

вале времени (150–420 с) после начала измерений. Главному всплеску скорости предшествует предварительная перестройка цепей и их сегментов, которую можно назвать подготовкой к коллапсу. Она выражается в немонотонном ходе процесса испарения. Время коллапса для ПТБСМ  $\leq 100$ –120 с, для ПС  $\leq 60$  с. Для тонких покрытий эффект может не обнаруживаться, если регистрируемое испарение растворителя заканчивается за время до проявления всплеска.

Некоторое замедление скорости испарения, непосредственно предшествующее главному всплеску, вызвано, по нашему мнению, десорбцией растворителя из первых адсорбирующихся сегментов и переходом его внутрь клубков. Образующееся при этом давление затем возрастает и через определенное время (время запаздывания) происходит «прорыв» и спонтанное выбрасывание растворителя из клубка или агрегата клубков в раствор, т. е. замедление скорости испарения перед всплеском может быть обусловлено некоторым энергетическим барьером выхода молекул растворителя из непротекаемых макромолекулярных клубков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 430.

Комбинат Кали-Хеми, Берлин, ГДР  
Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступило в редакцию  
26.IV.1988

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОФЕНИЛЕНАМИНА

Рагимов А. В., Касумов Ф. Х., Кузав А. И.

В последние годы исследования в области полимерных полупроводников выявили ряд перспективных полимеров с системой сопряжения в качестве электродов для химических источников тока [1–5]. Среди них особый интерес вызывают олигофениленамины [4, 5], которые пригодны также для получения тепло- и термостойких эпоксидополимерных компаундов [6]. Ранее нами разработан эффективный метод синтеза олигофениленамина (OA) путем окислительной поликонденсации анилина с помощью гипохлорита натрия [7]. Данное сообщение посвящено результатам исследования этой реакции в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Окислительную поликонденсацию анилина в щелочной среде проводили в терmostатируемой стеклянной колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. При заданной температуре к 0,1 моля анилина со скоростью 24 мл/ч добавляли 30%-ный водный раствор NaOCl. По завершении реакции, добавив к реакционной смеси 10–15 мл толуола, промывали ее водой до полного удаления ионов хлора. После отгонки азеотропа, непрореагировавшего анилина и толуола полученный олигомер сушили в вакууме ( $10^{-1}$  мм рт. ст.) при  $100^\circ$  до постоянного веса.

Окислительную поликонденсацию анилина в нейтральной и кислой средах осуществляли, добавляя к анилину одновременно окислитель и соляную кислоту. При очистке и выделении олигоанилина, полученного в кислой среде, реакционную смесь сначала подщелачивали. Дальнейший ход очистки проводили аналогично описанному выше.

Анилин (ч.) перед использованием кипятили над KOH и дважды перегоняли в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. при  $34^\circ$  ( $T_{\text{кип}}=34^\circ$  при  $10^{-3}$  мм рт. ст.;  $d_4^{20} 1,0217$ ;  $n_D^{20} 1,5863$ ). Толуол (ч.д.а.) подвергали перегонке;  $T_{\text{кип}}=110,6^\circ$ . Водный раствор NaOCl (ч.) с активным хлором 9% и избыточной щелочью 2%, соляную кислоту (ч.) применяли без дополнительной очистки.

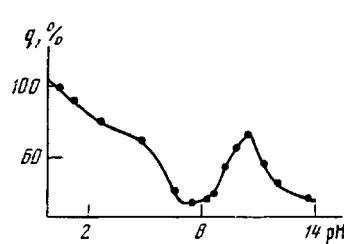


Рис. 1

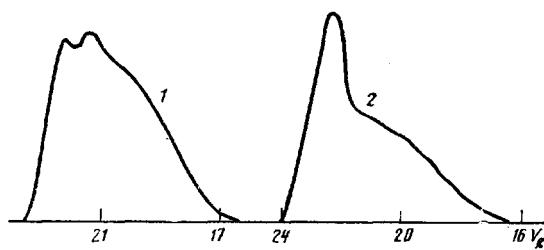


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода  $q$  олигоанилина от рН реакционной среды при взаимодействии гипохлорита натрия с анилином.  $\text{NaOCl} : \text{анилин} = 3 : 1$ , температура  $25^\circ$  (в кислой среде) и  $80^\circ$  (в щелочной среде)

Рис. 2. Кривые ММР олигоанилина, полученного в кислой (1) и щелочной средах (2)

УФ-спектры олигомера снимали в диоксане на спектрофотометре «Спекорд». ИК-спектры — в  $\text{CCl}_4$ , и в виде пленки на приборе UR-20. ПМР-спектры олигомера в дейтериоцетоне регистрировали на приборе «Вариан Т-60». Параметры его ММР определяли [8] на гель-хроматографе «Уотерс».

Установлено, что при взаимодействии анилина с  $\text{NaOCl}$  в интервале рН среды от 0,5 до 14 образуются олигомерные продукты с выходом 35—99,5% (рис. 1). На кривой зависимости выхода олигомеров от рН среды наблюдаются максимумы при рН 0,5 и 10,5. Выход олигомера в щелочной среде значительно меньше (71%), чем в кислой (99,5%).

Таблица 1

Влияние условий реакции анилина с  $\text{NaOCl}$  на выход олигомера  
(рН 5 (опыты 1—15) и 10 (опыты 16—26),  $[\text{NaOCl}]_0 = 0,4$  моль/л)

Опыт, №	$[\text{NaOCl}] : [\text{PhNH}_2]$ , моль/моль	$T^\circ$	$t, \text{ч}$	Выход, %	Опыт, №	$[\text{NaOCl}] : [\text{PhNH}_2]$ , моль/моль	$T^\circ$	$t, \text{ч}$	Выход, %
1	1 : 1	25	5	27,0	14	1 : 1	50	5	21,0
2	1 : 1	42	5	25,0	15	1 : 1	60	5	30,0
3	1 : 1	50	5	25,0	16	1 : 1	70	5	45,0
4	1 : 1	58	5	25,1	17	1 : 1	80	5	50,0
5	1 : 1	70	5	27,6	18	1 : 1	90	5	50,0
6	1 : 1	50	5	37,4	19	1 : 1	100	5	50,0
7	2 : 1	50	5	53,8	20	2 : 1	80	5	58,0
8	2 : 1	50	5	59,7	21	3 : 1	80	6	65,0
9	3 : 1	50	5	69,3	22	4 : 1	80	5	73,0
10	4 : 1	50	5	87,2	23	1 : 1	80	1	15,0
11	3 : 1	50	1	67,6	24	1 : 1	80	3	30,0
12	3 : 1	50	3	68,9	25	1 : 1	80	8	52,0
13	3 : 1	50	5	69,7	26	1 : 1	80	10	55,0

Таблица 2

Состав и молекулярные параметры ОА, полученных при различных значениях рН

Опыт, №	$[\text{NaOCl}] : [\text{PhNH}_2]$ , моль/моль	$T^\circ$	рН	C	H	N	Cl	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$T_{\text{теч}}$
1	1 : 1	80	10,5	78,9	5,5	15,4	—	350	550	1,75	60
2	2 : 1	80	10,5	77,8	6,9	14,8	—	350	580	1,65	70
3	3 : 1	50	5,0	78,0	5,8	14,7	1,2	355	570	1,61	75
4	3 : 1	50	2,9	75,7	5,2	14,2	4,5	430	600	1,38	100
5	3 : 1	50	1,6	73,1	5,7	13,6	6,1	445	680	1,53	125
6	3 : 1	50	0,5	70,9	5,3	12,8	9,6	460	700	1,52	125

В щелочной среде при  $40^\circ$  образуются следы олигомера, а в кислой среде даже при  $25^\circ$  выход олигомера достигает 27% (табл. 1). Если в щелочной среде выход олигоанилина монотонно возрастает в течение 8 ч, то в кислой среде основная масса олигомера (67,6%) образуется за первый час реакции. Увеличение содержания окислителя в реакционной среде до 4 молей на 1 моль анилина приводит к росту выхода олигомера на 23% в щелочной и 62,2% в кислой средах. Высокая реакционная способность анилина при pH 5, очевидно, обусловлена ионным механизмом реакции.

Полученные олигомеры представляют собой низкоплавкие ( $T_{\text{тек}}=60-125^\circ$  под нагрузкой  $15,6 \text{ Н/см}^2$ ) вещества черного цвета, растворимые в спирте, диоксане, ацетоне, ТГФ, ДМФА и ароматических углеводородах. Они характеризуются низкими ММ (550–700) и узким ММР (рис. 2; табл. 2). В составе олигомеров преобладают ди- и тримеры ( $V_R=21-22$ ).

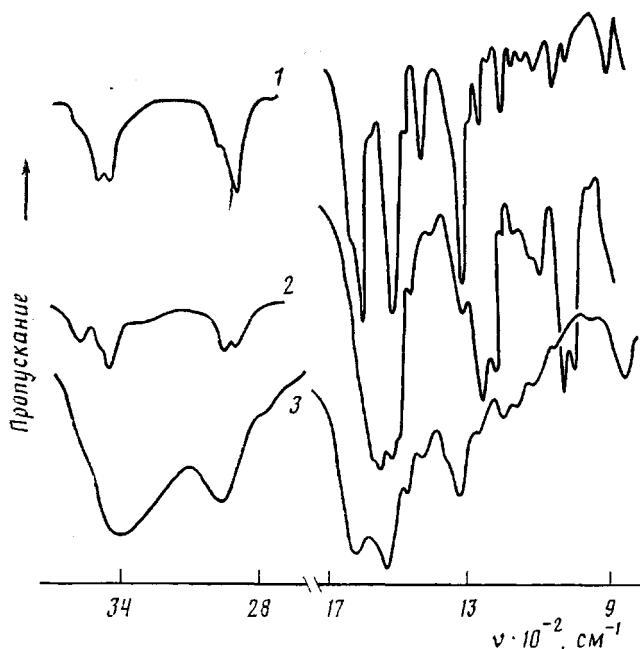


Рис. 3. ИК-спектры смеси анилина и дифениламина (1 : 2)  
в  $\text{CCl}_4$  (1), олигоанилина в  $\text{CCl}_4$  (2) и в пленке (3)

Максимум на кривых ММР олигомеров, синтезированных в присутствии большого количества окислителя смещается в область три- и тетрамеров, а содержание фракций с  $n=3-7$  и  $12-20$  достигает 24 и 4,1% соответственно.

Найденный элементный состав олигомеров, полученных в щелочной среде, соответствует вычисленному составу анилиновых звеньев; образцы ОА, полученные в присутствии  $\text{HCl}$  (т. е. кислой среде), содержат 1,2–9,6% связанного хлора. Тщательная обработка толуольного раствора ОА водным раствором щелочи исключает возможность наличия в его составе хлора в виде солянокислых солей. Хлор входит в состав ОА в результате конкурирующей реакции окислительного хлорирования.

В электронном спектре ОА имеется широкая полоса поглощения в области 250–350 нм с максимумом при 290 нм, обусловленная поглощением ароматических ядер. Данная полоса благодаря участию неспаренных электронов азота в резонансе ароматического ядра и делокализации  $\pi$ -электронов по развитой цепи полисопряженных систем смещена на 35 нм в область длинных волн по сравнению с полосой бензольного ядра. ИК-спектр

раствора олигомера анилина в  $\text{CCl}_4$  (рис. 3) по месторасположению и интенсивности полос поглощения сходен со спектром смесей анилина и дифениламина. Так, если в спектре ОА полосы первичных и вторичных аминных групп появляются в 1260, 1630 и 3500  $\text{cm}^{-1}$  и 1310 и 3420  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, то в спектре смеси анилина и дифениламина полоса симметричных колебаний группы  $\text{NH}_2$  обнаруживается при 3410  $\text{cm}^{-1}$ , а полоса поглощения группы  $\text{NH}$  — при 3440  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса антисимметричных колебаний групп  $\text{NH}_2$  анилина обнаруживается при 3480  $\text{cm}^{-1}$  в виде плеча у полосы поглощения при 3440  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК-спектре ОА интенсивность полосы поглощения первичных аминных групп ( $1260 \text{ cm}^{-1}$ ) значительно слабее, чем интенсивность полос группы  $\text{NH}$  ( $1310 \text{ cm}^{-1}$ ). Это обусловлено тем, что первичные аминные группы могут находиться только в виде концевых групп  $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  и, следовательно, в небольших количествах. Фенилиминные группы являются, очевидно, одной из основных структурных единиц ОА.

В ИК-спектре тонких пленок ОА благодаря меж- и внутримолекулярным водородным связям и взаимодействию полисопряженных систем полосы поглощения в области 3000—3600  $\text{cm}^{-1}$  сливаются в одну сплошную гладкую широкую полосу с максимумом при 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения группы  $\text{NH}_2$  при 1640  $\text{cm}^{-1}$  и ароматических ядер при 1600  $\text{cm}^{-1}$  уединяются и проявляются в виде единственной полосы в области 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса фенилениминных групп при 1310  $\text{cm}^{-1}$  смещается в область 1335  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК-спектре пленки ОА при 840  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается полоса поглощения внеплоскостных деформационных колебаний двух незамещенных смежных ароматических групп  $\text{CH}$ , свидетельствующая о протекании реакции полисочетания при окислительной поликонденсации анилина в *papa*-расположении ароматических ядер.

$\text{PMR}$ -спектр подтверждает, что в составе ОА содержатся протоны ароматических ядер и групп  $\text{NH}$ , сигналы которых проявляются в области 6,4—8,0 с максимумом при 7,17 м.д. и при 3—4 м.д. (максимум при 3,43 м.д.) соответственно. Соотношение интенсивностей этих сигналов показывает, что в составе ОА на каждый аминный протон приходится восемь ароматических протонов. Если учесть, что в составе фенилиминных звеньев  $\sim \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\sim$  соотношение этих протонов составляет 1 : 4, то следует полагать, что в составе ОА в равных количествах присутствуют фенилениминные и хиноиминные звенья  $=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}\sim$ .

Образцы олигофениленамина образуют из растворов и расплавов гладкие и прочно связывающиеся с металлической подложкой покрытия, которые являются высокоомными полупроводниками ( $\sigma_{20^\circ}=10^{12}-10^{13} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ). При обработке электроноакцепторными добавками их сопротивление уменьшается на 3—5 порядков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Broich B., Hocker J. // Ber-Bunsenges Phys. Chem. 1984. V. 88. № 5. P. 497.
2. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1943.
3. Waltman R., Diaz A. F., Bargon J. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 6. P. 1952.
4. Kaya M., Kitani A., Sasaki K. // Donku Kagaku. 1984. V. 52. № 12. P. 847.
5. De Surville R., Jozefowicz M., Yu L., Perichom J., Buvet R. // Electrochim. Acta. 1968. V. 13. № 12. P. 1451.
6. Рагимов А. В., Тагиев Б. А., Мамедова А. Г. А. с. 854960 СССР // Б. И. 1980. № 30. С. 112.
7. Тагиев Б. А., Рагимов А. В. А. с. 712425 СССР // Б. И. 1980. № 4. С. 83.
8. Кузеев А. И., Колесников С. Д., Брикенштейн А. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1327.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
12.X.1987