 2, не растворимая в бензоле, 300°; 2 — полимер II, фракция образца № 6, не растворимая в ацетоне, 450°; б — при разных температурах.
 Полимер II, образец № 6

чились при повышенных температурах и для разных образцов размягчение происходило в интервале температур 154—275°.

Проведенное исследование ИК-спектров дает некоторые дополнительные указания, касающиеся строения полученных полимеров. Максимумы

поглощения в области 1006 см^{-1} для полимера I и 1002 см^{-1} для полимера II могут указывать на чистое пара-замещение в ароматическом ядре. Уменьшение интенсивности этого максимума для полимера II, очевидно, связано с наличием карбоксильных групп в положении 3. Оба полимера имеют максимумы поглощения в области 826 см^{-1} (I) и 824 см^{-1} (II), что также указывает на наличие пара-замещения в ароматическом ядре. Наличие максимума поглощения в области 1380 см^{-1} для полимера I и отсутствие в этой области максимума для полимера II может указывать на то, что характер связи между бензольными кольцами в первом полимере приближается к двойной, т. е. структура вещества близка к хиноидной, как это пайдено для *n*-олигофениленов [15]. Это также хорошо согласуется с предполагаемыми структурами. В полимере II наличие карбоксильных групп мешает сопряжению π -электронных облаков бензольных колец по цепи полимера из-за вывода из копланарного состояния. Это в свою очередь приводит к удлинению связи C — C между ароматическими кольцами. Поглощение в области 1678 см^{-1} для полимера II соответствует наличию карбоксильных групп. Остальные максимумы поглощения не идентифицировались.

Дебаеграммы, снятые для обоих полимеров (образцы № 1 и 5), показывают некоторые элементы упорядоченности. Более отчетливые кольца получены у полимера II.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), снятые для различных образцов полимеров I и II, показали во всех случаях узкий сигнал с шириной порядка 10 э и *g*-фактором, близким к 2. Интенсивность сигнала увеличивается с увеличением длины полимерной цепи. Полимер II дает более широкий сигнал, чем полимер I, вероятно, из-за ухудшения условий сопряжений. В случае полимера I сигнал асимметричен в результате наложения спектров радикалов иного типа, может быть перекисных. Типичные для исследованных веществ кривые спектров ЭПР были опубликованы нами ранее [11]. Для обоих полимеров концентрация неспаренных электронов составляла $10^{18} — 10^{19}$ на 1 г вещества. После прогрева при $300 — 450^\circ$ концентрация неспаренных электронов повышалась для всех образцов на 1—2 порядка. Медная соль полимера II дала широкий (в несколько сотен эрстедов) асимметричный сигнал, свойственный трехмерным сеткам с полярными группами. Появление такого сигнала может служить указанием на образование внутриструктурных структур. В согласии со спектрами ЭПР результаты измерения магнитной восприимчивости не растворимых в бензоле и ацетоне фракций полимеров I и II показали наличие парамагнетизма с χ порядка $1 — 1,5 \cdot 10^{-6}$ на 1 г вещества. Более подробно результаты радиоспектрометрии и исследований магнитных свойств, а также исследований проводимости полученных полимеров будут изложены отдельно. Исследование спектров ЭПР, а также измерения магнитной восприимчивости говорят о наличии в описанных нами веществах свободных радикалов, что в свою очередь, служит дополнительным подтверждением радикального характера реакций.

Тот факт, что нами во всех случаях были получены сравнительно низкомолекулярные вещества, мы интерпретируем следующим образом. С ростом полифениленовой цепочки увеличивается стабильность радикала (бирадикала) за счет увеличения степени делокализации электронов по цепи сопряжения и веса хиноидной структуры. В пределе образуется радикал, не способный к дальнейшему росту в условиях проведения данной реакции. Такие неактивные бирадикалы образуются особенно легко при наличии между неспаренными электронами непрерывной системы сопряженных связей и известны под названием бирадикалоидов. В нашем случае возникновение подобных относительно коротких биорадикальных блоков весьма вероятно.

Полученные нами вещества, по-видимому, совсем не имеют или имеют

весьма мало разветвлений. В пользу этого говорят как ИК-спектры, так и то, что содержание в различных образцах и их фракциях хлора, который мы считаем концевой группой, коррелирует (по крайней мере качественно) с значениями молекулярных весов, растворимостью образцов и вязкостью их растворов. Структура таких стержневидных многоядерных молекул должна быть близка к хиноидной с возможным существованием как концевых атомов хлора, так и неспаренных электронов.

Расчет молекулярного веса по концевым группам приводит к значениям, меньшим, чем найденные изотиестическим методом, что подтверждает наличие ассоциации в растворах. В гораздо большей степени образование ассоциатов, видимо, имеет место в твердом состоянии. Сопоставление величины молекулярного веса с концентрацией неспаренных электронов в твердом веществе показывает, что один неспаренный электрон, определяемый методом ЭПР, приходится на десятки или сотни молекул. Этот факт, обнаруженный и в случаях других полимерных сопряженных систем [16], мы ставим в прямую связь с возможным образованием высокомолекулярных стабильных макрорадикалов с сильно делокализованными неспаренными электронами. Изложенные нами соображения подтверждаются и тем, что при нагревании растворимой в бензole фракции полимера I с *n*-диэтилбензолом до 200° образуется черный неплавкий и нерастворимый продукт. Мы предположительно рассматриваем это вещество как трехмерный полимер, образовавшийся в результате блок-привитой сополимеризации термически активированных бирадикалов с бифункциональным нуклеофильным реагентом. Подобные процессы, идущие с участием радикалоидов, можно было бы назвать процессами радикалоидной полимеризации.

Изучение литературы показало, что и в других работах не были описаны полифенилены с числом бензольных ядер больше 34 [4, 5]. Мы считаем это косвенным подтверждением наших взглядов. Только в одном случае при синтезе метилзамещенных производных полифенилена из 4,4'-диод-3,3'-дитолила [17] по Ульману многоступенчатым фракционированием была выделена узкая фракция с мол. весом ~300000. Однако этот факт можно объяснить частичным нарушением сопряжения системы за счет выхода бензольных колец, содержащих метильные группы, из коллинейности, а также электронодонорными свойствами метильной группы. В этом случае при росте цепи должны образовываться не стабильные бирадикалоиды, а гораздо более активные бирадикалы. Наличие в полученных нами полимерах II карбоксильных групп также частично нарушает сопряжение по цепи, но их электроакцепторный характер способствует делокализации электронов.

Мы весьма благодарны Л. А. Блюменфельду, Ю. Ш. Мошковскому и А. А. Слинкину за исследования спектров и магнитных свойств полимеров.

Экспериментальная часть

Аммиачный раствор одновалентной меди. 12,5 г CuSO₄·5H₂O растворяли в 50 мл горячей воды, после чего прибавляли 15 мл 25%-ного раствора аммиака. К полученному теплому темно-синему раствору прибавляли 3,5 г солянокислого гидроксиамина, растворенного в 40 мл воды.

Получение полимера из бензидина. К суспензии 6,45 г (0,025 моля) солянокислого бензидина в 50 мл дистиллированной воды и 8 мл соляной кислоты уд. веса 1,19 при 0—+2° и энергичном перемешивании приливали раствор 3,45 г (0,05 моля) азотистокислого натрия в 18 мл дистиллированной воды. Полученный желтый раствор быстро отфильтровывали от мути в охлаждаемую колбу. К раствору бис-диазохлорида бензидина, разбавленному до 300 мл водой, при энергичном перемешивании приливали в течение 15—30 мин. аммиачный раствор соли

одновалентной меди. Температуру реакции поддерживали равной 0—+2°. Во время прибавления раствора восстановителя наблюдалось бурное газовыделение с образованием стойкой пены и выпадение осадка. Реакционную массу энергично перемешивали при той же температуре в течение часа и затем доводили до кипения. Полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре с отсасыванием, промывали горячей водой до тех пор, пока промывная вода не становилась бесцветной. Затем промывали 10%-ным раствором соляной кислоты, 10%-ным раствором соды и снова горячей водой до нейтральной реакции. Промытое таким образом вещество сушили сначала в эксикаторе над CaCl_2 , а затем в вакууме при 100°.

Выходы полимера в разных опытах составляли 4,40—4,62 г, т. е. от 115,8 до 121,5% от теоретического выхода полифенилена. Полимеры, полученные из разных опытов, представляли собой порошки, окраска которых колебалась от кирпичного до коричневого цвета. Проведение синтезов в аргоне или в воздухе, а также порядок смешения реагентов не оказали заметного влияния на окраску продуктов.

Получение полимера из бензидинкарбоновой-3,3'-кислоты. Диазотирование бензидинкарбоновой-3,3'-кислоты и синтез полимера из соли бис-диазония проводили аналогично вышеописанному с той разницей, что реакционную массу доводили до кипения после прибавления 35 мл соляной кислоты уд. веса 1,19. Отфильтрованный осадок полимера промывали горячей водой и 10%-ным раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отделяли на фильтре, промывали горячей водой до отрицательной реакции на ион Cl^- и сушили. Полученные полимеры представляли собой порошки от светло- до темно-коричневого цвета. Различные условия синтеза, как и в предыдущем случае, не влияли на окраску. При тех же молярных количествах исходных веществ, что и при синтезе из бензидина, выходы карбоксилсодержащих полимеров составляли 4,65—6,31 г, т. е. от 90,3 до 105,2% от теоретического выхода полифениленкарбоновой кислоты. Составленный в одном из опытов баланс по азоту показал, что из всего азота, содержавшегося в диазосоединении, 87,6% выделилось в виде свободного и 12,2% вошло в состав полимера.

Получение медной соли карбоксилсодержащего полимера. К предварительно нагретому раствору 0,11 г полимера в пиридине прибавляли нагретый раствор 0,08 г кристаллической уксуснокислой меди в том же растворителе. Выпавший темный осадок соли отфильтровывали, промывали на фильтре пиридином, а затем бензолом. Промытую соль сушили при 100°; выход 0,13 г.

Растворимость и фракционирование полученных полимеров. Полимеры из бензидина не растворялись в диоксане, хлорбензоле, псевдокумоле, тетралине, стироле, дихлорэтане, триэтиламине, циклогексаноне, серном эфире, тетрахлорэтане, хлороформе; при нагревании частично растворялись в бензole, ацетоне, пиридине, диметилформамиде, нитробензоле и анилине. Полимеры, полученные из бензидинкарбоновой-3,3'-кислоты, полностью растворялись в диметилформамиде (без нагревания), пиридине, диоксане, анилине, циклогексаноне (при нагревании), частично растворялись в ацетоне. Во всех растворителях, кроме диметилформамида, растворению предшествовало набухание. Все полимеры растворялись в 98%-ной серной кислоте, давая растворы с интенсивной лилово-фиолетовой окраской. Карбоксилсодержащие полимеры растворялись в водных растворах щелочей и соды.

Полимеры, полученные из бензидина, подвергали экстракции бензолом в аппарате Сокслета до тех пор, пока экстракт не становился бесцветным. После окончания экстракции растворитель испаряли в вакууме. Растворимую и нерастворимую в бензоле фракции полимера сушили таким же образом, как и исходный продукт, взятый для экстракции. Для разных об-

разцов полимера содержание растворимых в бензоле составляло 31,2—43,0%. Растворителем для экстракции карбоксилсодержащих полимеров служил ацетон. Для разных образцов содержание растворимых в ацетоне составляло 43,5—67,1 %.

Определение молекулярных весов растворимой в бензоле фракции полимера I и нерастворимой в ацетоне фракции полимера II производили изотиестическим методом. Применили 1%-ные растворы исследуемых веществ. В первом случае растворителем служил бензол, во втором — диметилформамид. В качестве стандарта использовали азобензол.

Измерения вязкостей растворов полимеров выполнены в вискозиметре Уббелоде при $20 \pm 0,05^\circ$. В качестве растворителей использованы 98%-ная H_2SO_4 и диметилформамид. Величина $[\eta]$ определена графической экстраполяцией без учета аномальных подъемов кривых вязкости.

ИК-спектры сняты на спектрографе ИКС-11. Образцы исследуемых веществ были запрессованы в таблетки с КВг. Результаты: полимер I (образец № 4, фракция, нерастворимая в бензоле) — 826, 898, 960, 1006, 1036, 1091, 1164; 1189, 1231, 1379, 1461, 1579, 1633, 1870 см^{-1} , полимер II (образец № 8, фракция, не растворимая в ацетоне) — 824, 1002, 1036, 1082, 1142, 1220, 1678 см^{-1} .

Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре, построенном по схеме Семенова [18] с длиной волны $\sim 3,2 \text{ см}$.

Исследование термостойкости полимеров в токе аргона проводили при помощи термовесов [19], состоящих из тигельной печи, внутри которой в U-образной кварцевой рубашке находится кварцевая чашечка, подвешенная на платиновой нити к торзионным весам. Грузоподъемность весов увеличена до 5,5 г за счет введения противовеса. В широкое колено кварцевой рубашки был впаян фильтр для равномерной подачи инертного газа.

Выходы

1. Восстановлением продуктов бис-диазотирования бензидина и бензидиндиарбоновой-3,3'-кислоты получены ароматические полимеры со средним молекулярным весом, достигающим 3000. Такие вещества содержат в молекуле, паряду с бензольными ядрами, некоторое количество азогрупп.

2. Содержание азогрупп в полученных веществах увеличивается с ростом длины цепи. Наличие в орто-положении карбоксильной группы способствует элиминации азота в процессе образования полимера.

3. Исследование ИК-спектров полимеров и аномалии кривых вязкости указывают на пара-соединение бензольных ядер, вероятную хиноидную структуру и стержневидную форму молекул полимеров. Этому должны способствовать и мягкие условия ведения реакции.

4. На концах цепей полимеров, по-видимому, находятся атомы хлора, а также неспаренные электроны. Присутствие в конечном продукте неспаренных электронов в концентрациях порядка 10^{18} — 10^{19} на 1 г вещества подтверждает радикальный характер реакции.

5. Относительно малая длина полимерных цепей связана, по-видимому, с вероятным возникновением довольно стабильных бирадикалов, реакционная способность которых снижена за счет делокализации неспаренных электронов по цепи сопряжения. Наличие таких образований подтверждается взаимодействием полученных ароматических полимеров при повышенных температурах с *n*-диэтилbenзолом, причем образуются поплавки нерастворимые продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Mark, Proceeding of the symposium on the role of solid state phenomena in electric circuits, 7, 125, 1959.
2. J. Bohrer, Trans. of New York Acad. of Sci., II, 20, 367, 1958.
3. А. А. Берлин, В. П. Парини, Химия и химич. техн., 1, 122, 1958.
4. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
5. G. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
6. Т. Кусега, Charles Bruning Compani, Inc., Доклады на Пражской конференции, 1957.
7. S. Glaesson, R. Gehm, M. Seibel, Makromolek. Chem., 7, 46, 1951.
8. W. Kern, R. Gehm, M. Seibel, Makromolek. Chem., 15, 170, 1955.
9. C. Marvel, G. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 12, 448, 1959.
10. M. Hellmann, A. Bilbo, W. Pummerer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3650, 1955.
11. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.
12. В. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., М., 1948, стр. 180.
13. А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, 2, Госхимиздат, 1957, стр. 34.
14. E. R. Atkinson, C. R. Morgan, H. H. Waggen, T. I. Manning, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1513, 1945.
15. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 383.
16. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, В. Лиманов, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
17. R. Gehm, Acta chem. Scand., 5, 270, 1951.
18. Д. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 92.
19. Н. А. Гольдберг, Ю. Д. Знаменский, Докл. АН СССР, 110, 1048, 1956.

THE PREPARATION AND PROPERTIES OF SOME AROMATIC POLYMERS

A. A. Berlin, B. I. Liogonkiĭ, V. P. Parini

Summary

Linear polyaromatic compounds of average molecular weight up to 3000 have been obtained by reduction of bis-diazotized benzidine and of benzidine-3,3'-dicarboxylic acid by univalent copper salts. Such compounds, besides the benzene rings contain a small amount of azo groups (less in the case of the carboxylate polymer) in a conjugate chain. The IR spectra and the anomalous viscosity point out to the para structure of the benzene rings and the rod-like chain of the polymer radicals.

The presence of non-paired electrons in the final product in a concentration of 10^{18} - 10^{19} per gram substance and the existence of paramagnetism support the radical character of the reaction.

The relatively small length of the polymer chains may be explained by the formation of stable radicaloids, incapable of further growth under the conditions of reaction.

The presence of such formations has been confirmed by the interaction of the polymers obtained with *p*-diethinylbenzene with the formation of non-melting, insoluble products.