

Выводы

Изучена температурно-временная зависимость прочности изотактического полипропилена, пластифицированного атактическим полипропиленом.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казацева, Высокомолек. соед., 6, 219, 1964.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 250, 1961.
- И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, № 4, 1968.
- Э. Е. Томашевский, А. И. Слудкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ ПОЛИ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

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

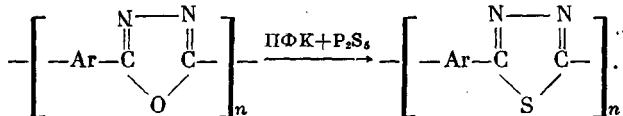
В опубликованном ранее сообщении описывался метод синтеза поли-(4-N-замещенных)-1,2,4-триазолов, осуществляемый замещением кислорода в полиоксадиазольных гетероциклах остатком анилина в ПФК [1].

С целью получения аналогичным путем поли-1,3,4-тиадиазолов нами было предпринято изучение реакции замещения кислорода в гетероцикле поли-1,3,4-оксадиазола атомом серы.

Поскольку такое превращение в химии полимеров не было известно, предварительно проводилось изучение реакции на модельном соединении — 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазоле, который действием P_2S_5 в ПФК при 240° был превращен в 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазол.

Аналогичный модельный тиадиазол был получен взаимодействием дibenзоилгидразина с P_2S_5 в вакууме. Смешанная проба плавления и сравнение ИК-спектров показали идентичность полученных разными путями модельных тиадиазолов. Далее реакция была распространена на полимерные поли-1,3,4-оксадиазолы, причем соотношение исходных компонентов и температура реакции, подобранные для модельных соединений, оказались оптимальными: 0,004 моля поли-1,3,4-оксадиазола; 0,01 моля P_2S_5 , 45 г ПФК; температура реакции 240° .

Реакция может быть представлена следующей схемой:



Важным фактором для данной реакции оказалось время, которое было установлено на примере замещения в поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазоле. При определении влияния продолжительности реакции, необходимого для получения поли-1,3,4-тиадиазола, из реакционной смеси через каждые 5 час. отбирали равные пробы. Пробы выливали в воду; выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой, горячим раствором $NaOH$, снова водой и сушили. Для каждой пробы определяли состав и приведенную вязкость (см. табл. 1). Начиная с пятой пробы, выделенный полимер не растворялся в конц. H_2SO_4 .

Таблица 1

Зависимость состава и вязкости поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-тиадиазола от продолжительности реакции

Проба, №	Продолжительность реакции, часы	Состав полимера, %				[η] *
		C	H	N	S	
Найдено						
1	5	65,24	3,10	18,61	Следы	0,90
2	10	64,04	3,21	18,24	1,97	0,75
3	15	63,52	3,18	17,54	3,10	0,70
4	20	61,34	3,35	17,91	7,12	0,60
5	25	60,48	3,80	16,95	16,98	Нерастворим
6	30	58,64	3,04	17,12	18,24	То же
7	35	58,20	3,25	16,50	17,95	»
8	40	58,50	2,94	17,02	18,00	—
Вычислено						
для исходного	<chem>C8H4ON2</chem>	66,60	2,80	19,44	—	
для конечного	<chem>C8H4N2S</chem>	60,00	2,50	17,50	20,00	

* Вязкость 0,5%-ного раствора в конц. H_2SO_4 при 20°.

Таблица 2

Некоторые свойства полученных полигидразолов

Структура	Цвет	Растворимость	Т. размягч., °C	Начало разложения, °C
	Черный	Набухает в конц. H_2SO_4	—	420
	То же	То же	—	400
	Темно-серый	Конц. H_2SO_4	300	390

Таблица 3

Состав исходных полиоксадиазолов и полученных из них политиадиазолов

Полимеры	Найдено, %				Вычислено, %			
	C	H	N	S	C	H	N	S
Поли-(<i>n</i> -фенилен)-1,3,4-оксадиазол	64,68	3,14	19,61	—	66,60	2,80	19,44	—
Поли-(<i>n</i> -фенилен)-1,3,4-тиадиазол	58,64	3,10	16,95	18,24	60,00	2,50	17,50	20,00
Поли-(<i>m</i> -фенилен)-1,3,4-оксадиазол	65,20	3,34	18,65	—	66,60	2,80	19,44	—
Поли-(<i>m</i> -фенилен)-1,3,4-тиадиазол	58,64	2,99	16,75	18,10	60,00	2,50	17,50	20,00
Поли-(<i>n,n'</i> -дифенилоксид)-1,3,4-оксидиазол	70,20	3,80	11,04	—	71,18	3,39	11,86	—
Поли-(<i>n,n'</i> -дифенилоксид)-1,3,4-тиадиазол	64,91	3,80	10,42	11,65	66,66	3,18	11,11	12,69

Как видно из табл. 1, шестая проба, взятая через 30 час. после начала реакции, по своему элементарному составу наиболее близка к поли-1,3,4-тиадиазолу.

Полученные политиадиазолы представляют собой порошки от темно-серого до черного цвета. В табл. 2 приведены некоторые свойства полученных политиадиазолов. ИК-спектры полученных полимеров идентичны со спектрами модельного 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазола, что подтверждает образование поли-1,3,4-тиадиазолов из соответствующих полиоксациазолов. Был проведен сравнительный термогравиметрический анализ полученных политиадиазолов и исходных полиоксациазолов, определялось изменение в весе образцов при нагревании в токе азота со скоростью 3 градуса в мин. (табл. 3).

Экспериментальная часть

2,5-Дифенил-1,3,4-тиадиазол был получен нагреванием 0,01 моля дифенилгидразина с 0,02 моля P_2S_5 , [2], а также при нагревании 0,01 моля 2,5-дифенил-1,3,4-оксациазола с 0,025 моля P_2S_5 в 410 г ПФК в течение 5 час. при 240°. Полученные политиадиазолы обладали т. пл., соответственно, 141—142° и 140—141°; по литературным данным т. пл. 141—142° [2]. Смешанная проба плавилась при 140—141°.

Поли-(*n*-фенилен)-, поли-(*m*-фенилен), поли-(*n,n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксациазолы были получены взаимодействием соответственно терефталевой, изофталевой и *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислот с гидразинсульфатом в ПФК [3].

П о л и - 1,3,4-ти а д и а з о л ы . 45 г ПФК и 0,004 моля соответствующих полиоксациазолов загружали в колбу с механической мешалкой, вводом для подачи азота над поверхностью, хлоркальциевой трубкой и термометром и перемешивали при 410—120° до растворения. В реакционную смесь добавляли 0,01 моля P_2S_5 . Температуру поднимали до 240° и продолжали реакцию 30 час. Смесь выливали в воду, отфильтровывали выпавший полимер, промывали водой, кипятили с 5%-ным раствором NaOH, промывали водой, конц. H_2SO_4 , снова водой и сушили в вакууме при 120°, выход 85—60% от теоретич.

Выводы

Поли-(*n*-фенилен)-, поли-(*m*-фенилен)- и поли-(*n,n*-дифенилоксид)-1,3,4-тиадиазолы были получены из соответствующих поли-1,3,4-оксациазолов замещением атома кислорода на атом серы при действии P_2S_5 в полифосфорной кислоте. Состав и структура образовавшихся политиадиазолов были подтверждены данными элементарного анализа и соответствием ИК-спектров политиадиазолов спектрам модельного соединения.

Термогравиметрический анализ показал отсутствие потери в весе образцов при нагревании в азоте до 390—420° (в зависимости от структуры полимера).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, Высокомолек. соед., Б10, 108, 1968.
2. H. Stolle, J. prakt. chem., [2], 70, 535, 1914.
3. J. Iwakura, K. Uno, S. Haga, J. Polymer Sci., A3, 48, 1965.