

УДК 678.01:54

**БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ  
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ**

***А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. Н. Поляков,  
О. К. Трошкова***

К настоящему времени методами полимеризации и поликонденсации получено большое число полимеров с системой сопряженных кратных связей [1–6]. Интерес к этому классу полимеров обусловлен прежде всего их своеобразными магнитными и электрическими свойствами. Особенно интересны полимеры, содержащие в цепи сопряжения гетероатомы (азот, серу и т. д.) [7, 8].

Однако все эти жесткоцепные полимеры обладают невысоким молекулярным весом, что сильно ухудшает их физико-механические свойства и снижает возможности получения полимерных материалов на их основе.

Нами предложен следующий путь получения полимерных цепей повышенного молекулярного веса с полисопряженными участками в цепи. Вначале поликонденсацией с избытком одного из реагентов получают блоки с системой сопряжения, содержащие на концах функциональные группы. Эти блоки имеют молекулярный вес несколько ниже, чем при поликонденсации эквимольных количеств исходных веществ, но гораздо лучше растворимы. Далее осуществляется реакция сочетания этих блоков между собой с помощью бифункциональных сшивающих агентов. В результате образуются макромолекулярные цепи, обладающие более высоким молекулярным весом, чем исходные полисопряженные блоки.

**Результаты и их обсуждение**

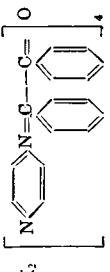
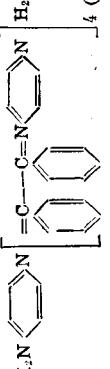
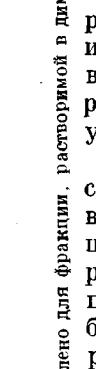
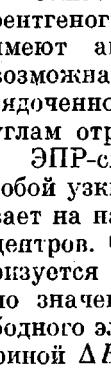
Указанный путь иллюстрируется на примере полишиффового основания, полученного поликонденсацией *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА) и бензила (БЛ).

Учитывая ступенчатый механизм реакции поликонденсации, мы предполагали получить растворимые полисопряженные блоки с приемлемым выходом даже в замкнутой системе. Эти блоки были получены поликонденсацией *n*-ФДА и БЛ в ампулах при 180 и 250° и соотношениях *n*-ФДА : БЛ = 1 : 1; 5 : 4; 4 : 3. Результаты опытов показали, что при поликонденсации с избытком одного из реагентов в замкнутой системе возможно получить олигомерные блоки с молекулярным весом меньшим, чем при эквимольном соотношении, но со значительно лучшей растворимостью. То, что олигомерные блоки, полученные при эквимольном соотношении реагентов, растворяются только в диметилформамиде или в серной кислоте, по-видимому, объясняется не только более высоким молекулярным весом, но и возможным образованием водородных связей между концевыми аминными и карбонильными группами этих блоков.

Для повышения молекулярного веса растворимых блоков и увеличения выхода необходимо в процессе поликонденсации смещать равновесие в сторону образования полимера, поэтому поликонденсацию проводили в токе инертного газа при повышенной температуре в вакууме [10].

Таблица 1

Продукты поликонденсации *n*-ФДА и БЛ при 250° со смещением равновесия

Продукт, №	Структурная формула полимера	Мольное соотношение <i>n</i> -ФДА/БЛ	Валод-полимера, %	Элементарный состав				вычислено				Молекулярный вес	<i>T</i> <sub>разм.</sub> , °С		
				найдено				вычислено							
				C	H	N	O	C	H	N	O				
1	II, 	1 : 1	42,4	81,6	5,6	9,5	3,3	84,0	5	9,8	1,1	1240 *	159—160		
2	 H <sub>2</sub> N 	5 : 4	57,8	80,5	5,6	11,4	—	83,3	5,2	11,5	—	1330	168—170		
3		4 : 3	85,0	80,3	5,8	10,7	—	83,5	5,2	11,3	—	1000	145—150		

\* Определено для фракции, растворимой в диметилформамиде.

По этой методике были получены олигомерные бифункциональные блоки (табл. 1) с молекулярными весами ~1000, обладающие хорошей растворимостью в бензole, хлороформе, ацетоне и т. д. Продукты поликонденсации представляли собой порошки черного цвета. Очистку от исходных веществ проводили экстракцией этиловым спиртом, так как переосаждением в системе хлороформ—изооктан полностью удалить их не удавалось. Очищенные продукты анализировали методом тонкослойной хроматографии [11], который показал (табл. 2), что после экстракции олигомеры не содержат *n*-ФДА и БЛ. Продукты поликонденсации разделяются на 2—3 компонента, что свидетельствует о полидисперсности полученных полимеров.

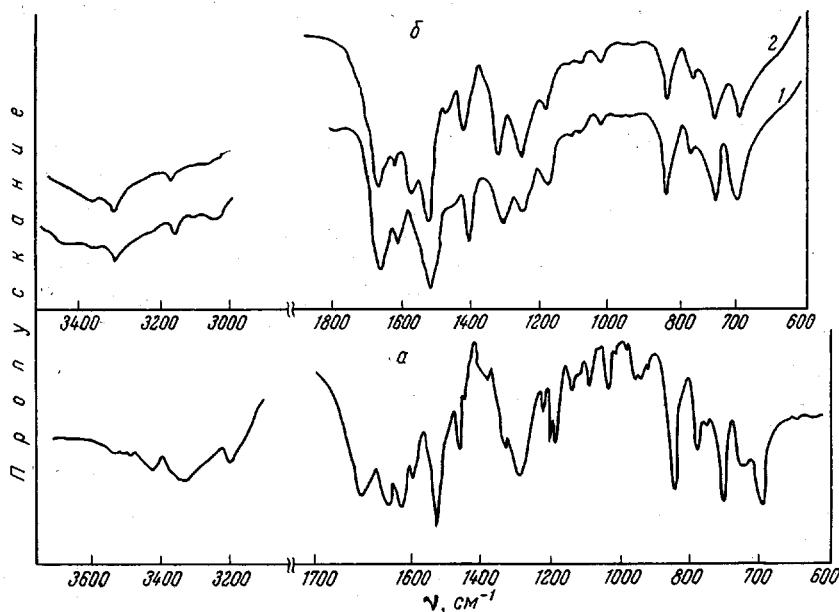
В ИК-спектре продукта поликонденсации *n*-ФДА (БЛ в соотношении 4 : 3 (рисунок)) обнаружены полосы: 3450, 3368, 3230  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным, и 1625  $\text{cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям  $-\text{NH}_2$ -группы, 1650  $\text{cm}^{-1}$  — колебаниям  $>\text{C}=\text{N}$ -связи. Отсутствие пика в области 1670—1700  $\text{cm}^{-1}$ , характерного для валентных колебаний  $>\text{C}=\text{O}$ -группы, подтверждает наличие двух концептуальных аминных групп.

Олигомерные блоки согласно рентгенографическим данным имеют аморфную структуру; возможна лишь небольшая упорядоченность, соответствующая углам отражения  $\theta = 9—10^\circ$ .

ЭПР-спектры представляют собой узкий синглет, что указывает на наличие парамагнитных центров. Сигнал ЭПР характеризуется *g*-фактором, близким по значению к *g*-фактору свободного электрона 2,0023 и шириной  $\Delta H$  от 10 до 15 э, что соответствует литературным данным для полупроводниковых полимеров [1—4].

Вторым этапом работы явилось сочетание полученных

растворимых олигомерных блоков с аминными концевыми группами между собой с помощью диизоцианатов и дикарбоновых кислот. Мы предполагали, что метиленовые цепочки будут играть роль гибких шарниров между жесткими блоками. В качестве спивающих агентов использовали себациновую кислоту (СБ), 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДЦ) и 2,4-толуи-



ИК-спектры продукта поликонденсации *n*-ФДА : БЛ = 4 : 3 (а) продуктов сочетания олигомерных блоков (б) с себациновой кислотой (1) и 1,6-гексаметилендиизоцианатом (2)

лендиизоцианат (ТДЦ); условия сочетания и свойства продуктов описаны в табл. 3.

Продукты сочетания, так же как и исходные олигомерные блоки, в спектрах ЭПР давали узкий синглет с *g*-фактором  $2,0018 \pm 0,0005$ .

В ИК-спектрах продуктов сочетания появляются полосы 3330, 3140  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие наличие ассоциированной вторичной амидной

Таблица 2  
Значения *Rf* для олигомерных блоков

Фракция №	Система растворителей		
	$\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 95 : 5$	$\text{C}_6\text{H}_6 : \text{эфир} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 85 : 15 : 10$	$\text{CHCl}_3 : \text{эфир} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CCl}_4 = 30 : 10 : 10 : 50$
1	0,38	0,66	0,89
3	0,63	0,70	—
1	0,29	0,34	—
2	0,466	0,54	—
1	0,38	0,65	0,91
3	0,62	0,72	—

группы. Исчезновение полос 3450, 3368, 3230 (обертона  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ),  $1625 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующих валентным и деформационным колебаниям первичной  $-\text{NH}_2$ -группы, подтверждает, что  $-\text{NH}_2$ -группы вовлечены в реакцию сочетания. Появляется полоса  $1685 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для ва-

лентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ -группы. Полосы 1310, 1255  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{C}-\text{N}$  связи, сохраняются.

Продукты сочетания обладали гораздо более высокой температурой размягчения (до 380°), чем исходные олигомеры; вместе с этим резко ухудшилась их растворимость. Полученные в концентрированной серной кислоте значения характеристической вязкости сравнительно невысоки; возможно, что растворение в серной кислоте сопровождается некоторой деструкцией продуктов сочетания.

Образовавшиеся NH-группы могут образовывать как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи с карбонильными группами [12], что наряду с увеличением молекулярного веса также должно приводить к ухудшению растворимости. Поскольку в проведенных опытах при сочетании жестких олигомерных блоков с помощью сравнительно короткоцепных спивающих агентов не удалось получить растворимых продуктов сочетания, было проведено сочетание жестких блоков с достаточно длинными гибкими блоками полибутадиенгликоля (ПБГ) с помощью дизоцианатов (табл. 4).

Были получены растворимые продукты сочетания, обладающие достаточно высокой характеристической вязкостью (в хлороформе при 20°).

Таблица 3

Условия сочетания олигомерных блоков и характеристики получаемых продуктов \*

Продукт, №	Реагенты		Мольное соотношение реагентов	Условия реакции	Время реакции, часы	Температура реакции, °С	Цвет продукта	Т. разм., °С	[η], дл/г	Выход, %
	олигомерные блоки	спивающие агенты								
4	3	СБ	1 : 1	Расплав	3	250	Коричневый	212—214	0,18	74,5
5	3	СБ	1 : 1	Расплав	3 + 1 в вакууме	250	Коричневый	205—212	0,215	82,0
6	3	ГМДЦ	1 : 1,1	Раствор в нитробензоле	6	155	Серо-зеленый	318—320	0,45	64,2
7	3	ПДЦ	1 : 1,1	То же	6	155	Коричневый	380	0,32	50,3

\* Характеристическая вязкость исходного блока 0,12 дл/г.

Таблица 4

Условия сочетания жестких и гибких олигомерных блоков \*

Продукт, №	Реагенты		Мольное соотношение	Растворитель	Время реакции, часы	Температура реакции, °С	Цвет продукта	[η], дл/г	Выход, %
	1	2,3							
8	3	ГМДЦ + ПБГ	1 : 2 1 : 1	Нитробензол	4	25	Коричневый	0,425	43,2
9	3	ГМДЦ + ПБГ	1 : 2 1 : 1	Тетрагидрофuran	4	25	То же	0,54	47,4
10	3	ГМДЦ + ПБГ	1 : 2 1 : 1	Нитробензол	4	145	» »	0,72	50,0

\* Характеристическая вязкость исходных блоков в хлороформе 0,08.

Использование гибких блоков различной природы открывает широкие возможности для синтеза блок-сополимеров, содержащих блоки с системой со-пряженных кратных связей.

### Экспериментальная часть

*n*-ФДА дважды перекристаллизовывали из сухого пропилового спирта; т. пл. 139,5°. БЛ дважды перекристаллизовывали из этилового спирта; т. пл. 94,9°.

1,6-ГМДЦ сушили хлористым кальцием, перегоняли в токе инертного газа и отбирали фракцию с т. кип. 135,5—136° (10 мм),  $n_D^{20}$  1,4667. Нитробензол сушили хлористым кальцием, перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 97° и  $n_D^{20}$  1,5525.

Поликонденсацию в ампулах проводили при удалении кислорода в течение 6 час., после чего продукты извлекали и экстрагировали исходные вещества этанолом.

Полибутиденингликоль получали по методике [13], молекулярный вес 3400 (определен криоскопически).

Поликонденсацию со смещением равновесия проводили в трехгорной полуэритровой колбе с обратным холодильником в течение 6 час. при 250° в токе азота. Через 6 час. проводили удаление воды при 10 мм в течение 2 час. Продукт обрабатывали аналогично полимерам, полученным в ампулах.

Сочетание олигомерных блоков между собой проводили: а) при помощи себациновой кислоты в ампулах в токе инертного газа при 10 мм; полученный полимер экстрагировали этанолом и сушили; б) в растворе нитробензола при постепенном подъеме температуры до 155° [9]. Сочетание олигомерных блоков и гибких блоков полибутиденингликоля с помощью ГМДЦ проводили в колбе объемом 250 мл в токе инертного газа при непрерывном перемешивании в растворе нитробензола или тетрагидрофурана.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле и в таблетках из КВг. Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе УРС-50-И со скоростью вращения образца 2°/мин. в области углов 3—20°, применяя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 при 300 и 77° К в кварцевых амплитудах диаметром 5 мм.

Хроматографию в тонком слое проводили на пезакрепленном слое окиси алюминия активности II—III. Наличие *n*-ФДА определяли парами иода, а БЛ по методике [14].

Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде в концентрированной серной кислоте при 40° и в хлороформе при 20°.

Молекулярный вес определяли изопиестическим методом в хлороформе, бензоле и диметилформамиде.

### Выводы

1. Разработаны условия синтеза растворимых олигомерных блоков с системой сопряжения и концевыми аминными группами из *n*-фенилендиамина и бензила. Полученные олигомеры рентгенографически аморфны и обладают полупроводниковыми свойствами.

2. Разработаны условия применения тонкослойной хроматографии для контроля очистки олигомеров от исходных веществ и характеристики молекулярной неоднородности получаемых продуктов. Показано, что чистые олигомерные блоки молекулярно неоднородны и состоят из 2—3 фракций.

3. Показана возможность сочетания олигомерных блоков динзоцианатами и дикарбоновыми кислотами с образованием продуктов более высокого молекулярного веса, чем исходные блоки. Продукты сочетания рентгенографически аморфны и обладают полупроводниковыми свойствами.

4. Разработаны условия и показана принципиальная возможность сочетания жестких блоков с системой сопряженных C=N-связей и гибких блоков с образованием растворимых блок-сополимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 759.
2. В. А. Каргии, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507, 1860.
3. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.
4. А. И. Маклаков, Л. И. Маклаков, Высокомолек. соед., 8, 213, 1966.
5. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., 7, 835, 1965.
6. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 881.
7. В. В. Пеньковский, Высокомолек. соед., 6, 1755, 1964.
8. Сб. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 258.
9. T. Hasimoto, Chem. High Polymer Japan, 24, 256, 598, 1966.
10. В. В. Коршак, Химия и химич. технология, Бурят. АН ССР, 1966, 25.
11. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, изд-во «Наука», 1960, стр. 21.
12. S. Sutherland, Disc. Faraday Soc., 9, 274, 1950.
13. W. Rasmuss, J. Polymer Sci., A2, 2571, 1964.
14. Ф. Файгель, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1962, стр. 285.

---

## BLOCK-COPOLYMERS ON THE BASIS OF THE OLIGOMERS WITH CONJUGATED MULTIPLE BONDS

*A. I. Yakubchik, B. I. Tikhomirov, Yu. N. Polyakov, O. K. Troshkova*

### Summary

Synthesis of soluble oligomers with conjugated multiple bonds and terminal amine groups from *p*-phenylenediamine and benzyl has been achieved. The oligomers are amorphous semiconductors. Thin layer chromatographic technique has been developed for testing purity and molecular inhomogeneity of the oligomers. Combination of the blocks by means of diisocyanates and dicarboxylic acids results in semiconducting products of higher molecular weight. Possibility of combination of rigid and flexible blocks in order to prepare soluble block-copolymers has been shown.