

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИФЕНИЛЕНГИДРАЗИД-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ
МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ**

***B. H. Одноралова, Р. А. Садекова, Л. М. Левитес,
М. В. Шаблыгин, Г. И. Кудрявцев, Л. П. Пискун***

Существует мнение, что термическая стойкость бензогетероциклических полимеров и волокон зависит от концентрации в них незациклизованных звеньев [1]. Ввиду большой перспективности волокон из полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазолов, полученных одностадийным методом синтеза в олеуме [2], возникла необходимость в определении их степени циклизации и установлении связи между степенью циклизации и термостойкостью. Степень циклизации определяли методом электронной спектроскопии в УФ-области.

Экспериментальная часть

2,5-Дифенилоксадиазол (ДФО) синтезировали по методике [3].

Найдено, %: C 75,77; 75,52; H 4,24; 4,57. $C_4H_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: C 75,60; H 4,53.

По данным тонкослойной хроматографии ДФО — хроматографически чистый.

Поли-*m*-фениленоксадиазол (МФОД) с $\eta_{inh}=0,5$ и поли-*n*-фениленоксадиазол (ПФОД) с $\eta_{inh}=3,14$ синтезировали по видоизмененной методике [4].

УФ-спектры растворов модельного соединения (ДФО), а также растворов полимеров и волокон в 94%-ной H_2SO_4 получали на спектрофотометре «Спектромом-202». Спектры растворов полимеров и волокон снимали в области 220—380 nm при постоянной концентрации твердого вещества $8 \cdot 10^{-4}\%$ в кювете с толщиной слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ДФО, МФОД, ПФОД и сополимера, содержащего 30% звеньев *мета*-структур и 70% звеньев *пара*-структур (МПОД). В спектре ДФО имеются две характерные полосы поглощения. Полоса при 247 nm относится к поглощению бензольных циклов [5]. Полоса при 300 nm характеризует систему сопряжения бензольных колец с оксадиазольным (ОД) циклом [6]. Положение полос в спектре полимеров зависит от изомерии положения кольца ОД по отношению к бензольному ядру. В частности, в спектре ПФОД наблюдается значительный базохромный сдвиг полосы 300 nm в область 350 nm и появление плеча при 365 nm ; бензольное поглощение проявляется в виде плеча в области 270 nm .

Спектральные характеристики волокон * из полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазолов в зависимости от условий обработки и степени циклизации

Характеристика волокна	$\lambda_{\text{макс.}}$, nm	$D_{\text{макс}}$	Степень циклизации, %
Исходное волокно из ПФОД	350	0,99	77,0
Из ПФОД, обработанное $POCl_3$	350	1,17	90,9
Из ПФОД, обработанное $POCl_3$ и прогретое ** в присутствии 1,6% $C_6H_5SO_3H$	350	1,23	95,4
Исходное волокно из МПОД	335	0,90	70,4
Из МПОД, обработанное $POCl_3$	335	1,185	88,2
Из МПОД, обработанное $POCl_3$ и прогретое ** в присутствии 0,25% $C_6H_5SO_3H$	335	1,19	92,5
Из МПОД, обработанное $POCl_3$ и прогретое ** в присутствии 1,12% $C_6H_5SO_3H$	335	1,26	97,6

* Данные характеристики волокон, вытянутых в 1,2 раза при 430°.

** Волокно нагревали в вакууме ($рост = 1 \text{ torr}$) при ступенчатом подъеме температуры: 2 часа при 260°, затем 2 часа при 280° и 16 час. при 300°, после чего вытягивали.

В спектре МФОД сдвиг полосы при 300 нм не происходит; первичная бензольная полоса 200 нм смещена в область 228 нм. Аналогичные спектры были получены Ивакурой [6]. В спектре МПОД полоса поглощения при 300 нм также смещена в длинноволновую область, но в меньшей степени, чем у ПФОД. В спектре МПОД максимум этой полосы находится в области 335 нм; бензольное поглощение имеет максимум в области 250 нм. Сравнение спектров растворов волокон из ПФОД и МПОД с различной степенью циклизации (рис. 2) показало, что с увеличением степени циклизации возрастает только интенсивность полос, характеризующих общую

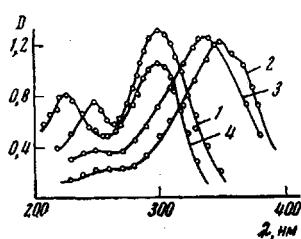


Рис. 1. УФ-спектры ДФО (1), ПФОД (2), МПОД (3) и МФОД (4)

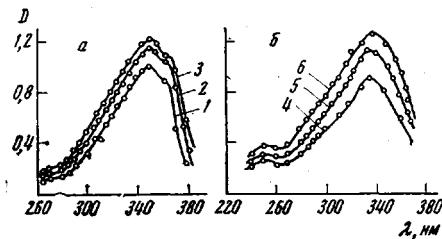


Рис. 2. УФ-спектры волокон из ПФОД (а) и МПОД (б) со степенями циклизации, равными 77 (1); 99,9 (2); 95,4 (3); 70,4 (4); 88,2 (5) и 97,6% (6)

систему сопряжения, без изменения контуров и смещения максимумов этих полос при 350 (рис. 2, а) и 335 нм (рис. 2, б). Мы предполагаем, что, несмотря на значительный батохромный сдвиг, коэффициент мольной экстинкции $\epsilon = 23\,000$ практически не меняется при переходе от модельного соединения ДФО к полимерам с различной степенью циклизации (таблица). Описанное поведение растворов полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазолов дает возможность применять метод УФ-спектроскопии для количественного определения степени циклизации и в качестве аналитических полос выбрать полосу при 350 нм у ПФОД и полосу при 335 нм у МПОД. Для расчета степени циклизации использовали метод калибровочного графика зависимости между оптической плотностью полосы при 300 нм модельного соединения ДФО и его концентрацией в интервале $(1-5,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Найдено, что в указанных пределах концентраций соблюдается закон Ламберта — Берра, следовательно, данную зависимость можно использовать для определения степени циклизации. Воспроизводимость метода $\pm 0,5\%$.

Пользуясь разработанным методом, интересно было сравнить термостойкость волокон *, содержащих разное количество циклов ОКД **. Оказалось, что изменение термостойкости волокон с увеличением степени циклизации различно и зависит от температуры и времени испытания. Так, с увеличением степени циклизации от 70,4—72,5 до 93,9—96,9% термостойкость волокон повышается через 200 час. нагревания при 300° на 22,5%; через 30 час. нагревания при 350° — на 20—30%. Однако стоит отметить тот факт, что увеличение степени циклизации от 86,7 до 96,9 не изменяет термостойкости волокон, прогретых 50 час. при 350°. Это свидетельствует о том, что термостойкость волокон, зациклзованных в присутствии $C_6H_5SO_3N$, увеличивается только до определенного предела.

Выражаем благодарность Н. П. Окромчедидзе и Б. А. Батикьян за предоставление образцов исходных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
30 VII 1973

* Термостойкость волокон оценивали по проценту сохранения прочности от прочности, измеренной при 20°, после нагревания на воздухе в течение указанного времени при заданной температуре.

** Волокна с различным содержанием циклов ОКД получали дополнительной циклизацией в вакууме в присутствии различных количеств $C_6H_5SO_3N$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. П. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
2. Y. Yamai, J. Appl. Polymer Sci., 14, 225, 1970.
3. F. N. Hayes, B. S. Rogers, D. G. Ott, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1852, 1955.
4. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A12, 135, 1970.
5. Ч. H. P. Rao, Электронные спектры в химии, «Мир», 1964.
6. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.

УДК 541.64:547(281.1+565)

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ БИСФЕНОЛОВ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

**Г. Ш. Папава, В. А. Сергеев, С. В. Виноградова,
С. В. Абнерова, Н. А. Майсурадзе, В. В. Коршак,
П. Д. Чискаришвили, В. К. Шитиков**

В литературе имеются сравнительно немногочисленные данные по изучению кинетических закономерностей и механизма реакции фенолов с формальдегидом [1–3]. Особено мало сведений по закономерностям образования фенолформальдегидных олигомеров резольного типа [4]. Результаты этих исследований показывают, что порядок и скорость реакции поликонденсации фенола с формальдегидом зависят от условий проведения реакции.

В настоящей работе изучены некоторые кинетические закономерности реакции формальдегида с бисфенолами, содержащими у центрального углеродного атома заместители норборнанового типа: с 4,4'-(2-норборни-

**Кинетические параметры реакции бисфенолов I–III
с формальдегидом**

Бисфе- нолы	$k \cdot 10^6$ (л./моль·сек) при			E , ккал/моль
	115°	125°	135°	
I	—	—	2,8	—
II	4,6	2,9	5,7	29,9 *
III	—	—	4,5	—

* $A = 1,1 \cdot 10^{14}$ л./моль·сек.

лиден)дифенолом (бисфенол I) с 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенолом (бисфенол II), и 4,4'-(декагидро-1,4:5,8 диметилен-нафт-2-илиден)дифенолом (бисфенол III).

Реакцию проводили в растворе в *n*-пропиловом спирте при 135° в присутствии аммиака в качестве катализатора при мольном соотношении бисфенол : формальдегид = 1:4. По ходу процесса степень превращения определяли по количеству непрореагировавшего формальдегида.

Константы скорости во всех исследуемых случаях были рассчитаны по уравнениям реакции первого, второго и третьего порядков. Хорошее постоянство их по ходу реакции до высоких степеней превращения формальдегида сохраняется лишь для второго порядка (рис. 1).

Как видно из таблицы, наличие в молекуле бисфенола у центрального углеродного атома заместителей различного размера заметно не сказывается на скорости реакции, а значения эффективных констант скоростей близки друг к другу.