

УДК 541(64+427)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИОКСИГИДРОХИНОНОВ

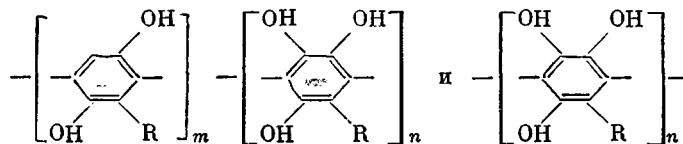
*A. B. Рагимов, С. И. Садых-заде, С. С. Сулейманова,
Б. И. Лиогонький*

Изучены окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП), электрообменные свойства (относительная скорость и электрообменная емкость), термостойкость и стойкость к растворителям полиоксигидрохинонов — продуктов щелочной полимеризации *n*- и *o*-бензохинонов, метил-, фенил- и оксихинонов, пирокатехина, гидрохиона и оксигидрохиона. ОВП частично сульфированных полиоксигидрохинонов колеблются в пределах 739–764 мв. Полиоксигидрохиноны проявляют достаточно высокую электрообменную активность. Введение в макромолекулы сильнокислотных групп, а также спивка приводят к увеличению реакционноспособности этих полимеров в электрообменных процессах. Полиоксигидрохиноны проявляют достаточно высокую стойкость на воздухе (до 200°) и в растворителях (до 100°).

Как известно из работ [1, 2], при щелочной полимеризации хинонов и гидрохинонов образуются полимерные продукты, по свойствам близкие к природным биологически активным гуминовым кислотам. Проведенные нами ранее исследования [3, 4] процесса образования, структуры и свойств этих полимеров показали, что последние имеют структуру полиоксигидрохиона и относятся к классу окислительно-восстановительных полимеров (ОВП) с системой сопряженных связей.

В работах [5–12] показано, что ОВП с системой сопряжения отличаются термо-, хемо- и радиационной стойкостью и обладают полупроводниковыми и парамагнитными свойствами.

Данное сообщение посвящено изучению окислительно-восстановительных (ОВ) свойств полиоксигидрохинонов общей формулы



(R=H, OH, CH₃, C₆H₅), полученных щелочной полимеризацией *n*- и *o*-бензохинонов, окси-, метил- и фенил-*n*-бензохинонов, пирокатехина, оксигидрохиона и гидрохиона [3, 4].

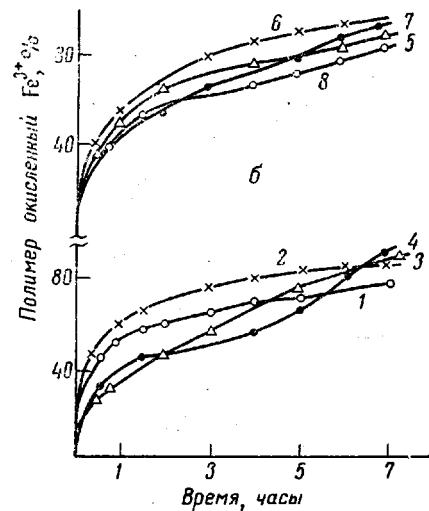
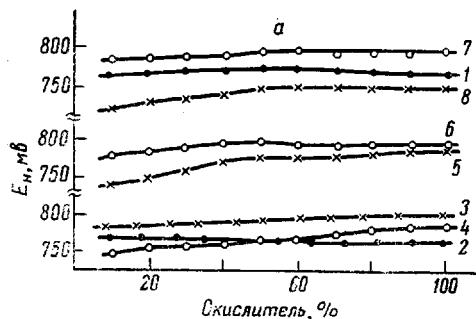
В настоящее время известны многочисленные представители ОВП, применяемые для обескислороживания воды, синтеза перекиси водорода, дегидрирования органических соединений, окисления и восстановления ферментов и т. д. [7–9]. Границы применения этих полимеров в первую очередь определяются величинами их ОВ-потенциалов.

Исследование ОВ-свойств нерастворимых и ненабухающих полимеров обычно осложняется тем, что для достижения равновесного состояния в электрообменных процессах между окислителем (или восстановителем) и полимером требуется длительное время, за которое могут проте-

вать побочные процессы (деструкция, комплексообразование и т. д.), приводящие к ошибочным результатам при измерении ОВ-потенциалов. Ввиду нерастворимости и плохой набухаемости исходных полиоксигидрохинонов нами изучены ОВ-потенциалы частично сульфирированных полимеров, которые в буферном растворе образуют очень тонкие хлопьевидные частицы. Как следует из табл. 1, кажущиеся ОВ-потенциалы частично

Рис. 1. Кривые окислительного титрования полимеров с Fe^{3+} (а) и относительная скорость электрообменного процесса между полимерами и Fe^{3+} (б)

Здесь и на рис. 3: 1 — ПОБХ-1; 2 — ПОБХ-2; 3 — ПООХ-1; 4 — ПООХ-2; 5 — ПОГХ-1; 6 — ПОГХ-2; 7 — ПОМХ-2; 8 — ПОФХ



сульфирированных полиоксигидрохинонов (ПОГХ) колеблются в пределах 739–764 мв и превосходят нормальный ОВ-потенциал E_h гидрохинона и других исходных хинонов. Близкие значения ОВ-потенциалов ПОГХ с различными заместителями связаны, вероятно, с доминирующим влиянием OH^- и SO_3H групп. ОВ-потенциалы определяли по кривым окислительного титрования полимеров трехвалентным железом. Как видно из рис. 1, а, эти кривые имеют пологий ход и в них отсутствуют скачки потенциалов в эквивалентных точках. Данное явление характерно почти для всех известных нерастворимых ОВП [8].

Таблица 1
ОВ-потенциалы и электрообменные свойства полиоксигидрохинонов
при pH 2,6

Исходные мономеры	Полимер и его обозначение				Электрообменная емкость, мг-экв/з		
		E'_h , мв (после 5 час.)	E''_h , мв (после 24 час.)	$\Delta E_h = E''_h - E'_h$, мв	доступная	полная	найдено
п-Бензохинон	Полиоксигидрохинон (ПОБХ-1)	749	753	4	3,9	16,2	16,1
Гидрохинон	» (ПОБХ-2)	759	759	0	4,9	17,6	17,4
о-Бензохинон	» (ПООХ-1)	747	791	44	6,2	18,6	16,1
Пирокатехин	» (ПООХ-2)	739	769	30	6,8	16,2	17,4
Окси-п-бензохинон	Полидиоксигидрохинон (ПОГХ-1)	749	773	24	6,1	15,2	14,3
Оксигидрохинон	» (ПОГХ-2)	764	789	25	6,2	18,6	15,1
Метил-п-бензохинон	Полиоксиметилгидрохинон (ПОМХ)	754	789	35	1,9	8,3	14,3
Фенил-п-бензохинон	Полиоксифенилгидрохинон (ПОФХ)	—	732	—	1,4	5,9	10,0

* E'_h и E''_h — определены соответственно после 5 и 24 час. взаимодействия окислителя с полимерами.

Определить ОВ-потенциалы ПОГХ по кривым окислительного титрования раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ не удается из-за деструкции полимеров под действием сильного окислителя.

Изучение ОВ-потенциалов ПОГХ проводили по равновесному способу [10–12], суть которого заключается в измерении потенциала смеси полимерных частиц и окислителя в буферном растворе в определенные про-

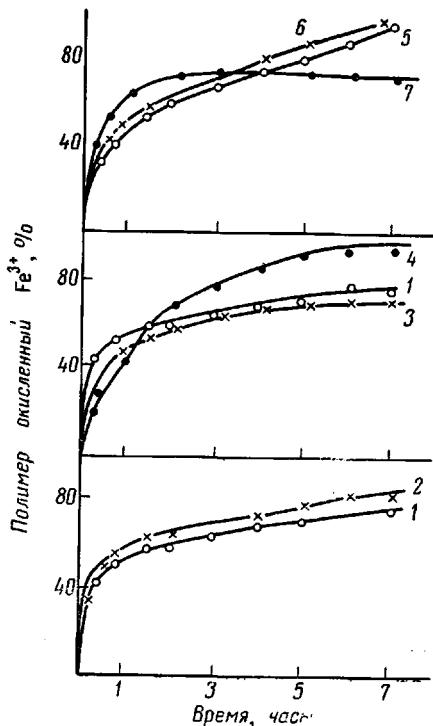


Рис. 2

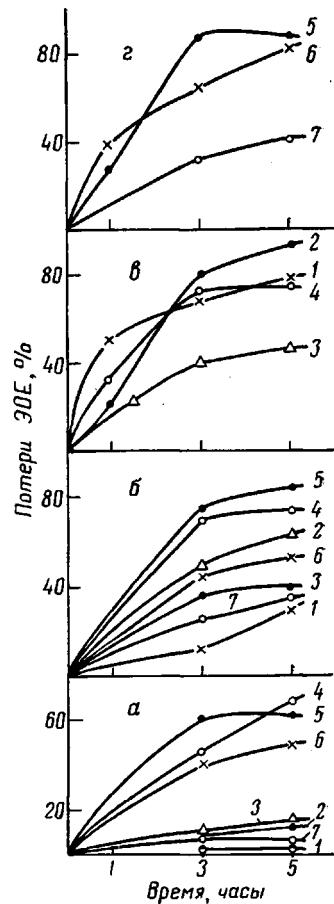


Рис. 3

Рис. 2. Влияние спшивки и сульфирования на относительную скорость электронного обмена между ПОГХ и Fe^{3+} :

1 — ПОБХ-1; 2 — ПОБХ-2, спищтый формальдегидом; 3, 4 — ПОБХ-1, сульфированный и отверженный термически при 150° (3) и обработкой CH_2O (4); 5 — ПОМХ; 6, 7 — ПОМХ, сульфированный и отверженный термически (6) и CH_2O (7)

Рис. 3. Изменение ЭОЕ полимеров после термообработки на воздухе при 200 (а), 250 (б) и 300° (в, г)

межутки времени после смешивания окислителя и полимера. Как следует из табл. 1, кажущиеся ОВ-потенциалы, определенные через 5 и 24 час. для ряда образцов, существенно отличаются, что в некоторых случаях (ПООХ-1, ПООХ-2, ПОМХ), очевидно, обусловлено образованием более высокопотенциальных систем при длительном воздействии окислителя (вследствие деструкции или комплексообразования).

ОВ-потенциалы полимеров оказывают определяющее влияние на скорость электронообменных (ЭО) процессов. Среднее значение ОВ-потенциалов и достаточная гидрофильность ПОГХ способствуют проявлению достаточно высокой активности в электронообменных процессах. Как видно из кинетических кривых, при окислении ПОГХ трехвалентным,

железом (рис. 1, б), относительная скорость ЭО-процесса в начальный период довольно высока, а далее значительно понижается.

В начальный период (в течение первого часа) относительная скорость реакции окисления для различных образцов уменьшается в следующем порядке: ПОБХ-2 (60% окисления), ПОБХ-1 и ПОГХ-2 (56%), ПОГХ-1 (50%), ПОФХ (46%), ПОМХ (43%), ПООХ-2 (41%) и ПООХ-1 (38%).

Таблица 2

Изменение ЭОЕ полимеров при длительном кипячении
в воде

Полимеры	ЭОЕ, мг·экв/г			Потери ЭОЕ, %	
	до обра- ботки	после обработки		за 10 час.	за 20 час.
		10 час.	20 час.		
ПОБХ-1	3,9	3,5	3,2	10,3	18,0
ПОБХ-2	5,4	5,6	4,1	+3,7 *	24,1
ПООХ-1	6,2	5,7	5,1	8,1	18,2
ПООХ-2	6,8	5,5	4,5	19,1	35,3
ПОГХ-1	6,1	4,2	4,8	21,3	31,1
ПОГХ-2	6,2	4,4	4,6	25,8	29,0
ПОМХ *	1,9	2,4	2,0	+27,0 *	+5,0 *

* Увеличение ЭОЕ.

В ходе реакции (через 4–5 час.) этот порядок для ПООХ-1 и ПООХ-2 нарушается, что, очевидно, связано с протеканием деструктивных процессов (подтверждается образованием растворимых продуктов, частичной потерей растворимости и понижением содержания углерода в составе полимеров после окисления).

Скорость электронообменных процессов (рис. 2) после спшивки формальдегидом увеличивается. Это особенно четко проявляется при спшивке сульфозамещенного ПОБХ-1 формальдегидом. Сульфозамещенный ПОБХ-1, отверженный термически, по реакционной способности почти не отличается от исходного несульфированного полимера.

Увеличение относительной скорости ЭО-процессов для ПОГХ после их спшивки и введения ионогенных групп связано с улучшением диффузионных процессов. Для спищего формальдегидом сульфозамещенного полиоксиметилгидрохинона (рис. 2) ускорение электронообменных процессов наблюдается в начальной стадии взаимодействия полимера с окислителем (Fe^{3+}). Причем, после достижения максимального значения относительная скорость электронного обмена в течение последующих 6 час. не меняется, что, вероятно, связано с повышением хемостойкости полимера после спшивки.

Найденные значения полной ЭОЕ полиоксигидрохинонов (табл. 1) составляют 5,9–18,6 мг·экв/г и значительно превосходят по этому показателю многие из известных ОВП [8]. Доступная ЭОЕ исследованных полимеров достигает 6,8 мг·экв/г.

Целый ряд синтезированных полимеров (ПОБХ-1, ПОБХ-2 и ПОМХ) стабилен на воздухе до 200° (рис. 3). При этой температуре их ЭОЕ за 5 час. уменьшается для ПОБХ-1 на 3%, для ПОБХ-2 – на 12%, для ПООХ-1 – на 17%, для ПОМХ – на 6%. Для остальных полимеров уменьшение ЭОЕ при 200° на воздухе достигает 48–68%. При 300° ЭОЕ полимеров ПООХ-1 и ПОМХ уменьшается не более чем на 40%; другие полимеры теряют 65–85% первоначальной ЭОЕ.

Сопоставление и анализ ИК-спектров исходного и термообработанного при 200° ПОБХ-1 показывает, что существенного изменения в струк-

туре термообработанного образца не происходит. Следует лишь отметить, что в спектрах появляются полосы поглощения, характерные для хинонных групп, образующихся при окислении гидрохиноновых звеньев.

Для ИК-спектров полимеров, прогретых при более высоких температурах ($\geq 250^\circ$), характерно понижение интенсивности и увеличение диффузности характеристических полос поглощения, что указывает на протекание, наряду с деструктивными процессами, структурирования.

ЭО-группы многих из синтезированных полимеров оказались стабильными при длительном кипячении в воде (табл. 2).

После 10 час. кипячения в воде они теряют до 29% ЭОЕ. Правда, потеря ЭОЕ для некоторых полимеров незначительна — для ПОБХ-1 и

Таблица 3
Влияние обработки в тетралине (10 час.)
на ЭОЕ полимеров

Полимеры	Значения ЭОЕ (мг-экв/г) при температуре			Уменьшение ЭОЕ (%) после выдержки при температуре	
	до обра- ботки	150°	200°	150°	200°
ПОБХ-1	3,9	3,7	2,5	5,1	36,0
ПОБХ-2	5,4	3,6	3,5	33,3	35,2
ПООХ-1	6,2	3,1	1,4	50,0	77,4
ПООХ-2	6,8	4,2	3,5	38,2	48,6
ПОГХ-1	6,1	1,5	1,1	75,4	82,3
ПОГХ-2	6,2	1,7	1,3	72,5	79,0
ПОМХ	1,9	0,9	0,9	52,6	52,6

ПООХ-1 потеря ЭОЕ составляет соответственно 10,3 и 8,6%, а для ПОБХ-2 и ПОМХ наблюдается даже некоторое увеличение ЭОЕ. Данный факт, очевидно, обусловлен вымыванием пор при водообработке и улучшением диффузионных процессов при определении ЭОЕ.

Длительная обработка ПОГХ в тетралине при 100° почти не приводит к понижению ЭОЕ (табл. 3). Однако при повышении температуры до $150-200^\circ$ наблюдается заметное уменьшение ЭОЕ для большинства поликсигидрохинонов.

Наиболее стойкими к воздействию кипящей воды и тетралина оказались полимеры, полученные на основе метил-*n*-бензохинона, *n*-бензохинона и гидрохинона.

Экспериментальная часть

Определение ОВ-потенциалов проводили равновесным способом [10]. 200 мг сухого мелкорастертого полимера растворяли в 10 мл конц. H_2SO_4 и добавляли 190 мл бескислороженного (продувка азотом) 1 M раствора Na_2SO_4 . При этом полимер выпадает в виде объемистого хлопьевидного осадка. В десять пробирок загружали по 20 мл подготовленной суспензии полимера после тщательного перемешивания и 0,1 M раствор $Fe_2(SO_4)_3$ в 1 н. H_2SO_4 . Содержание добавленного $Fe_2(SO_4)_3$ в пробирках соответствовало 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100% от общего количества Fe^{3+} , требуемого для полного окисления полимерного образца. Эквивалентное содержание Fe^{3+} , требуемого для полного окисления полимерного образца, вычислено из значения полной ЭОЕ полимера. Содержимое пробирок продували очищенным азотом (15 мин.), герметично закрывали и оставляли на 24 часа. По истечении указанного срока смесь быстро переливали в термостатируемую закрытую ячейку, состоящую из пятитубусной колбы, гладкого платинового и насыщенного каломельного электродов. С помощью pH-метра ЛП-60М в атмосфере азота измеряли ОВ-потенциал смеси. На кривых зависимости E_h от степени окисления устанавливали среднеточечные значения E_{av} . По уравнению Нернста рассчитывали значения кажущегося ОВ-потенциала полимера. Пересчет найденного значения E_{av} по нормальной шкале производили общепринятым способом, предварительно измерив потенциал насыщенного каломельного электрода с помощью нормального водородного

электрода. Измерение ОВ-потенциалов полимеров проводили для каждого образца по два раза.

Изучение скорости электронообменных процессов. В четырехгорлую термостатируемую колбу, снабженную мешалкой, термометром и вводом для инертного газа, загружали 200 мг сухого полимерного образца с размерами частиц 25–50 мкм. Добавив 300 мл 0,1 н. раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М H_2SO_4 , перемешивали при $25 \pm 0,1^\circ$ в течение 8 час. в атмосфере азота. Отбирая периодически по 2 мл аликвотной части растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, определяли содержание образовавшегося Fe^{2+} титрованием 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Пробы отбирали через каждые 15 мин. в течение первого часа, далее через каждые 30 мин. с помощью специального приспособления для отбора проб, предотвращающего потерю полимерных частиц, состоящего из стеклянного фильтра, микропипетки и резиновой груши.

Определение ЭОЕ. Для определения доступной ЭОЕ в колбу Эрленмейера (200 мл) загружали 1 г полимера с размером частиц 0,25–0,50 мкм, добавляли 2 мл этилового спирта, перемешивали и приливали 100 мл 1 н. раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 н. H_2SO_4 . Смесь продували азотом в течение 15 мин., оставляли под азотом на 24 часа. По истечении суток полимер отделяли от окислительной смеси и титрованием образовавшегося Fe^{2+} 0,1 н. раствором KMnO_4 определяли значения доступной ЭОЕ.

Полную ЭОЕ определяли следующим образом: 0,2 г тонкорастертого полимера растворяли в 10 мл конц. H_2SO_4 , разбавляли до 50 мл и в атмосфере азота добавляли 50 мл 1 н. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 н. H_2SO_4 . Через 24 часа полимер отделяли от окислительной смеси, титровали образовавшийся Fe^{2+} и определяли значение полной ЭОЕ. В связи с тем, что полимер хорошо растворяется в конц. H_2SO_4 , значения полной ЭОЕ можно достичь при проведении одного окислительного цикла.

Стойкость ЭО-групп полимеров на воздухе изучали нагреванием образцов (1,0 г) при различных температурах. Далее определяли доступные значения ЭОЕ для термообработанных полимеров.

С целью определения хемостойкости полимерные образцы (1 г) помещали в колбу (100 мл), содержащую 50 мл растворителя (воду или тетралин) и нагревали с обратным холодильником. При завершении опыта полимер отделяли от растворителей фильтрованием и после тщательного промывания сушили до постоянного веса при 105° , затем определяли доступную ЭОЕ.

Сумгайтский филиал института
нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН Азерб. ССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
17 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Eller, Liebigs Ann. Chem., 442, 160, 1925.
2. H. Erdtman, Z. Pflanze, 69, 36, 1955.
3. A. B. Рагимов, С. С. Сулейманова, Азерб. химич. ж., 5, 106, 1971.
4. С. И. Садых-заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманова, Б. И. Лиогонький, Высокомолек. соед., А13, 1248, 1972.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. И. Смольченко, Изв. АН СССР, серия химич. 1967, 50.
6. Е. О. Киселева, А. В. Рагимов, К. В. Чмутов, А. А. Берлин, М. М. Клиентовская, Т. Я. Брюшкова, Ж. физ. химии, 38, 2316, 1964.
7. А. А. Гуров, Диссертация, 1968.
8. Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры), «Химия», 1967.
9. G. Manecke, Angew. Makromolek. Chemie, 45, 26, 1968.
10. А. А. Матнишян, А. Н. Зеленецкий, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 1170, 1971.
11. А. Н. Зеленецкий, Диссертация, 1970.
12. А. А. Матнишян, Диссертация, 1971.