

Выводы

1. Показано, что при полимеризации 2,3-диметилбутадиена (2,3-ДМБД) на системе (π -C₄H₇NiCl)₂ — хлоранил образуется кристаллический полимер с содержанием 1,4-транс-звеньев до 99%.

2. Установлено закономерное взаимное влияние 2,3-ДМБД и бутадиена на структуру формирующихся звеньев в процессе сополимеризации.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ten Fu Ien, J. Polymer Sci., 35, 533, 1959.
2. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, К. В. Нельсон, А. П. Березкина, Высокомолек. соед., А9, 2521, 1967.
3. Ten Fu Ien, J. Polymer Sci., 38, 272, 1959.
4. N. G. Gaulord, M. Stolka, V. Stepan, J. Kössler, J. Polymer Sci., C23, 317, 1968.
5. E. O. Fischer, H. Werniger, Z. Chem., 2, 174, 1962.
6. M. Honda, J. Rörl, V. Bazant, K. Prüby, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
7. M. Finegan, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.
8. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б9, 784, 1967.
9. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шареев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.

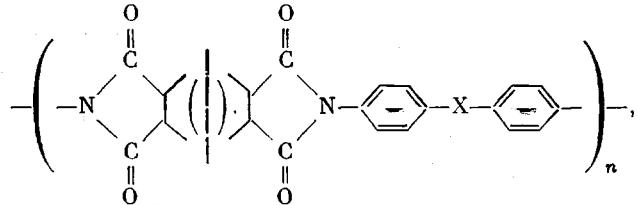
УДК 541.(64+49)

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колнинов,
А. Н. Праведников

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) полимеров, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные группировки, представляют в настоящее время интересный объект исследования в связи с установлением механизма электропроводности полимеров [1—3].

В настоящей работе методом электронной спектроскопии исследованы КПЗ ряда ароматических полиимидов общей структуры



где X = NH, NCH₃, NC₆H₅, S, O, CH₂, со следующими низкомолекулярными акцепторами электронов: *n*-хлоранилом, *o*- и *n*-броманилами, 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохиноном (ДХДЦ), 7,7',8,8'-тетрацианхинодиметаном (ТЦХМ), тетрацианэтиленом (ТЦЭ).

Полиимиды получали обычным двухстадийным методом [4, 5], при этом в качестве исходных использовали пиromеллитовый диангидрид (ПДА), диангидриды 3, 4, 3', 4'-дифенилоксидетракарбоновой (ДОДА), 3, 4, 3', 4'-дифенилсульфонетракарбоновой (ДСДА) и 3, 4, 3', 4'-бензофенонетракарбоновой (БФДА) кислот. Акцепторные добавки вводили в растворы соответствующих полiamидокислот (ПАК) в N, N-

диметилацетамиде, из которых затем отливали пленки. Циклодегидратацию ПАК в соответствующие полиамиды проводили при 200—230° в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм). С целью сохранения прочности пленок добавки вводили в мольном отношении 1:20 к звеньям полимера, хотя возможно получение гомогенных пленок при соотношениях 1:5 и более. Показано, что в тех случаях, когда можно наблюдать ИК-поглощение добавки в пленке (ТЦХМ), циклодегидратация ПАК не приводит к значительным изменениям концентрации добавки.

Спектры, полученные по разности поглощения полииimidных пленок с акцептором и без него, характеризуются широкой полосой в видимой области, указывающей на образование КПЗ. Так, например, полосы поглощения КПЗ *n*-хлоранила с полипиромеллитимидом на основе 4,4'-диаминодифениламина ($\lambda_{\text{макс}} \approx 540$ нм), модельным соединением — N-(4-дифениламино)фталимида (590 нм) и дифениламином (650 нм) близки

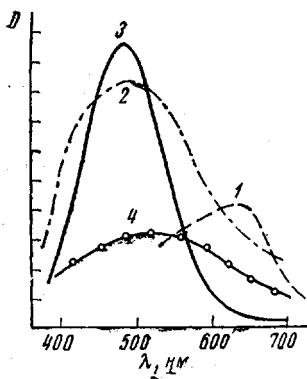


Рис. 1

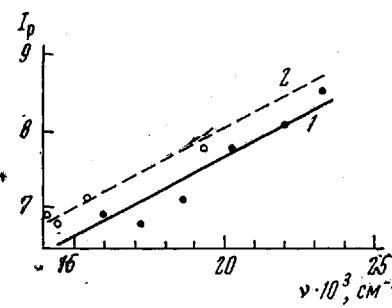


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения КПЗ полииимида на основе 4,4'-диамино-*N*-метилдифениламина и ДОДА с *n*-хлоранилом (1), о-броманилом (2), ТЦХМ (3) и ДХДЦ (4)

Рис. 2. Зависимость максимумов поглощения КПЗ *n*-хлоранила с полииimidами (1) и соответствующими дифенильными соединениями (2) от потенциалов ионизации последних

по форме, а смещение максимума поглощения в ряду дифениламин > модель > полииimid, очевидно, связано с влиянием электроноакцепторных имидных заместителей. Поглощение КПЗ в полипиромеллитимидах маскируется интенсивным поглощением самих полимеров в видимой области и его удается выявить лишь путем съемки разностных спектров. В полииimidах на основе ДОДА или ДСДА собственное поглощение полимеров слабее и смещено в коротковолновую сторону, благодаря чему полосы КПЗ отчетливо проявляются в спектрах, измеренных относительно воздуха. Типичные спектры приведены на рис. 1 для случая КПЗ полииимида из ДОДА и 4,4'-диамино-*N*-метилдифениламина с *n*-хлоранилом, о-броманилом, ТЦХМ и ДХДЦ. Как видно из данных таблицы, дифенильные соединения при введении в полииimidную цепь в основном сохраняют свой электронодонорный характер.

На рис. 2 приведены максимумы поглощения КПЗ полипиромеллитимидов (прямая 1) и соответствующих дифенильных соединений (прямая 2) с *n*-хлоранилом относительно потенциалов ионизации дифенильных соединений*. Полученные зависимости можно представить прямыми, идущими параллельно, что указывает на приблизительно одинаковое уменьшение (на $\sim 0,3$ эв) потенциалов ионизации донорных соединений при введении в полииimidную цепь. Максимумы полииimidных КПЗ практически не смещаются при изменении остатка диангидрида, как это

* Использованы первые адабатические потенциалы ионизации, определенные В. К. Потаповым с сотр.

Максимумы поглощения КПЗ *n*-хлоранила с дифенильными соединениями и полииimidами, содержащими аналогичные группировки в остатке диамина

X	Соединение или полимер	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	X	Соединение или полимер	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм
NH	Дифениламин	650	NC ₆ H ₅	Полииimid на основе БФДА	565
	Полипиромеллитимид	540		Полииimid на основе ДСДА	585
NCH ₃	N-метилдифениламин	700	S	Политерефталамид	635
	Полипиромеллитимид	630		Дифенилсульфид	520
	Полииimid на основе ДОДА	640		Полипиромеллитимид	495
NC ₆ H ₅	Трифениламин	700	O	Дифениловый эфир	450
	Полипиромеллитимид	580		Полипиромеллитимид	450
	Полииimid на основе ДОДА	580		Полипиромеллитимид	430

можно видеть в случае полииimidов из 4,4'-диаминотрифениламина и различных диангидридов (таблица).

Для КПЗ дифенильных соединений (дифениламин, дифениловый эфир и т. д.) характерным является наличие двух полос с некоторыми акцепторами (ТЦЭ, ДХДЦ), что объясняется [6] участием в донорно-акцепторном взаимодействии двух типов орбиталей в молекуле донора. Положение и интенсивность длинноволновой полосы, относящейся к орбитали, охватывающей гетероатом, весьма чувствительны к замещению в положениях 4 и 4'. Возможно с этим связано отсутствие длинноволновых полос в спектрах КПЗ соответствующих полииimidов с ТЦЭ и ДХДЦ. В случае полииimidных пленок, содержащих ТЦХМ, не удалось выявить какое-либо поглощение, которое можно отнести к КПЗ. Наблюдающаяся в области 400—500 нм интенсивная полоса, вероятно, относится к смешенному поглощению самого акцептора. Подобное длинноволновое смещение максимума поглощения акцептора наблюдалось ранее для КПЗ *n*-хлоранила с некоторыми *n*-донорами [7]. В спектрах пленок ПАК, содержащих ТЦХМ, наблюдается поглощение анион-радикалов ТЦХМ, исчезающее после циклодегидратации. Анион-радикалы образуются также при взаимодействии дифениламина и трифениламина с ТЦХМ в их растворе в дихлорэтане.

Окраска полипиромеллитимидов последовательно углубляется при уменьшении потенциала ионизации соответствующего дифенильного соединения (от светло-желтой в случае X = CH₂ до темно-красной в случае X = NH или NC₆H₅). Если отложить на графике условные «крайа поглощения» (т. е. волновые числа, при которых наблюдается одна и та же приведенная оптическая плотность с длинноволновой стороны спектра) относительно потенциалов ионизации соответствующих дифенильных соединений, то получается зависимость, симбатная прямым рис. 2. Замена ПДА в полииimidах на менее электроноакцепторный ДОДА приводит к резкому смещению «крайа поглощения» в коротковолновую сторону. В зависимости от использованного диангидрида длина волны «крайа поглощения» полииimidов изменяется следующим образом: ДОДА < ДСДА < < БФДА ≈ ПДА, что, по-видимому, соответствует увеличению средства к электрону ангидридов и, вероятно, соответствующих дииimidов. Эти данные дают основание предположить, что окраска ароматических полииimidов обвязана донорно-акцепторному взаимодействию между электроно-донорным остатком диамина и электроноакцепторной имидной группировкой в соседних макромолекулах. Известно [8], что ароматические имиды образуют КПЗ с донорами электронов. Можно думать, что имидные группировки, введенные в полимерную цепь, сохраняют электроноакцепторную способность.

В работе [9] окраску полииimidов связывают с сопряжением в цепи полимера, однако сопряжение вряд ли осуществляется между звеньями в полииimidной цепи. Полигетероарилены (полибензимидазолы, полибенз-

оксазолы), в которых более вероятно сопряжение между звеньями, чем в полициромеллитимидах, окрашены менее глубоко, чем последние. Хотя окраска полиимидов зависит также от чистоты исходных веществ, особенно диаминов, и от условий термообработки, основным фактором, определяющим окраску, является донорно-акцепторное взаимодействие между макромолекулами. Однако для окончательного подтверждения этого предположения необходимо спектроскопическое изучение КПЗ модельных соединений (пиromеллитимида и др.) и сравнение с соответствующими данными для полимеров.

Выводы

Методом электронной спектроскопии показано, что ароматические полиимиды, содержащие электронодонорные остатки диаминов $-C_6H_4-X-$ ($X=NH, NCH_3, NC_6H_5, O, S, CH_2$), образуют комплексы с переносом заряда с низкомолекулярными акцепторами электронов. На основании полученных данных высказано предположение о том, что окраска самих полиимидов обуздана образованию КПЗ между электроноакцепторными имидными фрагментами и электронодонорными остатками диаминов.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Organic Semiconducting Polymers, Ed. J. E. Katon, M. Dekker Inc., N. Y., 1968.
2. M. M. Labes, J. Polymer Sci., C17, 95, 1967.
3. T. Sulzberg, R. J. Cotter, Macromolecules, 2, 146, 1969.
4. G. M. Bowler, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
5. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramato, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
6. M. Takei, A. Hiroshi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 271, 1968.
7. M. Slifkin, Nature, 195, 693, 1962; 198, 1301, 1963.
8. M. Chondhury, J. Phys. Chem., 66, 353, 1962.
9. Б. Р. Бриксон, Я. Ф. Фрейманис, Высокомолек. соед., А12, 69, 1970.

УДК 541.64:539.107

О СКЛАДЫВАНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В БЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

**В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук,
Ю. С. Липатов**

В настоящее время существует два различных мнения о структуре блочных аморфных полимеров. Согласно представлениям, развиваемым школой Каргина [1—3], в аморфных полимерах должна существовать ярко выраженная ближняя упорядоченность, обусловленная требованиями оптимальной упаковки цепных молекул. Предполагается [1—3], что значительная часть объема полимера образует «пачки», представляющие собой участки параллельной ориентации сегментов соседних макромолекул. В работах Флори с сотр. [4—6] приводятся доводы в пользу предположения о том, что полимерные цепи в блочной аморфной фазе находятся в «невозмущенном» состоянии, т. е. обладают конформационными характеристиками изолированной цепи в идеальном растворителе. Имеются экспериментальные данные, подтверждающие обе указанные точки зрения [7—9], однако, как показал Робертсон [10], они не исключают друг друга, если допустить, что макромолекулы полимеров в аморфном состоянии находятся в складчатой конформации. В данной работе сделана по-