

12. Никитина Н. П., Некрасов Н. К., Краснов Е. П. Хим. волокна, 1972, № 2, с. 71.
13. Mattes A. J. J. Prakt. Chem., 1943, B. 162, S. 2245.
14. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 590 с.
15. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 8, с. 1336.
16. Винник М. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 136.
17. Грибанов А. В., Кольцов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 691.

Институт химической физики
АН СССР

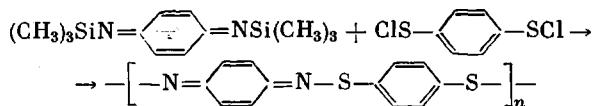
Поступила в редакцию
14.X.1984

УДК 541.64:537.2

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНТИОХИНОДИИМИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к проблеме получения полимерных проводников и полупроводников [1]. Так, при допировании перерабатываемого промышленного полифениленсульффида AsF_5 , его проводимость возрастает на ~16 порядков и достигает 7 См/см [2], а на основе неплавкого и нерастворимого неорганического полимера — полинитрида серы формулы $=(-\text{S}-\text{N}-)_x=$ недавно получены материалы, обладающие сверхпроводимостью [3]. Поэтому мы считали целесообразным получить и исследовать свойства полиариленов со связями сера — азот между ароматическими кольцами. Неплавкие и нерастворимые полимеры с тиохинодиимидными группами в цепи синтезированы недавно поликонденсацией NN' -бис-(trimетилсилил) хинодиимида с 1,4-фенилендисульфенилхлоридом по схеме [4]



В настоящей работе для синтеза полимеров аналогичного типа, но с большим содержанием ариленовых фрагментов мы использовали реакцию поликонденсации двухъядерных ароматических дитиолов с хинодиимиддихлоридом. Реакцию проводили при эквимольном соотношении реагентов в растворе или межфазно в присутствии акцептора HCl .

Использованный в работе хинодиимиддихлорид получали из солянокислого 1,4-фенилендиамина по методике, описанной в работе [5]; т. пл. 127°; по литературным данным, т. пл. 128° [5].

Получение и константы дитиофенолов описаны нами ранее [6].

Синтез полиарилентиохинодиимида в растворе [7]. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снаженную мешалкой, капельной воронкой и вводом аргона загружали 2 г (0,008 м.) 4,4'-дифениленсульфиддитиола, 10 мл хлористого метилена и к образовавшемуся раствору прикалывали 50 мл раствора 14,2 г (0,008 м.) хинодиимиддихлорида и 1,5 мл (0,019 м.) пиридина в хлористом метилене. Выдерживали реакционную смесь 3 ч при перемешивании, выпавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали на фильтре 200 мл метанола и 300 мл воды, сушили до постоянного веса. Выход 1,32 г или 46,5% от теоретического.

Синтез полиарилентиохинодиимида методом межфазной поликонденсации. В трехгорлую колбу, снаженную мешалкой и вводом аргона, помещали 320 мл воды, 17 г едкого натра, 8 г (0,032 м.) 4,4'-дифениленсульфиддитиола и к образовавшемуся раствору приливали 300 мл раствора 5,66 г (0,032 м.) хинодиимиддихлорида в хлористом метилене. Выдерживали при интенсивном перемешивании 3 ч. Выпавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали на фильтре 200 мл метанола и 300 мл воды, сушили до постоянного веса. Выход 5,0 г или 44,1% от теоретического.

Условия синтеза и некоторые свойства полиарилентиохинодимидов

Поли- мер, №	Исходный дитиол	Метод синтеза	Выход, %	T° размяг	Отношение $n : m$ в формуле (I)	Элементный анализ *, %					
						C	H	N	S	O **	Cl
1	HS-Ph-S-Ph-SH	В растворе	46,5	130	1 : 1	57,36 59,60	3,57 3,97	4,57 4,95	31,36 31,79	-	1,63 -
2	HS-PhSPh-SII	Межфазно	44,1	160	1 : 1	58,48 59,60	2,66 3,97	3,41 4,90	25,34 22,38	-	1,09 -
3	HS-PhOPh-SH	В растворе	49,3	95	1 : 1	61,53 62,94	3,51 4,20	5,20 5,60	21,77 21,41	5,1 5,6	1,09 -
4	HS-PhOPh-SH	Межфазно	58,3	175	2 : 1	62,52 63,10	2,5 4,30	2,76 3,72	23,67 25,50	7,9 5,4	0,80 -
5	HS-Ph-Ph-SII	В растворе	70,9	230	1 : 2	64,45 67,00	3,88 3,72	2,8 3,72	22,26 25,50	-	0,84 -
6	HS-Ph-Ph-SII	Межфазно	40,05	220	1 : 2	64,96 67,00	3,19 3,72	33,05 31,79	22,26 25,50	1	Нет -

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** По разности.

Аналогично получены другие полимеры, выход и свойства которых приведены в таблице.

Дисульфидные связи идентифицировали по методике, опубликованной в работе [8]. ТГА полимеров проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) со скоростью нагревания 5 град/мин.

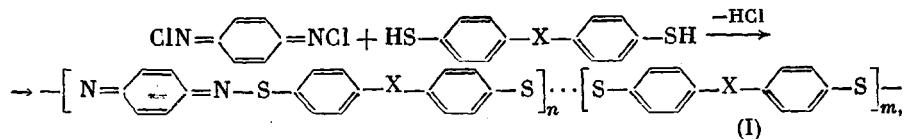
Электропроводность измеряли на таблетках полимеров тераомметром Е-6-13А.

При проведении поликонденсации в хлористом метилене образующиеся продукты выпадают в виде осадка. Они представляют собой аморфные, по данным рентгеноструктурного анализа, порошки от кирпичного до черного цвета, размягчающиеся, согласно термомеханическим испытаниям, при 95–230° (таблица). Полученные порошки имеют высокую термическую устойчивость: 10%-ные потери в весе, по данным ТГА, на воздухе наблюдаются при температурах от 400 до 440°. Продукты нерастворимы в галоидированных и ароматических углеводородах, но частично растворимы в ДМСО, ДМФА (от 23 до 93%) и других сильнополярных высококипящих органических растворителях. Для полимера 3 приведенная вязкость растворимой в ДМФА фракции составляет 0,022 дL/g.

По данным элементного анализа, содержание азота в продуктах ниже, а серы — выше по сравнению с расчетными для элементарного звена ожидаемого полиарилентиохинодииимида $[C_{18}H_{12}N_2S_2X]_n$. Качественным химическим анализом в продуктах обнаружены разнозвездные дисульфидные связи, образование которых обусловлено, вероятно, легкостью окисления тиольных групп в основной среде в ходе синтеза следами кислорода воздуха [9]. В результате этой побочной реакции тиольные группы расходятся быстрее по сравнению с атомами хлора в хинодимиидхлориде, которые являются, по-видимому, концевыми. ММ продуктов, рассчитанная исходя из этого по хлору (содержание которого 0,8–1,6%), составляет ~4000–9000. Причем полимеры, полученные межфазно, содержат меньше хлора и размягчаются при более высокой температуре по сравнению с полимерами, синтезированными в растворе, что обусловлено, вероятно, их большей ММ.

В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения: 690 (валентные колебания C—S), 820–830 (1,4-дизамещенные фениленовые фрагменты), 1010, 1390–1400, 1470 (ароматические фрагменты), 1090 (Ph—S), 1570–1580 (C=N) и 1240 cm^{-1} (простая эфирная связь — только в полимере на основе 4,4'-дифениленоксиддитиола).

Таким образом, полученные полимеры представляют собой полиарилентиохинодииимиды с разнозвездными дисульфидными фрагментами в цепи, общую схему получения которых можно представить в виде



где X=O, S или связь C_{ap} — C_{ap} .

Соотношение тиохинодииimidных и разнозвездных арилендисульфидных фрагментов в полимерах (по данным элементного анализа) $n:m$ составляло от 2:1 до 1:1.

При исследовании электропроводности полимеров установлено, что они в чистом виде являются изоляторами (проводимость менее 10^{-14} См/см). По данным спектров ЭПР, полимеры не обладают парамагнетизмом. При допировании их парами иода в течение 16 сут проводимость возрастает на ~4 порядка и далее остается постоянной. После допирования образцов раствором SbF_5 в нитрометане достигнутая максимальная проводимость 10^{-8} См/см, что ниже по сравнению с допированным в тех же условиях полифениленсульфидом. Сравнительно невысокая проводимость комплексов на основе полиарилентиохинодииimidов обусловлена, вероятно, дефектностью их химического строения и надмолекулярной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников А. А. Вестн. АН СССР, 1983, № 1, с. 71.
2. Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Baughman R. H. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, № 8, p. 348.
3. Baughman R. H. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1979, B. 83, № 4, S. 426.
4. Scherer O. J., Wolmershauser G., Jotter R. Z. Naturforsch., 1982, B. 37, № 2, S. 432.
5. Willstatter R., Mayer E. Ber., 1904, B. 37, S. 1494.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Пискунова Е. М., Коган А. С. Высокомолек. соед. Б. 1981, т. 23, № 5, с. 340.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. А. с. 1154292 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1985, № 17, с. 90.
8. Huphrey R. E., Hawkins J. M. Analys. Chem., 1964, v. 36, № 10, p. 1812.
9. Оаз С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 98.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейanova АН СССР

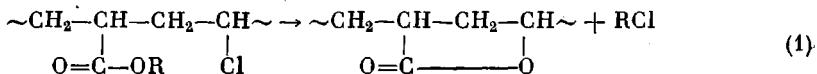
Поступила в редакцию
15.X.1984

УДК 541.64:547.322

РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОБРАМЛЯЮЩИХ ГРУППИРОВОК ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА И АЛКИЛАКРИЛАТОВ

*Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М.,
Уразбаев В. Н., Панчешникова Р. Б., Хамитова Р. Р.,
Берлин А.л. Ал.*

Термический распад всех без исключения сополимеров винилхлорида (ВХ) включает более или менее сложный (в зависимости от количественного состава сополимеров) комплекс реакций превращения ВХ-звеньев с элиминированием HCl [1, 2]. В зависимости от природы сомономерных звеньев первый процесс термораспада сополимеров ВХ может осложниться как параллельным превращением звеньев второго мономера (например, деацетилированием винилацетатных звеньев в сополимерах ВХ с винилацетатом [2]), так и прямым химическим взаимодействием в диадах разнородных мономерных звеньев с образованием продуктов деструкции, отличных от продуктов превращения собственно мономерных звеньев. В частности, термический распад сополимеров ВХ с алкилакрилатами включает наряду с дегидрохлорированием ВХ-звеньев реакцию лактонизации с образованием алкилхлоридов [1, 3].



Между тем кинетические закономерности реакции (1) практически не исследованы, а относительно ее вклада в общий процесс термораспада сополимеров ВХ с алкилакрилатами в литературе существуют разногласия [1, 3, 4].

Продукты термической деструкции (448 К, 10⁻² Па) сополимеров ВХ с метилакрилатом (МА) с содержанием метилакрилатных звеньев 1,6–41,6 мол. % или бутилакрилатом (БА) с содержанием последнего 0,4–10,5 мол. %, кроме HCl, связываемого акцептором – стеаратом бария, представлены практически полностью соответствующими алкилхлоридами. В случае сополимеров ВХ – МА метилхлорид идентифицирован хроматографически, ИК-спектроскопически в газовой фазе и ПМР-спектроскопически, в случае сополимеров ВХ – БА бутилхлорид идентифицирован по показателю преломления n_{D}^{20} 1,4028 (по литературным данным n_{D}^{20} 1,4015 [5]), ИК- и ПМР-спектроскопически. В ИК-спектрах деструктированных