

Для всей серии опытов, в пределах ошибки эксперимента, получено хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных данных, что позволяет отнести реакцию к описанным в [4] поликонденсационным процессам и использовать предложенные выражения для оценки средних молекулярных масс и концевых функциональных групп олигомеров.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16 VI 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, А. Н. Флерова, В. С. Якубович, Высокомолек. соед., A13, 994, 1971.
2. А. Я. Якубович, А. Н. Флерова, В. С. Якубович, Г. Ф. Шалыгин, В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A14, 1838, 1972.
3. Е. А. Емелин, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Ж. аналит. химии, 6, 1188, 1973.
4. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455, 1958.
5. Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970.

УДК 541.64:547.491:537.311

## ПОЛИМЕРНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ КВАТЕРНИЗОВАННОГО ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИНА. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

**В. И. Берендеев, В. А. Тверской, Р. М. Мостовой,  
Б. В. Котов, А. Н. Приведников**

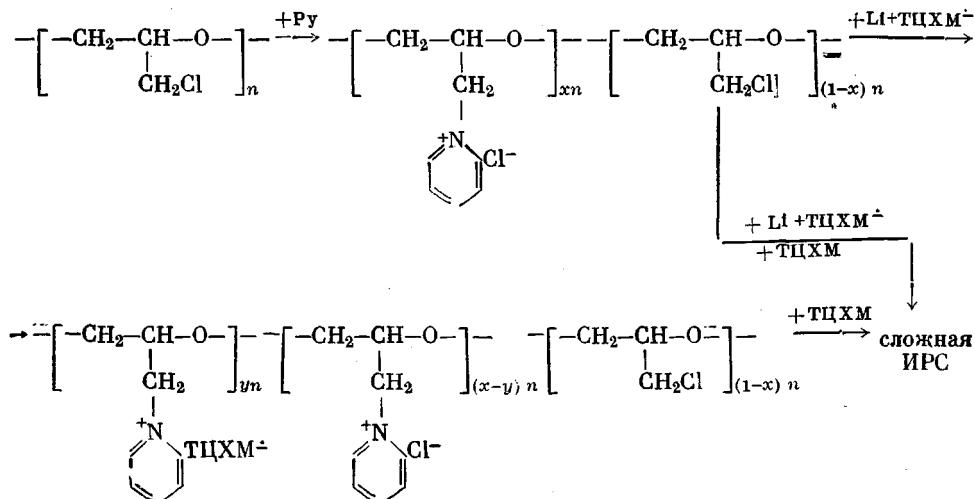
Полимерные ион-радикальные соли (ИРС) 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) привлекают в настоящее время внимание исследователей в связи с их высокой электропроводностью и возможностью практического использования [1]. ИРС на основе кватернизованного полиэпихлоргидрина (ПЭХГ) впервые были получены в работах [2, 3], авторы которых указали на высокую проводимость этих ИРС, отметив также их относительную нестабильность в растворах и даже в твердом состоянии. В настоящей работе рассматриваются различные способы получения ИРС ТЦХМ на основе ПЭХГ, включая реакцию кватернизации ПЭХГ пиридином, и влияние способа получения, степени кватернизации и состава ИРС на их электропроводность.

ПЭХГ,  $M=1000$  (ПЭХГ-1), получали полимеризацией эпихлоргидрина в массе (катализатор — изопропил алюминия). В работе использовали и высокомолекулярный ПЭХГ — каучук фирмы «Гудрич кемикл К», молекулярная масса (определенна вискозиметрически) 550 000 (ПЭХГ-2). Полимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из их растворов в бензоле. Пиридин, ацетонитрил и ДМФ, использованные для синтеза, были очищены и высушены согласно известным методикам. Получение  $\text{Li}^+\text{TCHM}^-$  и очистку ТЦХМ («Хемапол», ЧССР) проводили согласно [4].

Кватернизацию ПЭХГ пиридином проводили в массе, а также с добавлением ДМФ в запаянных ампулах, степень кватернизации оценивали по результатам анализа на хлор и спектроскопическим методом по поглощению при 261 нм [2]. Для достижения высоких степеней кватернизации реакцию проводили в две стадии, чтобы избежать выпадения неполностью кватернизованного полимера из реакционного раствора: до 50–60% кватернизации реакцию проводили в чистом пиридине, затем добавляли метanol и проводили процесс кватернизации дальше. Таким путем была достигнута практически 100%-ная кватернизация.

Получение простых полимерных ИРС проводили в ДМФ [2] и в смесях метанол – вода [4]. Сложные ИРС получали из простой соли добавлением нужного количества ТЦХМ с последующим упариванием раствора в вакууме и одностадийным способом непосредственно из кватернизированного ПЭХГ,  $\text{Li}^+\text{TЦХМ}^-$  и ТЦХМ соответственно методике, использованной для ионеновых полимеров [5]. Электропроводность полимерных ИРС измеряли на таблетках, спрессованных из тщательно растертого порошка, со свеженапыленными Ag-электродами. Аналогично были получены и измерены ИРС из ПЭХГ, кватернизированного триметиламином.

Общая схема реакций получения ИРС из ПЭХГ



В таблице приведены результаты некоторых опытов по кватернизации ПЭХГ пиридином, дающие представление об условиях проведения этой реакции, которая, как и вообще в случае алкилхлоридов, требует повышенной температуры, высоких концентраций реагентов. С использованием двухстадийного способа, позволившего провести реакцию в го-

#### Кватернизация ПЭХГ-1 (опыты 9, 10) и ПЭХГ-2 (опыты 1–8) пиридином

Опыт *, №	Ру/ПЭХГ	Условия реакции		Кватерниза- ция, % **
		T, °C	время, часы	
1	5	110	38	82,0
2	10	110	25	83,5
3	5	110	25	67,0
4	5	80	51,5	4,7
5	10	110	20,2	84,9
6	10	110	15,1	59,2
7	10	110	10,2	32,8 ***
8	29,7	83	30	23,7
9	5	180	50	37,9
10	3,8	110	24,75	100,0

\* Опыты 1, 3, 4 с добавкой ДМФ, 2, 5–10 без добавки.

\*\* По анализу на Cl.

\*\*\* По спектрофотометрическим данным.

могенных условиях, были получены образцы с различной степенью кватернизации, вплоть до 100%. Понижение температуры резко снижает скорость реакции и уменьшает степень замещения. Кватернизованный ПЭХГ хорошо растворим в воде, метаноле и этаноле, плохо в ДМФ, не растворим в ацетоне и пиридине.

Представляло интерес исследовать влияние степени кватернизации на замещение  $\text{Cl}^-$  на  $\text{TЦХМ}^+$  в обменной реакции с  $\text{Li}^+ \text{TЦХМ}^+$ . Реакцию проводили в метаноле при  $60^\circ$ , % замещения определяли по результатам анализа на хлор, так как спектрофотометрическое определение  $\text{TЦХМ}^+$  по поглощению при 845 и 750 нм было затруднено из-за нестабильности разбавленных растворов простой ИРС в ДМФ на воздухе.

Как видно из рис. 1, процент замещения  $\text{Cl}^-$  на  $\text{TЦХМ}^+$  достигает максимума вблизи 80% кватернизации, но в целом в данных условиях доля звеньев, содержащих  $\text{TЦХМ}^+$ , от общего числа мономерных звеньев

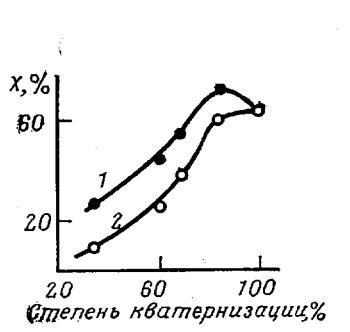


Рис. 1

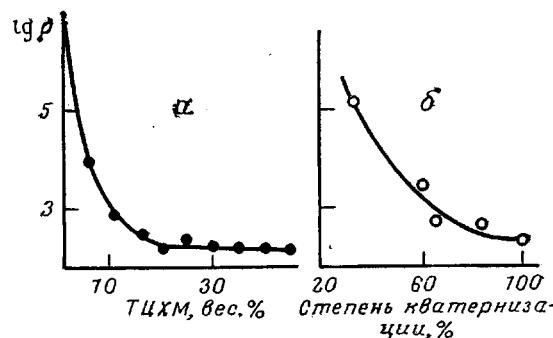


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость процентного замещения  $\text{Cl}^-$  на  $\text{TЦХМ}^+$  ( $X$ ) для полиэтилхлоргидрина, кватернизованного пиридином, от числа кватернизованных звеньев (1) и от общего числа звеньев для разных степеней кватернизации (2)

Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления сложной ИРС на основе полиэтилхлоргидрина, кватернизованного пиридином, от весового содержания ТЦХМ (а) и полученной одностадийным способом от степени кватернизации (б)

лишь немного превышает 0,6 (кривая 2, рис. 1). При проведении реакции обмена в ДМФ при сильном нагревании, как в работе [2], процент замещения более высок — 70–80% при 100%-ной кватернизации, однако полного замещения  $\text{Cl}^-$  достигнуть не удается, по-видимому, из-за стерических препятствий вследствие плотного размещения катионов вдоль полимерной цепи.

Как известно [2], электропроводность сложной полимерной ИРС зависит от содержания в ней нейтрального ТЦХМ. На рис. 2, а показано изменение удельного сопротивления сложной ИРС на основе ПЭХГ-2, кватернизованного на 100% и замещенного  $\text{TЦХМ}^+$  на 61,3%, в зависимости от содержания ТЦХМ. Видно, что введение сравнительно небольшого количества ТЦХМ (5–20%) в простую ИРС приводит к резкому увеличению электропроводности. Дальнейшее увеличение содержания ТЦХМ дает только весьма слабое увеличение проводимости без максимума при соотношении  $\text{TЦХМ}^+/\text{TЦХМ}=1$ . По-видимому, дополнительное количество ТЦХМ в основном не входит в проводящие стопки ... $\text{TЦХМ}^-\text{TЦХМ}$ ..., а образует отдельную микрофазу. Интересно отметить, что в случае олигомерного ПЭХГ-1 при получении через простую ИРС получается более проводящий продукт ( $\rho_{20}=30 \text{ ом}\cdot\text{см}$ ), чем из высокомолекулярного ПЭХГ-2.

Мы нашли, что приготовление сложных ИРС в одну стадию путем смешения растворов исходного кватернизованного ПЭХГ, ТЦХМ и  $\text{Li}^+ \text{TЦХМ}^+$ , как это впервые было использовано для ионенов Рембаумом и сотр. [5], приводит к более высокопроводящим продуктам, чем при получении в две стадии через простую ИРС. На рис. 2, б показано изменение удельного сопротивления сложных ИРС, полученных в одну стадию, в зависимости от степени кватернизации исходных ПЭХГ.

Это наблюдение подтверждается и при синтезе других полимерных ИРС. В частности, из ПЭХГ, кватернированного триметиламином, также получается при одностадийном получении более проводящая сложная ИРС ( $\rho_{20}=200 \text{ ом} \cdot \text{см}$ ), чем при получении через простую ИРС добавлением ТЦХМ [4]. По-видимому, при одностадийном получении, когда сложной ИРС предоставляет самой сформироваться из смешанного раствора, образуется продукт более упорядоченной структуры, что отражается в значении электропроводности.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беспалов, В. В. Титов, Успехи химии, 44, 2249, 1975.
2. J. M. Bruce, J. R. Herson, Polymer, 8, 619, 1967.
3. K. Sanada, A. Iwasawa, E. Tsuchida, Y. Shinohara, Nippon Kagaku Kaishi, 1974, 961.
4. D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3370, 1962.
5. V. Hadek, H. Noguchi, A. Rembaum, Macromolecules, 4, 494, 1971.

---

УДК 541.64:536.7

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРАХ

*В. И. Кириченко, А. Н. Пивень*

Исследование теплофизических свойств полимеров в интервалах температур, представляющих практический интерес при переработке этих материалов, неизбежно связано с изучением аномалий их температурной зависимости при структурных и фазовых переходах. Данные о термических особенностях переходов в полимерах должны способствовать выяснению связи структуры с их теплофизическими свойствами и, таким образом, сыграть существенную роль в решении практических вопросов переработки полимерных материалов и прогнозировании их свойств и поведения в различных температурных условиях.

Из-за недостаточного количества проведенных исследований теплопроводности и температуропроводности полимеров при структурных и фазовых превращениях в настоящее время не представляется возможным классифицировать аномалии этих теплофизических свойств в зависимости от типа превращения.

Имеющиеся в литературе сведения по температурным зависимостям теплопроводности и температуропроводности полимеров в области фазовых переходов немногочисленны и зачастую противоречивы. При исследовании температурной зависимости теплофизических свойств в области температур, включающей температуру плавления кристаллизующихся полимеров, наблюдались различные типы аномалий [1–13]. Так, у полиэтилена [4, 6, 9, 10] в области плавления наблюдалось резкое уменьшение теплопроводности, которая при дальнейшем повышении температуры (выше точки плавления) оставалась постоянной. В других работах в области плавления был обнаружен минимум теплопроводности у полипропилена, поликаапроламида, а также у полиэтилена [2, 3, 7, 8, 11, 12] и других полимеров [1]. Аналогичные результаты получены и для температуропроводности: в области плавления кривая температурной зависимости  $a = -f(T)$  полиэтилена [3, 8] и поликаапроламида [13] проходит через минимум, а после завершения плавления температуропроводность достигает