

УДК 678.671.678.01:(53+54)

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ  
ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И ПОЛИ-1,2,4-(4-ФЕНИЛ)ТРИАЗОЛА,  
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ  
*n,n'*-ДИФЕНИЛОКСИДДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**B. B. Коршак, A. B. Дьяченко, E. C. Кронгауз,  
Г. Л. Берестнева**

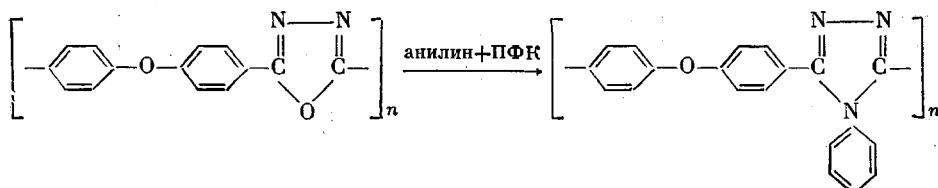
Ранее нами [1] был разработан общий метод получения 4-замещенных политриазолов обработкой полиоксадиазолов анилином в полифосфорной кислоте (ПФК).

В результате такой обработки нерастворимые полиоксадиазолы (что затрудняет их исследование и переработку) могут быть переведены в растворимые и перерабатываемые 4-замещенные политриазолы. Исходные высокомолекулярные полиоксадиазолы получают в одну стадию из дикарбоновых кислот и гидразинсульфата в ПФК.

Целью данной работы являлся синтез и сравнительное изучение свойств поли-1,3,4-оксадиазола и поли-1,2,4-(4-фенил)триазола, содержащих простую эфирную связь, что обуславливает гибкость полимерных цепей.

Поли-(*n,n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазол был получен из *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата в ПФК по методу Ивакура и сотр. [2].

При обработке полиоксадиазола анилином в ПФК был получен поли-(*n,n'*-дифенилоксид)-1,2,4-(4-фенил)триазол:



Этот полимер представлял собой порошок розовато-коричневого цвета, растворимый в обычных органических растворителях и обладающий высокой термостойкостью. Сравнительная характеристика свойств политриазола и исходного полиоксадиазола приведена в табл. 1.

Как видно из термомеханических и термогравиметрических кривых (рис. 1), политриазол незначительно уступает полиоксадиазолу по термостойкости и значительно по температуре размягчения. Это, по-видимому, обусловлено тем, что химические связи, ответственные за термическую устойчивость макромолекул, практически одинаковы у обоих полимеров. Температуры размягчения полимеров определяются силами межцепочечного взаимодействия, которые значительно ослаблены у политриазола вследст-

вие наличия в его макромолекулах фенильного радикала, «разрыхляющее» структуру и уменьшающее плотность упаковки. Это находит свое отражение в понижении температуры размягчения, плотности, увеличении растворимости.

Переработка полимеров в изделии была осуществлена двумя путями: а) прессованием порошков полиоксациазола и политриазола были получены литье блоки [3]; б) поливом из 10%-ного раствора политриазола в 98%-ной муравьиной кислоте была получена прозрачная изотропная пленка толщиной 30—50 мк.

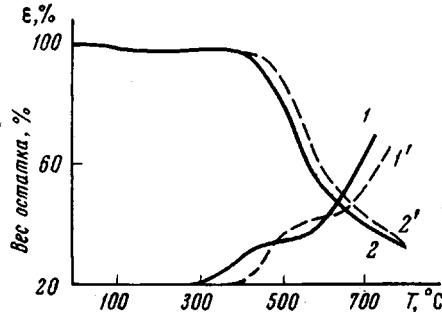


Рис. 1. Термомеханические (1,1') и термогравиметрические (2,2') кривые полиоксациазола и политриазола:  
1', 2' — поли-(n,n'-дифенилоксид)-1,3,4-оксациазол; 1, 2 — поли-(n,n'-дифенилоксид)-1,2,4-(4-фенил)триазол

Вследствие нерегулярности в строении цепи политриазола не может возникнуть высокий порядок в надмолекулярной структуре. Как показали электронно-микроскопические исследования реплик с поверхности пленок

Таблица 1

Сравнительная характеристика свойств политриазола и полиоксациазола, содержащих простую эфирную связь

Звено полимера	Цвет	Температура, °C		$\eta_{\text{In}}$	Растворители **	Фазовое состояние
		размягчения	начала разложе-ния			
	Белый	365	420	0,9	Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCOOH}$ , ГМФА, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 + \text{фенол}$ ,	Кристаллическое
	Розово-коричневый	265	400	0,72	ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон	Аморфное

\* Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора полимера в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

\*\* ГМФА — гексаметилфосфорамид, ДМФА — диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид.

и блоков политриазола, его структура остается лишь фибрillярной (рис. 2, б), чем, по-видимому, обусловлены сравнительно высокие механические характеристики этих пленок.

### Экспериментальная часть

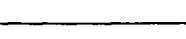
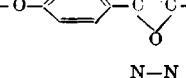
Поли-(n,n'-дифенилоксид)-1,3,4-оксациазол получали конденсацией 0,05 моля n,n'-дифенилоксидкарбоновой кислоты с 0,06 моля гидразинсульфата в 125 г ПФК при 140° в течение 8—10 час. и при 180°—0,5 часа. Реакционную массу выливали в 1 л



Рис. 2. Электронно-микроскопическая микрофотография реплики с поверхности скола блока:  
а — поли-(*n*, *n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола; б — поли-(*n*, *n'*-дифенилоксид)-1,2,4-(4-фенил)триазола

Таблица 2

## Деформационно-прочностные свойства полигиазола и полиоксадиазола, содержащих простую эфирную связь

Звено полимера	Разрывная прочность, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости, кГ/см <sup>2</sup>	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см <sup>2</sup> (для блоков)
	<400	—	1,37	—	9—10
	750	2,5	1,29	30 000	7

воды, нейтрализовали раствором  $\text{NaOH}$ , многократно промывали водой, сушили в вакууме при  $120^\circ$  и очищали переосаждением из конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; выход 95%,  $\eta_{\text{sp}} = 0,9$ .

(C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Найдено, %: C 70,90; H 3,45; N 11,20  
Вычислено, %: C 71,18; H 3,38; N 11,80

Поли-*(n,n'-дифенилоксид)*-1,2,4-(4-фенил)триазол получали нагреванием смеси комплекса анилин — ПФК (полученного из 0,4 моля анилина и 150 г ПФК при 150—155°) и 0,03 моля полиоксадиазола при 195—200° до полного растворения полиоксадиазола. Выделение, обработку и очистку полигидразона проводили аналогично описанному выше для полиоксадиазола; выход 85%,  $\eta_{D6}$  = 0,72.

Найдено, %: C 75,98; H 4,47; N 12,88  
 $(C_{20}H_{19}ON_3)_n$ . Вычислено, %: C 77,17; H 4,18; N 13,50

Электронно-микроскопическое исследование надмолекулярной структуры проводили с помощью электронного микроскопа УЭМВ-400 при ускоряющем напряжении 75 кВ и разрешении 13 Å; образцы контрастировали сплавом Au + Pd (60 : 40). Исследование структуры полученных пленок и блоков проводили методом реплик. С целью выявления отдельных элементов структуры пленок проводили ультразвуковое диспергирование их в воде (3—5 мин, при частоте 22 кГц на УЗДН-1) [5]. Образцы из водной суспензии наносили на коллоидевые микросетки и оттеняли.

## Выводы

1. Установлено, что симметрическая структура полиоксадиазола приводит к возникновению сферолитных образований, обуславливающих низкие деформационно-прочностные показатели полиоксадиазольных пленок.
  2. Показано, что полученный в результате модификации поли-(*n,n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола поли-(*n,n'*-дифенилоксид)-1,2,4-(4-фенил)-триазол имеет фибрillярную структуру, обладает достаточно высокими деформационно-прочностными характеристиками и может подвергаться переработке.

## Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Дьяченко, Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 2231, 1967.
  2. Y. Iwakura, K. Uno, S. Naga, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.
  3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, А. П. Травникова, А. А. Аскадский, В. П. Сидорова, Докл. АН СССР, 178, 607, 1968.

4. Г. Л. Берестнева, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., Б9, 805, 1967.
5. В. А. Марихин, Диссертация, 1966.

**COMPARATIVE STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF POLY-1,3,4-OXADIAZOLE AND POLY-1,2,4-(4-PHENYL)-  
TRIAZOLE PREPARED FROM *p*, *p'*-DIPHENYLOXIDEDICARBOXYLIC  
ACID**

***V. V. Korshak, A. V. D'yachenko, E. S. Krongauz, G. L. Berestneva***

**Summary**

Poly-(*p,p'*-diphenyloxide)-1,2,4-(4-phenyl)triazole has been prepared by substitution of oxygen in heterocycles of polyoxadiazole onto nitrogen at action of aniline in polyphosphoric acid. Optimum conditions of synthesis have been determined. Some of the polymer properties in comparison with initial polyoxadiazole have been studied. Polytriazole starts losing weight at 400°C, its softening temperature 265°C. Mechanical behavior of the polymer are shown to depend on supermolecular structure.