

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 4

УДК 541.64:542.954:546.18-325

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ-[2,5-(4'4"-ДИФЕНИЛФТАЛИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА] В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

C. V. Виноградова, B. B. Коршак, D. P. Тур

В последние годы широкое применение в синтетической органической химии находит полифосфорная кислота (ПФК). Использование ПФК в качестве реакционной среды позволило осуществить в одну стадию синтез ряда циклоцепных полимеров, в том числе и поли-1,3,4-оксадиазолов. Однако нерастворимость и высокоплавкость большинства таких полимеров существенно ограничивает возможности применения одностадийной поликлинизации для их синтеза. В случае же растворимых циклоцепных полимеров одностадийный способ синтеза приобретает большое практическое значение, так как существенно упрощает получение этих полимеров по сравнению с двухстадийным способом.

Ранее нами были получены поли-1,3,4-оксадиазолы на основе 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [1, 2], относящиеся к числу полимеров с боковыми циклическими группировками, в которых по крайней мере один из атомов входит в состав основной полимерной цепи. В дальнейшем полимеры такого типа мы будем называть «кардовые полимерами» или «поликардами» (от латинского слова «cardo», означающего петли), исходя из представления о циклических группировках такого типа как о петлях по отношению к основной полимерной цепи. Кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы в отличие от других известных ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов наряду с высокой тепло- и термостойкостью обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, что открывает широкие возможности использования одностадийной поликлинизации для их синтеза. Ввиду этого нам представлялось интересным выяснить некоторые закономерности образования поли-1,3,4-оксадиазолов в ПФК.

Экспериментальная часть

Синтез 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты был осуществлен по методике [3]; кислотное число — 297—299 мг КОН / г кислоты; т. пл. 312° (с поправкой), что соответствует литературным данным [4].

Дигидразид 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты получали по разработанной нами методике [2], т. пл. 258°.

ПФК получали нагреванием смеси ортофосфорной кислоты и фосфорного ангидрида в токе аргона при 140—180° до полного растворения фосфорного ангидрида. Количество взятых в реакцию ортофосфорной кислоты и фосфорного ангидрида и характеристика полученной ПФК приведены в табл. 1.

Синтез полимеров осуществляли следующим образом. В реакционную колбу, снаженную мешалкой с гидравлическим затвором и трубкой для подачи аргона, загружали эквимолярные количества 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразида и необходимое для конкретного опыта количество ПФК с известным содержанием Р₂O₅. Реакцию проводили в токе аргона в заданных условиях температуры и продолжительности опыта. Полученный полимер осаждали водой, отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили при

Таблица 1

Условия синтеза ПФК

H ₃ PO ₄ (х.ч.)		P ₂ O ₅ (х.ч.), г	ПФК *		H ₃ PO ₄ (х.ч.)		P ₂ O ₅ (х.ч.), г	ПФК *	
количество, мл	d ^{20°}		n ^{25°} D	P ₂ O ₅ , %	количество, мл	d ^{20°}		n ^{25°} D	P ₂ O ₅ , %
30	1,709	27,08	1,462	78,5	30	1,723	56,50	1,473	84,0
30	1,709	42,05	1,470	82,5	30	1,709	70,40	1,474	84,5
100	1,723	180,00	1,472	83,5	30	1,709	82,14	1,474	86,0

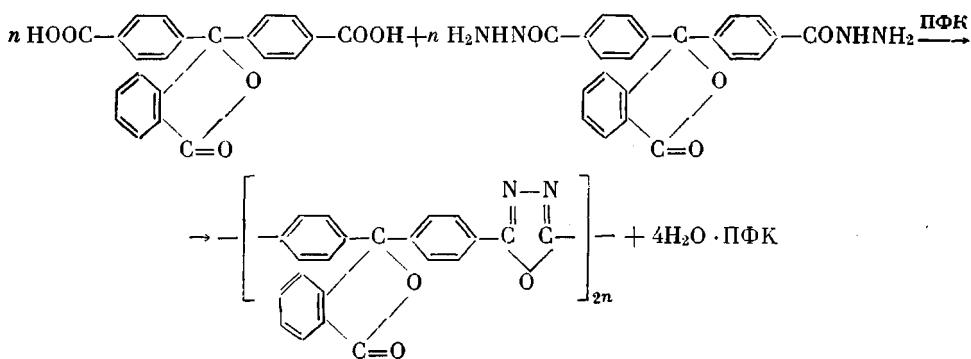
* Содержание P₂O₅ в ПФК определяли по n^{25°}_D из литературных данных

[5]: %, P₂O₅ = 522,09, n^{25°}_D = 685,07 (с точностью ± 0,5%).

80—100°. Характеристическую вязкость раствора полимера измеряли в тетрахлорэтане (ТХЭ) при 20° и из ранее установленной зависимости [6] [η]_{ТХЭ} = 4,00 · 10⁻⁴ M^{0,66} рассчитывали вязкостной молекулярный вес полимера M_η.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследовано влияние температуры и продолжительности реакции, концентрации исходных веществ в реакционной среде и концентрации исходной ПФК на M_η поли-1,3,4-оксадиазола при осуществлении его синтеза методом одностадийной полициклизации в ПФК. Выбранный в качестве объекта исследования поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол] получали по схеме



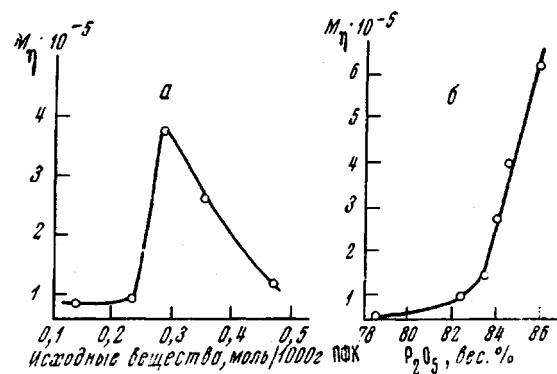
Ранее нами было установлено, что поли-1,3,4-оксадиазол с самым высоким M_η получается при эквимолярном соотношении дикарбоновой кислоты и дигидразида [2]. Ввиду этого исследование других закономерностей полициклизации проводили при эквимолярном соотношении исходных компонентов.

Исследование влияния температуры реакции полициклизации на M_η и выход поли-1,3,4-оксадиазола (табл. 2) показало, что реакция образования полимера из 4',4"-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразида в ПФК начинается уже при 100°, однако при этой температуре процесс полициклизации протекает с небольшой скоростью. С ростом температуры скорость реакции увеличивается, а при 180°, наряду с основной реакцией, приводящей к образованию полимера, с заметной скоростью протекает и конкурирующая реакция по лактонному циклу, в результате чего уже за

1 час при 180° образуется нерастворимый полимер трехмерного строения. Протекание побочной реакции по лактонному циклу подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре нерастворимого полимера в отличие от спектра растворимого поли-1,3,4-оксадиазола появляется полоса поглощения в области 1700—1710 cm^{-1} , характерная для связи C=O лактама [7].

На основе данных, приведенных в табл. 2, оптимальной температурой исследуемой реакции полициклизации можно считать 140—160°. Сравнительно высокая скорость реакции при этой температуре способствует успешному протеканию процесса полициклизации и вместе с тем позволяет практически избежать нежелательной побочной реакции по лактонному циклу. Учитывая это, дальнейшие исследования закономерностей образования поли-1,3,4-оксадиазола на основе 4'4"-дифенилфталидкарбоновой кислоты в ПФК проводили при 140°.

M_n исследуемого поли-1,3,4-оксадиазола при 140° и пятичасовой продолжительности реакции достигает порядка 200 000. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно, так как приводит к образованию нерастворимого полимера трехмерного строения за счет побочной реакции по лактонному циклу. Линейная зависимость характеристической вязкости раствора поли-1,3,4-оксадиазола, полученного при 140° и продолжительности реакции 5 час. от M_n во всем исследованном интервале молекулярных весов (от 8500 до 850 000) [6] позволяет считать, что в этих условиях полициклизации преимущественно образуются линейные макромолекулы поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола]. Отсутствие в этом случае побочной реакции по лактонному циклу подтверждается также данными ИК-спектроскопии. Таким образом оптимальной продолжительностью исследуемой полициклизации при 140° можно считать 5 час.



Влияние концентрации исходных веществ (а) и содержания P_2O_5 в ПФК (б) на M_n поли-1,3,4-оксадиазола

Температура реакции 140°, продолжительность 5 час.; а — содержание P_2O_5 в ПФК — 84,0 вес.%; б — концентрация исходных веществ 0,3 моль/1000 г ПФК

Таблица 2

Влияние температуры полициклизации на молекулярный вес и выход поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола]

Условия реакции *		Характеристика полимера		Условия реакции *		Характеристика полимера	
T, °C	продолжительность, часы	выход, %	$M_n \cdot 10^{-5}$	T, °C	продолжительность, часы	выход, %	$M_n \cdot 10^{-5}$
100	5	75	17	140	5	99	154
100	15	98	54	140 **	5	99	227
120	5	78	50	160	5	99	157
120	15	99	129	180	1	99	нераствор.

* Содержание P_2O_5 в ПФК 83,5 вес.%. Соотношение полимера и ПФК = 1 : 8.

** Содержание P_2O_5 в ПФК 84,0 вес. %.

Далее при проведении полициклизации в этих условиях нами было исследовано влияние концентрации исходных веществ в ПФК на M_n образующего полимера. Как видно из рисунка, а, полимер с наиболее высоким M_n образуется при концентрации исходных веществ $\sim 0,3$ моль/1000 г ПФК, что соответствует отношению полимера и ПФК по весу 1 : 10.

Ввиду того что низкомолекулярным продуктом исследуемой реакции полициклизации является вода и концентрация самой ПФК в ходе реакции уменьшается, представлялось интересным выяснить влияние концентрации ПФК на M_n образующегося поли-1,3,4-оксадиазола. Для этого был осуществлен синтез поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в ПФК с различным содержанием фосфорного ангидрида. Характер кривой зависимости M_n поли-1,3,4-оксадиазола от содержания P_2O_5 в ПФК, представленной на рисунке, б, свидетельствует о том, что M_n образующегося полимера в интервале содержания P_2O_5 в ПФК 82–86 вес. % очень сильно зависит от концентрации в исходной ПФК. В частности, увеличение содержания P_2O_5 в ПФК от 82 до 86 вес. % приводит к возрастанию M_n исследуемого поли-1,3,4-оксадиазола от $\sim 100\ 000$ до $\sim 600\ 000$.

Следует отметить, что ПФК, содержащая более 86 вес. % P_2O_5 , представляет собой твердое вещество, а ПФК, содержащая 86 вес. % P_2O_5 , — очень густую малоподвижную жидкость даже при повышенных температурах, что неудобно для ее практического использования. Кроме того, продолжительность синтеза такой ПФК при $\sim 200^\circ$ составляет несколько суток. Поэтому для синтеза карбовых поли-1,3,4-оксадиазолов целесообразно использовать ПФК, содержащую 84,0–84,5 вес. % P_2O_5 . Такая ПФК, как видно из приведенных выше данных, позволяет получить полимеры достаточно высокого M_n ($\sim 300\ 000$) и значительно более удобна для практического использования.

Таким образом, нами разработаны условия одностадийной полициклизации в ПФК, позволяющие получить практически линейный поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол] высокого молекулярного веса.

Выводы

1. Исследованы некоторые закономерности образования поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в условиях одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте.
2. Установлено, что реакция образования поли-1,3,4-оксадиазола из дигидразида и дикарбоновой кислоты в ПФК с заметной скоростью протекает при 140° .
3. Найдено, что на молекулярный вес поли-1,3,4-оксадиазола существенное влияние оказывают концентрация исходных веществ и концентрация P_2O_5 в ПФК.
4. Найдены оптимальные условия синтеза поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в полифосфорной кислоте, позволяющие получать полимеры с молекулярным весом порядка 300 000.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. 221276, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 21, 92.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. 192791, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 6, 23.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 548, 1966.
5. R. G. Downing, D. E. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1718, 1961.

6. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Д. Шароши, Высокомолек. соед., А13, 2643, 1971.
 7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., А9, 1792, 1967.
-

ON SOME REGULARITIES IN THE FORMATION OF POLY
[2,5-(4',4"-DIPHENYLENE PHTHALIDE)-1,3,4-OXADIAZOLE]
IN POLYPHOSPHORIC ACID

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, D. R. Tur

Summary

A study has been made of the effect of the reaction time and temperature, the concentration of initial substances in the reaction medium and of the concentration of initial polyphosphoric acid on the molecular weight of poly[2,5-(4',4"-diphenylene phthalide)-1,3,4-oxadiazole] prepared by one-stage polycyclization.
