

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА,  
С. А. СИЛИНГ, Л. А. ФЕДОРОВ

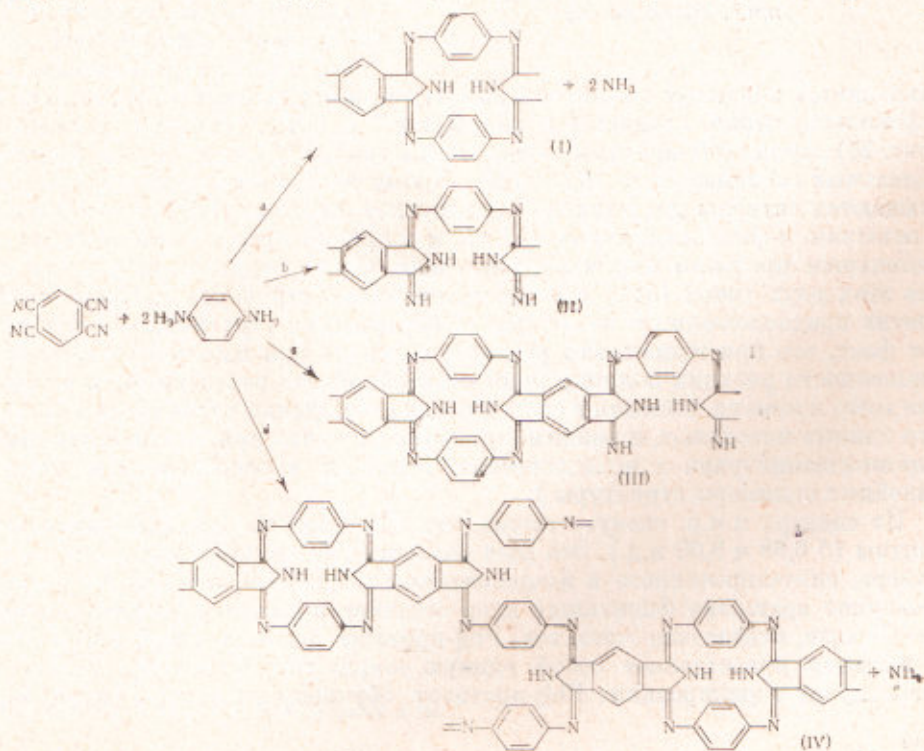
**ПОЛИМЕРЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАМИ  
В ЦЕПИ — ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНЫ**

Полимеры с системой сопряженных связей интересны тем, что наряду с высокой термостойкостью обладают такими специфическими свойствами, как электропроводность, каталитическая активность, термостабилизирующее действие и т. д. В печати появился ряд сообщений о полисопряженных системах с макрогетероциклами в цепи, среди которых основное место занимают полимерные фталоцианины меди (<sup>1, 2</sup>). Между тем обычно применяемые методы получения таких полимеров не позволяют изменять размер и строение макроцикла. Более широкие возможности в этом отношении представляет синтез полисопряженных полимеров с макрогетероциклами в цепи из тетранитрилов и диаминов различного строения (<sup>3, 4</sup>).

При исследовании соединений, моделирующих элементарное звено таких полимеров, было найдено, что им свойственна высокая термостойкость (температура начала разложения на воздухе по данным д.т.г. ~ 500°). Поэтому мы считали целесообразным провести синтез полимеров с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланов.

Настоящая работа посвящена изучению строения полимера на основе тетранитрила пиромеллитовой кислоты и *m*-фенилендиамина и выяснению влияния условий поликонденсации на выход, молекулярный вес и некоторые свойства полимера.

При поликонденсации тетранитрилов с диаминами можно представить различные направления протекания реакции, приводящие к образованию полимеров следующего строения: полимеров линейного строения с макрогетероциклами в цепи (а), полимеров линейного строения, не содержащих





в цепи макрогетероциклов (b), полимеров смешанной (a, b) структуры (c), а также разветвленных и сшитых полимеров (d).

Для определения строения полимера, полученного при поликонденсации тетранитрила пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина нами был использован метод п.м.р. спектроскопии. Спектры п.м.р. получены на спектрофотометре R-12 фирмы «Перкин — Эльмер» (рабочая частота 60 Мгц). Точность измерения химических сдвигов  $\pm 0,01$ . Для изучения спектров полимеров, кроме того, был использован накопитель слабых сигналов (5). Исследование проводилось на низкомолекулярном полимере, растворимом в диметилсульфоксиде.

На рис. 1а приведен спектр п.м.р. соединения V, моделирующего элементарное звено полимера. В этом спектре об-

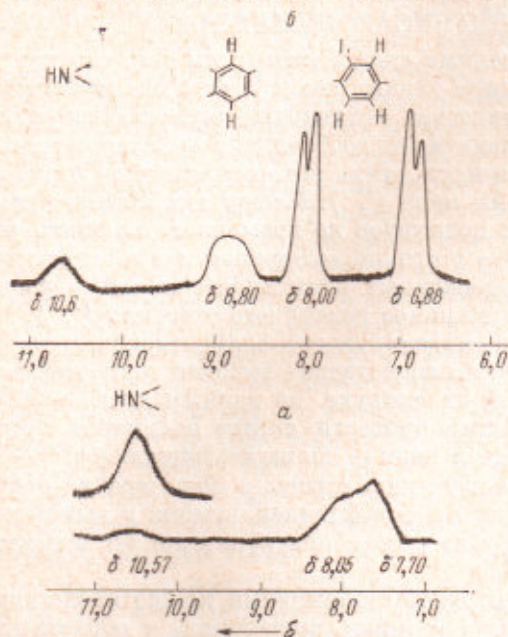
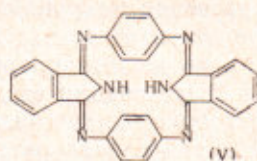


Рис. 1. Спектр п.м.р. соединения V (a), моделирующего элементарное звено полимера, спектр п.м.р. полимера (b)



наружены две группы сигналов — мультиплет в области  $\delta$  7,5—8,5 м.д., отвечающий фенильным протонам, и широкий сигнал с  $\delta$  10,57 м.д., относящийся к NH-протонам (при добавлении  $D_2O$  сигнал исчезает). Соотношение интенсивностей этих сигналов согласуется со структурой V. Положение сигнала NH-протона в слабом поле, очевидно,

объясняется влиянием магнитной анизотропии бензольных колец остатков *n*-фенилендиамина, входящих в макроцикл. В п.м.р. спектре полимера (рис. 2б) сигнал NH-протонов обнаружен в той же области, что и в спектре модельных соединений ( $\delta$  10,60 м.д.). Кроме того, в спектре полимера наблюдаются сигналы двух типов — квадруплет системы  $A_2B_2$ , относящийся к остаткам *n*-фенилендиамина (Phg), и широкий сигнал, относящийся к фенильным протонам пиромеллитонитрила. Соотношение сигналов протонов этих двух типов (4:1) соответствует только структуре I. Кроме того, против предположения о возможности образования структуры IV говорит тот факт, что при проведении реакции в феноле при высокой степени завершенности реакции полимер полностью сохраняет растворимость в течение всего процесса, выпадая в осадок после охлаждения реакционной смеси. Эти данные позволяют, по-видимому, заключить, что при поликонденсации пиромеллитонитрила в исследованных условиях в основном образуются линейные полимеры структуры I.

Из спектра п.м.р. следует также, что Phg-протоны попарно неэквивалентны ( $\delta$  6,88 и 8,00 м.д.). Это дает возможность предположить, что у полимера, синтезированного в исследованных условиях, имеет место заторможенное вращение фенильных ядер остатков *n*-фенилендиамина вокруг N—C-связи, вследствие чего все Phg-протоны лежат в одной плоскости, и полимер представляет собой единую сопряженную систему. Только в этом случае экранирование Phg-протонов, обращенных внутрь цикла, мо-

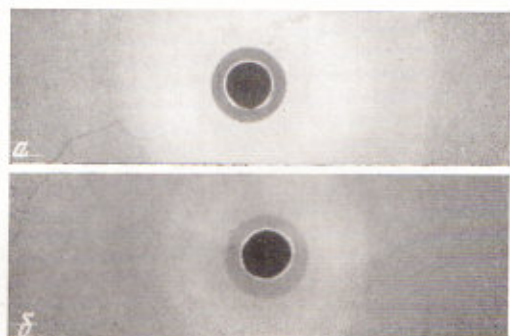


Рис. 2. Рентгенограммы полимера до прогрева (а) и после прогрева в течение 18 час. при  $180^{\circ}$  (б)



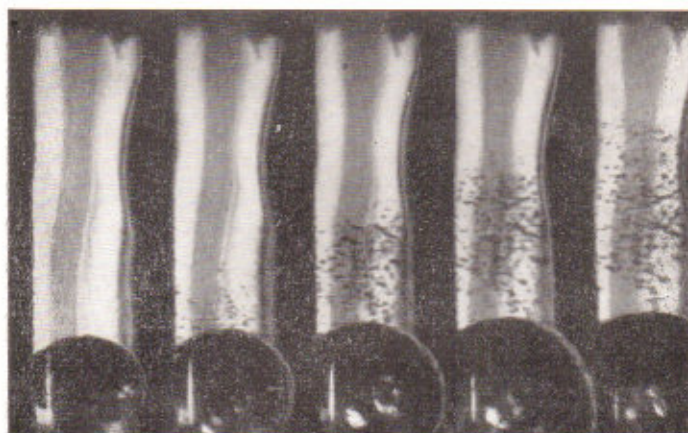


Рис. 1. Образование кавитационной зоны в нитроглицерине, налитом в целлофановую трубку



Рис. 2. Иницирование взрыва нитроглицерина в сосуде с жесткими стенками



жет отличаться от экранирования наружных протонов. Копланарность полимерных цепей обуславливает, по-видимому, значительное увеличение межмолекулярного взаимодействия, чем и объясняется тот факт, что высокомолекулярные полимеры не плавятся и не растворяются в органических растворителях.

Нами было исследовано влияние условий поликонденсации на выход, степень завершенности реакции и некоторые свойства полимера\*.

Как и при синтезе соединений, моделирующих элементарное звено полимера, поликонденсацию проводили в нейтральной среде — в гидроксилсодержащих растворителях в присутствии алкоголята Na, в слабокислой среде — в феноле, нитрофеноле и в феноле в присутствии катализаторов — фенолята Na, LiCl, HCl, при соотношении пиромеллитонитрил : *n*-фенилендиамин = 1 : 2. Поликонденсацию считали законченной по прекращении или резком замедлении выделения аммиака.

В табл. 1 приведены данные о влиянии природы растворителя, катализатора и температуры реакции на степень завершенности реакции, выход и растворимость полимера. Как видно из данных этой таблицы, степень завершенности реакции во многом зависит от природы растворителя. При проведении поликонденсации в *n*-бутиловом спирте при 117° степень завершенности реакции составляет 28%, в метоксиэтаноле при 124° — 10%, а при использовании в качестве растворителя фенола при 120° степень завершенности реакции увеличивается до 50%. При проведении реакции в изоамиловом спирте степень завершенности реакции в 2 раза меньше, чем в этоксиэтаноле, хотя температура поликонденсации в обоих случаях примерно одинакова.

Можно предположить, что степень завершенности реакции, проводимой в различных растворителях, определяется главным образом растворяющей способностью среды по отношению к полимеру в процессе его образования (исходные вещества одинаково хорошо растворяются во всех исследованных растворителях). Например, если вести реакцию в бутиловом, изоамиловом спиртах, метоксиэтаноле и нитрофеноле, то полимер выпадает в осадок практически сразу же после начала выделения аммиака, при применении этоксиэтанола через 1,5—2 час., а при использовании в качестве растворителя фенола при температуре реакции 140° полимер сохраняет растворимость до конца реакции, хотя после высаживания из раствора вновь в феноле не растворяется. В той же последовательности от метоксиэтанола к фенолу растет и степень завершенности реакции.

Для повышения растворяющей способности среды в отношении образующегося полимера была сделана попытка добавлять к гидроксилсодержащим растворителям гексаметилфосфорамид или *N*-метилпирролидон, в которых полностью растворяются низкомолекулярные полимеры. Оказалось, однако, что введение в реакционную смесь небольших количеств (до 25%) этих растворителей существенно не влияет на выход полимера и степень завершенности реакции. Увеличение же процентного содержания гексаметилфосфорамида и *N*-метилпирролидона в реакционной смеси значительно снижает степень завершенности реакции и выход полимера, несмотря на повышение температуры реакции. Если исходить из того, что гидроксилсодержащий растворитель принимает непосредственное участие в промежуточной стадии процесса поликонденсации, то это, возможно, связано с уменьшением концентрации гидроксилсодержащего растворителя в реакционной смеси.

Лучшие результаты получаются при проведении реакции в слабокислой среде в присутствии катализаторов HCl и LiCl. В этих случаях степень завершенности реакции при количественном выходе полимера достигает 93—97%. Опыты №№ 6—9 показывают, что степень завершенности реакции увеличивается с ростом температуры реакции.

\* О степени завершенности реакции судили по количеству выделившегося аммиака и выходу полимера.



Таблица 1

Зависимость степени завершенности реакции, выхода и растворимости полимера от условий поликонденсации \*

№ опыта	Растворитель, в котором проводилась реакция	Растворимость полимера в реакционной смеси в процессе реакции	Катализатор	Т-ра реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Степень завершенности реакции, %	Выход полимера, %	Растворимость полимера	
								растворители, в которых полимер растворяется	растворители, в которых полимер не растворяется
1	<i>n</i> -Бутиловый спирт	Не растворяется	Бутилат Na	117	12	23	73	ДМСО, ГМФА **, N-метилпирролидон	Спирт, этир, нитробензол, диоксан
2	Метоксиэтанол	То же	Метоксиэтилат Na	124	5	10	80	То же	То же
3	Изоамиловый спирт	» »	Изоамилат Na	132	10	26	80	» »	» »
4	Нитрофенол	» »	—	180	18	39	90	ГМФА, частично в ДМСО и в N-Метилпирролидон	» »
5	Этоксиэтанол	Полимер выпадает в осадок через 1,5—2 ч. после начала реакции	Этоксиэтилат Na	134	20	52	96	—	ДМСО, ГМФА N-Ме-пирролидон, диоксан, хлорбензол
6	Фенол	Полимер выпадает в осадок в конце реакции	Фенолят Na	120	16	50	87	—	То же
7	Фенол	То же	То же	140	18	54	90	—	» »
8	Фенол	Растворяется	» »	160	19	60	90	—	» »
9	Фенол	»	» »	180	19	76	90	—	» »
10	Фенол	»	—	180	18	70	95	—	» »
11	Фенол	»	HCl	180	18	93	92	—	» »
12	Фенол	»	LiCl	180	16	97	90	—	» »

\* Концентрация реагентов в расчете на пиромеллитонитрил 0,75 мол/л, количество катализатора 10 мол. % в расчете на диамин.

\*\* ДМСО — диметилсульфоксид, ГМФА — гексаметилафсфортриамид.

Полимер тетранитрила пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина представляет собой порошок с окраской, изменяющейся от красно-коричневой до черной по мере увеличения молекулярного веса полимера. В той же последовательности падает и растворимость полимера. Рентгеноструктурные исследования показали, что полимер имеет аморфную структуру (рис. 2а). После прогрева его в течение 18 час. при 180° структура становится кристаллической со средней степенью упорядоченности (рис. 2б). Полимер дает сигнал э.п.р., который представляет собой одиночную линию. Содержание неспаренных электронов составляет  $4 \cdot 10^{18}$  сп/г.

Изделие из этого полимера не деформируется на воздухе при нагревании до 500° и давлении 60 кг/см<sup>2</sup> и при нагревании до 800° при 0,05 мм рт. ст.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
14 V 1970

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Берлин, Л. Г. Черкашин, Е. И. Балабанов, Высокомолек. соед., 4, 376 (1962). <sup>2</sup> Z. S. Wildi, J. E. Passweiler, J. Polym. Sci. A, 2, 4709 (1964). <sup>3</sup> D. E. Packham, F. A. Rackley, Chem. and Ind., 1967, 1254. <sup>4</sup> D. E. Packham, F. A. Rackley, Polymer, 10, 559 (1969). <sup>5</sup> Б. А. Квасов, В сборн. Радиоспектроскопия, тр. Ест. научн. инст. при Пермск. гос. ун-в., 12, в. 2, 135 (1969).