

ханизм образования межмолекулярных контактов для них существенно различен. Если для гибкоцепных полимеров формирование узлов сетки обусловлено кинетической гибкостью цепи, т. е. достижением ею длины, достаточной для образования петель, захлестков и других механических узлов, то для жесткоцепных полярных полимеров определяющую роль играет энергетическое взаимодействие по функциональным группам, а также (из геометрических соображений) асимметрия цепи. Отсюда следует, что если для класса гибкоцепных полимеров величины c_{kp} и M_{kp} должны снижаться с повышением гибкости, то для класса жесткоцепных полимеров аналогичное изменение M_{kp} и c_{kp} будет вызываться увеличением асимметрии цепей. Цепь гомополимера ПОД действительно более асимметрична по сравнению с сополимерами. Однако в разбавленных растворах это различие настолько мало, что практически не оказывается на вязкости. С повышением концентрации различия накапливаются, что в конечном счете приводит к разным значениям c_{kp} . Таким образом, микроструктура цепей влияет на параметр густоты надмолекулярной физической сетки, а через него и на вязкость концентрированных растворов.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, T. G. Fox, *Advances Polymer Sci.*, 5, 261, 1968.
2. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, О. Н. Королькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, О. Б. Семенов, Высокомолек. соед., А16, 169, 1974.
3. С. Г. Ефимова, Н. П. Окромчадзе, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, С. П. Папков. Высокомолек. соед., Б19, 67, 1977.
4. В. Н. Одноралова, Р. А. Садекова, Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Г. И. Кудрявцев, Л. П. Пискун, Высокомолек. соед., Б16, 842, 1974.
5. V. E. Dreval, A. Ja. Malkin, G. O. Botvinnik, J. *Polymer Sci., Polymer Phys.*, Ed., II, 1055, 1973.
6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., А10, 2522, 1968.
7. T. G. Fox. *J. Polymer Sci.*, C9, 35, 1965.

УДК 541.64:547.244

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ *n*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ

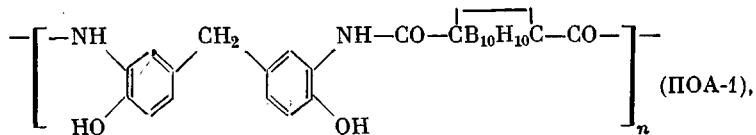
*Сурикова М. А., Берестнева Г. Л., Хомутов В. А.,
Бекасова Н. И., Коршак В. В.*

Термическая полициклоконденсация является одним из общих и распространенных методов синтеза полигетероариленов, среди которых видное место занимают полибензоксазолы, получаемые циклизацией поли-*o*-оксиамидов [1, 2]. В настоящее время большой интерес представляют карборансодержащие полимеры, в том числе и карборансодержащие полигетероциклы, отличающиеся повышенной термической устойчивостью и растворимостью.

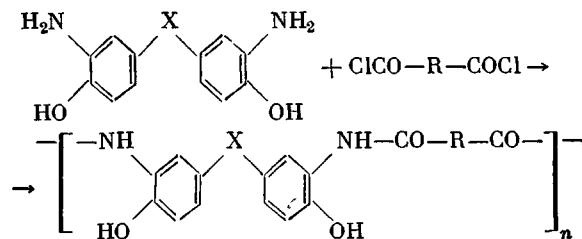
Ранее были синтезированы *m*-карборансодержащие поли-*o*-оксиамиды (ПОА) [3]. Однако попытки осуществить их циклизацию не увенчались успехом, поскольку как в случае термической, так и в случае химической полициклоконденсации образованию бензоксазольного цикла всегда сопутствовали процессы расщепления *m*-карборановой группировки, приводящие к образованию спицовых структур [3]. Поэтому представлялось интересным оценить возможность получения полибензоксазолов (ПБО) термической полициклоконденсацией ПОА, содержащих *n*-карборановые

группировки, более термически и химически устойчивые, чем *m*-карборановые ядра.

В качестве объектов исследования нами был выбран поли-*o*-оксиамид строения



наиболее подробно изученный ранее [3, 4] и получаемый по схеме:



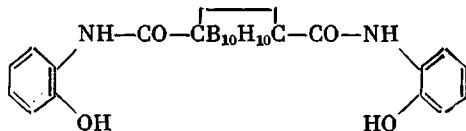
При изучении закономерностей реакции термической полициклоконденсации ароматических полиоксиамидов без карборановых фрагментов Праведниковым и сотр. был выявлен ряд специфических особенностей течения этой реакции [5]. Главная из них сводилась к преждевременному прекращению процесса на определенных стадиях превращения в зависимости от температуры реакции, т. е. степень конверсии носила «предельный» характер.

Вместе с тем известно, что наличие определенного количества незаклинованных фрагментов в цепи полимера определяет интенсивность течения низкотемпературных деструкционных процессов [6], вследствие чего нахождение оптимальных условий проведения реакции, при которых реализуются максимальные степени конверсии, представляет существенный научный и практический интерес.

Наряду с этим не менее важно при проведении таких процессов выявление оптимальных условий необратимого течения реакции циклообразования, что связано с возможным термогидролизом как амидной связи в исходных реакционных фрагментах, так и самого бензоксазольного цикла [5–7].

Контроль за ходом превращения проводили с помощью газовой хроматографии, изотермической термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Все применявшиеся для исследования соединения (модельные и полимерные) были хроматографически чистыми и свободными от сорбционной влаги.

Чтобы выявить возможное влияние *n*-карборановых группировок в реакционных *o*-оксиамидных фрагментах на течение термических превращений, был также проведен анализ продуктов газовыделения при термической циклизации модельного соединения – 1,12-бис-(*o*-оксифениленамида)-*n*-карборандикарбоновой кислоты

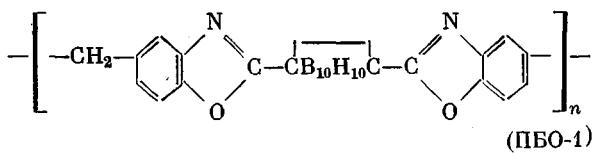


Как показали результаты ГХ-анализа, выделение воды как из модельного соединения, так и из ПОА-1 начинается при температуре 150–160°. Эту воду мы относили к реакционной, что подтверждало данные ИК-спектроскопии (в спектре ПОА-1, прогретого 6 час. при 150–160°

появляется полоса 1480 см^{-1} , характеризующая бензоксазольный цикл).

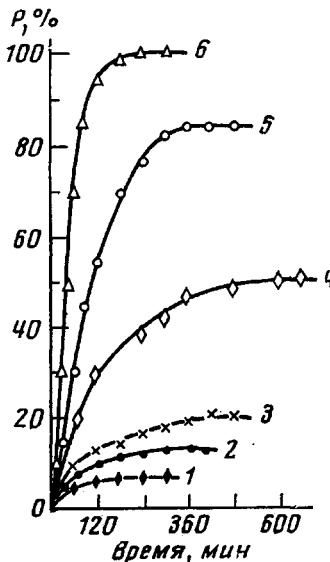
Как уже отмечено выше, циклодегидратация поли-*o*-оксиамидов при определенных температурах может сопровождаться реакцией гидролиза по амидным связям в реакционных фрагментах поли-*o*-оксиамида [5, 7], одним из продуктов которой может быть CO_2 . Чтобы оценить возможность протекания этой реакции, представлялось важным определить выход CO_2 при разных температурах в сравнимых условиях, установив тем самым верхнюю критическую температуру реакции полициклоонденсации. С этой целью при $250\text{--}350^\circ$ была проведена сравнительная оценка термического поведения ПОА-1 и соответствующего модельного соединения по ранее разработанной методике [8]. Было показано, что выделение следов CO_2 для модельного соединения наблюдается в области температур $290\text{--}320^\circ$; количество CO_2 в случае ПОА-1 составляет: следы при 300° , 0,98 и 4,30 моль/осново-моль при 320 и 350° соответственно. Поэтому можно рассматривать температуру 320° как предельно жесткие условия для проведения реакции термической полициклизации ПОА-1 в условиях вакуума.

На рисунке приведены кинетические кривые термической полициклизации *n*-карборансодержащего ПОА-1 в ПБО в высоком вакууме в интервале температур $150\text{--}320^\circ$. Они, как и в работе [5], носят «пределенный» характер. Величина предельной степени циклизации увеличивается с ростом температуры реакции, а константа скорости реакции не является константой процесса в целом, а убывает с ростом степени превращения, что неоднократно отмечалось при рассмотрении аналогичных превращений других гетероцепенных полимеров [9, 10]. Поскольку такой характер течения процесса в литературе связывают с увеличением жесткости макромолекул в процессе превращения, можно было ожидать, что проведение реакции полициклизации ПОА-1 в области размягчения конечного ПБО-1 будет способствовать достижению полноты циклизации. Согласно данным, полученным на основании термомеханических испытаний, температура размягчения для полибензоксазола



составляет $320\text{--}340^\circ$. ИК-спектры ПОА-1, зациклизованного при 320° , не обнаруживают полос в области поглощения амидных связей ($1680, 1520\text{--}1550, 3400 \text{ см}^{-1}$), наблюдавшихся в условиях циклизации при более низких температурах. Однако при проведении реакции полициклоонденсации ПОА-1 при 320° количество выделившейся воды в расчете на реакционную превысило 100%. Можно полагать, что наблюдаемый эффект связан с конденсацией ПОА-1 по концевым группам в этих условиях реакции, поскольку известно, что циклизация поли-*o*-оксиамидов в расплаве сопровождается ростом цепи за счет взаимодействия подобного рода [5, 6].

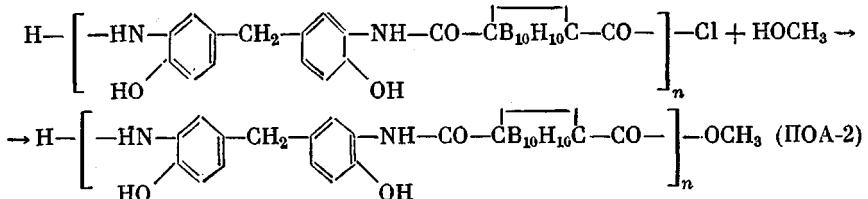
Поэтому представлялось интересным рассмотреть циклизацию преполимера с блокированными концевыми группами. Блокировка концевых групп достигалась превращением хлорангидридных групп ПОА-1 в слож-



Кинетические кривые циклизации ПОА-1:

1 — 175 , 2 — 225 , 3 — 250 , 4 — 275 ,
5 — 290 , 6 — 320° . P — степень циклизации

ноэфирные введением метанола в реакционную массу по окончании синтеза



Количество воды, выделившееся в результате термической поликлизации ПОА-2 при 320° , соответствовало $\sim 100\%$ -ной степени превращения ПОА-2 в ПБО. Таким образом, в выбранных условиях в расплаве действительно имеет место реакция ПОА-1 по концевым группам. Такое взаимодействие по концевым группам, по-видимому, в какой-то мере имеет место и вблизи области размягчения конечного ПБО. Это подтверждается незначительным различием в выходе реакционной воды при температуре циклизации 290° для ПОА-1 и ПОА-2, составлявшей соответственно 83% для ПОА-1 и 75% — для ПОА-2.

Поэтому можно было ожидать увеличения вязкостных характеристик циклизуемых полимеров в указанных условиях. Такие эффекты уже отмечались ранее в работах [5, 6]. Однако в случае ступенчатого подъема температуры циклизации (150 — 320° за 28 час.) — величина η_{sp}^{25} полимера остается практически неизменной ($1,2$ — $1,1$ дл/г), а изотермическая циклизация при 320° сопровождается значительным падением вязкостных характеристик конечного ПБО (η_{sp}^{25} уменьшается с $1,2$ до $0,4$ дл/г), свидетельствующем о протекании деструкционных процессов. Подтверждением этого является также возрастание количества CO_2 , выделяющегося при циклизации ПОА-1 с повышением температуры.

Из вышеизложенного следует, что циклодегидратация ПОА-1 в условиях реализации высоких степеней конверсии сопровождается двумя конкурирующими процессами: интенсификацией термогидролитического распада и конденсацией по концевым группам.

Подтверждением наличия термодеструкционных процессов в условиях циклодегидратации в вакууме выше 280° явилось выделение твердых продуктов деструкции, среди которых были идентифицированы *n*-карборандикарборановая кислота и *n*-карборан.

1,12 - бис - (o - окси фенилен амид) - n - карборандикарбоновой кислоты получали по методике [4].

Поли-4,4' - диокс - 3,3' - (*n*-карборанилен амидо) дифенилметан (ПОА-1) получали по методике [4]. Образцы полимера подвергали длительной экстракции эфиrom с последующей сушкой сначала при 100° в вакууме 10^{-2} тор и далее при 120° в глубоком вакууме (10^{-5} — 10^{-6} тор). Полноту очистки исходного ПОА контролировали по составу конденсата при пробной циклизации методом ГЖХ (хроматограф «Jobin Ivon», колонка длиной 2,5 м, наполненная 2% полиэтиленгликольадипината на хромосорбе W. Температура колонки 150° , газ-носитель — азот). Полимер считался «чистым», если в хроматограмме выделяющихся продуктов реакции отсутствовали пики растворителей, участвовавших в предыстории образцов (ТГФ, пиридин, метанол, эфир).

Глубину превращения ПОА в ПБО изучали с помощью ГХ и изотермической гравиметрии.

Газообразные продукты реакции исследовали по методике [8]. Для газохроматографического анализа были применены: детектор по теплопроводности, колонка, наполненная «Поропаком С», длиной 2,4 м для разделения H_2 , CH_4 , CO , воды; колонка, наполненная цеолитом СаА (5 Å), длиной 1,2 м для разделения H_2 , O_2 , CH_4 , CO . Газ-носитель — аргон. Температура колонок 80 и 30° , расход газа-носителя — 30 и 40 мл/мин соответственно.

Анализ твердой фазы проводили с помощью ИК-спектроскопии, а также ГЖХ (*n*-карборан) и титрованием (*n*-карборандикарбоновая кислота).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Кн. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, БИНТИ, 1971, стр. 70.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, J. Macromol. Sci., C5, 409, 1971.
3. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. А. Сурикова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A16, 1723, 1974.
4. М. А. Сурикова, Ю. И. Толчинский, С.-С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 409, 1977.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
6. Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, И. А. Зверева, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 7, 32.
7. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, А. И. Павлов, Пласт. массы, 1972, № 2, 40.
8. Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.
9. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 45.
10. И. П. Брагина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1972.

УДК 541.64:547.462

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Ратовский Г. В.,
Дмитриева Т. В., Карабина А. В.

Трехмерные сополимеры, в которых звенья спивающего агента (простые дивиниловые эфиры — ДВЭ) регулярно чередуются со звеньями малеинового ангидрида (МА), можно применять для синтеза полимеров с ионообменными и комплексообразующими свойствами, которые могут служить модельными гелевыми матрицами для проверки экспериментальным путем положений теории ионного обмена. Способ синтеза трехмерных сополимеров МА и ДВЭ разработан ранее [1]. В настоящей статье обсуждаются результаты сополимеризации дивиниловых эфиров гидрохинона (I) и диэтиленгликоля (II) с малеиновым ангидридом.

Исходные вещества. I получали и проводили его очистку по методике [2]; перед полимеризацией его сушили над натриевым зеркалом. II, полученный на опытной установке по винилированию диэтиленгликоля, несколько раз промывали водой, высушивали K_2CO_3 и металлическим калием на холода, перегоняли в вакууме. Очищенные дивиниловые эфиры имели следующие характеристики: I — d_{20}^{20} 1,035 g/cm^3 , n_D^{20} 1,5342, т. кип. $108^\circ/24$; II — d_{20}^{20} 1,085 g/cm^3 , n_D^{20} 1,4461, т. кип. $116^\circ/25$ тор. Чистоту мономеров и растворителей контролировали методом ГЖХ; степень очистки составляла не менее 99,9%. МА перекристаллизовывали в абсолютном хлороформе и перегоняли дважды в токе аргона при нормальном давлении; перед употреблением возгоняли, d_{20}^{20} 0,934, т. пл. 54° . Последнюю стадию очистки осуществляли на вакуумной установке (10^{-3} тор). Сополимеризацию проводили при 60° в присутствии ДАК с т. пл. 101,5—102,5°. Полученные сополимеры освобождали от непрореагировавших мономеров путем экстракции ацетоном. Состав сополимеров определяли из результатов элементного анализа. Для расчета констант сополимеризации использовали опыты, в которых глубина полимеризации не превышала 5—6 вес. % для системы МА-II и 3 вес. % для системы МА-I. Расчеты r_1 и r_2 проводили на ЭВМ БЭСМ-4 по предварительно найденным приближенным оценкам и с использованием итерационной процедуры последовательных приближений. ИК-спектры мономеров и сополимеров регистрировали на спектрометре UR-20; ДВЭ изучали в виде жидкой пленки, МА — в виде суспензии в вазелиновом масле. Значения пиковых интенсивностей полос поглощения определяли методом «базовой линии» и выражали в единицах оптической плотности. ПМР и УФ-спектры мономеров и их смесей снимали, используя в качестве растворителя циклогексан, при 20° на приборах «Varian-100/12» и «Spectrometer-201».