

УДК 541.64 : 542.953

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ
КАРДОВЫХ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

С. В. Виноградова, Д. Р. Тур

К полимерам, содержащим гетероциклы в основной цепи макромолекулы, относятся, в частности, и поли-1,3,4-оксадиазолы. Высокая тепло- и термостойкость ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов, наряду со сравнительной доступностью исходных соединений (дикарбоновые кислоты и их производные), применяемых для их синтеза, определяет повышенный интерес к этим полимерам.

Вместе с тем закономерности синтеза ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов исследованы еще очень мало, практически отсутствуют сведения об их химических свойствах и молекулярно-весовых характеристиках.

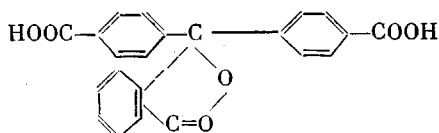
Это обусловлено тем, что ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы, как впрочем и большинство известных термостойких полимеров циклопшного строения, в основном являются высокоплавкими нерастворимыми в органических растворителях полимерами. Это существенно ограничивает возможности разностороннего исследования данных полимеров и в ряде случаев области их практического применения.

Введение в макромолекулы полимеров боковых объемистых циклических группировок, по крайней мере один из углеродных атомов которых входит в состав основной полимерной цепи, приводит к заметному увеличению теплостойкости таких полимеров и к значительному улучшению их растворимости. В частности, это было показано на примере полиарилатов [1—3], полиамидов [4, 5], полиимидов [6, 7].

Такие группировки было предложено называть кардовыми (от латинского слова «cardo» — петля), поскольку их можно рассматривать как петли в отношении основной цепи макромолекулы, а сами полимеры — кардовыми полимерами или поликардами.

Ставя перед собой задачу создания тепло- и термостойких растворимых в органических растворителях поли-1,3,4-оксадиазолов, интересных с практических позиций и с точки зрения возможности изучения закономерностей образования и свойств этого типа полимеров, мы решили получить кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы.

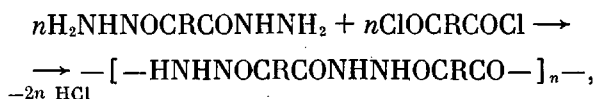
В качестве исходных соединений для синтеза таких полимеров нами были выбраны 4',4''-дифенилфталиддикарбоновая кислота



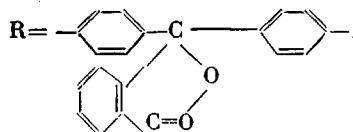
и ее производные (хлорангидрид и дигидразид), содержащие центральный углеродный атом в составе боковой объемистой полярной циклической группировки [8—10].

Для синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты нами были выбраны два метода: двухстадийный способ, состоящий из получения полигидразидов низкотемпературной поликонденсацией с последующей их циклодегидратацией, и одностадийная полициклизация в полифосфорной кислоте.

При двухстадийном способе синтеза в качестве исходных веществ нами были использованы дигидразид и хлорангидрид 4',4''-дифенилфталид-дикарбоновой кислоты



где



При замене одного из этих исходных компонентов соответствующим производным таких ароматических дикарбоновых кислот, как изофталева, терефталева, 4,4'-дифенилдикарбоновая, 4,4'-дикарбоксидифенилоксид и 4,4'-бензофенондикарбоновая кислота, были получены соответствующие смешанные полигидразиды.

Оказалось, что полигидразиды на основе одного или двух производных 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в противоположность большинству известных полигидразидов ароматических дикарбоновых кислот, благодаря наличию в их составе фталидных группировок кардового типа, обладают хорошей растворимостью в ряде органических растворителей, таких как N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметил-ацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон, пиридин, диметилсульфоксид, трикрезол. Это открывает возможность успешного проведения низкотемпературной поликонденсации не только в гексаметилфосфорамиде, который использовали в качестве среды для получения полигидразидов [11-13], но и в N-метилпирролидоне и в ДМАА. Правда, как можно видеть из данных табл. 1, полигидразиды большего молекулярного веса получают все же при проведении процесса в гексаметилфосфорамиде.

По-видимому, это обусловлено значительно меньшей склонностью к нежелательным побочным реакциям гексаметилфосфорамид с хлорангидридами кислот по сравнению с ДМАА и N-метилпирролидоном.

Из данных табл. 2 видно, что в большинстве случаев получают высокомолекулярные полимеры. Причем более успешно реакция протекает, когда в качестве исходного дигидразида берется дигидразид 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты. Это, по-видимому, обусловлено его лучшей растворимостью в реакционной среде по сравнению с дигидразидами многих других ароматических дикарбоновых кислот, увеличением скорости реакции образования полимера и уменьшением вследствие этого доли побочных реакций.

Изучение термической циклодегидратации полигидразидов на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты

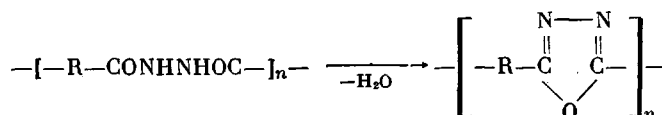


Таблица 1

Приведенная вязкость и выход полигидразида
 $\text{---}[\text{---HNHNOCRCOHNHOC---}]_n\text{---}$

Реакционная среда	Температура реакции, °С	$\eta_{\text{пр}}$ в ДМФА, дЛ/г	Выход, %
Гексаметилфосфорамид	0—5	2,10	99
N-Метилпирролидон	—20	1,20	97
ДМАА	—30	0,85	95

Таблица 2

Приведенная вязкость и выход полигидразидов 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты, синтезированных низкотемпературной поликонденсацией в гексаметилфосфорамиде

Дигидразид	Хлорагидрид	$\eta_{\text{пр}} 0,5\%$ -ного раствора в ДМФА при 25°, dl/g	Выход, %
$\text{H}_2\text{NHNOCRCONHNH}_2$	ClOCRCOCl	0,76	97
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2$	ClOCRCOCl	0,48	75
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2^*$	ClOCRCOCl	0,87	86
$\text{H}_2\text{NHNOCRCRCOCONHNH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	1,30	99
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CONHNH}_2)$	ClOCRCOCl	0,56	97
$\text{H}_2\text{NHNOCRCRCOCONHNH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCl})$	0,62	98
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2$	ClOCRCOCl	0,54	80
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2^*$	ClOCRCOCl	0,96	85
$\text{H}_2\text{NHNOCRCRCOCONHNH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	1,54	99
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2$	ClOCRCOCl	1,98	99
$\text{H}_2\text{NHNOCRCRCOCONHNH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	2,10	99
$\text{H}_2\text{NHNOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}_2$	ClOCRCOCl	0,94	99
$\text{H}_2\text{NHNOCRCRCOCONHNH}_2$	$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$	0,90	99
	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$		

* Для улучшения растворимости дигидразида в гексаметилфосфорамид вводили 2 вес. % LiCl.

осуществляли на пленках методом ИК-спектроскопии. Это оказалось возможным благодаря аморфной структуре полиоксадиазолов, содержащих в своем составе боковые объемистые группировки кардового типа.

Подобно другим полигидразидам ароматических дикарбоновых кислот термическая циклодегидратация полигидразидов на основе 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты требует весьма жестких температурных условий (рис. 1): для достижения высоких степеней циклизации необходима

длительная (~30 час.) термообработка полимера при ~300° в вакууме [14].

Учитывая это, представлялось целесообразным нахождение другого пути превращения полигидразидов в полиоксадиазолы. Одним из них является химическая циклодегидратация полигидразидов.

Оказалось, что весьма эффективными дегидратирующими реагентами для этой цели являются комплексы ДМФА или ДМАА с серным ангидридом, одновременно выполняющие и роль растворителей исходных полигидразидов. При проведении полициклизации под действием таких комплексов количественное превращение полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол при 100° заканчивается уже за 5 час. Как можно видеть из рис. 2, ИК-спектр такого продукта полностью идентичен ИК-спектру поли-1,3,4-оксадиазола, полученного термической циклодегидратацией полигидразида при 300° в течение 35 час. в вакууме 10⁻³ мм.

Химическую циклодегидратацию полигидразидов в комплексе ДМФА с серным ангидридом можно успешно осуществлять и при 60–80°. Однако, согласно данным ИК-спектроскопии, продолжительность реакции до полной циклизации в этих случаях увеличивается до 9–15 час.

Одностадийная полициклизация представляет собой сравнительно новый и малоизученный способ получения поли-1,3,4-оксадиазолов. Применение его для синтеза ранее известных ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов было весьма ограничено, поскольку их переработка в изделия на стадии конечного продукта циклоцепного строения в значительной степени затруднена вследствие их нерастворимости и высоких температур размягчения.

Использование 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты и ее производных для синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов позволило получить растворимые в ряде органических растворителей полимеры. В связи с этим при исследовании различных способов синтеза этих полимеров особое внимание нами было уделено одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте (ПФК), имеющей в случае растворимых полимеров ряд существенных преимуществ перед двухстадийным способом синтеза.

Изучение синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты одностадийной полициклизацией дигидразида 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты, а также взаимодействием 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты с гидразинсульфатом показало, что при этом образуется нерастворимый полимер, сильно набухающий в реакционной среде и органических растворителях.

Естественно было полагать, что причиной нерастворимости полимера в этом случае может быть образование полимера пространственной структуры, связанное либо с межмолекулярным характером полициклизации в ПФК, либо с наличием 4-замещенных 1,2,4-триазольных фрагментов в полимерной цепи, либо с протеканием реакции по лактонному циклу, либо с суммарным эффектом этих факторов.

То обстоятельство, что в аналогичных условиях проведения процесса из 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата [9] был получен растворимый поли-1,3,4-оксадиазол 4,4'-дикарбоксиддифенилоксида, доказывает внутримолекулярный характер реакции полициклизации в

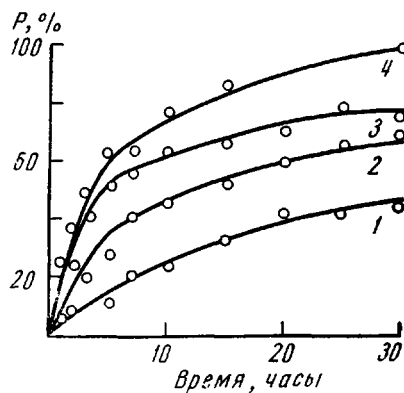


Рис. 1. Изменение степени циклизации P в вакууме 10⁻³ мм полигидразида на основе дегидразида 4',4''-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты и хлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты при 225 (1), 270 (2), 285 (3) и 300° (4)

ПФК, а также исключает возможность образования сшитой структуры за счет 4-замещенных 1,2,4-триазольных фрагментов.

Следовательно, наиболее вероятной причиной образования сшитого полимера в случае 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты представляется протекание реакции по лактонному циклу.

Сопоставление ИК-спектров (рис. 3) нерастворимых полимеров, синтезированных из дигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты или из 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата

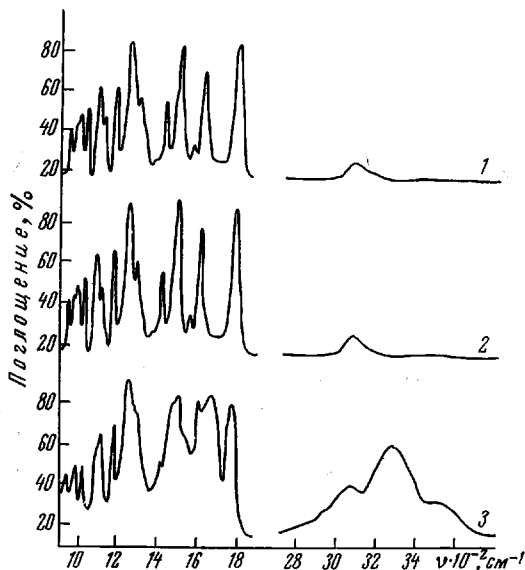


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола], полученного термической циклодегидратацией полигидразида (300°/10⁻³ мм, 35 час.) (1), химической циклодегидратацией полигидразида под действием комплекса ДМФА · SO₂ (100°, 5 час.) (2) и исходного полигидразида (3)

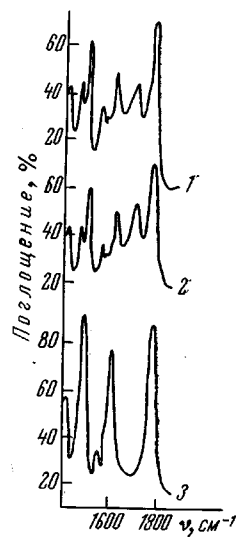


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры полимера, полученного из дигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в ПФК (1), полимера, полученного из 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата в ПФК (2), поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола], синтезированного двухстадийным способом (3)

в ПФК с ИК-спектром поли-1,3,4-оксадиазола, полученного двухстадийным способом, показывает, что в первых двух случаях появляется четкая полоса поглощения в области 1700–1710 см⁻¹, характерная для карбонильной группы лактама [15].

Это позволяет полагать, что при образовании поли-1,3,4-оксадиазола 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в ПФК при 140° из приведенных выше исходных веществ протекает побочная реакция лактонного цик-

Таблица 3

Влияние температуры полициклизации на молекулярный вес и выход поли-1,3,4-оксадиазола на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты

Т, °С	Время, часы	M _η · 10 ⁻³	Выход, %	Т, °С	Время, часы	M _η · 10 ⁻³	Выход, %
100	5	17	75	140	5	154	99
100	15	54	98	160	5	157	99
120	5	50	78	180	1	Нерастворим	99
120	15	129	99				

ла с дигидразидом или гидразином, приводящая на определенном этапе к образованию сшитого нерастворимого полимера.

Данной побочной реакции можно избежать, если для синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов в качестве исходных компонентов при проведении процесса в ПФК использовать 4',4''-дифенилфталиддикарбоновую кислоту и ее дигидразид или дигидразиды других ароматических дикарбоновых кислот, а также при использовании дигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и различных ароматических дикарбоновых кислот.

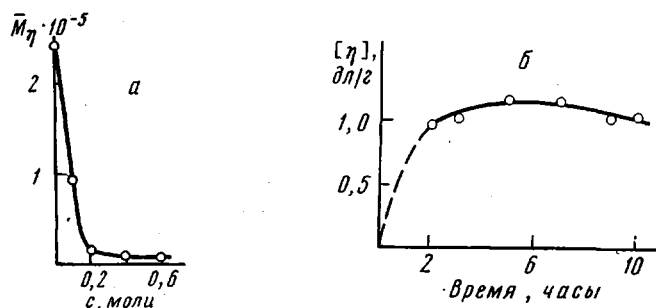


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от мольного соотношения исходных веществ при продолжительности циклизации 5 час. (а) и $[\eta]$ в ТХЭ от продолжительности циклизации в ПФК (б) поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола; 140°; концентрация мономеров в ПФК 0,3 моля/кг; с — мольный избыток кислоты

На примере взаимодействия 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты с дигидразидом 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в ПФК было проведено изучение некоторых закономерностей образования поли-1,3,4-оксадиазолов методом одностадийной полициклизации. В частности, было исследовано влияние на молекулярный вес образующегося поли-1,3,4-оксадиазола таких факторов, как температура и продолжительность процесса, концентрация и соотношение исходных компонентов, а также концентрация исходной ПФК.

Растворимый поли-1,3,4-оксадиазол с наиболее высоким молекулярным весом получается при эквимольном соотношении взятых в реакцию кислоты и дигидразида (рис. 4, а). Избыток кислоты приводит к существенному уменьшению молекулярного веса полимера, а избыток дигидразида — к об-

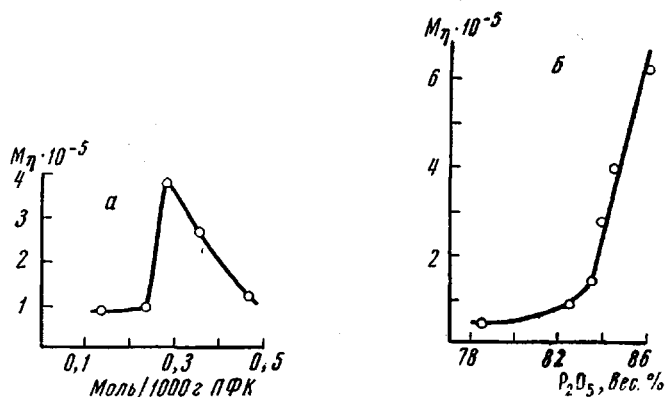


Рис. 5. Влияние концентрации исходных веществ в ПФК (а) и содержания P_2O_5 в ПФК (б) на молекулярный вес поли-1,3,4-оксадиазола, 140°, 5 час.; б — концентрация мономеров в ПФК 0,3 моля/кг

разованию нерастворимого полимера. Полициклизация в полифосфорной кислоте (табл. 3) чувствительна к температуре и продолжительности процесса.

Из данных табл. 3 видно, что полициклизация 4',4''-дифенилфталиддидикарбоновой кислоты с ее дигидразидом наблюдается уже при 100°, однако при этой температуре процесс протекает еще 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 ИК-спектре полимера, полученного при этой температуре, появляется интенсивная полоса поглощения в области 1700–1710 см⁻¹, характерная для карбонильной группы лактама, которой нет в ИК-спектрах полимеров, полученных при более низких температурах).

На основании приведенных выше данных можно считать, что оптимальной температурой исследуемой полициклизации является 140–150°.

Из рис. 4, б, видно, что оптимальной продолжительностью реакции можно считать 5 час.; выход полимера при этом составляет 99%. При такой продолжительности процесса, судя по данным ИК-спектроскопии, основной процесс образования поли-1,3,4-оксадиазола не осложняется побочным процессом по лактонному циклу. Однако побочная реакция имеет место и при проведении полициклизации при этой температуре, если продолжительность процесса превышает 10 час.

Небезразлична исследуемая полициклизация к концентрации раствора исходных веществ. Как видно из рис. 5, а, лучшие результаты получаются, когда концентрация исходных веществ составляет ~0,3 моля на 1 кг ПФК.

Молекулярный вес образующегося полимера также очень сильно зависит от концентрации фосфорного ангидрида в ПФК (рис. 5, б), сильно возрастая с увеличением содержания P₂O₅ с ~82 до 86%. Однако, несмотря на то, что полимеры наиболее высокого молекулярного веса получаются, когда процесс проводят в ПФК, содержащей 86% P₂O₅, из технологических соображений предпочтительней реакцию проводить в ПФК, содержащей 84,0–84,5% P₂O₅, при весовом соотношении полимер : ПФК = 1 : 10. В оптимальных условиях циклизации молекулярные веса получаемых полимеров достигают 300 000.

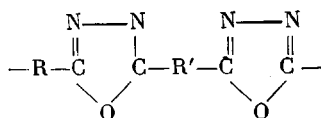
Примерно при таких же условиях нами были синтезированы и различные смешанные поли-1,3,4-оксадиазолы на основе 4',4''-дифенилфталиддидикарбоновой кислоты.

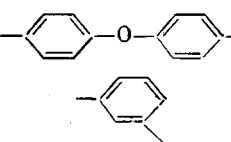
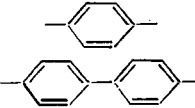
В табл. 4 приведены данные по вязкости ряда поли-1,3,4-оксадиазолов, синтезированных различными методами [8]. Из них видно, что термическая, химическая циклодегидратация полигидразидов в присутствии комплекса ДМФА с SO₃ и одностадийная полициклизация в ПФК с успехом могут быть использованы для синтеза кардовых полноксадиазолов. Однако полимеры значительно большего молекулярного веса получаются при проведении процесса в ПФК.

Применение для синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов ароматических дикарбоновых кислот и их производных, содержащих в молекуле кардовые группировки, позволяет получать полимеры, растворимые в ряде полярных органических растворителей. Наилучшей растворимостью среди этих полимеров обладает поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол], содержащий две фталидные группировки на элементарное звено полимера. Он растворим в метилхлориде, тетрахлорэтаноле (ТХЭ), ДМАА, N,N-диэтилбензамиде, гексаметилфосфорамиде, N-метилпирролидоне, пиридине, нитробензоле, трикрезоле, бензиловом спирте и др. То обстоятельство, что диапазон органических растворителей для этого полимера значительно шире, чем для аморфного поли-[2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола] (этот полимер растворим в трикрезоле и смеси ТХЭ с фенолом), позволяет считать, что приобретение отличной растворимости у поли-1,3,4-оксадиазолов на основе 4',4''-дифенилфталиддидикарбоновой кислоты обусловле-

Таблица 4

Приведенная вязкость поли-1,3,4-оксадиазолов, полученных различными методами



R' в полимере *	$\eta_{\text{пр}}^{**}$ (дл/з) при циклизации			R' в полимере *	$\eta_{\text{пр}}^{**}$ (дл/з) при циклизации		
	термической	в присутствии ДМФА · SO ₃	в ПФК		термической	в присутствии ДМФА · SO ₃	в ПФК
	0,74	0,60	5,30		0,58 ***	0,70 ***	1,90
	1,75	0,87	3,78		1,15	1,13	4,75
	0,70 ***	0,60 ***	1,00				

* R — 4',4''-Дифениленфталидный радикал. ** Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси ТХЭ с фенолом (3:1) при 25°. *** Вязкость определена в трикрезоле.

Таблица 5

Стойкость поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид-1,3,4-оксадиазола)] к органическим растворителям и к серной кислоте
(Содержание влаги в растворителях ≤ 0,05% (по Фишеру), концентрация полимера 0,25 г/мл)

Растворитель	Время, часы	T, °C	$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	
			исходного полимера	после опыта
Нитробензол	10	200	156	156
ДМАА	10	170	278	240
N-Метилпирролидон	10	200	278	221
Диметилсульфоксид	10	190	278	237
Гексаметилфосфорамид	5	200	237	227
N,N-Диэтилбензамид + 0,5% воды	10	270	270	5
N,N-Диэтилбензамид	10	270	156	103
98%-ная серная кислота	10	25	237	180

по наличию в его полимерной цепи фталидных группировок. Вклад фталидной группировки в растворимость поли-1,3,4-оксадиазолов, очевидно, определяется как большими размерами этой группировки, так и ее полярностью и несимметричностью.

В то время как термические свойства поли-1,3,4-оксадиазолов изучены достаточно подробно [16—18], другие химические свойства полимеров, содержащих 1,3,4-оксадиазольные циклы в основной цепи макромолекулы, еще практически не исследованы. Растворимость синтезированных нами поли-1,3,4-оксадиазолов сделала возможным изучение таких свойств.

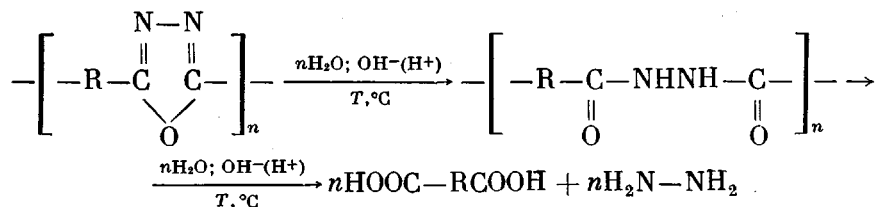
Прежде всего нами была исследована устойчивость поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] к воздействию органических растворителей, воды и агрессивных сред [19].

Оказалось, что исследуемый полиоксадиазол при комнатной температуре устойчив к длительному воздействию (200 час.) всех растворяющих его органических растворителей. При повышенных же температурах наблюдается некоторое понижение молекулярного веса в амидных растворителях (табл. 5).

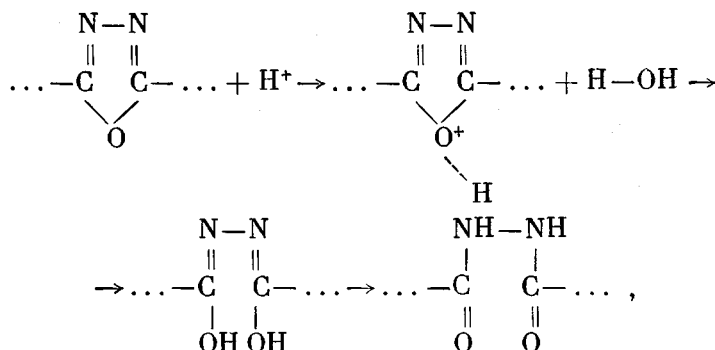
В 98%-ной серной кислоте наблюдается деструкция полимера и при комнатной температуре.

К действию воды исследуемый поли-1,3,4-оксадиазол устойчив при комнатной температуре и при 100°, но при 200° его молекулярный вес за 10 час. уменьшается от 278 000 до 93 000. В кислых и основных средах скорость и глубина гидролиза поли-1,3,4-оксадиазола значительно увеличивается [19]. В продуктах гидролиза в этих случаях были обнаружены и идентифицированы полигидразид 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты, 4',4''-дифенилфталиддикарбоновая кислота и гидразин.

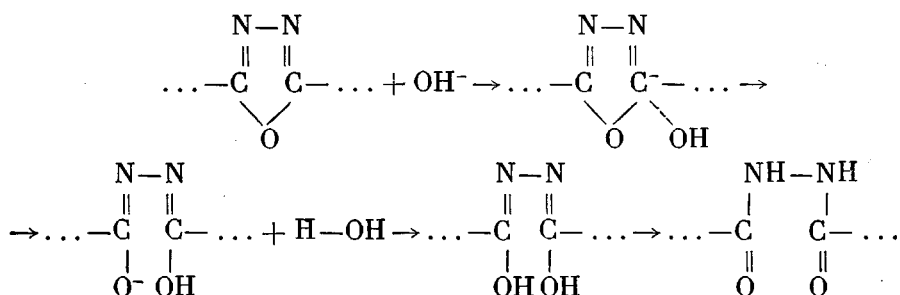
На основании этого протекание гидролиза поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола], катализируемого ионами H⁺ и OH⁻, можно изобразить следующей схемой:



Можно полагать, что в случае кислотного гидролиза разрушение 1,3,4-оксадиазольного цикла протекает следующим образом:



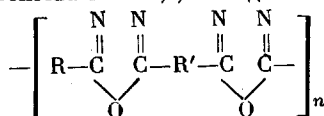
а в присутствии оснований



При этом следует отметить, что поли-1,3,4-оксадиазолы более устойчивы к кислотному, чем к основному гидролизу, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными о химической устойчивости 2,5-замещенных 1,3,4-оксадиазолов [20, 21].

Приведенные выше данные по заметной гидролизуемости поли-1,3,4-оксадиазола при 200° наглядно показывают, насколько важно учитывать этот процесс при синтезе полиоксадиазолов термической циклодегидратацией, протекающей при 300°. В случае же одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте вода связывается реакционной средой, что позволяет исключить деструктивные реакции за счет воды.

Свойства поли-1,3,4-оксадиазолов



R'	$\eta_{пр}$, дл/г в смеси ТХЭ с фено- лом, 25°	Плотность пленки, г/см ³	T* размягч., °C	Температура начала раз- ложения, °C **	Прочность на разрыв σ ***, кг/см ²	Разрыв- ное удли- нение ϵ ***, %
R'=R	1,65	1,320	390	400	1200	8
n-C ₆ H ₄	1,90	1,316	390	430	2200	80
m-C ₆ H ₄	1,00	1,309	360	400	1200	10
n-C ₆ H ₄ -n-C ₆ H ₄	4,75	—	400	430	2400	75
n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -n	3,50	1,340	340	430	1400	100

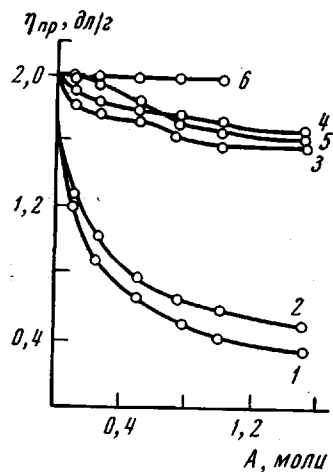
* Из термомеханической кривой, нагрузка на образец 0,8 кг/см.

** Термогравиметрический анализ проведен на воздухе со скоростью нагревания 3 град/мин.

*** Здесь и на рис. 7 приведены данные для неориентированных пленок, полученные при комнатной температуре на динамометре типа «Шопер» со скоростью 0,83 мм/сек.

Нами была исследована также возможность протекания деструктивных и обменных реакций по 1,3,4-оксадиазольному циклу в полимерной цепи под действием исходных продуктов или веществ аналогичной им химической природы. Как видно из рис. 6, где представлено изменение молекулярного веса поли-1,3,4-оксадиазола при нагревании его в нитробензоле при

Рис. 6. Деструкция поли-[2,5-(4',4''-дифенилфталид)-1,3,4-оксадиазола] в нитробензоле при 200° в течение 10 час. под действием дигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (1), гидразида n-хлорбензойной кислоты (2), 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (3), n-хлорбензойной кислоты (4), дибензоилдигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (5) и бис-4',4''-(5-фенил)-1,3,4-оксадиазолдифенилфталида (6), А — деструктирующий агент



200° под действием различных химических агентов, в этих условиях отсутствуют обменные реакции по оксадиазольному циклу (молекулярный вес полимера не изменяется под действием бис-[4',4''-(5-фенил)-1,3,4-оксадиазолдифенилфталида], но под действием кислот и гидразидов происходит деструкция поли-1,3,4-оксадиазолов.

Растворимость полученных поли-1,3,4-оксадиазолов позволяла впервые исследовать вискозиметрические и седиментационные свойства этого типа циклоцепных полимеров, оценить их полидисперсность * [22, 23].

В качестве объекта исследования был выбран поли-1,3,4-оксадиазол на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразида (син-

* Работу проводили совместно с лабораторией исследования полимеров ИНЭОС АН СССР.

тезирован в ПФК, содержащей 84% P₂O₅, при степени завершенности реакции 99,1%).

На рис. 7 представлено изменение вязкости раствора полимера от молекулярного веса. По данным рис. 7 получены уравнения [23] $[\eta]_{\text{ДМАА}}^{25^\circ} = 7,74 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,57}$ и $[\eta]_{\text{ТХЭ}}^{25^\circ} = 4,00 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$. Линейный характер этой зависимости во всем диапазоне молекулярных весов (от 8500 до 850 000) и данные ИК-спектроскопии позволяют считать, что в данном случае мы имеем дело с полимером линейного строения. Тем более интересными в этом отношении оказались данные по полидисперсности этого полимера:

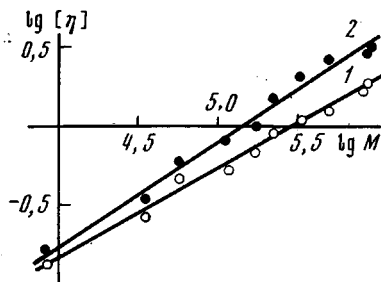


Рис. 7. Зависимость вязкости поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] от молекулярного веса в ТХЭ (1) и в ДМАА (2)

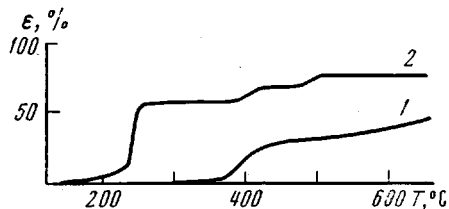


Рис. 8. Термомеханические кривые поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] (1) и поли-[2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола] (2)

коэффициент полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n полимера оказался равным 3,0–3,1.

В настоящее время причины такого сравнительно широкого молекулярного-весового распределения поли-1,3,4-оксадиазолов еще не выяснены.

Возможно это обусловлено необратимостью реакции полициклизации в ПФК и отсутствием обменных реакций по оксадиазольному циклу.

Остановимся кратко на физико-механических свойствах синтезированных кардовых полиоксадиазолов.

В противоположность ранее известным ароматическим поли-1,3,4-оксадиазолам, синтезированным двухстадийно, которым свойственна кристаллическая структура, поли-1,3,4-оксадиазолы, содержащие в своей цепи бо-

Таблица 7

Прочность на разрыв неориентированных пленок поли-1,3,4-оксадиазолов после их прогревания на воздухе

Исходный полимер	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$\sigma_{\text{исх.}}$, кг/см ²	Условия прогревания		σ , кг/см ²
			T, °C	время, часы	
<chem>*N#N=C(=O)C(=O)O*</chem>	1,65	1200	250	500	1000
			300	1000	400
			325	100	560
<chem>*N#N=C(=O)C(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C(=O)N#N*</chem>	4,75	2400	250	500	1600
			300	1000	770
			325	100	1300

* В смеси ТХЭ с фенолом (3:1 по весу) при 25°.

ковые фталидные циклы, согласно данным рентгеноструктурного анализа, независимо от способа синтеза, имеют аморфную структуру.

Из рис. 8 видно, что кардовый полиоксадиазол примерно на 150° превышает по температуре размягчения поли-[2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол], что, безусловно, должно быть отнесено за счет наличия в его составе боковых фталидных группировок.

Температура размягчения аморфного поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] и кристаллического нерастворимого поли-[2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола] примерно одного же порядка ($\sim 390^\circ$), однако первый выгодно отличается от второго хорошей растворимостью в органических растворителях.

Как можно видеть из данных табл. 6, согласно данным динамического термогравиметрического анализа, полиоксадиазолы на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты начинают разлагаться на воздухе при $400-430^\circ$.

Растворимость данных полимеров открывает возможности получения изделий из поли-1,3,4-оксадиазолов на стадии конечного циклизованного продукта путем формования их из растворов, что, естественно, расширяет возможные области применения полиоксадиазола. Так, эти полимеры обладают пленко- и волокнообразующими свойствами, могут быть использованы в качестве связующего для теплостойких стеклопластиков.

В табл. 7 приведены прочностные показатели пленок двух из полученных нами поли-1,3,4-оксадиазолов после длительного прогревания при высоких температурах. Из них видно, что это довольно теплостойкие полимеры.

Полиоксадиазолы на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты обладают хорошими диэлектрическими показателями (табл. 8) [24].

Таким образом, кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы обладают ценным комплексом свойств, что позволяет считать их перспективными для практического использования.

Выводы

1. Исследованы закономерности образования кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов двухстадийным способом через полигидразиды и их последующей циклодегидратацией и одностадийной полициклизацией в полифосфорной кислоте (ПФК).

2. При двухстадийном методе синтеза полиоксадиазолов термическая циклодегидратация протекает в жестких температурных условиях ($\sim 300^\circ$, 35—40 час., вакуум). Высокомолекулярные полиоксадиазолы можно получить химической циклодегидратацией при 100° за 5 час. под действием комплекса диметилформамида или диметилацетамида с серным ангидридом.

3. Исследовано влияние природы и соотношения исходных веществ, температуры, продолжительности реакции, концентрации исходных веществ и содержания в ПФК P_2O_5 на результаты синтеза полиоксадиазолов одностадийной полициклизацией.

4. Найдено, что линейный высокомолекулярный полимер одностадийной полициклизацией в ПФК получается при взаимодействии эквивалентных количеств 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразида при 140° и продолжительности реакции 5 час. Оптимальная концентрация исходных веществ при этом составляет 0,3 моля на 1 кг ПФК, оптимальное содержание P_2O_5 в ПФК — 84,0—84,5 вес. %.

Таблица 8

Диэлектрические свойства неориентированной пленки поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] при 5 кг/см²

Т, °С	ϵ , %	$\rho_v \cdot 10^{-10}$, ом.см	$\text{tg } \delta \cdot 10^2$
20	2,3	600	3,2
300	2,3	1	2,0

5. Показано, что одностадийная полициклизация 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата, а также дигидразида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в ПФК сопровождается побочной реакцией по лактонному циклу, что приводит к образованию нерастворимых полимеров трехмерного строения.

6. Показано, что кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты обладают ценным комплексом высоких термических, химических и механических свойств, что в сочетании с хорошей растворимостью делает эти полимеры весьма перспективными для практического использования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. 140990, 1961; Бюлл. изобретений, 1961, № 17, 51; Высокомолек. соед., 4, 339, 1962; Авт. свид. 172492, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 13, 71.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 181, 1393, 1968.
3. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 931; Высокомолек. соед., А11, 27, 1969.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 658, 1967.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Авт. свид. 191119, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 3, 93.
6. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 171552, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 11, 76.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., А10, 2058, 1968.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. 224059, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 21, 92; Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
9. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2827.
10. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., Б10, 396, 1968.
11. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., А9, 1369, 1967.
12. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 726.
13. A. H. Frazer, F. T. Wallenbergger, J. Polymer Sci., А2, 1147, 1964.
14. Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Д. Р. Тур, Симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
15. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., А9, 1792, 1967.
16. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 171, 355, 1966.
17. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, Высокомолек. соед., А9, 2718, 1967.
18. J. L. Cotter, G. J. Knight, W. W. Wright, J. Gas. Chromatogr., 5, 86, 1967.
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2721.
20. А. П. Греков, О. П. Швайка, Ж. аналит. химии, 15, 732, 1960.
21. А. П. Греков, О. П. Швайка, Сб. Химические реактивы и препараты, Труды ИРЕА, 1961, стр. 285.
22. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., А13, 2653, 1971.
23. С. А. Павлова, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур, Д. Шароши, Высокомолек. соед., А13, 2643, 1971.
24. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., Б12, 57, 1970.

ON SOME REGULARITIES OF FORMATION
OF CARDIC POLY-1,3,4-OXADIAZOLES

S. V. Vinogradova, D. E. Tur

Summary

A study has been made of the regularities of formation of heat-resistant, thermally stable soluble cardiac poly-1,3,4-oxadiazoles on the basis of 4',4''-diphenylphthalide dicarboxylic acid and its derivatives. In the case of two-step synthesis of polyoxadiazoles, the thermal cyclodehydration of polyhydrazide occurs under rather severe conditions (300°, 35—40 hours, in vacuum). High-molecular polyoxadiazoles can be easily obtained by chemical cyclodehydration at much lower temperatures (100°, 5 hours) under the action of the complex of N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide with SO₃. The results of the synthesis of polyoxadiazoles by one-step polycyclization in polyphosphoric acid are strongly affected by the nature and ratio of starting compounds and by the content of phosphoric anhydride in polyphosphoric acid. The side reactions occurring during synthesis in polyphosphoric acid are considered as well as the polydispersity of the polymers obtained, their susceptibility to various processes of chemical degradation and the complex of valuable properties resulting from the presence in polymeric chains of a bulky polar side group of cardiac type.