

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
ПОЛИ(ФЕНИЛЕН-бис-ВИНИЛЕН)ХАЛКОГЕНИДОВ**

Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Трофимов Б. А.,
Перепечкина Е. П., Довбий Е. В., Худошев И. Ф.

Полифениленхалкогениды — один из перспективных типов полимеров для получения электропроводящих материалов [1, 2]. При получении полифениленхалкогенидов чаще всего используют реакцию дихлорбензола с халкогенид-ионами [3–5]. Однако этим не ограничиваются синтетические возможности получения полимеров такого типа.

Недавно открыты и разработаны реакции прямого окислительно-восстановительного винилирования элементных халкогенов в системах типа KOH — DMSO [6–10]. Использование таких суперосновных каталитических систем открывает новые перспективы в реакциях полимерообразования.

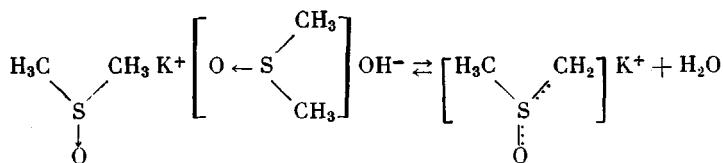
Нами была определена возможность получения полимеров при реакции *n*-диэтилbenзона (ДЭБ) с серой, селеном и теллуром в суперосновной системе KOH — DMSO.

ДЭБ возгоняли в вакууме, т. пл. 94,0–94,5°. DMSO (ч.) перегоняли под вакуумом. Серу, селен, теллур (ч.) предварительно измельчали в ступке.

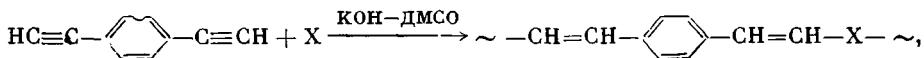
Реакцию осуществляли в колбе с обратным холодильником, мешалкой и трубкой для ввода аргона. В раствор ДЭБ в DMSO последовательно при перемешивании вносили KOH и халкогенид. Полученный полимер осаждали из реакционного раствора в воду, подкисленную HCl, промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при 20°.

Спектр ПМР записывали на приборе «Varian-60» с внешним стандартом (тетраметилсиланом). ИК-спектры снимали на приборе «Specord IR-75». Термический анализ осуществляли на дериватографе марки МОМ на воздухе при скорости прогревания 9 град/мин. Спектр ЭПР образцов регистрировали на радиоспектрометре «Рубин» (частота модуляции 100 кГц). В качестве бокового эталона использовали моноокристалл синтетического рубина. Гель-хроматографические исследования проводили на приборе «Waters Associated G-200». Допирование иодом осуществляли насыщенным раствором иода в гексане с последующей промывкой гексаном и сушкой в вакууме. Электрическое сопротивление образцов определяли на тераомметре E6-13A, длина образца волокна 4 см.

Известно, что KOH способен генерировать из DMSO некоторое количество высокососновных димсил-анионов [11]



Повышение основности среды вызывает дополнительную активацию тройной связи DЭБ и халкогенид-анионов, образующихся при окислительно-восстановительном расщеплении элементных халкогенов щелочью, что приводит к полиприсоединению с образованием поли(фенилен-бис-винилен)халкогенидов (**ПФБВХ**)



где X=S, Se, Te.

Условия синтеза ПФБВХ из ДЭБ и халкогенидов в сверхосновной среде и характеристика полученных полимеров представлены в табл. 1. ПФБВХ представляют собой аморфные парамагнитные окрашенные порошки (от темно-желтого до вишневого цвета). Сигнал ЭПР (асимметрич-

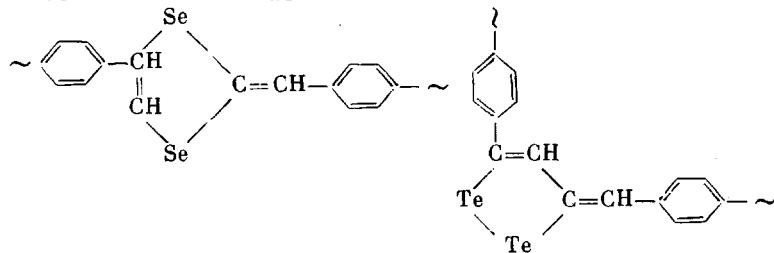
Таблица 1

**Условия получения ПФБВХ и их свойства
(20%-ный раствор ДЭБ в ДМСО, [X] : [ДЭБ] = 1,25)**

Условия реакции				Характеристика полимера			
X	[КОН] [ДЭБ]	T°	время, ч	выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФА, 20°)	содержание X, вес.%	\bar{M}_n
						получено	расчитано
S	0,225	80	2	55,0	н. р.*	20,8	20
S	1,0	20	10	96,6	0,05	20,7	20
Se	0,225	80	2	64,0	0,04	40,2	38,5
Te	1,0	80	5	49,3	0,18	51,2	50

* Н. р. — нерастворим.

ный и сложный) соответствует сигналу радикалов с локализованным спином. Спектры ПМР полученных полимеров имеют сигналы винильных протонов и четырех симметричных ароматических протонов аналогично сигналам модельного соединения, полученного из фенилацетилена. Однако незначительное увеличение содержания халкогенида в образующихся полимерах относительно расчетного указывает на возможность образования структур, включающих фрагменты



Такие структуры были выделены и идентифицированы при изучении реакций халкогенов с фенилацетиленом в аналогичных условиях [12, 13]. ИК-спектры полученных полимеров имеют полосу поглощения 1490–1500 см⁻¹, характерную для валентных колебаний группы =CH бензоль-

Таблица 2

Влияние термической обработки на свойства ПФБВХ

ПФБВХ	Температура обработки ПФБВХ (10 град/мин, азот)	Свойства ПФБВХ		
		X, вес.%	начало потери веса по ТГА, T°	[ПМЦ], спин/г
$\sim -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\sim$	—	20,7	320	$1,8 \cdot 10^{18}$
	250°	20,7	390	$3,0 \cdot 10^{17}$
	350°	16,7	390	$3,5 \cdot 10^{17}$
	500°	14,3	440	$4,9 \cdot 10^{17}$
$\sim -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{Se}-\sim$	—	40,2	400	$1,4 \cdot 10^{15}$
	250°	40,2	400	$3,2 \cdot 10^{16}$
	350°	40,6	450	$1,0 \cdot 10^{17}$
	500°	34,3	490	$3,3 \cdot 10^{17}$
$\sim -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{Te}-\sim$	—	51,2	360	$2,7 \cdot 10^{14}$
	250°	51,2	370	$2,5 \cdot 10^{16}$
	350°	47,6	380	$2,9 \cdot 10^{17}$
	500°	52,2	380	$5,5 \cdot 10^{18}$

Таблица 3

Влияние состава ПФБВХ ~ —CH=CH——CH=CH—X— ~
на сопротивление волокна с нанесенным ПФБВХ
(Допиривание I₂ в гексане в течение 90 ч, сопротивление исходного волокна 6·10¹⁴ Ом)

X	Нанесение ПФБВХ, вес. %	Сопротивление образца, Ом	X	Нанесение ПФБВХ, вес. %	Сопротивление образца, Ом
Te	9,9	1,2·10 ¹³	S	2,33	2,0·10 ¹¹
Se	2,9	9,8·10 ¹²	S	10,0	4,0·10 ¹⁰
Se	11,4	4,0·10 ¹¹	S	17,4	5,0·10 ⁹

Таблица 4

Влияние времени допиривания на сопротивление волокна с нанесенным на него ПФБВХ (15,7 вес. %) в насыщенном иодом гексане

Время допиривания, ч	Содержание иода, вес. %	Сопротивление, Ом	Время допиривания, ч	Содержание иода, вес. %	Сопротивление, Ом
—	0	6·10 ¹⁴	24	14,1	4,0·10 ¹⁰
1	1,12	1,4·10 ¹³	48	18,4	2,0·10 ¹⁰
2	3,83	5,0·10 ¹²	72	26,5	2,0·10 ⁹
4	5,14	2,0·10 ¹²	90	59,0	1,4·10 ⁷
6	8,13	3,5·10 ¹¹	120	65,0	1,4·10 ⁷

ного кольца в ДЭБ. Дополнительно появляется набор полос поглощения в области 1530–1600 см⁻¹ винильных фрагментов, сопряженных с бензольным кольцом, с усилением внеплоскостных колебаний СН-связи бензольного кольца (1660–1680 см⁻¹), совпадающих с поглощением двузамещенной двойной связи.

Как свидетельствуют результаты термообработки ПФБВХ (табл. 2), они устойчивы до 250°. Количество халкогена в полимере снижается при термообработке до 350 и 500°.

Термическая обработка ПФБВХ в инертной среде повышает их термоокислительную устойчивость (табл. 2, температура начала потери веса по ТГА). Процесс термического спшивания ПФБВХ сопровождается преобразованием спектра ЭПР в симметричный синглетный сигнал и увеличением содержания парамагнитных центров (ПМЦ) (табл. 2).

Наличие парамагнитных центров в ПФДВХ способствует их взаимодействию с донатором. ПФДВХ наносили из раствора в ДМФА на полигетероариленовое волокно и после сушки допировали иодом. Как видно из полученных данных (табл. 3), использование поли(фенилен-бис-винилен)сульфида приводит к лучшим показателям.

В ряду допиравших агентов полифениленсульфида иод не отличается высокой активностью, результативность его воздействия на поли(фенилен-бис-винилен)сульфид также зависит от времени допирования (табл. 4).

Таким образом, путем нанесения на полигетероариленовое волокно поли(фенилен-бис-винилен)сульфида с последующим допирением иодом можно снизить сопротивление волокна на 7–8 порядков. Допированные иодом материалы не имеют обычно стабильных характеристик во времени, это относится и к полученным материалам. Ниже приводится изменение сопротивления образца волокна во времени (воздух, 20°, 80%-ная влажность).

Время экспозиции, ч	0	100	700	3000
Сопротивление, Ом	1,4·10 ⁷	8·10 ⁷	4,4·10 ¹⁰	2·10 ¹¹

В заключение необходимо отметить, что повышение молекулярной массы ПФБВХ, использование более сильных допантов позволит в большей степени увеличить электропроводимость материалов на их основе и повысить их стабильность во времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакибэ Хирюки // Кочё дзайрё. 1983. V. 31. № 9. Р. 99.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 17. № 5. С. 899.
3. Gava M. P., Lakshmikatham M. V. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 1. Р. 251.
4. Hasegawa T., Nogami T. // Polymer Letters. 1984. V. 22. № 6. Р. 365.
5. Бюллер К. У. Темпо- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 292.
6. Трофимов Б. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
7. Trofimov B. A., Amosova S. V., Gusaeva N. K., Musorin G. K. // Tetrahedron, 1982, V. 38. № 5. Р. 713.
8. Trofimov B. A. // Sulfur Reports. 1983. V. 3. № 3. Р. 83.
9. Трофимов Б. А., Амосова С. В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск, 1983. С. 264.
10. Trofimov B. A., Amosova S. V. // Sulfur Reports. 1984. V. 3. № 9. Р. 323.
11. Трофимов Б. А., Амосова С. В., Мусорин Г. К., Кушнарев Д. Ф., Калабин Г. А. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 3. С. 619.
12. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Потапов В. А., Амосова С. В., Татаринова А. А., Кашик А. С. // Тез. докт. IV Всесоюз. симпоз. по орган. синтезу. М., 1984. С. 47.
13. Потапов В. А., Гусарова Н. К., Амосова С. В., Татаринова А. А., Синеговская Л. М., Трофимов Б. А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 1. С. 220.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
6.VI.1986

УДК 541.64:536.7

О КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Иовлева М. М., Сорокин В. Е., Папков С. П.

Жесткость макромолекул, как известно, может быть охарактеризована значениями термодинамического и кинетического сегментов. Исходя из общих теоретических представлений и некоторых экспериментальных данных, можно заключить, что для многих гибко- и полужесткоцепных полимеров эти два вида сегментов удовлетворительно коррелируют. Корреляция выявляется, например, при сопоставлении значений сегмента Куна A или среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул и температур стеклования T_c , отображающих кинетическую гибкость макромолекул. Ниже сопоставлены экспериментальные значения сегмента Куна и температуры стеклования для некоторых полимеров.

	ПММА	ПС	Целлюлоза	Тринитрат целлюлозы
$A, \text{ \AA}$	15 [1]	20 [1]	100 [2]	200 [1]
$T_c, ^\circ$	100 [3]	100 [3]	220 [4]	$>T$ разложения [3]

Видно, что для перечисленных полимеров прослеживается симметричное возрастание значений A и T_c . Тенденция к корреляции термодинамической жесткости и T_c недавно была отмечена для нескольких представителей ароматических полиамидов [5]. В то же время имеются дан-