

УДК 541.64:678.67

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИТРИАЗОЛОВ
В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

**З. О. Вирпша, А. П. Травникова, Е. С. Кронгауз,
В. В. Коршак**

Двумя из нас [1] ранее был предложен метод синтеза 4-замещенных поли-1,2,4-триазолов путем полимераналогичных превращений поли-1,3,4-оксациазолов при обработке последних аминами в полифосфорной кислоте (ПФК). Реакцию осуществляли растворением твердого полиоксациазола в смеси ПФК и ароматического амина при нагревании. Этот процесс, протекающий довольно медленно, как правило, сопровождается значительной деструкцией полимера, в результате чего вязкость образующегося политриазола падает вдвое по сравнению с вязкостью исходного полиоксациазола.

С целью упрощения описанного выше метода, требующего предварительного получения полиоксациазола, а также во избежание его деструкции при повторном растворении в ПФК, синтез политриазолов был осуществлен в одну стадию, без выделения из реакционной смеси полиоксациазола, образующегося в качестве промежуточного продукта реакции.

Для этого в раствор свежеприготовленного полиоксациазола в ПФК вводили смесь, состоящую из анилина, ПФК и P_2O_5 . Последний добавляли в таком количестве, чтобы довести концентрацию ПФК в реакционной смеси до исходной, учитывая выделившуюся в процессе поликонденсации воду. Реакцию проводили в условиях, разработанных ранее для получения поли-(*n*-фенилен) (4-фенил)-1,2,4-триазола. Продолжительность реакции 7—12 час., температура реакции 215—220°.

Обсуждение результатов

По мере протекания реакции замещения и образования политриазола реакционная смесь из светло-желтой и прозрачной постепенно становится мутной, пастообразной и к концу реакции приобретает сине-черную окраску.

В отличие от полиоксациазола, осаждающегося из раствора в ПФК водой в виде нитей, политриазол при обработке водой выделяется в виде мелкодисперсного аморфного порошка.

Как видно из таблицы, вязкость конечного политриазола выше, чем исходного полиоксациазола, в противоположность политриазолу, получаемому двухстадийным методом [1]. При этом в полимере, как правило, содержатся незациклизованные участки, на что указывает падение вязкости раствора высокомолекулярного поли-(4-фенил)-1,2,4-триазола в конц. H_2SO_4 до какой-то конечной величины при хранении (20°) (см. ниже).

Часы	0	64	112
Приведенная вязкость	5,10	3,78	3,73

**Изменения вязкости полимера при одностадийном синтезе
поли-(4-фенил)-1,2,4-триазола из терефталевой кислоты (0,06 моля)
и сульфатгидразина (0,07 моля) и ПФК (150 г)**

Продолжительность реакции, часы	Температура, °C	Полимер	$\eta_{\text{пр}}$	Примечания
5	140	ПОД	0,94	Светло-желтый
0,5	180			
5	215—220	ПФТ	2,85	Темно-серая масса
7	215—220	То же	2,7—5,1	Сине-серая масса
10	215—220	»	1,80	Синяя масса
20	215—220	»	0,47	Темно-синяя масса
30	215—220	»	0,42	Черно-синяя масса

Исследование ИК-спектров (рис. 1) полученных полимеров указывает на то, что они имеют довольно сложный состав; очевидно, в полимере содержатся незамещенные оксадиазольные циклы, о чем свидетельствует поглощение в области 1080 см^{-1} , 4-фенилтриазольные циклы (максимум при

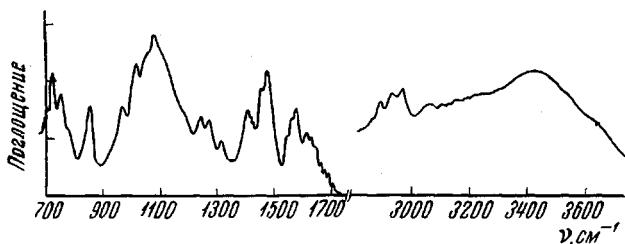
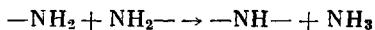


Рис. 1. ИК-спектр поли-(*n*-фенилен) (4-фенил)-1,2,4-триазола, полученного одностадийным способом из терефталевой кислоты и гидразинсульфата в ПФК

$700—720 \text{ см}^{-1}$) и незациклизованные участки, являющиеся, по-видимому, гидразидными группировками, что видно как по наличию в спектре небольшого поглощения в области $1600—1640 \text{ см}^{-1}$, приписываемого колебаниям амидной группы, так и по частичному гидролизу полимера в серной кислоте. При переосаждении из серной кислоты вязкость и ИК-спектр полимера существенно не изменяются.

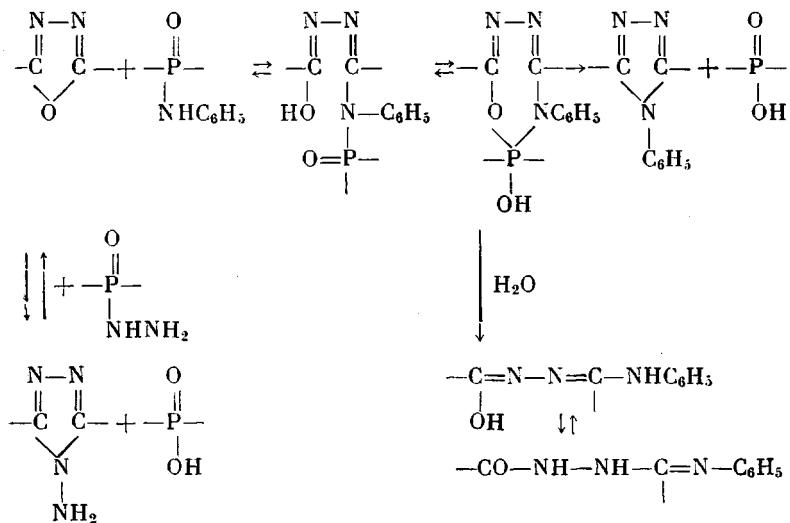
Попытка циклизации гидразидных фрагментов термической обработкой полимера при 300° в течение 33 час. не увенчалась успехом, так как приводила к образованию трехмера, нерастворимого в серной кислоте. Образование пространственного полимера в обычных условиях циклизации полигидразидов [2] свидетельствует о наличии в полимере активных групп, вызывающих межмолекулярное взаимодействие. Таковыми могут быть свободные NH_2 -группы 4-аминотриазольных циклов, образование которых кажется весьма вероятным благодаря наличию в реакционной смеси избытка гидразина. Идентификация NH_2 -групп в ИК-спектре полимера затруднена вследствие присутствия в полимере гидразидных фрагментов, имеющих поглощение в этой же области.

Взаимодействие аминогрупп между собой может сопровождаться, очевидно, выделением аммиака и образованием иминной группы:

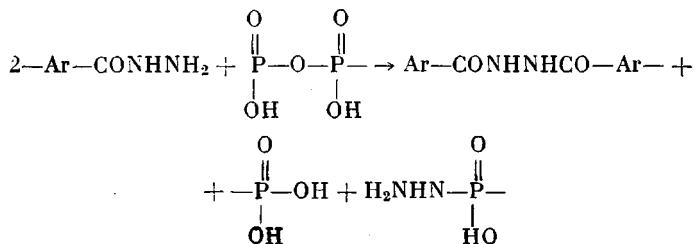


На основании приведенных данных можно сделать заключение о том, что в процессе синтеза поли-4-фенил-1,2,4-триазола одностадийным спосо-

бом имеют место несколько конкурирующих реакций, согласно приведенной схеме:



Так как в реакционной смеси присутствует избыток гидразина, то полимерные цепи имеют на концах лабильные гидразидные группировки, за счет которых возможен дальнейший рост молекулярного веса полимера



Возрастанию молекулярного веса политриазола благоприятствует также дальнейшее взаимодействие остатка труднорастворимой терефталевой кислоты. Помимо указанных реакций возможны также деструктивные процессы. Доля каждого направления, а следовательно, и состав конечного полимера определяются условиями реакции: мольным соотношением реагирующих веществ, температурой реакции и ее продолжительностью.

По данным термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализов до 430° полимер теряет кроме воды только 3,5% своего веса (рис. 2). В интервале 460—520° происходит эндотермическая реакция, которую можно отнести как за счет циклизации оставшихся свободных гидразидных группировок, так и за счет образования сшивок в результате взаимодействия NH₂-групп. При этом полимер теряет около 20% своего веса. Дальнейшее нагревание полимера сопровождается медленной потерей веса вплоть до 860°. При 760° отмечается снова эндотермическая реакция в полимере.

Данные ТГА хорошо согласуются с термомеханической кривой (рис. 3), на которой видно, что после некоторого всушивания полимера, происходящего в результате выделения летучих продуктов до 450°, дальнейшее нагревание вплоть до 745° сопровождается некоторым уплотнением полимера, соответственно пропорциональным потерям его веса. В интервале температур 745—760° происходит быстрое течение полимера, не согласующееся с потерей в весе. Это позволяет предположить, что при данной температуре разрываются сшивки по аминогруппам и полимер приобретает способность к формированию. Так как до сих пор считалось, что поли-4-фе-

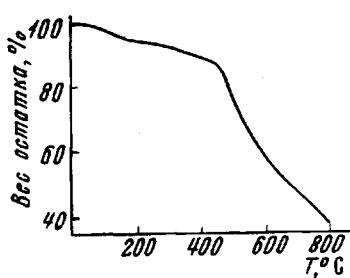


Рис. 2

Рис. 2. Термогравиметрическая кривая разложения поли-(*n*-фенилен) (4-фенил)-1,2,4-триазола

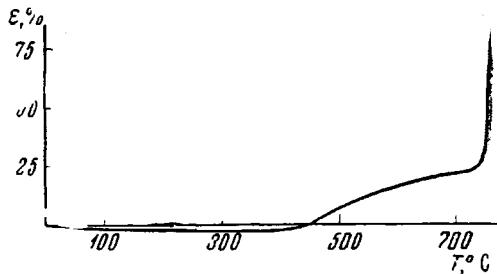


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханическая кривая поли-(*n*-фенилен) (4-фенил)-1,2,4-триазола

НИЛТРИАЗОЛЫ не выдерживают нагревания выше 450°, можно допустить, что увеличение молекулярного веса и наличие небольшого количества NH₂-групп в полимере повышают термостойкость полимера и замедляют его термическую деструкцию.

Экспериментальная часть

Поли-4-фенил-1,2,4-триазол. 4,98 г терефталевой кислоты, очищенной через ее калиевую соль и просеянной через сито 0,25 мм, 4,26 г сернокислого гидразина и 75 г ПФК (n_D^{20} 1,4700) нагревали в токе сухого аргона при перемешивании 5 час. при 140°, затем добавляли 0,3 г P₂O₅ и нагревали еще 0,5 часа при 180°. η_{sp} 0,5%-ного раствора полученного полиоксадиазола в конц. H₂SO₄ при 20° 0,94.

Отдельно, при охлаждении, приготовлена смесь из 13,1 г ПФК, 4,6 г P₂O₅ и 24,6 г анилина, которую при перемешивании вводили в раствор полиоксадиазола и всю массу нагревали при 215—220° в течение 7—12 час., после чего обрабатывали дистиллированной водой. Осадок на фильтре промывали водой до исчезновения кислой реакции, затем аммиаком и снова водой до нейтральной реакции. Полимер сушили в вакууме при 130°. Выход количественный, η_{sp} 0,5%-ного раствора в конц. H₂SO₄ при 20° 2,7—5,1.

Выводы

1. Разработан одностадийный метод синтеза высокомолекулярных 4-замещенных поли-1,2,4-триазолов взаимодействием дикарбоновых кислот, гидразинсульфата и анилина в полифосфорной кислоте.

2. По данным термогравиметрического и дифференциального термического анализа, полимер из терефталевой кислоты не теряет в весе при нагревании до 430°.

3. Полученные одностадийным методом высокомолекулярные поли-(4-фенил)-1,2,4-триазолы могут быть использованы для изготовления на их основе термостойких материалов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед., A9, 2231, 1967.
2. A. H. Frasser, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1964.

ONE-STAGE SYNTHESIS OF POLYTRIAZOLES IN POLYPHOSPHORIC ACID

Z. O. Virpsha, A. P. Travnikova, E. S. Krongaus, V. V. Korshak

Summary

One-stage method of synthesis of high molecular weight 4-substituted poly-1,2,4-triazoles by reaction of dicarboxylic acids, hydrazine sulphate and aniline in polyphosphoric acid has been developed. According to thermogravimetric data and differential thermal analysis the polymer based on terephthalic acid does not lose weight to 430° C. The poly-(4-phenyl)-1,2,4-triazoles can be used as high temperature materials.