

Количественную идентификацию полимера на основе мономерной смеси *m*- и *n*-ДЭБ проводили спектрофотометрическим методом с использованием калибровочного графика по аналитической полосе поглощения 690 см⁻¹. Запись ИК-спектров производили на приборе «Specord 75-IR».

При исследовании полимеризации смеси *n*- и *m*-ДЭБ было определено влияние ее состава на выход и удельную вязкость получаемого полиарил-акрилена. Оказалось, что при равных условиях полимеризации выход полимера и его вязкость возрастают с увеличением содержания *n*-ДЭБ в мономерной смеси (рис. 1).

Следует отметить, однако, что достижение высокого выхода и максимальной вязкости возможно при использовании как *пара*- и *мета*-изомера, так и их смеси, но временные условия будут соответственно разные (рис. 2).

Различие в реакционной способности изомеров приводит к тому, что в начальной стадии полимеризации образующийся полимер обогащен звеньями *n*-ДЭБ, однако затем в конце реакции состав полимера приближается к составу исходной смеси (рис. 3).

Такое явление можно объяснить дезактивацией второй этинильной группы *m*-ДЭБ и меньшей склонностью его к циклопримеризации.

Структурные изменения полиарилацетилена в зависимости от состава исходной мономерной смеси *m*- и *n*-ДЭБ требуют дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2.214.763 Д01 f 7/00 (21.01.1974) (Франция). Термостойкие, механически прочные, карбонизуемые волокна и способ их получения / Цессна Л. К.
2. Пат. 2.401.798 Д01 f 7/02 (15.01.1974) (ФРГ). Способ получения термически стойких, прочных, карбонизуемых волокон / Цессна Л. К.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
29.X.1980

УДК 541.64:547.781

ПОЛИМЕРНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*N*-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Берендеев В. И., Котов Б. В., Праседников А. Н.

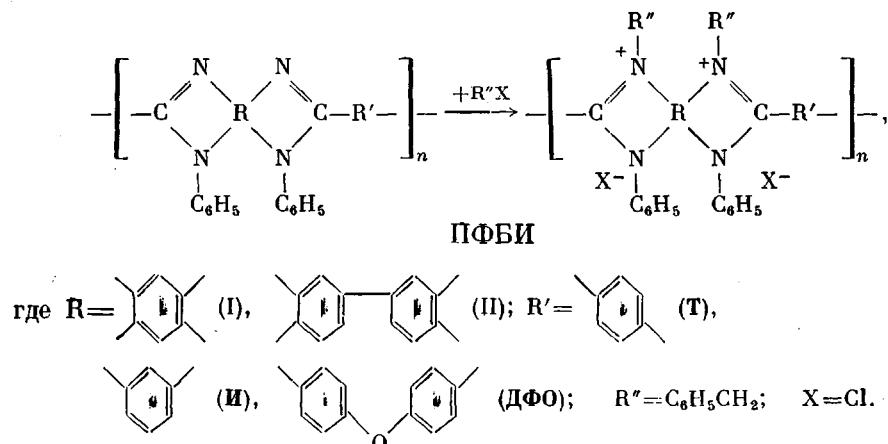
Полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТХЦМ) в ряде случаев обнаруживают очень низкое удельное сопротивление (до 10 ом·см и ниже [1]), что связано, по-видимому, с наличием в кристаллической структуре полимерных солей проводящих квазиодномерных стопок из чередующихся анион-радикалов и нейтральных молекул ТЦХМ [2]. Исследование полимерных солей ТЦХМ с поликатионами ионенов, имеющих регулярную последовательность положительно заряженных атомов азота в цепи, показало важную роль строения поликатиона при формировании проводящих стопок [3]. Строение поликатиона влияет и на термостабильность полимерных солей ТЦХМ, которая, по-видимому, повышается с увеличением жесткости цепи поликатиона [4].

Поликонденсационные полимеры-основания, в частности поли-*N*-фенилбензимидазолы (ПФБИ), цепи которых характеризуются высокой жесткостью, могут представить значительный интерес для синтеза ион-радикальных солей ТЦХМ, так как атомы азота бензимидазольных группи-

ровок их цепей могут быть кватернизованы алкилгалогенидами. Полимерные ион-радикальные соли ТЦХМ на основе ПФБИ, как и вообще полибензимидазолов, однако, неизвестны. В настоящей работе исследованы кватернизация ПФБИ бензилхлоридом и получение солей ТЦХМ на основе продуктов кватернизации, а также их электропроводность.

Исходные ПФБИ получали согласно методике [5]. Выбор бензилхлорида в качестве кватернизующего агента связан с его высокой активностью, что представлялось весьма существенным ввиду низкой основности ПФБИ, а также с высокой температурой кипения этого реагента. Кватернизацию проводили в ряде растворителей (ДМФ, ДМАА, сульфолане, этиленгликоле, бутиловом спирте) при 100–130°, концентрации полимера 5–10%, и 15–20-кратном избытке кватернизующего агента, а также и непосредственно в бензилхлориде. Степени кватернизации определяли по анализу на ион хлора, согласно методике [6]. Синтез полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ одно- и двухстадийными методами, спектрофотометрический анализ солей ТЦХМ и измерения электропроводности проводили так же, как и в работе [1].

Для кватернизации бензилхлоридом и последующего получения ион-радикальных солей ТЦХМ использовали ПФБИ следующей структуры:



В табл. 1 представлены значения степени кватернизации ПФБИ I-II при проведении реакции в различных растворителях. При кватернизации в амидных растворителях при температуре выше 100° первоначально были выделены продукты с кажущейся степенью замещения выше 100 мол. %, что связано, по-видимому, с одновременным образованием низкомолекулярной четвертичной соли из растворителя. Применение в качестве осадителя смеси спирт — эфир позволило полностью избавиться от этого побочного продукта реакции. Степень кватернизации ПФБИ в амидных растворителях не превышает 59 мол. % и почти не зависит от молекулярной массы исходного полимера (для ПФБИ I-ДФО с $\eta_{\text{дл}} = 1,24$ и 4,75 степени кватернизации равны соответственно 59 и 53,5 мол. %). В среде этиленгликоля или бутилового спирта реакция проходит значительно быстрее и степень кватернизации увеличивается, что обусловлено, вероятно, отсутствием конкурирующих побочных реакций с растворителем.

При проведении кватернизации различных ПФБИ непосредственно в бензилхлориде (в массе) были получены полимерные четвертичные соли с различной степенью замещения (табл. 2). Степень кватернизации ПФБИ I-II несколько выше, чем ПФБИ I-ДФО и II-ДФО. Совершенно не вступают в реакцию кватернизации ПФБИ, содержащие *n*-фениленовые фрагменты в цепи (I-T и II-T), что можно объяснить наличием в этих полимерах сильных межмолекулярных взаимодействий и более высокой упорядоченности, препятствующих протеканию гетерогенной реакции с бензилхлоридом.

Образование полимерных четвертичных солей ПФБИ подтверждается их ИК- и УФ-спектрами. В ИК-спектрах кватернизированных полимеров

Таблица 1

Кватернизация ПФБИ I-II ($\eta_{\text{доп}} = 1,41$ в 85%-ной HCOOH) бензилхлоридом в различных растворителях

Растворитель	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Бензилхлорид : полимер, моли	Степень кватернизации, мол. %
Бензилхлорид	130	12,0	15	58
Этиленгликоль	110	2,5	15	73
Бутиловый спирт	110	6,0	15	92
ДМАА	130	5,0	15	52
Сульфолан	130	2,5	15	22

Таблица 2

Кватернизация различных ПФБИ бензилхлоридом в массе

Полимер	$\eta_{\text{доп}}$ в 85%-ной HCOOH	Время реакции, ч	Температура реакции, °C	Степень кватернизации, мол. %
ПФБИ I-II	1,40	13	150	75
ПФБИ I-ДФО	1,95	13	150	63
ПФБИ II-II	1,20	13	150	80
ПФБИ II-ДФО	2,03	13	150	72

наблюдаются изменения, характеризующие появление новой полярной структуры: наиболее характерная для бензимидазольного цикла полоса $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1630 см^{-1} значительно увеличивается по интенсивности и смещается до 1650 см^{-1} , что можно отнести к появлению полярной группы $\text{C}=\text{N}^+$. Появляется широкая полоса в области 2300 – 2600 см^{-1} , которую можно идентифицировать как так называемую «аммонийную» полосу. Из группы полос в области 1400 – 1500 см^{-1} выделяется полоса при 1440 см^{-1} , вероятно, относящаяся к связи $-\text{CH}_2-\text{N}^+$. Наличие в ИК-спектре полосы $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ при 2850 см^{-1} позволяет отнести ее к появлению в полимере группы $-\text{CH}_2-$. В УФ-спектрах кватернизированных полимеров и модельных соединений наблюдается гипсохромный сдвиг полосы в области 280 – 290 нм . Обращает на себя внимание сходство формы и взаимного расположения полос поглощения для исходных ПФБИ I-II и ПФБИ II-II, кватернизированных бензилхлоридом.

Все кватернизированные ПФБИ в отличие от исходных полимеров растворимы в амидных растворителях и в спирте. Однако они не растворяются в воде, что, по-видимому, обусловлено высокой гидрофобностью основной полимерной цепи.

Низкомолекулярные ион-радикальные соли ТЦХМ, полученные стандартными методами из модельного 1,2-дифенилбензимидазола, кватернизованного бензилхлоридом и метилиодидом, характеризуются довольно низкими значениями удельного сопротивления (76 и $100 \text{ ом}\cdot\text{см}$ соответственно). Эти результаты давали нам основание надеяться на получение проводящих полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе кватернизированных ПФБИ по аналогии с известными корреляциями электропроводности полимерных и модельных ион-радикальных солей ТЦХМ [3].

Сложные ион-радикальные соли получали как двухстадийным методом, так и одностадийным по методикам, описанным в работе [1]. Двухстадийный метод синтеза включает получение на первой стадии простой ион-радикальной соли посредством обменной реакции кватернизированных ПФБИ

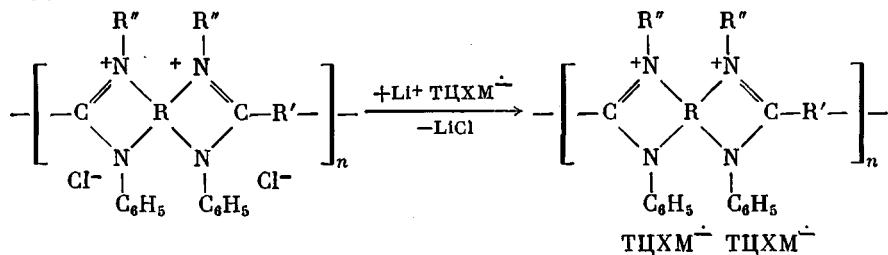
Таблица 3

Удельное электрическое сопротивление ион-радикальных солей ТЦХМ на основе поли-N-фенилбензимидазолов и модельных соединений, кватернизированных бензилхлоридом

Катион или кватернизованный полимер	$T\bar{C}X\bar{M}:T\bar{C}X\bar{M}^+$	ρ_{20} , ом·см	Степень кватернизации, мол. %
1,2-Дифенил-3-бензилбензимидазолий	0	$3,6 \cdot 10^9$	—
1,2-Дифенил-3-бензилбензимидазолий	1,00	$7,6 \cdot 10$	—
1,2-Дифенил-3-метилбензимидазолий	1,00	$1,0 \cdot 10^2$	—
ПФБИ II-II	0	$8,0 \cdot 10^{12}$	83
	0,15	$1,1 \cdot 10^{12}$	83
	0,37	$4,0 \cdot 10^9$	83
	0,75	$4,0 \cdot 10^8$	83
	1,13	$3,0 \cdot 10^8$	83
ПФБИ II-ДФО	0	$6,0 \cdot 10^{11}$	77
	0,14	$6,0 \cdot 10^8$	77
	0,35	$1,3 \cdot 10^9$	77
	0,70	$3,4 \cdot 10^8$	77
	1,05	$1,4 \cdot 10^8$	77
ПФБИ I-ДФО *	0,80	$2,0 \cdot 10^8$	—
ПФБИ II-II *	0,90	$3,8 \cdot 10^8$	83

* Получен одностадийным способом.

с Li-солью ТЦХМ в смеси амидный растворитель — абсолютный спирт при 60—70°



Степень замещения ионов Cl^- на анион-радикалы ТЦХМ определяли спектрофотометрическим методом по поглощению анион-радикалов ТЦХМ в растворе ДМАА, дегазированном в вакууме ($\epsilon_{850}=4,64 \cdot 10^4$, $\epsilon_{750}=2,44 \cdot 10^4$, $\epsilon_{422}=2,45 \cdot 10^4$). Почти во всех случаях независимо от строения поликатиона наблюдалось практически полное (80—90 мол.%) замещение Cl^- на анион-радикал. Простые полимерные соли ТЦХМ, представляющие собой темно-синие порошки, были хорошо растворимы в амидных растворителях и образовывали пленки, достаточно прочные на подложках и хрупкие в свободном состоянии. На воздухе цвет пленок постепенно изменяется от темно-синего до коричневого, что указывает на окисление анион-радикалов ТЦХМ [2].

Путем добавления необходимого количества ТЦХМ к раствору простой соли и последующего испарения растворителя в вакууме были получены сложные ион-радикальные соли различного состава. Такие соли были получены также одностадийным методом при обработке кватернизованных ПФБИ в растворе смесью Li TЦХМ и ТЦХМ; в качестве реакционной среды использовали смеси ацетонитрил — спирт и диметил-ацетамид — спирт. Спектрофотометрический анализ сложных солей, полученных одностадийным методом, указывает на существенно неполное замещение ионов Cl^- анион-радикалами ТЦХМ (60—80 мол.%); при этом соотношение нейтральных молекул и анион-радикалов ТЦХМ в соли значительно меньше задаваемого соотношением реагентов.

Измерения электропроводности полимерных ион-радикальных солей, проведенные на прессованных таблетках с напыленными серебряными

электродами (табл. 3), показывает, что удельное сопротивление простых солей на основе ПФБИ (10^{12} – 10^{13} ом·см) намного выше сопротивления простых солей с другими поликатионами (обычно 10^7 – 10^{10} ом·см [2]). В сложных солях с увеличением содержания нейтрального ТЦХМ сопротивление уменьшается на несколько порядков (табл. 3), оставаясь все же очень высоким по сравнению с другими сложными полимерными ион-радикальными солями (10^8 – 10^{10} и 10 – 10^4 ом·см соответственно). Минимум сопротивления достигается при отношении нейтральных молекул и анион-радикалов ТЦХМ, близком к единице, что характерно для многих сложных полимерных ион-радикальных солей [2]. Сложные полимерные соли, полученные одностадийным методом, имеют удельное сопротивление, сравнимое с сопротивлением солей, полученных двухстадийным методом.

Таким образом, в случае полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе кватернизованных ПФБИ отсутствует корреляция значений электропроводности с соответствующими модельными ион-радикальными солями. Можно предположить, что очень низкая электропроводность сложных полимерных солей на основе ПФБИ связана со слишком высокой жесткостью основных полимерных цепей, препятствующей образованию проводящих стопочных структур из анион-радикалов и нейтральных молекул ТЦХМ. Дополнительным отрицательным фактором могут быть стерические затруднения, создаваемые объемистыми заместителями (фенильными и бензильными группами).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мостовой Р. М., Глазкова И. В., Котов Б. В., Вашкевич В. А., Варакина Е. Н., Тверской В. А., Зубов Ю. А., Сафонов С. Н., Гасюк О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1042.
2. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖХФО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 524.
3. Hadek V., Noguchi H., Rembaum A. Makromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 494.
4. Mizoguchi K., Katayama Y., Kayiura S., Tshuchida E., Shinohara I. Nippon Kagaku Kaishi, 1974, № 9, p. 1751.
5. Вознесенская Н. Н., Берендейев В. И., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 114.
6. Полянский Н. Г., Шабуров М. А., Ефимов А. А. Ж. аналит. химии, 1963, т. 19, № 10, с. 1192.

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

Поступила в редакцию
30.X.1980