

УДК 541.64

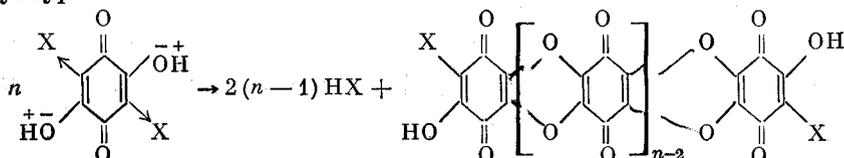
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОИДАНИЛОВЫХ КИСЛОТ*

А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. А. Гуров,
Е. Ф. Развадовский

Ранее было показано, что полимеры с хинонными группами в цепи сопряжения являются весьма эффективными электронообменниками и наряду с этим обладают характерной для полисопряженных систем термо- и радиационной стойкостью, полупроводниковыми свойствами и парамагнетизмом [1].

В целях выяснения влияния *рл*-сопряжения на свойства хинонсодержащих полимеров было интересно синтезировать полимерные соединения, в которых хинонные ядра связаны гетероатомами с неподеленной парой электронов.

Учитывая кислотный характер и подвижность атомов галоида в галоид-оксихинонах, было естественным ожидать, что в условиях, исключающих термоокислительную деструкцию хинонного кольца, из хлор- и броманиловых кислот можно получить хинонсодержащие полимеры ленточной структуры:



Нами исследована возможность поликонденсации хлор- и броманиловых кислот в различных условиях. Данное сообщение посвящено исследованию полимерных продуктов, полученных при поликонденсации указанных кислот в отсутствие растворителей.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлор-(ХАК) и броманиловая (БАК) кислоты, полученные по [2, 3] и дважды возогнаные в вакууме, имели т. пл. 282 и 270—271° соответственно (в запаянном капилляре). Степень чистоты составляла для ХАК 99,86%, для БАК—99,61% (определены по содержанию галоида в мономерах). Реакцию поликонденсации проводили в реакторе из термостойкого стекла в токе аргона при постепенном повышении температуры и при постоянной выбранной для каждого мономера оптимальной температуре. Процесс контролировали по количеству выделившегося галоидоводорода, поглощаемого 0,1 н. раствором NaOH. Для полноты поглощения отходящие газы пропускали через три последовательно соединенные между собой ловушки с раствором щелочи.

Твердые продукты реакции подвергали длительной экстракции водой, промывали ацетоном и сушили в вакууме (10^{-1} мм) при 130—150° в течение 15—20 час. Условия проведения поликонденсации, степень превращения исходных мономеров, выход и элементарный состав полученных полимерных продуктов представлены в табл. 1.

* 72-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения».

Таблица 1

Условия синтеза и элементарный состав полимеров ХАК и БАК

Мономеры и полимеры на их основе	Условия синтеза		Элементарный состав, %				Степень превращения, %		Выход полимера, %
	температура, °C	время, часы	С	Н	Х	О (по разности)	по выделенному HCl	по содержанию галоида в полимере	
ХАК	—	—	34,51	1,08	33,88	30,53	—	—	—
ПХ-1	300	10	53,22	2,79	9,42	34,57	55,0	72,3	37,6
ПХ-2	300	100	57,56	3,19	4,09	35,15	85,0	87,8	55,8
ПХ-3	300	150	61,82	2,45	3,23	33,50	91,0	95,1	74,4
ПХ-4	310	45	58,06	2,78	3,91	35,25	85,0	88,5	57,7
БАК	—	—	24,07	0,77	53,43	21,73	—	—	—
ПБ-1	250	22,5	44,89	1,99	17,35	35,77	58,5	67,7	34,5
ПБ-2	265	55	51,40	2,26	11,99	34,35	72,3	77,6	58,3
ПБ-3	280	10	49,66	1,06	19,12	30,05	55,8	64,4	38,5
ПХ-1 после окисления	—	—	49,28	3,07	10,88	36,77	—	—	—
ПХ-2 после окисления	—	—	57,0	3,16	2,94	36,90	—	—	—

Как видно из рис. 1, *a*, реакция поликонденсации ХАК, сопровождающаяся выделением HCl, начинается при 280—285°. Дальнейшее незначительное повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости реакции. При 300° степень превращения мономера за 10 час. составляет 55%, за 100 час. — 85% и за 150 час. — 91% (рис. 1, *b* и табл. 1).

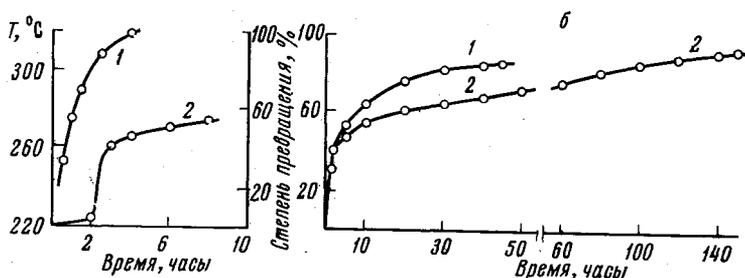


Рис. 1. Степень превращения хлораниловой кислоты в процессе поликонденсации во времени: *a* — при постепенном повышении температуры: 1 — повышение температуры, 2 — выделение галоидоводорода; *b* — при постоянной температуре: 1 — синтез при 310°, 2 — синтез при 300°

Расхождения между значениями степени превращения, определенными по количеству выделившегося HCl и по содержанию хлора в полимере, обусловлены возгонкой части мономера.

Как видно из рис. 1, *a* и *b*, скорость отщепления галоидоводорода максимальна в начальный период реакции (2—3 часа). В дальнейшем скорость реакции резко уменьшается*. При повышении температуры реакции до 310° степень превращения, равная 85%, достигается за 45 час.

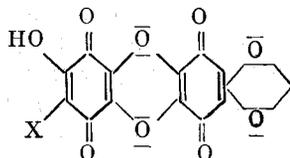
Поликонденсация БАК начинается при более низкой температуре — при 250°, но с незначительной скоростью. При 280° скорость реакции увеличивается почти вдвое. Как видно из табл. 1, при 250° степень превра-

* По-видимому, вследствие ступенчатого характера реакции сначала образуются нерастворимые при данной температуре ди-, три- и другие олигомеры, и дальнейшая реакция происходит в основном между ними со значительно меньшими скоростями.

щения мономера за 22,5 часа составляет 58,5%, а при 280° степень превращения, равная 55,8%, достигается за 10 час.

Полученные полимеры ХАК и БАК представляют собой черные нерастворимые порошки. Рентгеноструктурный анализ указывает на значительную степень кристалличности синтезированных продуктов.

В ИК-спектрах полимеров (см. рис. 2, а) полосы поглощения карбонильного колебания расположены в области 1725 $см^{-1}$. В работе [4] было показано, что полоса поглощения хиноидного карбонила смещается в коротковолновую область при переходе от *n*-бензохинона к хинонам с линейно аннелированными кольцами (*n*-бензохинон 1664 $см^{-1}$, нафтохинон 1675 $см^{-1}$, антрахинон 1678 $см^{-1}$ и нафтаценхинон 1682 $см^{-1}$). Такое смещение связывают [5] с увеличением электронной плотности у углеродного атома карбонильной группы. Сильное смещение полосы карбонильного колебания в полученных полимерах указывает на сопряжение вдоль полимерной цепи, осуществляемое через кислородные мостики. Наличие сильного сопряжения вдоль полимерной цепи соответствует также интенсивная полоса при 1625 $см^{-1}$. Основная причина нарушения сопряжения между фенильными ядрами дифенилоксида — значительный вывод из копланарности [6]. Модель предполагаемого фрагмента полимера, построенная по Стюарту — Бриглебу, близка к копланарной



(вывод из копланарности не может превышать 20°) и в ней должно осуществляться сопряжение π -электронов двойных связей — $C=C$ — хиноного кольца с неподеленными электронами, занимающими *p*-орбиты соседних атомов кислорода (*рл*-сопряжение).

Сплошное поглощение в области 900—1450 $см^{-1}$ также соответствует полимерной молекуле, построенной по типу жесткой ленты. Появление в ИК-спектрах полимеров при многочасовом (150 час.) нагревании полос поглощения в области 850, 1525 и 2950 $см^{-1}$, по-видимому, указывает на частичную их ароматизацию, что подтверждается также данными элементарного анализа*.

Если предположить, что в синтезированных полимерах галоид является концевым атомом, то ориентировочный расчет по результатам элементарного анализа приводит к значению среднечислового коэффициента полимеризации, равного 15 для ПХ-3 (3,23% Cl) и 9 для ПБ-2 (11,99% Br).

Завышенное во всех случаях содержание водорода вряд ли можно объяснить восстановлением хинонных групп в гидрохинонные, так как длительное (48 час.) окисление полимеров 0,5 н. раствором $Ce(SO_4)_2$ в 0,1 н. H_2SO_4 не приводит к уменьшению содержания водорода (табл. 1). По-видимому, полимер прочно связывает воду за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей. Это предположение подтверждается наличием в ИК-спектрах полимеров широких интенсивных полос поглощения при 3450 $см^{-1}$.

Наличие сопряжения в полимерах ХАК и БАК подтверждается также наличием сигнала ЭПР. Все они дают симметричный синглет с интенсивностью, соответствующей $10^{18} - 10^{19}$ *э/г* и шириной 2—5 *эрсед*.

С увеличением времени синтеза при данной температуре концентрация неспаренных электронов возрастает; например, для ПХ-1 (10 час.) она

* Увеличивается содержание углерода по сравнению с расчетным при увеличении времени и повышении температуры синтеза; минимальная разница (0,68%) для полимера ПБ-1 из БАК.

составляет $2,2 \cdot 10^{18}$ э/г, для ПХ-2 (100 час.) — $5,7 \cdot 10^{18}$ э/г и для ПХ-3 (150 час.) — $7,0 \cdot 10^{18}$ э/г.

Результаты исследования термостабильности в инертной атмосфере и на воздухе полимеров ХАК и БАК, предварительно высушенных в вакууме (10^{-1} мм) при 150° в течение 15 час., представлены на рис. 3 и 4. Из этих рисунков видно, что как в инертной атмосфере, так и на воздухе

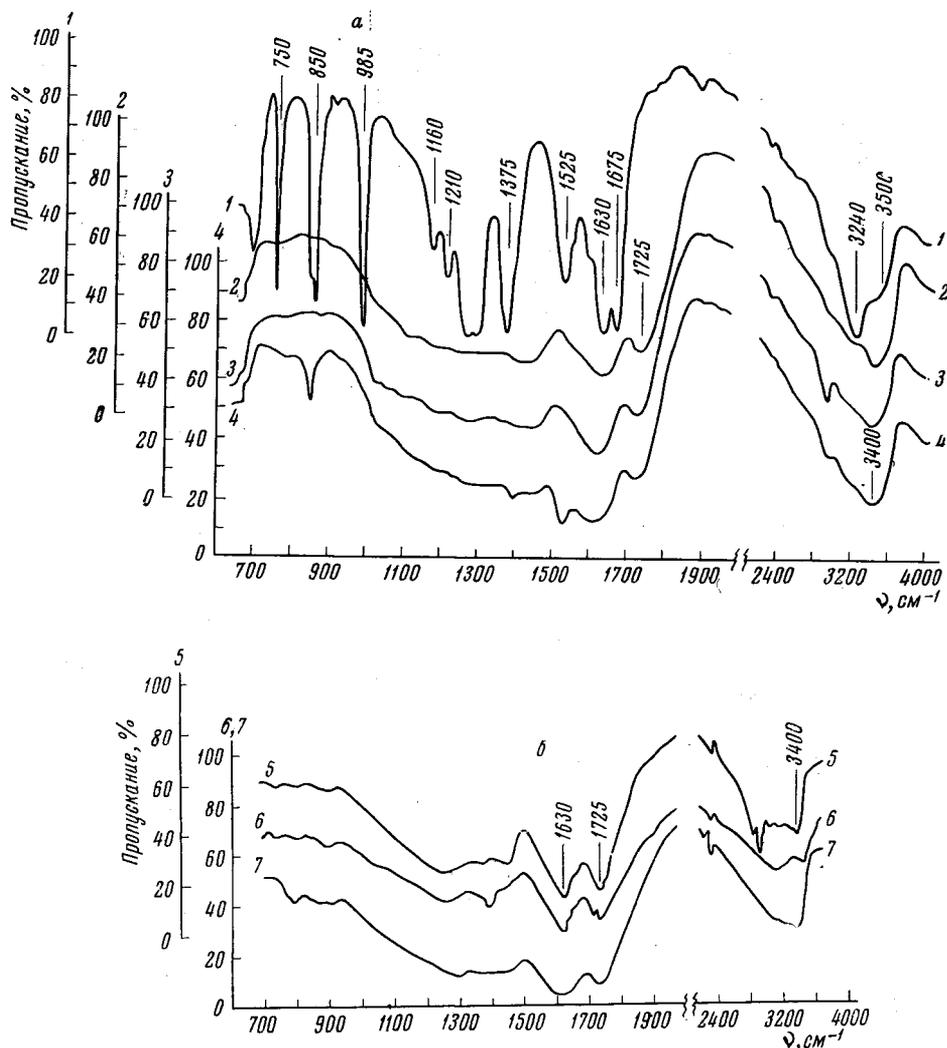


Рис. 2. ИК-спектры полимеров: а — до термообработки: 1 — мономер хлораниловой кислоты, 2 — ПХ-1, 3 — ПХ-2, 4 — ПХ-3; б — после прогрева полимеров, 5 — ПХ-3 в аргоне при 400° , 6 — ПХ-3 на воздухе при 350° , 7 — ПХ-1 в аргоне при 350°

меньшие потери веса соответствуют образцам полимеров с меньшим содержанием галоида. Элементарный состав полимеров после исследования их термостабильности представлен в табл. 2.

Данные элементарного анализа в этой таблице указывают на протекание при высоких температурах в инертной атмосфере дальнейшей поликонденсации, сопровождающейся отщеплением галоидоводорода, и на отсутствие заметной деструкции остатка, несмотря на значительные потери веса (для низкомолекулярных образцов). Последний факт подтверждается сохранением характера ИК-спектров образцов, прогретых на воздухе и в инертной атмосфере (рис. 2, б).

Незначительное уменьшение содержания водорода в прогретых образцах, по-видимому, указывает на значительную прочность связи сорбированной воды с полимерными молекулами. Интенсивность сигнала ЭПР также мало изменяется после прогрева полимеров при 350—400°.

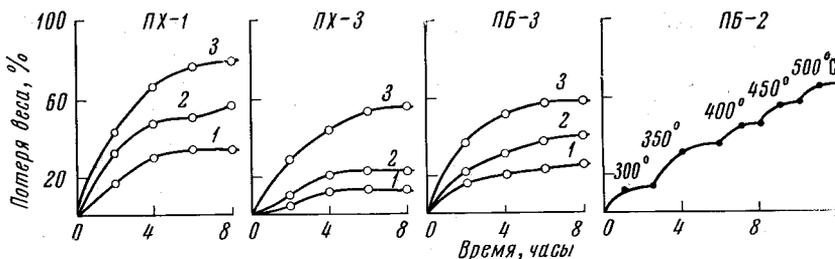


Рис. 3. Потеря в весе полимеров хлор- и броманиловых кислот при разных температурах в инертной атмосфере:

1 — 300°, 2 — 350°, 3 — 400°

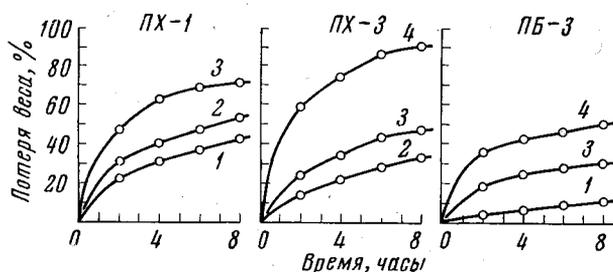


Рис. 4. Потеря в весе полимеров хлор- и броманиловых кислот при разных температурах на воздухе:

1 — 250°, 2 — 275°, 3 — 300°, 4 — 350°

Как и для большинства полимеров с системой сопряжения, для синтезированных полимеров наблюдается экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры. Значения энергии активации, предэкспоненты σ_0 и электропроводности, измеренные в вакууме (10^{-5} мм) на постоянном токе для трех интервалов температур [7], представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, с ростом температуры прогрева в вакууме происходит необратимое уменьшение электрического сопротивления полиме-

Таблица 2

Элементарный состав полимеров после прогрева их в инертной атмосфере и на воздухе

Полимер	Прогрет		Элементарный состав, %			
	в атмосфере	при температуре, °С	С	Н	Х	О (по разности)
ПХ-1	аргона	350	59,12	2,24	нет	38,64
	воздуха	300	58,64	2,49	нет	38,88
ПХ-3	аргона	400	60,36	2,33	0,31	37,00
	воздуха	350	61,02	2,85	0,39	35,74
ПБ-3	аргона	300	50,39	2,81	9,18	37,62
		400	46,16	2,01	1,07	50,76
	воздуха	250	46,32	2,66	14,84	36,18
		350	54,77	2,52	3,35	39,36

Электрические свойства полимеров хлораниловой кислоты

Образец	Электропроводность								
	до 150°			до 200°			до 250°		
	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150^\circ}$	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150^\circ}$	$E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$-\lg \sigma_{150^\circ}$
ПХ-1	0,57	$1,6 \cdot 10^{-4}$	10,6	0,54	$2,0 \cdot 10^{-4}$	10,15	0,53	$4,0 \cdot 10^{-4}$	9,65
ПХ-2 окисленный	0,49	$5,7 \cdot 10^{-5}$	10,05	0,47	$2,6 \cdot 10^{-4}$	9,20	0,44	$8,9 \cdot 10^{-3}$	8,25

ров. Более отчетливо этот эффект проявляется для полимера, подвергнутого предварительному окислению.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Дулову за измерение электропроводности полимеров, а также Р. М. Асеевой и А. В. Уварову за снятие ИК-спектров.

Выводы

1. Показано, что при гомополиконденсации галоиданиловых кислот образуются полимерные вещества, содержащие в макроцепях хинондиоксиновые группировки.

2. Установлено, что синтезированные полихинондиоксины обладают значительной кристалличностью, термостойкостью и показывают характерные для полисопряженных систем полупроводимость и узкий сигнал ЭПР.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, А. В. Рагимов, В. П. Парини, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
2. G. Graebe, Liebigs Ann. Chem., 263, 24, 1894.
3. O. L. Erdmann, J. prakt. Chem., [1], 22, 282, 1841.
4. M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas, Th. M. Gregory, J. Chem. Phys., 21, 331, 1953.
5. M. L. Josien, J. Deschamps, J. Chim. Phys., 52, 213, 1955.
6. М. С. Ньюмен, Пространственные эффекты в органической химии, Изд. иностр. лит., 1960.
7. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 909.

POLYMERS ON THE BASIS OF HALOGENANILIC ACIDS

A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, A. A. Gurov, E. F. Razvadovskii

Summary

It has been studied polycondensation of halogenanilic acids at elevated temperatures in the absence of solvents. Homopolycondensation of chloro- and bromoanilic acids proceeds to polymers containing quinonedioxine groups in chains. The synthesized polyquinonedioxines possess considerable crystallinity, heat resistance and reveal semiconductivity and narrow ESR-signal characteristic to polyconjugated systems.

