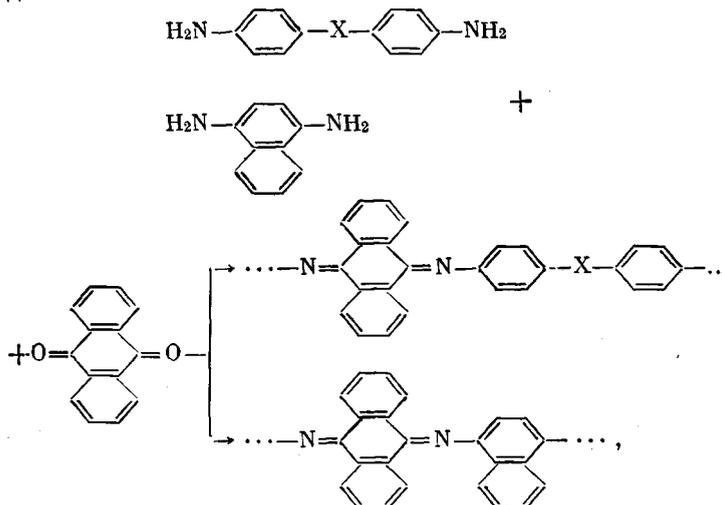


## ПОЛИАНТРАХИНОНИМИНЫ

А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров,  
Н. И. Мягчилова, А. А. Дулов, С. М. Межиковский,  
Л. А. Абрамова

Известно, что взаимодействие аминов с карбонилсодержащими соединениями протекает с образованием О, N-полуацеталей, которые, как правило, нестабильны и превращаются в соответствующие альд- или кетимины (основания Шиффа). Ароматические кетоны обычно с трудом вступают в реакцию с ароматическими аминами; реакцию проводят при повышенной температуре с кислотными катализаторами [1, 2].

Ранее была показана возможность получения полимерных продуктов при высокотемпературной поликонденсации антрахинона с *p*-фенилендиамином или бензидином в расплаве [3] и указано на их высокую термостабильность. Нами были синтезированы и исследованы полиантрахинонимины (ПАХИ) совместной конденсацией антрахинона с различными ароматическими диаминами



где X = —O—; —S—; —SO<sub>2</sub>—; —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— или отсутствует в растворе в полифосфорной кислоте (ПФК).

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Исходные соединения.** Антрахинон (т. пл. 286°), бензидин (т. пл. 127—128°), 4,4'-диаминодифенилоксид (т. пл. 194—194,5°), 4,4'-диаминодифенилсульфид (т. пл. 107—108°), 4,4'-диаминодифенилсульфон (т. пл. 176°), 4,4'-диаминодифенилэтан (т. пл. 135°) и 1,4-диаминонафталин (т. пл. 207,5°) перекристаллизовывали из этилового спирта.

**Поликонденсация.** Антрахинон и соответствующий ароматический диамин, взятые в соотношении 1:1,02 (избыток диамина брали ввиду незначительной его возгонки в процессе синтеза) нагревали в растворе ПФК при перемешивании в атмосфере аргона при 190° и различном времени выдержки. Реакционный раствор выливали в воду; выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, растворяли в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, снова высаживали в воду и отделяли на фильтре. Конечный продукт, промытый водой до pH = 7 и затем ацетоном, высушивали в вакууме 10<sup>-4</sup> мм при 160—180° в течение 8—10 час.

Условия синтеза, элементарный состав и выход полученных полимеров представлены в табл. 1.

Кроме того, взаимодействие антрахинона с бензидином проводили в расплаве в атмосфере аргона при 300° в течение 4 час. Очистку полимера производили аналогично описанному выше.

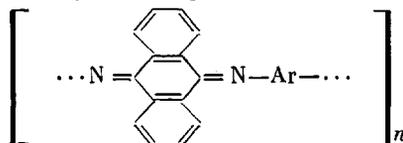
Синтезированные ПАХИ представляют собой порошки от темно-коричневого до черного цвета. Помимо конц.  $H_2SO_4$  они растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, гексаметилфосфортриамиде и некоторых других растворителях. Из данных табл. 1 видно, что для каждого ароматического диамина с увеличением времени синтеза повышается выход полимера. Для ПАХИ на основе диаминонафталина была выделена нерастворимая в  $H_2SO_4$  фракция, количество которой возрастало с увеличением времени синтеза, по-видимому, за счет повышения вероятности межмолекулярной сшивки цепей.

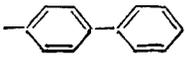
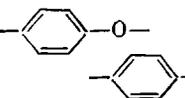
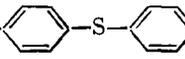
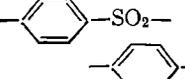
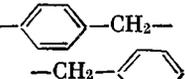
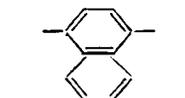
Из табл. 1 видно, что элементарный состав синтезированных полимеров довольно хорошо согласуется с вычисленным. Увеличение времени реакции сопровождается незначительным уменьшением содержания азота и увеличением содержания углерода, что связано с уменьшением доли концевых  $NH_2$ -групп. При сравнении ПАХИ, полученных конденсацией антрахинона и бензидина в ПФК и в расплаве, видно, что при одном и том же времени синтеза в расплаве выход полимера выше, но значительно меньше выход растворимой фракции.

Предполагаемую структуру синтезированных ПАХИ подтверждают их ИК-спектры, представленные на рис. 1. Во всех спектрах присутст-

Таблица 1

Условия синтеза, элементарный состав и выход ПАХИ



Ar	Полимер. №	Время реакции, часы	Элементарный состав, %					Общий выход полимера, % от веса мономера	η <sub>пр</sub> 1%-го раствора в $H_2SO_4$ при 25°, дЛ/г
			C	H	N	S	O (по разности)		
	1	4	86,52	4,52	7,66	—	1,30	31,0	0,04
	2*	4	86,91	4,70	7,86	—	0,53	69,0**	0,16
	3	20	87,37	4,48	7,74	—	0,41	79,0	0,12
	Вычислено		87,66	4,49	7,85	—	—	—	—
	4	4	82,79	4,55	7,44	—	5,32	29,0	0,05
	5	60	83,31	4,49	7,52	—	4,69	82,0	0,11
	Вычислено		83,86	4,30	7,54	—	4,30	—	—
	6	4	79,81	4,30	6,99	7,80	1,10	43,0	0,05
	7	60	80,08	4,15	7,30	8,07	0,40	81,7	0,13
	Вычислено		80,32	4,16	7,22	8,30	—	—	—
	8	4	73,39	4,05	6,36	7,40	8,80	35,0	0,05
	9	20	73,85	3,90	6,51	7,27	8,47	72,0	0,06
	10	60	74,0	3,85	6,72	7,55	7,88	79,0	0,10
	Вычислено		69,1	3,54	6,20	7,07	14,09	—	—
	11	4	86,93	5,40	7,15	—	0,52	30,0	0,08
	12	20	87,03	5,26	7,31	—	0,40	74,5	0,14
	Вычислено		87,48	5,23	7,29	—	—	—	—
	13	4	85,40	4,40	8,19	—	2,01	39,0	0,06
	14	20	86,60	4,35	8,43	—	0,62	67,2**	0,12
	15	60	86,68	4,36	8,49	—	0,47	78,0**	0,15
	Вычислено		87,25	4,26	8,49	—	—	—	—

\* Получен в расплаве при 300°.

\*\* Содержание нерастворимой в конц.  $H_2SO_4$  фракции составляет 77,7 (для полимера 2), 2 — 3 (для полимера 14) и 15% (для полимера 15) от общего выхода полимера.

вуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей С—Н (3075—3050  $\text{см}^{-1}$ ) и С=C (1620—1610, 1595—1585 и 1515—1419  $\text{см}^{-1}$ ) бензольного кольца, а также полосы поглощения (807—790, 757—730 и 725—710  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для пара-замещенных бензольных колец [4, 5].

В ИК-спектрах всех полимеров присутствует полоса 1670—1660  $\text{см}^{-1}$ , указывающая на валентные колебания концевой группы С=О антрахинона. Причем для каждого типа полимера с увеличением молекулярной массы наблюдается закономерное уменьшение интенсивности этой полосы поглощения. Полосы поглощения в области 1355—1320 и 1300—1280  $\text{см}^{-1}$ , по всей вероятности, можно объяснить валентными колебаниями С—N-групп в ароматических вторичных аминах, а в области 1650—1630  $\text{см}^{-1}$  — валентными колебаниями иминных групп С=N. Кроме общих полос поглощения, в ИК-спектрах ясно видны и различия, определяемые различием в структуре полимеров. Так, для ПАХИ на основе диаминодифенилового эфира имеются полосы поглощения 1230 и 1035—1030  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие асимметричные и симметричные валентные колебания связей С—О—С в простых ароматических эфирах (к ним можно отнести

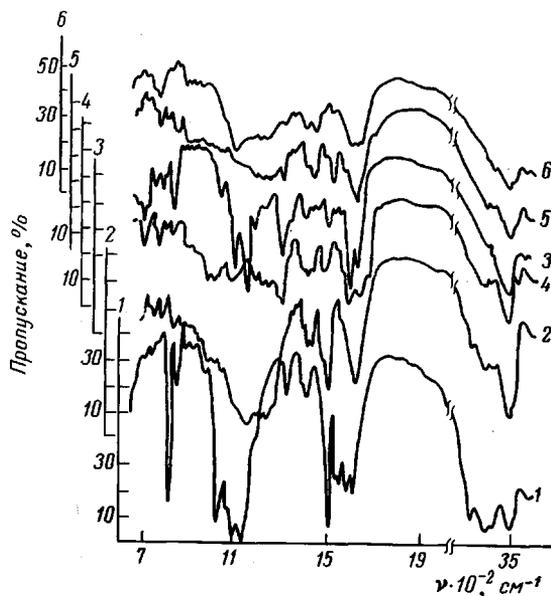


Рис. 1. ИК-спектры полимеров 3 (1), 5 (2); 7 (3), 10 (4); 12 (5) и 15 (6)

Рис. 1. ИК-спектры полимеров 3 (1), 5 (2); 7 (3), 10 (4); 12 (5) и 15 (6)

### Электрические свойства ПАХИ

Таблица 2

Полимер *, №	Электрические характеристики					
	-lg $\sigma_{20}$	после прогрева до				
		150°		250°		
		E, эв	-lg $\sigma_{150}$	E, эв	-lg $\sigma_{150}$	-lg $\sigma_{250}$
3	10,75	0,94	10,0	1,25	10,20	8,10
5	10,37	0,53	6,25	0,53	6,60	5,35
7	8,20	0,18	5,00	—	—	—
9	10,70	0,37	7,20	0,36	7,07	6,17
12	11,12	0,46	7,70	0,45	6,65	5,60
14	6,78	0,27	5,60	0,27	5,35	4,60
15	6,69	0,097	4,55	0,097	4,55	4,25

\* Номера полимеров соответствуют номерам в табл. 1.

также и полосы 1200  $\text{см}^{-1}$ ). В ИК-спектре ПАХИ на основе диаминодифенилсульфона интенсивные полосы поглощения в области 1300 и 1285—1280  $\text{см}^{-1}$  относятся к асимметричным, а в области 1145—1140  $\text{см}^{-1}$  — к симметричным валентным колебаниям  $\text{SO}_2$ -группы. В ИК-спектре полимера на основе диаминодифенилэтана наблюдается появление полос поглощения валентных (2930—2925 и 2850—2830  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационных (1440 и

1427  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний метиленовых групп, а для ПАХИ на основе диаминонафталина резко увеличивается интенсивность полосы 1440  $\text{см}^{-1}$ , характерной для скелетных колебаний конденсированных ароматических систем.

Из результатов вискозиметрических измерений в 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2 и табл. 1) следует, что для каждого типа полимера увеличение времени синтеза повышает значение приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$ . Кроме того, существенное увеличение  $\eta_{\text{пр}}$  наблюдается и при проведении синтеза при высокой температуре в расплаве.

Исследование термической и термоокислительной деструкции ПАХИ показало, что наиболее термостой-

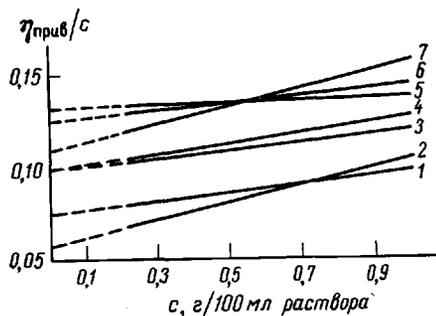


Рис. 2.  $\eta_{\text{пр}}$  растворов ПАХИ в 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25 \pm 0,05^\circ$  для образцов 13 (1); 10 (2); 5 (3); 3 (4); 7 (5); 12 (6) и 15 (7)

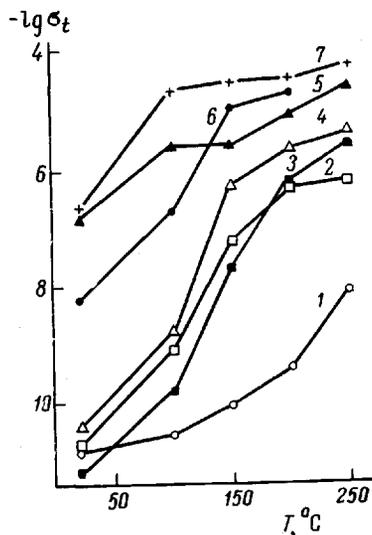


Рис. 3. Зависимость электропроводности ПАХИ от температуры для полимеров 3 (1); 9 (2); 12 (3); 5 (4); 7 (5); 14 (6) и 15 (7)

ким является полимер на основе диаминодифенилэтана. Он практически не теряет в весе при динамическом нагревании в аргоне до  $600^\circ$ , а при  $900^\circ$  потери составляют всего 13,5%. На воздухе при  $600^\circ$  потери в весе — 31%. Несколько меньшей термостабильностью обладает ПАХИ на основе диаминонафталина; наихудшим в этом отношении является полимер на основе бензидина. Термическая и термоокислительная устойчивость остальных ПАХИ приблизительно одинакова. Для них интенсивные потери веса начинаются при нагревании на воздухе в интервале  $300\text{—}350^\circ$  и в инертной атмосфере — при  $400\text{—}450^\circ$ . Детальное рассмотрение результатов исследования термической и термоокислительной деструкции ПАХИ является предметом следующего сообщения.

Все синтезированные ПАХИ дают интенсивный сигнал ЭПР — симметричный синглет, соответствующий концентрации парамагнитных частиц  $10^{15} - 10^{20}$  спин/г.

Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  полимеров была измерена при постоянном токе в вакууме ( $10^{-4}$  мм) при  $200\text{—}250^\circ$  для таблеток, спрессованных под давлением 5 т/см<sup>2</sup> (рис. 3). Значение  $\sigma$  и энергии активации проводимости  $E$  после прогревания в вакууме до 150 и  $250^\circ$  представлены в табл. 2. Как видно из рис. 3 и табл. 2, введение в структуру макромолекул промежуточных  $-\text{O}-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-$  групп приводит к повышению  $\sigma$ ; наиболее существенное повышение электропроводности наблюдается для полимера с промежуточными сульфидными группами (полимер 7). Этот факт следует отметить особо, поскольку для разных серий полимеров, изученных ранее [6—8], было показано, что серные мостики ухудшают электрические свойства примерно в той же степени, что и группы  $-\text{O}-$  и  $-\text{SO}_2-$ . Наилучшими электрическими свойствами обладают полиантрахиноннафтиленимины. Увеличение времени син-

К статье А. А. Берлина и др.

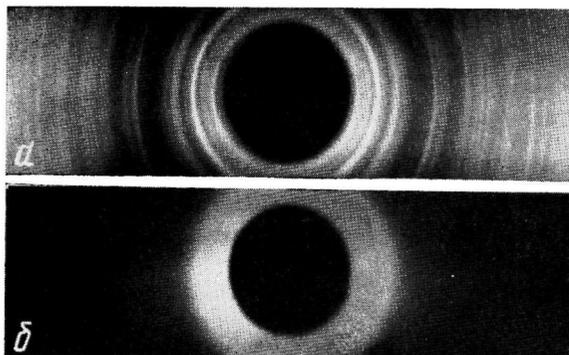


Рис. 4. Рентгенограмма ПАХИ на основе бензидина (а) и 4,4'-диаминодифенилэтана (б)

К статье Г. Н. Погашовой и др., к стр. 451

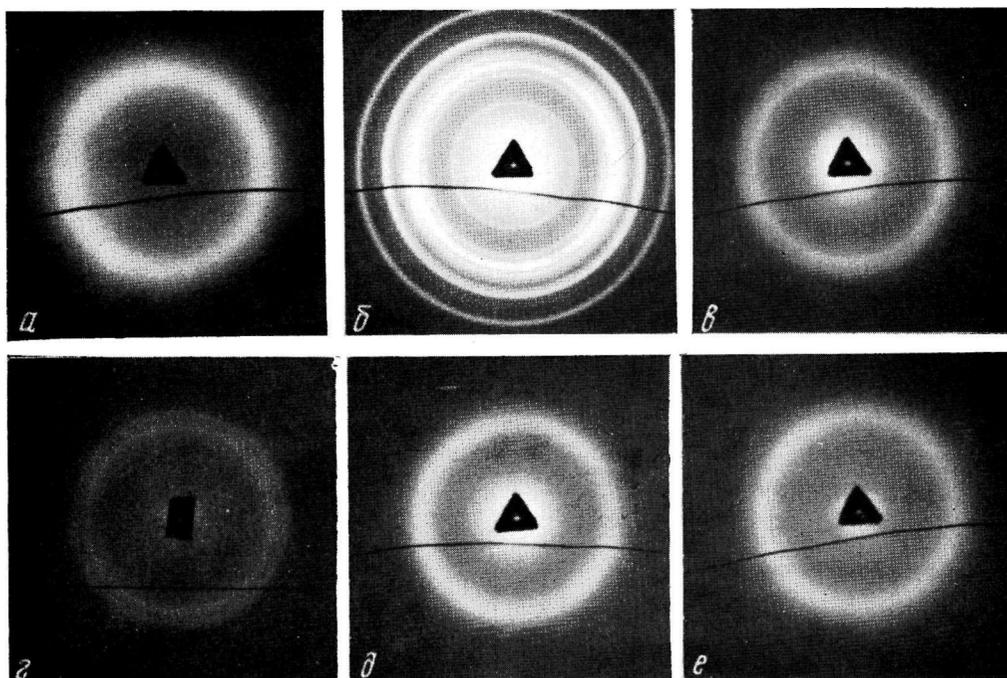


Рис. 2. Рентгенограммы исходных НК (а), гуттаперчи (б) и продуктов их гидрохлорирования: ГХНК, содержащий 25,4 (с) и 30,3% Cl (е); гидрохлорид гуттаперчи, 24 (д) и 30,6% Cl (е)

теза этих полимеров, приводящее к межмолекулярным сшивкам (т. е. расширению размеров сопряженной системы), сопровождается дальнейшим улучшением электрических свойств.

Полученные результаты, в общем, хорошо согласуются с установленными в последние годы закономерностями, касающимися зависимости электрических свойств полимеров от характера сопряжения в молекулярной цепи [9]. Для изученной серии полимеров не удалось обнаружить общей закономерной связи между электрическими свойствами и упорядоченностью макромолекул, определенной рентгенографически.

Можно, однако, отметить два обстоятельства: во-первых, упорядоченность практически не изменяется после прогревания полимеров до  $250^\circ$  в вакууме, т. е. фактор упорядоченности не должен сказываться на результатах измерения электропроводности при повышенных температурах. Действительно, порядок изменения  $E$  и  $\lg \sigma_{150}$  полимеров после прогревания при  $150$  и  $250^\circ$  остается практически тем же самым (рис. 3). Кроме того, полимер 3 с наиболее низким значением  $\sigma$  оказался гораздо более упорядоченным, чем, например, полимер 12 с лучшей электропроводностью (рис. 4). Это соответствует наблюдениям, согласно которым более кристаллические полимеры являются зачастую худшими полупроводниками, чем аморфные. По-видимому, худшие электрические свойства более кристаллических полимеров обусловлены некопланарным взаимным расположением ароматических ядер в цепи, которое возникает при образовании молекулярных кристаллов полимера [10].

### Выводы

1. Взаимодействием антрахинона с различными ароматическими диаминами в растворе в полифосфорной кислоте получены полиантрахинонимины.

2. Изучены основные свойства полимеров. Показано, что наиболее устойчивыми к термической и термоокислительной деструкции являются полиантрахинонимины на основе диаминодифенилэтана и диаминонафталина.

3. Установлена связь между структурой полиантрахинониминов и их электрическими свойствами.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
28 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Coffey, K. Thomson, F. Y. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 856.
2. J. H. Billman, K. M. Tai, J. Organ. Chem., 23, 535, 1958.
3. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 204.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, В. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., 7, 835, 1965.
7. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, В. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
8. D. M. Carlton, D. K. McCarthy, R. H. Genz, J. Phys. Chem., 68, 2661, 1964.
9. А. А. Дулов, Успехи химии, 35, 1853, 1966.
10. Б. Э. Давыдов, Я. З. Захарян, Г. П. Карпачева, В. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.