

10. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
11. М. А. Литвинова, Ф. И. Дунтов, Е. И. Покровский, Г. В. Любимова, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова Думка», 1967.
12. R. Zbinden, J. Molek. Spectr., 3, 653, 1959.
13. R. Zbinden, Infrared Spectroscopy of High Polymers, Acad. Press, N. Y., 1964.
14. Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусламский, Н. Я. Тумаркин, С. Г. Любецкий, А. Л. Гольденберг, Тезисы докладов на XIII научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1966.
15. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Mogollo, Chimica e Industria (Milan), 42, 125, 1960.
16. J. Stokr, B. Schneideg, Collect. Czech. Chem. Communic., 28, 1946, 1963.
17. С. Г. Любецкий, Б. Л. Ерусламский, А. Л. Гольденберг, Докл. АН СССР, 172, 1372, 1967.

УДК 541.64:678.01:54:678.746

ПОЛИАЦЕНАФТИЛИЛЕН*

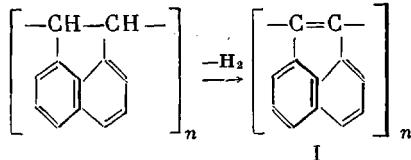
И. Шопов

Большинство полимеров с системой сопряжения трудно растворимы. Поскольку считается, что их полупроводниковые и другие характерные свойства обусловливаются коллективным взаимодействием π-электронов, можно принять, что это является также и причиной их нерастворимости. Перекрывание π-электронных облаков разных молекул создает сильное межмолекулярное взаимодействие и тем самым препятствует растворимости.

Нам казалось интересным синтезировать полимер с системой сопряжения, содержащий громоздкие заместители, препятствующие межмолекулярному взаимодействию по длине цепи. В таком случае можно было бы ожидать, что полимер окажется растворимым. Этим требованиям отвечает несинтезированный пока полиаценафтилен. В этой работе мы поставили себе цель изучить одну из возможностей его получения и исследовать некоторые его свойства.

Полимер аценафтилена получен давно. Установлено [1], что независимо от условий полимеризации и вида катализатора получаются почти одинаковые, притом некристаллизующиеся полимеры. Этим полимерам приписана [2] транс-дисиндиотактическая структура. Более поздние исследования [3] показали, что можно получить и транс-диизотактический полимер, который также не кристаллизуется. Аморфную структуру полимеров аценафтилена можно объяснить громоздкостью заместителей и их пространственной направленностью, обуславливающей «рыхлую» структуру макромолекулы.

Поскольку известно, что аценафтен легко дегидрируется до аценафтилена, можно было ожидать, что и пятичлененный цикл в полиаценафтилене также можно дегидрировать. В результате дегидрирования получится полимер с системой сопряжения — полиаценафтилен I:



Оказалось, что такое дегидрирование легко осуществить нагреванием полиаценафтилена с серой или с селеном в присутствии катализаторов, а также и чисто термическим путем. Каталитическое дегидрирование является

* 1-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения».

самым удобным методом, поскольку процесс идет легко и продукт нетрудно очистить, что очень важно в связи с дальнейшими электрофизическими измерениями.

Экспериментальная часть

Полиаценафтилен. Аценафтилен (чистый) был трижды перекристаллизован из этилового спирта и тщательно высушен; т. пл. 93° (испр.). Полимеризацию проводили термически при 130° в запаянной ампуле в атмосфере азота в продолжение 90 час. Полимер растворяли в хлороформе и переосаждали спиртом несколько раз. Характеристическую вязкость определяли в тетрагидрофуране при 20°, $[\eta] = 0,485 \text{ дL/g}$; в диметилформамиде (ДМФ) при 20° $[\eta] = 0,282 \text{ дL/g}$. Молекулярный вес, определенный вискозиметрически [4], был равен 362 000.

Дегидрирование полиаценафтилена. Смесь из 3 г полиаценафтилена, 1,2 г катализатора (палладия на угле [5]) и 15 г ацетанилида нагревали с обратным холодильником в токе чистого азота при 290°. Сначала выделяется небольшое количество аценафтилена, который вскоре исчезает, вероятно, вследствие полимеризации. После 40-час. нагревания выделение водорода прекращалось и нагревание приостанавливало. Твердую массу растворяли в хлороформе, катализатор отделяли фильтрованием с последующим центрифugированием, а полимер осаждали из раствора спиртом. Выделенный полимер снова растворяли в хлороформе и переосаждали спиртом, после чего экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета. После высушивания полимер представляет собой темно-коричневый, почти черный порошок; выход 0,94 г, т. пл. 388—392°, удельная вязкость 0,1%-ного раствора в ДМФ при 20° равна 0,013.

Найдено, %: C 93,43; H 4,01. Вычислено, %: C 96,00; H 4,00.

Полиаценафтилилен растворяется в хлороформе, дихлорэтане, ДМФ, диметилсульфоксиде, хуже в бензole и толуоле и не растворяется в спиртах и в эфире. После выпаривания раствора полиаценафтилилена на стекле остается пленка, которую не удается отделить от стекла.

Определение степени дегидрирования. Дегидрированию подвергали 0,152 г полиаценафтилена, растворенного в 4 г ацетанилида, в присутствии 0,06 г катализатора (палладия на угле) при 290° в токе сухого углекислого газа. Выделившийся водород собирали над 50%-ным раствором едкого калия. Дегидрирование продолжалось 10 час. Выделилось 23,7 мл водорода, что составляет при нормальных условиях 20,4 мл. Теоретически могло выделяться 22,4 мл водорода. Степень дегидрирования составляла 91%.

Термообработка полиаценафтилилена. Однаковые количества полиаценафтилилена нагревали в атмосфере азота и в воздухе. Полимер в атмосфере азота при 400° в течение 1 часа теряет в весе 13%, а при 500° — 22%. В воздухе после нагревания в течение 1 часа при 400° потеря в весе составляет 13%, а при 500° — 28%. Оба полимера после прогревания становятся нерастворимыми.

Полиаценафтилилен, прогретый в атмосфере азота: найдено, % C 92,54; H 3,21.

Полиаценафтилилен, прогретый в воздухе: найдено, % C 90,62; H 3,05.

После дальнейшего нагревания при 900° полимер в воздухе большей частью сгорает. Полимер в атмосфере азота теряет 39% первоначального веса. Найдено, % C 92,56; H 0,69.

Свойства полимера и обсуждение результатов

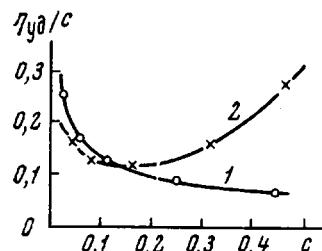
Инфракрасные спектры. ИК-спектр полиаценафтилилена отличается от исходного полиаценафтилена появлением нескольких новых максимумов поглощений — при 1050, 1085 и 1738 cm^{-1} . Последние два максимума наблюдаются также и в аценафтилене (1085 и 1745 cm^{-1} ; разницу в 7 cm^{-1} можно объяснить сопряжением) и исчезают при его полимеризации. Это, а также и их появление в полиаценафтилилена, можно считать указанием на то, что они являются характерными для двойной связи между первым и вторым атомами в аценафтиленовом цикле.

ИК-спектры полиаценафтилиленовых образцов, прогретых в воздухе и в азоте до 500°, почти не различаются между собой. Они характеризуются большой интенсивностью поглощения фона. Имея в виду, что оба полимера после термообработки оказываются нерастворимыми, можно считать, что они уже обладают пространственной структурой. Появление «эффекта фона» в таких случаях описано [6].

Парамагнитные свойства. Полиаценафтилилен показывает интенсивный сигнал ЭПР. Сигнал симметричный и узкий, с шириной 4—6 э и с g-фактором свободного электрона. В растворе сигнал сохраняет свой вид

и ширину. Сверхтонкую структуру обнаружить не удалось. Число парамагнитных частиц определяли сравниванием с дифенилциркулгидразилом. Оно варьирует от $4,6 \cdot 10^{17}$ спин/г для более светлых образцов полимера до $9,0 \cdot 10^{18}$ спин/г для черных полимеров. Прогревание полиаценафтилилена до 500° увеличивает число парамагнитных частиц: в полимере, прогретом в атмосфере азота, до $4,0 \cdot 10^{19}$ спин/г, а в прогретом в воздухе — до $5,2 \cdot 10^{19}$ спин/г. Полиаценафтилилен, прогретый до 900° , показывает отличающийся сигнал ЭПР — очень сильный и широкий; он будет в дальнейшем исследован. Все измерения ЭПР сделаны

в атмосфере воздуха при помощи аппарата с частотой 2900 Мгц и с магнитной модуляцией 60 кгц.



Зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов полиаценафтилилена:

1 — в дихлорэтане, 2 — в диметилформамиде

никновение лучей света к таблетке. Температуру измеряли термопарой, находящейся в одном из латунных электродов, и отстоящей на 0,1 мм от таблетки. При остывании ячейки измеряли температуру и сопротивление термометром с точностью измерения $\pm 10\%$. Измерительное напряжение — 100 в постоянного тока. Установлено, что температурная зависимость электропроводности удовлетворяет уравнению $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$. Для разных образцов полиаценафтилилена $\sigma_{25^\circ} = 2,34 \cdot 10^{-11} - 3,63 \cdot 10^{-11}$; $\sigma_0 = 8,91 \cdot 10^{-10} - 2,82 \cdot 10^{-10}$ ом⁻¹·см⁻², а энергия активации $E = 0,09 - 0,05$ эв. После прогрева до 500° в атмосфере азота проводимость увеличивается до $\sigma_{25^\circ} = 9,55 \cdot 10^{-7}$; $\sigma_0 = 4,79 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹·см⁻², $E = 0,22$ эв.

Качественное определение знака термо-ЭДС показало, что полиаценафтилилен является полупроводником *p*-типа.

Вязкость растворов полиаценафтилилена. Растворы полиаценафтилилена в дихлорэтане показывают аномальную зависимость $\eta_{уд}/c$ от c (см. рисунок, кривая 1). Голдфингер [7] установил подобную зависимость для синтезированных им полифениленов и объяснил ее ассоциацией макромолекул. Поскольку растворимость полифениленов Голдфингера указывает на их разветвленность, можно допустить, что разветвленность может также быть причиной указанной аномалии, так как для таких полимеров описаны аномалии в вязкости их растворов [8]. Полиаценафтилилен был получен нами из полиаценафтилена, растворы которого показывали нормальную зависимость $\eta_{уд}/c$ от c . В таком случае можно предположить, что и молекулы полиаценафтилилена являются линейными, неразветвленными. Тогда описанную аномалию вязкости можно объяснить прежде всего ассоциацией макромолекул, содержащих систему сопряжения. Аномалии вязкости растворов сопряженных полимеров описывались неоднократно [9, 10].

Мы исследовали также вязкость растворов полиаценафтилилена и в ДМФ при одинаковых прочих условиях. Оказалось, что кривая зависимости $\eta_{уд}/c$ от c также имеет аномалии, но характер ее хода несколько иной (см. рисунок, кривая 2). По-видимому, большая полярность ДМФ по сравнению с дихлорэтаном оказывает влияние на ассоциации макромолекул в растворе. Аномальный ход кривых $\eta_{уд}/c$ от c не дает возможности правильно определить значения $[\eta]$.

Полиаценафтилилен является полностью ароматическим полимером. Его структура подтверждается высокой степенью дегидрирования исходного полимера, ИК-спектрами, а также комплексом свойств, присущих полимерам с системой сопряжения. Результаты анализов расходятся с вычисленными. Это можно объяснить тем, что при условии анализа происходит графитизация полимера и полученный продукт весьма трудно сгорает. То же самое происходит и при прогревании полимера. Подобные результаты анализов получены и для других сопряженных полимеров [11].

Согласно нашим предположениям полиаценафтилилен оказался растворимым во многих растворителях. Хотя и существует взаимодействие между макромолекулами, однако оно не так велико, чтобы воспрепятствовать растворению. Это взаимодействие проявляется в том, что в твердом состоянии полиаценафтилилен обладает свойствами полимеров с системой сопряжения, а в растворе молекулы его ассоциированы даже в весьма разбавленных растворах.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить И. М. Панайотова за полезные советы, П. Ковачева за помощь в экспериментальной части работы и Н. Йорданова за снятие ЭПР-спектров.

Выводы

1. Дегидрированием полиаценафтилена получен полностью ароматический полимер полиаценафтилилен.
2. Установлено, что полиаценафтилилен обладает свойствами полимеров с системой сопряжения — дает сигнал ЭПР, обладает полупроводниковыми свойствами, имеет темную окраску и т. д.

Институт органической химии
Болгарской АН, г. София

Поступило в редакцию
29 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Yamada, M. Yanagita, E. Kobayashi, Repts. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 37, 197, 1961; Chem. Abstrs, 55, 26510, 1961.
2. A. Yamada, M. Yanagita, E. Kobayashi, J. Polymer Sci., 61, 514, 1962.
3. V. M. Story, G. Carty, J. Res. Nat. Bur. Standards, A68, 165, 1964.
4. N. Vene, G. Mohorcic, «J. Stefan» Inst. Repts., (Ljubljana), 5, 71, 1958; Chem. Abstrs, 53, 17634, 1959.
5. A. I. Vogel, Practical organic chemistry, III Ed. Longmans, Green and Co, London, 1957, p. 948.
6. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1961.
7. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949; G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
8. H. Bätzger, Makromolek. Chem., 12, 145, 1954.
9. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960; 3, 1491, 1961; Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 705.
10. В. В. Пеньковский, Высокомолек. соед., 6, 1755, 1964.
11. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.