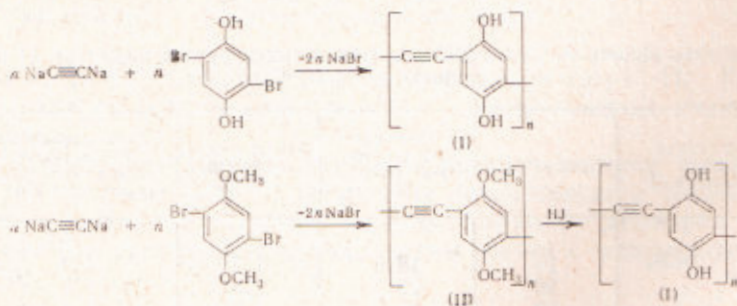


Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, А. Ф. ЛУНИН,
В. И. КОМИССАРОВ

СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы большой интерес вызывают высокомолекулярные соединения нового типа — окислительно-восстановительные полимеры или, как их еще называют, редокс полимеры (1). В литературе (2, 3) описаны окислительно-восстановительные полимеры, обладающие парамагнитными свойствами, например, полиаминохиноны. Нами были синтезированы термостойкие полупроводниковые окислительно-восстановительные полимеры, основываясь на ранее разработанном методе синтеза ароматических полиинов по реакции поликонденсации дигалоидпроизводных ароматических углеводородов с динатрийацетиленидом (ДНАц) (4).

С этой целью исследовалась гетерополиконденсация ДНАц с 2,5-дибромгидрохиноном, а также 1,4-диметокси-2,5-дибромбензолом с последующим расщеплением метоксигруппы концентрированной иодистоводородной кислотой. В обоих случаях был получен полиин структуры I по следующим уравнениям:



Предварительно была изучена реакционная способность гидроксильной группы в реакции с ДНАц. При этом было установлено, что при тщательной продувке реакционной массы инертным газом аргоном гидроксильная группа остается инертной к действию ДНАц в среде индифферентного растворителя даже при температурах 250—290° С.

На основании этих данных был осуществлен прямой синтез полимера на основе 2,5-дибромгидрохинона и ДНАц. Для подтверждения предполагаемой структуры полимера I был проведен встречный синтез этого полимера путем поликонденсации 1,4-диметокси-2,5-дибромбензола с ДНАц в тех же условиях с последующей обработкой промежуточно образующегося полимера структуры II концентрированной иодистоводородной кислотой для расщепления метоксигруппы.

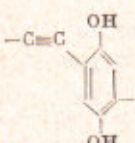
Свойства окислительно-восстановительных полимеров, полученных поликонденсацией 2,5-дибромгидрохинона с ДНАц приведены в табл. 1, из данных которой видно, что с повышением температуры синтеза окислительно-восстановительная емкость падает. Это может быть объяснено частичной сшивкой и дегидратацией полимера в процессе прогрева, что ухудшает диффузию окислителя в глубину полимера. Полимеры сохраня-

ют свои окислительно-восстановительные свойства после прогрева на воздухе при температуре 300° в течение 10 час.

В табл. 2 приведены результаты количественного расщепления метоксигрупп в полимере II, полученного при 250°, концентрированной иодистоводородной кислотой ($d = 1,7$) по Цейзелю. Как видно, кипячение полиме-

Таблица 1

Свойства окислительно-восстановительных полимеров, полученных прямым синтезом 2,5-дибромгидрохинона с ДНАц

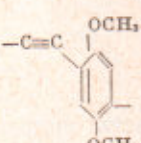
Структура звена полимера	Т-ра синтеза, °С	Окисл.-восст. емкость, мг-экв/г	Уд. электропроводность, $\Omega_{cm}^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-10}$	Э. н. р., спин/г. 10^{-19}
	250	2,3	0,44	3,1
	300	2,1	0,22	3,0
	350	1,9	0,78	3,1
	400	1,4	2,6	4,5
	450	0,9	2,8	2,9

ра структуры II с концентрированной иодистоводородной кислотой более 50 час. приводит к незначительному увеличению количества расщепленных метоксигрупп, что может быть объяснено за счет стерических факторов. Однако несмотря на невысокую степень расщепления метоксигрупп в полимере II, окислительно-восстановительная емкость его лишь незначительно отличается от емкости полимера I, полученного прямым синтезом.

Сравнительно небольшая разница в окислительно-восстановительной способности полимера I, полученного прямым и встречным синтезами,

Таблица 2

Результаты количественного расщепления метоксигрупп в полимере II при температуре 140° С

Структура звена полимера II	Время, час.	Колич. расщепленных CH_3O -групп, %	Окисл.-восст. емкость, мг-экв/г	Уд. электропроводность после гидролиза $\Omega_{cm}^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^{11}$
	10	18,4	1,7	1,7
	20	25,2	1,8	2,6
	50	27,1	1,9	3,4
	100	28,2	2,0	3,6

может быть объяснена тем, что как реакция окисления полимера, так и реакция расщепления метоксигрупп протекают в основном на поверхности гранул полимера. Расщепление в глубине зерна может протекать только с весьма малой скоростью, поскольку низкая набухаемость полимеров не обеспечивает достаточного размера внутримолекулярных пор, соизмеримых с радиусом ионов реагирующих веществ.

Химическая устойчивость полимеров определялась повторным проведением окислительно-восстановительных циклов. После каждого цикла определяли редокс-емкость и по ее изменению судили об устойчивости полимеров. После проведения четырех циклов окисления и восстановления редокс-емкость оставалась неизменной, а после еще трех циклов уменьшилась с 2,3 до 1,5 мг-экв/г (для полимера I, полученного прямым синтезом при температуре 250°). Этот полимер сохраняет свои окислительно-восстановительные свойства после прогрева на воздухе при 300° в течение 10 час. Полимеры, полученные встречным синтезом, химически менее стабильны.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что все полимеры обладают полупроводниковыми свойствами. Зависимость электропроводности от температуры носит экспоненциальный характер. По температурной зависимости была определена энергия активации проводимости и оказалась равной 0,66—0,18 эв. Все исследованные полимеры дают узкий сигнал электронного парамагнитного резонанса с концентрацией неспаренных электронов от 10^{18} — 10^{19} на 1 г полимера. Все это указывает на то, что исследуемые полимеры относятся к органическим полупроводникам.

Экспериментальная часть

Синтез полимера I. Синтез осуществляли в две стадии. Первую стадию проводили в колбе, в среде гексадекана (т. кип. 287°) в атмосфере аргона. Температура реакции 250° , продолжительность — 10 час., мольное соотношение динатрийацетиленид 2: 2,5-дибромгидрохинон-1 : 1. Вторую стадию поликонденсации проводили в твердой фазе в интервале температур 300 — 450° . С этой целью полимер вместе с неполностью прореагировавшими мономерами отделяли от гексадекана путем фильтрации и прогревали затем в ампуле в течение 5 час. в атмосфере аргона. Полимер представляет собой порошок черного цвета, нерастворимый в органических растворителях и воде. Приводим анализ для полимера, полученного при 250° :

Найдено %: С 72,32; Н 3,01
Вычислено %: С 71,93; Н 2,96

Синтез полимера II. Синтез осуществляли аналогично синтезу полимера I. Для полимера, полученного при температуре 250° , имеем:

Найдено %: С 74,21; Н 4,67
Вычислено %: С 73,93; Н 4,92

Расщепление метоксигрупп в полимере II. Расщепление проводили по способу Цейзеля⁽⁵⁾ с количественным определением метоксигрупп.

Определение окислительно-восстановительной емкости полимеров в статических условиях вели по количеству двухвалентного железа, выделившегося в результате реакции окисления полимера раствором хлорного железа, которое оттитровывали бихроматом калия с индикатором дифениламинол.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
10 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, 1967. ² А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., **1**, 1643 (1959). ³ А. А. Блюменфельд, А. А. Берлин и др., там же, **1**, 1647 (1959). ⁴ Я. М. Паушкин, В. И. Комиссаров и др., Высокомолек. соед., **В12**, 53 (1970). ⁵ И. Губен-Вейль, Методы органической химии, **2**, М., 1967.