

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНАМИНОВ

Н. Д. Байкина, В. В. Копылов, А. Н. Праведников

Изучено влияние условий синтеза на выход и свойства полимерных продуктов поликонденсации ароматических диаминов с бисфенолами. Установлено, что реакция катализируется протонными кислотами и лучше всего *n*-толуолсульфокислотой. Исследовано строение макромолекул полиариленаминов и показано образование в них хинондииминных участков, образующих систему полисопряжения.

Конденсация фенолов с первичными ароматическими аминами с образованием вторичных ароматических аминов протекает, как правило, лишь в жестких условиях при 180–300°, предпочтительно в присутствии катализаторов типа $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $Ti(OR)_4$ и т. п. [1]. Синтез полиариленаминов по этой реакции из бисфенолов и диаминов впервые осуществлен в работах [2, 3] поликонденсацией серии диаминов и бисфенолов в массе при 200–240°. Полимеры представляли собой неплавкие порошки темного цвета, растворимые только в ДМФ и концентрированной H_2SO_4 , с $[\eta]_{pr}=0,04–0,14 \text{ дл/г}$, обладали полупроводниковыми свойствами.

Тем же методом, исходя из гидрохинона или резорцина и различных диаминов, были получены полиариленамины с $M\leqslant 600–800$, обладавшие высокой термостойкостью и специфическими катализитическими свойствами [4–6]. Исследование получаемых полимеров ограничивалось спорадическим определением их отдельных характеристик.

Целью данной работы было изучение закономерностей реакции синтеза полиариленаминов, их строения и некоторых свойств.

Мономеры *n*- и *m*-фенилендиамин, резорцин, гидрохинон очищали вакуум-сублимацией через слой активированного угля; остальные мономеры – перекристаллизацией из абсолютного спирта в атмосфере аргона. Растворители сушили кипячением над CaH_2 с последующей перегонкой.

Поликонденсацию проводили нагреванием стехиометрической смеси реагентов при 180–280° в стеклянных ампулах, предварительно дегазированных и заполненных сухим аргоном как в расплаве, так и в среде различных растворителей при перемешивании магнитной мешалкой, либо барботированием аргона через реакционную смесь в течение 10–30 час. Полученные полимеры выделяли и очищали переосаждением из ДМФ в воду, эфир или CCl_4 .

ИК-спектры снимали в таблетках с KBr или в 5%-ной пасте с вазелиновым маслом на приборе UR-10; УФ-спектры – в растворе H_2SO_4 на спектрофотометре Перкин – Элмер. Сигнал ЭПР регистрировали на приборе РЭ-13-01. Измерения электропроводности проводили на мегоомметре МОМ-4 на образцах, спрессованных в форме таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1 мм с впрессованными или напыленными алюминиевыми электродами, в атмосфере азота.

Вязкость полимеров измеряли методом разбавления в вискозиметре Уббелоде при 25° в абсолютном ДМФ.

В табл. 1 представлены данные о влиянии условий проведения реакции поликонденсации гидрохинона с *n*-фенилендиамином на выход и свойства полифениленаминов. Данные таблицы свидетельствуют о том, что в растворителях кислых (сульфолан, трикрезилфосфат и др.), а также основных (хинолин, хинальдин и др.) поликонденсация практически не идет. Из

нейтральных растворителей наилучшие результаты получены в цетане. выход и вязкость полимера оказались несколько выше, чем при проведении конденсации в расплаве. Интересны результаты, полученные в нитробензоле, в котором и мономер, и полимер были растворимы до конца процесса в отличие от остальных растворителей, в которых в ходе синтеза наблюдалось постепенное выпадение полимерного продукта в форме крупных агрегатов. По-видимому, это объясняется не просто высокой полярностью рас-

Таблица 1

**Синтез полифениленаминов из бисфенолов и диаминов
(время 20 час.)**

Растворители	T, °C	Выход растворимой фракции *, %	[η], дл/г	Растворители	T, °C	Выход растворимой фракции *, %	[η], дл/г
Расплав	260	30,0	0,085	Динонилфталат	250	—	—
Цетан	260	35,2	0,10	Трикрезилfosфат	250	—	—
Тетралин	207	3,4	0,06	Бензонитрил	190	—	—
Дифенилоксид	250	10,0	0,06	Хинолин	240	—	—
Дибензил	260	—	—	Хинальдин	250	—	—
Сульфолан	250	—	—	Нитробензол	210	37,4	0,09

* Фракция, растворимая в ДМФ.

творителя, но и образованием молекулярных комплексов между нитробензолом и амином, аналогичных тем, какие наблюдались при синтезе производных дифениламина из анилинов и, по мнению авторов [8], оказывали на эту реакцию катализитическое действие.

Результаты исследования кинетики процесса конденсации *n*-фенилендиамина с гидрохиноном в растворе нитробензола позволяют описать процесс следующим кинетическим уравнением:

$$w = -\frac{dM}{dt} = 1,26 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-34100}{RT}\right) [M_1][M_2],$$

где w — скорость процесса, $[M_1]$ — концентрация гидрохинона и $[M_2]$ — концентрация *n*-фенилендиамина.

Анализ химического строения получаемого полимера проводили на образцах, приготовленных нагреванием смеси мономеров в расплаве в течение 20 час. при 240° в аргоне, 4 час. при 240° при 10⁻³ тор с последующей тщательной очисткой и выделением дробным осаждением фракции с $[\eta] = -0,16$ дл/г и $M = 2300$, определенной эбулиоскопически. Дробное фракционирование проводили добавлением порций воды по 10 мл к 100 мл 2%-ного раствора полимера в ДМФ с последующим отделением выпавшего осадка, его переосаждением водой из ДМФ, промывкой и сушкой. $[\eta]$ исходного полимера — 0,13 дл/г; выход фракций с $[\eta]$ от 0,153 до 0,165 ~80%; после объединения и совместного переосаждения этих фракций $[\eta] = 0,16$ дл/г.

Найдено, %: С 78,39; 78,54; Н 5,17; 5,45; N 15,76; 15,93. Вычислено для C₆H₅N, %: С 79,12; Н 5,49; N 15,39. Эти данные показывают, что макромолекула полимера состоит из 25 элементарных звеньев с атомным соотношением С : Н = 6 : 4,82, что позволяет приписать ей эмпирическую формулу H₂N(C₆H₅N)₂₁(C₁₂H₈N₂)₂H. Структурный смысл этой формулы будет рассмотрен ниже. Термообработка образца данного полимера в вакууме при 260° в течение 5–20 час. приводит к уменьшению содержания водорода до соотношения С : Н = 6 : 4,12.

Одновременно в ИК-спектре полимера исчезала (до уровня шумов) полоса поглощения при 3430 см⁻¹, относимая к NH-группе, возрастаю-

глочение при $1630-1640 \text{ см}^{-1}$, относимое к C=N-связи. Кроме того, наблюдалось уменьшение интенсивности пика поглощения при 1500 см^{-1} относительно пика при 1600 см^{-1} . Эти данные позволили предположить, что, как и при синтезе полифениленаминов поликонденсацией по Ульману [7, 9], термообработка полимера ведет к его термической, возможно автокаталитической, дегидрогенизации и превращению фениленаминных звеньев в хинондииминные, образующие полисопряженную систему. Действи-

Таблица 2

Изменение электрофизических характеристик полифениленамина с $[\eta]=0,16 \text{ д.л./г}$ после дополнительной термообработки

Условия термообработки		Сигнал ЭПР $\cdot 10^{-18}$, спин/г	$\rho_{20} \cdot 10^{-8}$, $\text{ом} \cdot \text{см}$	E_a , эв
$T, ^\circ\text{C}$	время, часы			
-	-	0,2	$4,4 \cdot 10^3$	1,3
220	8	0,74	27	1,3
240	8	3,98	2,1	1,1
260	14	7,0	37	1,0
280	12	5,4	0,77	1,0
300	8	1,89	2,0	1,0

тельно, исчезновение полосы при 3430 см^{-1} и появление полосы при $1620-1640 \text{ см}^{-1}$ является общепризнанной характеристикой появления в соединении C=N-группировок вместо NH-групп, а уширение характерных полос и ослабление пика 1500 см^{-1} относительно пика 1600 см^{-1} связывают с превращением бензольных колец в циклогексадиенильные, т. е. с образованием системы полисопряжения [10-12].

Образование системы полисопряжения в ходе синтеза полифениленамина подтверждается также данными УФ-спектроскопии, измерения электропроводности и ЭПР. Симбатно уменьшению содержания водорода при термообработке полимера окраска его изменяется, переходя из красно-коричневой в темно-синюю, полосы поглощения при 290 и 255 нм претерпевают четко выраженный батохромный сдвиг на $15-35 \text{ нм}$, увеличивается интенсивность длинноволнового спада, захватывающего всю видимую область. Однако, как показал Урбанский на основе детального анализа структуры ИК- и УФ-спектров серии индивидуальных соединений аминного и хинониминного строения [13], такие данные недостаточны для строгой идентификации химического строения этих соединений. С другой стороны, существование и развитие системы полисопряжения в полифениленаминах в ходе их термообработки подтверждаются данными, приведенными в табл. 2. Как известно, существование системы полисопряжения считается в настоящее время необходимым условием получения полупроводниковых полимеров [14]. Тот факт, что в результате термообработки полифениленамина его удельное сопротивление снижается до $10^8 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при экспоненциальной зависимости электропроводности от температуры с $E_a=1,0-1,3 \text{ эв}$, доказывает существование в этом полимере системы полисопряжения.

Исходя из этих данных и результатов опубликованных ранее исследований [2, 3, 7, 9], можно предположить, что исследуемые макромолекулы имеют строение $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\right]_m-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-\right]_n-$,

причем элементарные звенья того и другого типа могут хаотически группироваться; однако последовательное расположение нескольких

хинониминных звеньев предпочтительно, так как только в этом случае может реализоваться система полисопряжения.

Для дополнительного доказательства наличия хинониминных звеньев в цепи полимера был использован метод кислотного гидролиза C=N-связи [15, 16]. С этой целью продукты конденсации гидрохинона с *n*-фенилендиамином (соотношение C : H = 6 : 4,8), а также продукты последующей термообработки полимера в вакууме при 200–280° в течение 8–14 час. (соотношение C : H = 6 : 4,1) подвергали кислотному гидролизу кипячением с обратным холодильником в среде 15% HCl в течение 10 час. с последующим фильтрованием, подщелачиванием фильтрата и перекристаллизацией выпавшего белого кристаллического осадка, идентифицированного как *n*-фенилендиамин.

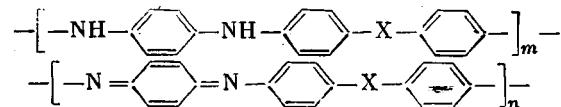
Гидролиз полифениленамина с соотношением 6 : 4,8 дал лишь следы *n*-фенилендиамина. По мере уменьшения относительного содержания водорода в полимере выход *n*-фенилендиамина монотонно повышался, однако ни в одном случае не удалось достичь количественного выхода. Кроме того, не удалось выделить в чистом виде и второго предполагаемого продукта гидролиза – *n*-бензохинона. Как известно, ароматические амины реагируют с хинонами с образованием продуктов 2,5-замещения в хинонном ядре. Повидимому, в условиях проведения гидролиза эта реакция, хотя и в незначительной мере, все же протекает, что приводит к связыванию образующегося хинона и части амина. Последнее положение косвенно подтверждается тем, что после проведения гидролиза были получены смолистые остатки, ИК-спектры которых существенно отличались от ИК-спектров исходных полимеров, однако из-за сложности строения не поддавались расшифровке.

Таким образом было окончательно доказано существование фениленаминных и хинониминных звеньев в цепи полимерного продукта конденсации гидрохинона с *n*-фенилендиамином. Соотношение количеств фениленаминных и хинониминных звеньев в полимере, очевидно, зависит от условий проведения процесса и прежде всего – от температуры и времени реакции. Первоначально поликонденсация протекает с образованием фениленаминных звеньев; их последующая термическая, возможно автокаталитическая дегидрогенизация приводит к появлению хинониминных звеньев, далее объединяющихся в полисопряженную систему. Естественно, что при таком ходе процесса сравнительно гибкая вначале макромолекулярная цепь должна затем становиться более жесткой, что хорошо согласуется с данными температурной зависимости второго момента линии ΔH_2^2 , полученными при исследовании полифениленаминов методом ЯМР [17].

Ранее предполагалось, что парамагнитные свойства в полимерах такой структуры объясняются наличием звеньев строения, подобного радикалу дифенилазота [9, 12]. Не отвергая этого предположения, можно указать, что предлагаемая структура полимерной цепи полифениленамина позволяет объяснить происхождение сигнала ЭПР наличием в полимере катионорадикальных центров, образовавшихся в результате переноса заряда с фениленаминных звеньев на хиноиминные, как это было показано на низкомолекулярных аналогах [17, 18]. При этом остается открытym вопрос, является ли образование комплекса с переносом заряда внутри- или межмолекулярным процессом.

Таким образом, совокупность данных элементного анализа, ИК-, УФ- и ЭПР-спектроскопии может служить доказательством существования хинониминных группировок в продуктах термической поликонденсации гидрохинона с другими ароматическими диаминами или *n*-фенилендиамина с другими бисфенолами. Полимеры этого типа при наличии в их спектрах полосы поглощения при 1620–1660 cm^{-1} , отсутствии или ослаблении пика при 3430 cm^{-1} , ослаблении поглощения при 1500 cm^{-1} относительно 1600 cm^{-1} , батохромном сдвиге полос при 255 и 290 nm , появлении поглощения в видимой части спектра, существовании сигнала ЭПР достаточно большой интенсивности и соответствующем элементном анализе должны

иметь химическое строение



X: —O—, —S— или C—C-связь

Синтез серии полиариленаминов термической поликонденсацией гидрохинона с бензидином, 4,4'-диаминодифенилоксидом и 4,4'-диаминодифенилсульфидом действительно дал серию полимеров с $[\eta]=0,04-0,29 \text{ дL/g}$, об-

Таблица 3
Синтез полиариленаминов из бисфенолов и диаминов

Мономер	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	Время, часы	Выход, %	$[\eta], \text{дL/g}$	Поглощение при (см^{-1})	
						1640	3430
ПФДА+ГХ	Расплав	240-260	15	30	0,09	с	сл
	Цетан	260	20	35	0,10	»	»
	ДФО	255	20	10	0,06	»	»
ПФДА+Рез.	Расплав	240-260	15	36	0,10	сл	ср
	Цетан	260	20	35	0,13	—	сл
	ДФО	255	20	11	0,05	—	»
МФДА+ГХ	Расплав	240-260	15	30	0,10	—	ср
	Цетан	260	20	34	0,12	—	»
	ДФО	255	20	15	0,08	—	сл
МФДА+Рез.	Расплав	240-260	15	47	0,14	—	ср
	Цетан	260	20	45	0,15	—	»
	ДФО	255	20	20	0,08	—	сл
МФДА+ДОД	НБ	200	24	35,8	0,08	—	—
ДАД+Рез.	»	200	24	21,8	0,07	—	—
ДДАМ+ДДС	»	200	12	76,2	—	—	—

Примечание. ПФДА — *n*-фенилендиамин, ГХ — гидрохинон, МФДА — *m*-фенилендиамин, Рез — резорцин, ДФО — дифенилоксид, НБ — нитробензол, ДОД — 4,4'-диоксидифенилсульфид, ДАД — 4,4'-диаминодифенилсульфок, ДДАМ — 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан, ДДС — 3,3'-динитро-4,4'-диоксидифенилсульфон. с — сильное,ср — среднее, сл — слабое поглощение.

ладающих указанными выше характеристиками и свойствами органических полупроводников с удельным сопротивлением на уровне $10^{12} \text{ ом}\cdot\text{см}$ при $E_a=1,3-1,95 \text{ эВ}$.

Иначе обстояло дело при синтезе полимера на основе резорцина и *m*-фенилендиамина. Химическое строение этих мономеров не допускает образования хипонимичных структур и цепи полисопряжения. Очевидно, поэтому термической дегидрогенизации при этом синтезе не происходит. Полимер на основе указанных мономеров или на основе *m*-аминофенола в аналогичных условиях имел $[\eta]=0,08-0,15 \text{ дL/g}$, данные элементного анализа, соответствующие элементарному звену C_6H_5N , отсутствие пика поглощения при 1640 см^{-1} , пик средней интенсивности при 3430 см^{-1} , отсутствие батохромного сдвига в УФ-спектре и давал сигнал ЭПР на порядок меньшей интенсивности, чем поли-*n*-фениленамин. При этом сигнал ЭПР представляет собой плохо разрешенный триплет. Эти данные позволяют считать, что полученный полимер имеет химическую структуру поли-*m*-фениленамина с незначительной долей звеньев типа дифенилазотного радикала.

Таким образом, можно считать установленным, что основная стадия роста полимерной цепи при синтезе полиариленаминов этим способом заключается во взаимодействии гидроксильной и первичной аминогрупп с элиминированием воды и образованием вторичной аминогруппы. Данных о механизме этой реакции в литературе обнаружить не удалось. Результаты

ты исследования влияния строения мономеров на ход изучаемой реакции представлены в табл. 3. Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что при переходе от мономеров *пара*-строения к мономерам *мета*-строения выход и молекулярная масса полимера увеличиваются. Прежде всего это может объясняться тем, что в полимерах *пара*-строения одновременно с ростом полимерной цепи происходит ее дегидрогенизация, приводящая к дезактивации концевых групп. Кроме того, существенную роль играет также изменение кислотности фенолов и основности аминов, о чем свидетельствует значительное повышение выхода полимера при переходе от системы гидрохинон — диаминодифенилсульфон к системе *n*-фениленди-

Таблица 4

Влияние катализаторов на ход поликонденсации ароматических диаминов с бисфенолами

Катализатор	T, °C	Время, часы	Выход, %		[η], дм/г	
			фракция 1	фракция 2	фракция 1	фракция 2
<i>n</i> -Фенилендиамин с резорцином в дифенилоксиде						
Полифосфорная кислота 1%	255	20	15,6	14,8	0,07	0,09
3% ZnCl ₂	255	20	11,0	2,5	0,04	0,06
<i>n</i> -Толуолсульфокислота 1%	255	20	20,0	48,0	0,07	0,15
5% NaHSO ₃	255	20	11,2	4,9	0,05	0,07
Без катализатора	255	20	0,5	10,5	0,04	0,04
<i>m</i> -Фенилендиамин с резорцином в расплаве						
<i>n</i> -Толуолсульфокислота 1%	260	20	36,0	40,6	0,07	0,16
То же, 2%	260	20	27,5	65,5	0,07	0,20
Без катализатора	260	20	—	37,0	—	0,11

амин — диксидифенилсульфон. Еще яснее доказывает эту зависимость наиболее высокий из наблюдавшихся выход полимера при поликонденсации ДДАМ с ДДС (наиболее реакционноспособными мономерами). Можно было предположить, что начальной стадией реакции является перенос протона от фенола к амину с образованием ионной пары. Очевидно, так и происходит при комнатной температуре, но при нагревании выше 150°, как установлено ранее, не только перенос протона не имеет места, но даже и водородные связи между фенолом и амином разрушаются [19]. Предположение об ионном механизме исследуемой реакции опровергается также данными о катализитическом влиянии протонных кислот (табл. 4). Апробированная кислота по Льюису (ZnCl₂) оказалась менее активной. Кроме того, в ее присутствии возможно конкурентное дообразование полимеров типа поли-*o*-аминофениленов [20]. Очевидно, механизм действия протонных кислот на исследуемый процесс состоит в подавлении диссоциации фенола, хотя не исключено, что одновременно происходит протонирование амина. Наиболее вероятным представляется, что фенол и амин взаимодействуют в молекулярной форме с образованием промежуточного комплекса, ориентация элементов которого определяется не кислотностью и основностью реагентов, а распределением электронной плотности в их молекулах. Для точного установления механизма реакции требуются специальные исследования, выходящие за рамки данной работы.

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

Поступила в редакцию
31 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 2824137, 1958, Chem. Abstrs, 52, 11941a, 1958.
2. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероциклические высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 87.
3. Р. С. Балакирева, В. И. Никитина, Э. А. Згадзай, Е. В. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б11, 91, 1969.
4. J. M. Lancaster, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955, 1965.
5. Англ. пат. 161909, 1969; Chem. Abstrs, 71, 82415c, 1969.
6. Англ. пат. 989559, 1963; Chem. Abstrs, 63, 3076c, 1965.
7. Н. Д. Байкина, Р. С. Балакирева, В. В. Копылов, Е. В. Кузнецов, А. Н. Праведников, С. Н. Степин, Высокомолек. соед., А16, 191, 1974.
8. Авт. свид. 234418, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 4.
9. Н. Д. Байкина, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А15, 1752, 1973.
10. Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров, З. С. Казаков, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А11, 1704, 1969.
11. C. F. Dalelio, J. Macromolec. Sci., A2, 1333, 1968.
12. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А16, 2123, 1974.
13. P. Urbanski, Bull. Polon Acad. Sci., 5, 203, 1957.
14. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
15. E. Bandrowski, Ber., 27, 480, 1894.
16. J. F. Corbett, J. Chem. Soc., 1969, 818.
17. А. И. Маклаков, Сб. Спектроскопия твердого тела, «Наука», 1967, стр. 136.
18. L. Erdey, Proc. Anal. Chem. Conf., 1966, 27.
19. Г. С. Денисов, Spectr. Letters., 5, 377, 1972.
20. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, В. И. Левашова, Высокомолек. соед., Б14, 438, 1972.