

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИЦИЛОКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОВ:  
В ПОЛИ-1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛЫ**

**В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, С. А. Астафьев,  
Г. Л. Берестнева, В. В. Крылова**

Одним из наиболее распространенных способов получения поли-1,3,4-оксадиазолов является двухстадийный синтез полигидразидов низкотемпературной поликонденсацией в растворе с последующей термической поликлодегидратацией [1, 2].

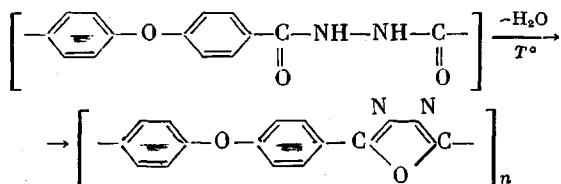
Проведение второй стадии процесса — термической поликлодегидратации — в твердой конденсированной фазе в значительной мере определяет характер структурно-химических превращений в ходе реакции. При этом может происходить существенное изменение конформаций макромолекул, а в случае, когда исходный полимер находится в кристаллическом состоянии, одновременно с изменением конформации должна меняться упаковка макромолекул и, как следствие, вся кристаллическая и надмолекулярная структура полимера.

Цель настоящей работы — изучение с помощью рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах структурных изменений, происходящих при циклизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы на примере превращения поли-[2,5(*n, n'*-дифениленоксид)]гидразида (ПГ) в поли-[2,5(*n, n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазол (ПОД<sub>д.с.</sub>).

Выбор объекта был обусловлен высокой склонностью к кристаллизации и ориентации как исходного ПГ, так и возникающего в процессе реакции ПОД<sub>д.с.</sub> [3], поскольку структурные изменения наиболее полно могут быть изучены, когда полимер находится в ориентированном кристаллическом состоянии.

Исходный образец ПГ получали низкотемпературной поликонденсацией дигидразида и дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты [4],  $\eta_{\text{пр}}=1,5$  (в DMAA). Пленку полимера, полученную из 6%-ного раствора в DMAA, ориентировали (степень вытяжки 75–80%) при 220°, кристаллизовали в парах DMAA при 65–70° и затем вновь подвергали вытяжке при 220°.

Реакцию термической поликлодегидратации



проводили при 300° в вакууме. Получаемый таким образом ПОД<sub>д.с.</sub> обладал кристаллической структурой и растворялся лишь в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Для выявления особенностей структурообразования в ходе этой реакции поли-[2,5(*n, n'*-дифениленоксид)]-1,3,4-оксадиазол получали также с помощью одностадийного синтеза ПОД<sub>с.с.</sub> в растворе полифосфорной кислоты (ПФК).  $\eta_{\text{пр}}=1,68$  в смеси ТХЭ с фенолом (3:1) [5].

Полученный таким способом полимер обладал аморфной структурой, но легко кристаллизовался в процессе термического отжига при температурах, превышающих температуру стеклования (~240°), которую оценивали с помощью термомеханического метода.

Пленку этого образца полимера, отлитую из раствора в смеси ТХЭ с фенолом, ориентировали при 240° (степень вытяжки 95–100%) и кристаллизовали, выдерживая при 300° в течение 1 часа.

Критерием возникающей кристаллической структуры образцов служили данные рентгеноструктурного анализа, а в случае ПОД<sub>д.с</sub> — также данные возрастания плотности при изотермических условиях отжига.

Наличие большого количества четких рефлексов на текстур-рентгенограммах (рисунок) свидетельствует о том, что образцы обладают высоко-кристаллической ориентированной структурой, что само по себе представляет большой интерес, поскольку исследуемые полимеры являются в значительной мере жесткоцепочечными.

Сравнение этих рентгенограмм показывает, что структуры всех образцов полимеров значительно различаются между собой.

Измерение периодов идентичности  $d$  по текстур-рентгенограммам этих образцов показало, что они также различны и составляют 25,7; 24,5 и 23,5 Å для ПГ, ПОД<sub>д.с</sub> и ПОД<sub>о.с</sub> соответственно.

Следовательно, структуры ПОД<sub>д.с</sub> и ПОД<sub>о.с</sub> представляют собой две полиморфные модификации с различными конформациями и различными периодами идентичности. (Из величины периода идентичности видно, что в период входят два мономерных звена.)

При циклизации ПГ в твердой фазе период идентичности сокращается на 0,6 Å. Это связано с сокращением расстояния между углеродными атомами гидразидного фрагмента в процессе циклообразования, вследствие чего образующаяся новая структура является напряженной и неравновесной. После растворения кристаллических образцов ПОД<sub>д.с</sub> в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и высаживания термически обработанные пленки такого полимера, полученные из раствора в смеси ТХЭ с фенолом (3:1), обладают кристаллической структурой, совершенно идентичной структуре ПОД<sub>о.с</sub>. Аналогичный эффект наблюдается также после длительной релаксации при комнатной температуре.

Таким образом, в процессе этих превращений происходит дальнейшее сокращение длины звена еще на 0,5 Å и формируется равновесная структура полимера ПОД<sub>о.с</sub>. Такое «двухэтапное» изменение длины звена связано, вероятно, с твердофазной природой изучаемой реакции, протеканием ее как бы на «структурной матрице» исходного ПГ и последующим, в результате того или иного вида релаксации, снятием напряжений.

Исследование изменений надмолекулярной структуры полимера в процессе полициклоконденсации проводили с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния. Ориентированный образец ПГ обладает структурой с большим периодом 195 Å, малоугловой рефлекс имеет вид штриха, характерного для фибриллярных структур (рисунок, а). У ПОД<sub>д.с</sub> малоугловой рефлекс имеет шаровую форму (рисунок, б) с большим периодом 260 Å, характерную уже не для фибриллярных, а для слоевых структур [6], что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований, приведенными в работе [7].

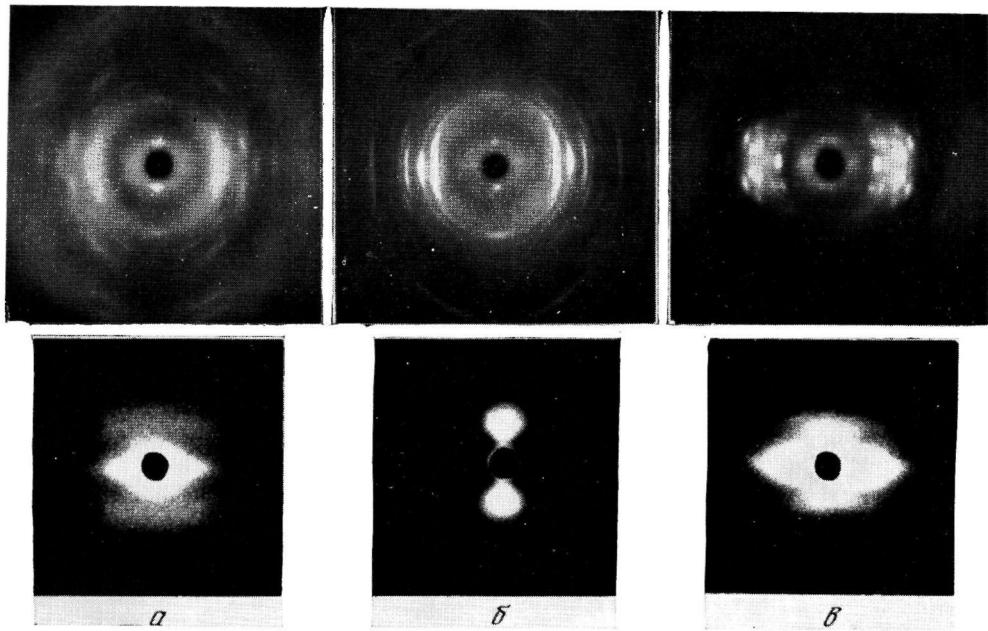
Следовательно, процесс циклизации сопровождается увеличением в несколько раз поперечных по отношению к оси цепи размеров кристаллитов. Такое изменение в структуре происходит, вероятно, в результате кристаллизации последовательностей 1,3,4-оксадиазольных фрагментов цепи в процессе реакции.

Надмолекулярная структура ПОД<sub>о.с</sub> (рисунок, в) почти не отличается от структуры ПОД<sub>д.с</sub>, но наличие большого количества микропор вызывает искажение картины малоуглового рентгеновского рассеяния.

Таким образом, структурный и конформационный переход при твердофазной циклизации полигидразида в ПОД<sub>д.с</sub> происходит в два этапа. Вначале на «матрице» гидразидных звеньев образуются растянутые и напряженные макромолекулы ПОД<sub>д.с</sub>. После релаксации и полиморфных превращений образуется равновесная структура, аналогичная структуре ПОД<sub>о.с</sub>. Одновременно изменяется надмолекулярная структура и происходит рост кристаллитов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VII 1973



Текстур-рентгенограммы ПГ ( $\alpha$ ); ПОД<sub>д.с</sub> ( $\beta$ ) и ПОД<sub>о.с</sub> ( $\gamma$ ) в больших (вверху) и малых углах (внизу)

## ЛИТЕРАТУРА

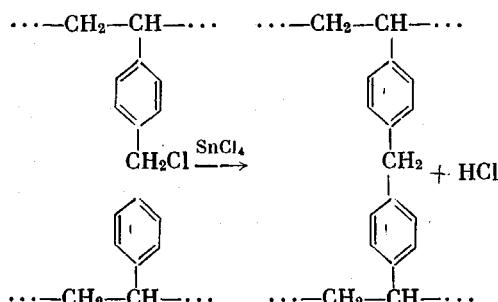
1. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
2. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 87, 1967.
3. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., Б10, 578, 1968.
4. А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия: химич., 1968, 2827.
6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.
7. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., Б9, 805, 1967.

УДК 541.64:546.623

## МЕЖЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Б. Н. Трушин, В. К. Тюриков*

Реакционная способность полимерных сеток является мало изученной областью в химии синтетических полимеров. Практически отсутствуют данные о закономерностях образования дополнительных химических узлов. В этой связи нами было исследовано влияние различных факторов на протекание реакций Фриделя-Крафтса, приводящих к структурированию хлорметилированных стирол-дивинилбензолевых сополимеров (ХМС)



В отличие от ранее проведенных исследований [1], реакции в полимерных сетках изучали в условиях, более близких к условиям хлорметилирования, используемым при синтезе анионообменных материалов.

### Экспериментальная часть

Сополимеры стирола с дивинилбензolem (ДВБ) получали в гранулах (0,25–0,8 мм) по обычной методике [2]. Используемый технический ДВБ содержал 45% изомеров ДВБ и 45% изомеров этилстирола. Сополимеры хлорметилировали при 30–35° по методике [3] в присутствии хлористого цинка (0,45 моль/осново-моль сополимера) до требуемой степени конверсии *P*, для чего брали 14 молей монохлордиметилового эфира. Полученные ХМС отмывали метилалем и сушили при 30°.

При исследовании реакций структурирования ХМС помещали в колбочки, приливали необходимое количество дихлорэтана (ДХЭ) для перевода полимера в набухшее состояние и после поглощения набухающего агента – раствор  $\text{SnCl}_4$  в циклогексане. Во всех специально неоговоренных случаях конверсия составляла 50%, количество приливаемого  $\text{SnCl}_4$  соответствовало необходимому для полного набухания ХМС, содержащего 16% ДВБ. Это же количество ДХЭ для ХМС с 1% ДВБ составляло 0,125 от максимально возможного для поглощения *S* (рис. 1, кривая 3). После выдержки реакционной массы при различных условиях полученные продукты отмывали ДХЭ.

Кривые 3 и 4 на рис. 1 были построены с применением метода центрифugирования [4].

Оценку структурирования проводили сравнением величин удельных объемов  $v_{ud}$  в ДХЭ, полученных образцов с  $v_{ud}$  исходных ХМС (рис. 1, кривая 1). Удельный