3. При pH = 3—4 наблюдается образование чередующегося сополимера МАК и МК (1 : 1), что, по-видимому, является результатом комплексообразования неионизованной МАК и мономалеинат-аниона.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
2. В. А. Кабанов, В. П. Торчилин, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., Б10, 796, 1968.
3. В. А. Кабанов, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Докл. АН СССР, 188, 1056, 1969.
4. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, изд-во «Мир», 1962, стр. 587.
5. K. Hattori, J. Komeda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1729, 1965.
6. H. M. E. Cardwell, J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1953, 3740.

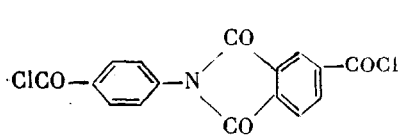
УДК 541.64 : 542.952/.954

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ ИМИДНЫЕ И ОКСАДИАЗОЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ

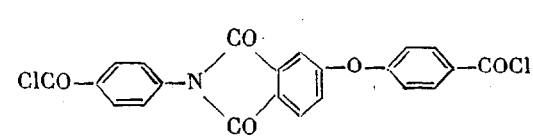
Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, Л. А. Березко

Одним из путей создания новых высокотермостойких полимеров является синтез полигетероариленов, содержащих в основной цепи различные регулярно расположенные гетероциклы. В настоящее время известен ряд полимеров с различным сочетанием гетероциклов в цепи. Особый интерес представляют полимеры, у которых в основной цепи имидные циклы чередуются с имидазольными [1], оксадиазольными [2, 3], бензоксазольными и бензотиазольными [4] циклами.

В работах [2, 3] полимеры, содержащие в цепи чередующиеся имидные и оксадиазольные циклы, получали на основе ароматических диаминов, содержащих в молекуле оксадиазольные циклы, и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. Полимеры с оксадиазольными и имидными циклами в цепи были синтезированы нами взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, содержащих в молекуле имидные циклы — дихлорангидридом *n*-карбоксифенилимидтримеллитовой кислоты (I) и дихлорангидридом *n*-карбоксифенилимид-3,4,4′-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты (II) с дигидразидами изофталевой и 4,4′-дифенилоксиддикарбоновой кислот

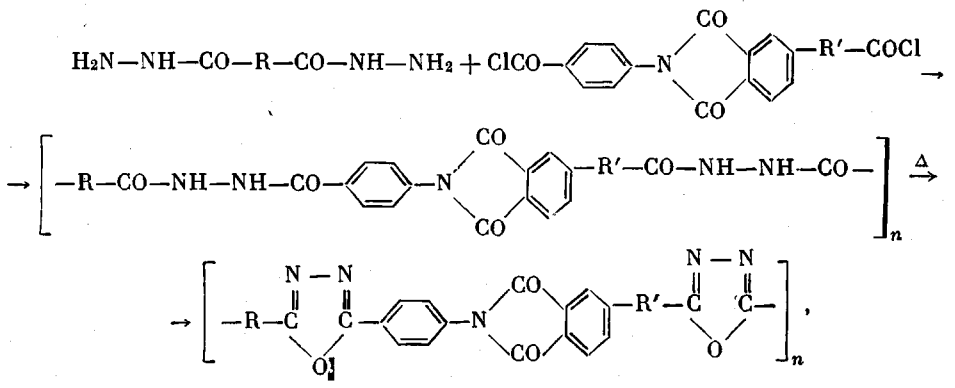


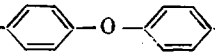
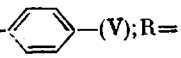
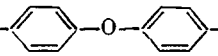
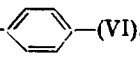
I



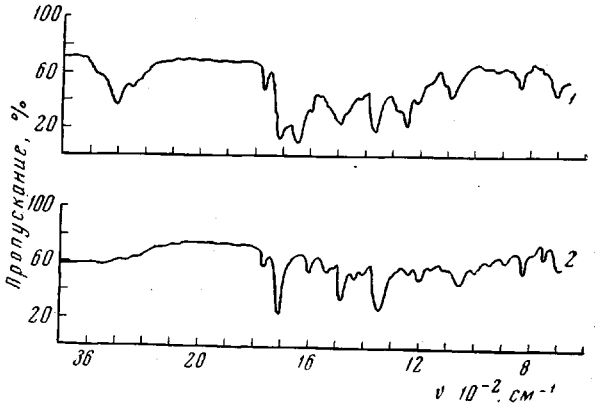
II

Синтез полимеров осуществляется двухстадийным методом поликонденсации по следующей схеме:



где R = *м*-C_6H_4; R′ — отсутствует (III); R =  ; R′ — отсутствует (IV); R=*м*-C_6H_4; R′=  (V); R=  ; R=  (VI).

Первую стадию реакции — получение полигидразидоимидов — проводили в растворе в N-метилпирролидоне в присутствии хлористого лития при комнатной температуре. Полигидразидоимиды растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне. Из растворов полигидразидоимиды образуют прозрачные пленки. Характеристические вязкости [η] полигидразидоимидов, определенные в растворе в диметилформамиде при 20°, равны: III — 0,31; IV — 0,94; V — 0,50 и VI — 1,1*дл/г. Более высокие [η] наблюдаются у полимеров, полученных на основе дигидразида 4,4′-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (полимеры IV и VI).



ИК-спектры полигидразидоимида (*1*) и полиоксадиазолимида (*2*), полученных взаимодействием дихлорангидрида *п*-карбоксифенилимида 3,4,4′-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты и дигидразида 4,4′-дифенилоксиддикарбоновой кислоты

Термостойкость полимеров

Полимер	Температура начала деструкции, °С	Потеря в весе (%) при температуре, °С	
		450	500
III	380	8	29
IV	360	8	32
V	380	8	23
VI	360	8	27

Превращение полигидразидоимидов в полиоксадиазолимиды осуществляли термическим методом. О превращении полигидразидоимидов в полиоксадиазолимиды судили по данным ИК-спектров (рисунок), а именно по исчезновению в спектрах полиоксадиазолимидов полосы поглоще-

* В растворе в диметилсульфоксиде.

ния 1650 $см^{-1}$, характерной для гидразидной связи, а также наличию в ИК-спектрах полиоксадиазолимидов полосы поглощения в области 1550 $см^{-1}$, характерной для связей —C=N— и в области 970 $см^{-1}$, характерной для связи =C—O—C= в оксадиазольном цикле. Полученные полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях. Полимеры образуют окрашенные прозрачные хрупкие пленки. Термическую стабильность полиоксадиазолимидов определяли методом термогравиметрии. Данные по термической устойчивости синтезированных полимеров приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что все синтезированные полимеры обладают высокой термостойкостью. Процесс деструкции начинается при 360—380°, причем более термически устойчивы полимеры, полученные на основе дигидразида изофталевой кислоты. При 450° все полимеры теряют в весе ~10%.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид *п*-карбоксифенилимидтримеллитовой кислоты. К раствору 3 *г* *п*-аминобензойной кислоты в 25 *мл* диметилформамида постепенно добавляли 4,2 *г* тримеллитового ангидрида. Затем реакционную смесь кипятили в течение 3—4 час. Выпавший после охлаждения осадок промывали водой и спиртом. Полученная дикарбоновая кислота не плавилась до 350°, выход 96%.

Найдено, % : C 61,20; 61,28; H 3,06; 3,31; N 4,45; 4,75. Вычислено, %: C 61,41; H 2,89; N 4,50.

3 *г* синтезированной дикарбоновой кислоты, 50 *мл* хлористого тионила и несколько капель пиридина кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 6 час. По окончании реакции отгоняли избыток хлористого тионила. Очищенный перекристаллизацией из бензола дихлорангидрид имел т. пл. 173—174°; выход 60%.

Найдено, %: Cl 20,25; 20,11. $C_{16}H_7NO_4Cl_2$. Вычислено, %: Cl 20, 40.

Дихлорангидрид *п*-карбоксифенилимид-3,4,4′-дифенилоксиддикарбоновой кислоты. 42,7 *г* *п*-бромтолуола, 10 *г* ксиленолята калия и 1 *г* активированной меди нагревали при 200° в течение 3—4 час. Полученный 3,4,4′-триметилдифенилоксид очищали перегонкой в вакууме при 168—170°/5 *мм*; n_D 1,5666 (литературные данные n_D 1,5668 [5]).

3,4,4′-Дифенилоксидтрикарбоновую кислоту получали методом, описанным в [5]. Т. пл. дикарбоновой кислоты 212—214° (литературные данные 198—200° [5]); выход 80%.

Ангидрид 3,4,4′-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты получали нагреванием кислоты в вакууме при 230°. Полученный ангидрид имел т. пл. 238—240°.

Найдено, %: C 64,03; 63,94; H 3,09; 3,12. $C_{15}H_8O_6$. Вычислено, %: C 63,38; H 2,82.

К раствору 1,5 *г* *п*-аминобензойной кислоты в 13 *мл* диметилформамида прибавляли 3 *г* ангидрида 3,4,4′-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 4 час. Полученный *п*-карбоксифенилимид тримеллитовой кислоты имел т. пл. 360—365°; выход 97%.

Найдено, %: N 3,68; 3,70. $C_{22}H_{13}O_7N$. Вычислено, %: N 3,48.

2,75 *г* синтезированного *п*-карбоксифениламида тримеллитовой кислоты, 50 *мл* хлористого тионила и несколько капель пиридина кипятили 6—7 час. Полученный дихлорангидрид после перекристаллизации из толуола имел т. пл. 214—216°; выход 60%.

Найдено, % Cl 16,46; 16,16. $C_{22}H_{11}O_5NCl$. Вычислено, %: Cl 16, 13.

Синтез полигидразидоимидов. К раствору 0,0009 моля диангидрида ароматической дикарбоновой кислоты в 2 *мл* N-метилпирролидона, содержащего 0,0018 моля хлористого лития, прибавляли 0,0009 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Реакцию проводили в токе аргона при комнатной температуре. По окончании реакции реакционную смесь оставляли на ночь, а затем осаждали водой. Полимер отфильтровывали, промывали водой, затем спиртом. [η] полимеров определяли в диметилформамиде или в диметилсульфоксиде.

Синтез полиоксадиазолимидов. Для превращения гидразидной группы в оксадиазольный цикл полимеры, полученные на основе дигидразида изофталевой кислоты, подвергали термической обработке в вакууме в течение 30 мин. при 150, 200, 250° и 4 час. при 350°. Полимеры, полученные на основе дигидразида 4,4′-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, прогревали в течение 30 мин. при 150, 200, 250° и 4,5 часа при 300°.

Термическую стабильность полиоксадиазолимидов определяли методом термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 *град/мин*.

Выводы

Взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, содержащих в молекуле имидные циклы, с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот синтезированы полиоксадиазолимиды, устойчивые при нагревании на воздухе до 360—380°.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kurosaki, P. R. Joung, J. Polymer Sci., C23, 57, 1968.
2. L. Frost, G. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burgman et al., J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.
3. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2249, 1967.
4. J. Preston, W. F. Dewinter, W. B. Black, J. Polymer Sci., 7, A-1 283, 1969.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, Ж. органич. химии, 2, 1058, 1966.

УДК 541.64:547.391.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛИЛХЛОРИДА

Х. У. Усманов, Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков

Полимеры и сополимеры хлорангидридов ненасыщенных карбоновых кислот из-за высокой реакционноспособности функциональных групп представляют интерес для синтеза многокомпонентных полимерных систем. Имеется несколько работ по полимеризации акрилилхлорида [1—4], однако полимеризация метакрилилхлорида (МАХ) до сих пор не изучена. В данном сообщении приводятся предварительные данные по радикальной полимеризации МАХ.

МАХ получен взаимодействием метакриловой кислоты с треххлористым фосфором и трижды перегнан. Он представляет собой бесцветную слезоточивую жидкость (т. кип. 96—97°, n_D^{20} 1,4445, d_4^{20} 1,058). Инициаторы полимеризации — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ) — и растворители тщательно очищали и высушивали. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в вакууме (10^{-3} *мм*). При радиационной полимеризации использовали γ-лучи Co^{60}. Характеристическую вязкость [η] полиметакрилилхлорида (ПМАХ) определяли в диоксане при 25°.

МАХ легко полимеризуется как при γ-облучении, так и при нагревании в присутствии химических инициаторов — ДАК и ПБ. В отличие от полиакрилилхлорида [1—3] все полученные нами полимеры не сшиты и хорошо растворимы в органических растворителях.

Радиационную полимеризацию проводили в двух растворителях: диоксане и бензоле при 18°. В диоксане (концентрация мономера 5 *моль/л*) при мощности дозы в 6 *рад/сек*, при интегральных дозах 0,5 и 1 *Мрад* выход равен 23 и 50% соответственно, в бензоле при тех же условиях выход меньше 15 и 32%. В обоих растворителях при увеличении мощности дозы выход понижается. Как в диоксане, так и в бензоле с ростом концентрации мономера от 1 до 5 *моль/л* характеристическая вязкость ПМАХ увеличивается от 0,10 до 0,30.