

ЛИТЕРАТУРА

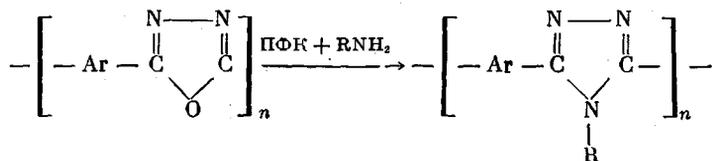
1. А. Г. Шварц, Б. З. Каменский, Каучук и резина, 1960, № 8, 5.
2. Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнева, Б. А. Догадкин, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 1, 13.
3. Д. Б. Богуславский, В. А. Сапронов и др., Применение синтетических смол в шинной промышленности, ИТИ, Киев, 1966.
4. P. H. H. G. O. u, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
5. M. M. o. o. n. e. y, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
6. R. S. Rivlin, D. W. Sanders, Phil. Trans. Rog. Soc., A243, 251, 1951.

УДК 541.64.678.6

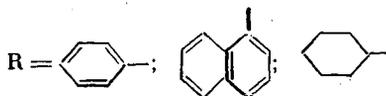
СИНТЕЗ ПОЛИ-(4-N-ЗАМЕЩЕННЫХ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко

Продолжая наши исследования реакции замещения кислорода в гетероцикле поли-1,3,4-оксадиазола в полифосфорной кислоте (ПФК) аминами, мы синтезировали ряд 4-N-замещенных поли-1,2,4-триазолов по реакции:



где



Предварительно реакция была осуществлена на модельном соединении — 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазоле, который обработкой анилином в ПФК при 240° был превращен в 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазол.

В качестве исходного полимера был выбран поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол.

Известно, что амины образуют с ПФК устойчивые комплексы, прочность которых зависит от силы амина [1]. Реакция замещения протекает только в том случае, если в реакционной смеси присутствует свободный амин, образующийся в результате диссоциации комплекса амин — ПФК при температуре реакции.

В табл. 1 показана зависимость состава и приведенной вязкости образующихся полимеров от продолжительности реакции.

Из данных табл. 1 видно, что с анилином реакция замещения протекает быстрее и в более мягких условиях, что указывает на легкость диссоциации комплекса анилин — ПФК. α -Нафтиламин — более слабый амин и его комплекс с ПФК диссоциирует довольно легко, но его активность при замещении меньше, что требует более высокой температуры реакции.

Циклогексиламин близок по силе к алифатическим аминам; очевидно, его комплекс с ПФК прочнее и диссоциирует с большим трудом. В условиях реакции замещение протекает лишь частично (примерно на 60%, считая по приросту содержания углерода), а повышение температуры и увеличение продолжительности реакции приводит к возгонке фосфорнокислых солей циклогексиламина и деструкции образовавшегося полимера (см. табл. 1).

Таблица 1

Зависимость состава и вязкости поли-(4-N-замещенных)-1,2,4-триазолов от продолжительности реакции при действии аминов на поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол в ПФК

Продолжительность реакции, часы	Поли-(<i>n</i> -фенилен)-(4-фенил)-1,2,4-триазол, температура реакции 225°				Поли-(<i>n</i> -фенилен)-(4- <i>n</i> -нафтил)-1,2,4-триазол, температура реакции 240°				Поли-(<i>n</i> -фенилен)-(4-циклогексил)-1,2,4-триазол, температура реакции 230° **			
	состав, %			[η] *	состав, %			[η] *	состав, %			[η] *
	C	H	N		C	H	N		C	H	N	
10	69,64	4,72	17,82	0,95	68,44	3,91	18,32	0,95	67,88	3,99	18,44	0,95
15	68,60	4,69	17,47	0,90	69,28	4,10	17,52	0,85	68,42	4,41	17,95	0,85
20	69,86	4,40	16,81	0,86	70,02	4,41	17,00	0,80	69,64	4,90	17,75	0,75
25	69,50	4,51	16,93	0,80	72,98	4,32	16,39	0,70	70,68	6,34	17,98	0,65
30	70,38	4,44	17,10	0,75	75,23	4,61	15,52	0,55	70,21	6,48	17,82	0,60
35	73,81	4,84	17,89	0,65	76,48	4,42	14,92	0,45	69,98	6,08	17,46	0,50
40	74,93	4,34	17,98	0,60	79,90	4,10	14,23	0,40	69,74	5,92	17,52	0,45 **
45	73,58	4,59	17,40	0,50	78,82	4,35	14,19	0,30	68,91	5,34	17,21	0,30
50	73,68	4,51	17,45	0,40	79,21	4,21	13,99	0,20	68,72	5,41	16,94	0,20
Вычислено для исходного, %	C ₈ H ₄ ON ₂			—	—	—	—	—	—	—	—	—
	66,60	2,8	19,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вычислено для конечного, %	C ₁₄ H ₉ N ₃			—	C ₁₈ H ₁₁ N ₃			—	C ₁₄ H ₁₅ N ₃			—
	76,69	4,14	19,17	—	80,29	4,09	15,61	—	74,66	6,66	18,66	—

* Вязкость 0,5%-ного раствора в конц. H₂SO₄ при 20°. ** Через 40 час. температура реакции была повышена до 240°.

Попытка применить *n*-бутиламин вообще не привела к замещению кислорода, так как, вероятно, в этом случае комплекс амин — ПФК настолько прочен, что диссоциация его вообще не происходит. При повышении температуры возгоняется фосфорнокислая соль амина и происходит деструкция исходного поли-1,3,4-оксадиазола.

Полученные поли-(4-*N*-замещенные)-1,2,4-триазолы представляют собой твердые, блестящие порошки.

ИК-спектры полученных полимеров оказались идентичными со спектрами модельного 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола, что подтверждает образование политриазолов из поли-1,3,4-оксадиазола.

Таблица 2

Некоторые свойства полученных политриазолов

Звено полимера	Цвет	Растворитель	n	Т. раз- мягч., °C	Начало разложе- ния, °C
	Коричневый	НСООН (98—100%-ная)	0,65	285	410
	Фиолетовый	НСООН (98—100%-ная), N-метилпирролидон, гексаметилфосфор- амид	0,4	290	430
	Светло- коричневый	НСООН (98—100%-ная)	0,65	280	340

При сравнении спектров полученных полимеров со спектром исходного полиоксадиазола можно обнаружить полосы поглощения, характерные для фенольного (700 см^{-1}), нафтильного (770 и 810 см^{-1}) и циклогексильного (2900 см^{-1}) радикалов, которые отсутствуют в спектре исходного полиоксадиазола и могут появиться только в результате реакции замещения.

Был проведен сравнительный термогравиметрический анализ полученных политриазолов. Определялось изменение в весе образцов при нагревании их в токе азота со скоростью $3\text{ град} / \text{мин}$.

В табл. 2 приведены начальные температуры разложения полученных полимеров и некоторые другие свойства.

Экспериментальная часть

3,4,5-Трифенил-1,2,4-триазол получен из 0,01 моля 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола и 0,02 моля анилина в 30 г ПФК при 240° , т. пл. $290\text{—}291^\circ$; по литературным данным т. пл. $292\text{—}293^\circ$ [2].

Поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол получен взаимодействием терефталевой кислоты с гидразинсульфатом в ПФК [3], приведенная вязкость в конц. H_2SO_4 1,1.

Найдено, %: С 64,68; Н 3,14; N 19,61. Вычислено, %: С 66,60; Н 2,80; N 19,44.

Поли-(*n*-фенилен)-(4-*N*-замещенные)-1,2,4-триазолы. В четырехгорлую колбу помещали 30 г ПФК и при $150\text{—}180^\circ$ добавляли 0,08 моля соответ-

ствующего амина. Температуру реакции повышали до 225—240°, после чего вводили 0,006 моля поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и продолжали реакцию в токе N₂ до полного растворения полиоксадиазола (см. табл. 1). Реакционную массу выливали в воду, осадок отфильтровывали и тщательно отмывали от амина экстракцией водой и этанолом.

Выводы

Получены поли-(4-*N*-замещенные)-1,2,4-триазолы из соответствующих поли-1,3,4-оксадиазолов при действии различных аминов в полифосфорной кислоте.

Состав и структура полученных политриазолов подтверждены данными элементарного анализа и соответствием ИК-спектров политриазолов спектрам модельного соединения.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grünwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Chem. Phys., 27, 630, 1957.
2. M. Busch, J. prakt. chem., [2], 70, 552, 1914.
3. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 48, 1965.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД — ХЛОРИСТЫЙ ЛИТИЙ

В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров

Жесткоцепные полимеры, в том числе полностью ароматические полиамиды, в случае получения их с достаточно высоким молекулярным весом могут представить несомненный практический интерес благодаря их высокой термостойкости и ряду других ценных свойств. Однако получение подобных полимеров с высокими молекулярными весами затруднительно [1—3]. При получении таких полимеров в растворе, например, в диметилацетамиде (ДМАА), наблюдается выпадение их из раствора вследствие плохой растворимости, обусловленной жесткостью макромолекул. При этом процесс поликонденсации, как правило, замедляется или практически полностью останавливается. Эту трудность можно преодолеть, изменяя среду синтеза.

Известно, что добавление солей металлов способствует увеличению растворимости ряда полимеров в некоторых растворителях. Такие водонерастворимые полимеры, как целлюлоза, белки, полиакрилонитрил растворяются в водных растворах некоторых солей металлов [4, 5]. Введением солей металлов в органический растворитель также можно повысить растворимость полимеров. Так, растворимость полиамидов в метиловом спирте [6], диметилформамиде [7] повышается за счет добавления солей.

Проводя синтез полимеров в растворителях с добавками солей, можно было надеяться на повышение их растворимости в такой системе, на увеличение времени пребывания полимеров в растворе и, как следствие, — на получение высокомолекулярных продуктов.

Нами изучался синтез одного из наиболее жесткоцепных полимеров [8] поли-*n*-фенилентерефталамида (поли-*n*-ФТА) в системе ДМАА — хлористый литий.

Методика синтеза подобна описанной ранее [9]. Хлорангидрид терефталевой кислоты (ХАТК) очищали перекристаллизацией из петролейного эфира и перегонкой под вакуумом; т. пл. очищенного ХАТК 84°.