

и ММА появляется полоса поглощения с максимумом при 1028 см^{-1} . Используя методику определения состава сополимера стирола и ММА, предложенную в [6], можно оценить содержание звеньев ММА в сополимере. Последняя величина составляет $96 \pm 3\%$, что указывает на анионный механизм полимеризации в рассматриваемой системе.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют установить, что сополимеризация стирола с ММА в условиях катодного генерирования продуктов восстановления антрахинона протекает по анионному механизму.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила в редакцию
12 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, И. П. Ковалев, Высокомолек. соед., A18, 899, 1976.
2. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, А. Ф. Корунова, Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига, 1976, стр. 153.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
4. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Г. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
5. Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий, Процессы ионной полимеризации, «Химия», 1974.
6. А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, В. Д. Безуглый, Реферативная информация, «Высшая школа», 1975, вып. 16, стр. 7.

УДК 541.64:543.954

ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИНОХИНАЗОЛИНПИРРОЛОНОВ

Вознесенская Н. Н., Ярош В. Н., Флерова А. Н.,
Зайцева Е. Л., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.

Изомеризационная полициклизация представляет собой новый метод двухстадийного синтеза полигетероариленов, преимуществом которого перед обычным методом является отсутствие летучих продуктов на стадии циклизации форполимера [1, 2]. В работах [3, 4] по изомеризационной полициклизации нами было показано, что полииминоимиды, содержащие орто-заместители в аминной компоненте, способны к дальнейшим циклопревращениям, в частности полииминоимиды на основе бис-(антралиловых кислот) или их эфиров, термически циклизуются до полихиназолинпирролонов [5] — полимеров, которые в зависимости от строения исходного диамина могут иметь частично или полностью лестничное строение. Однако завершающая стадия циклизации в этом случае протекает с выделением летучих продуктов (воды или спирта), что значительно понижает ценность метода. С целью получения частично или полностью лестничных полимеров циклизацией только по изомеризационному механизму мы исследовали поликонденсацию 2,5-дициантрефталоилхлорида (2,5-ДЦТФХ) с бис-(*o*-аминонитрилами), предполагая, что образующиеся на первой стадии

изомеризационной циклизации *o*-цианзамещенные полииминоимиды (ПЦИИ) будут подвергаться дальнейшей изомеризационной циклизации с образованием полимеров иминохиназолинпирролоновой структуры (ПИХП)

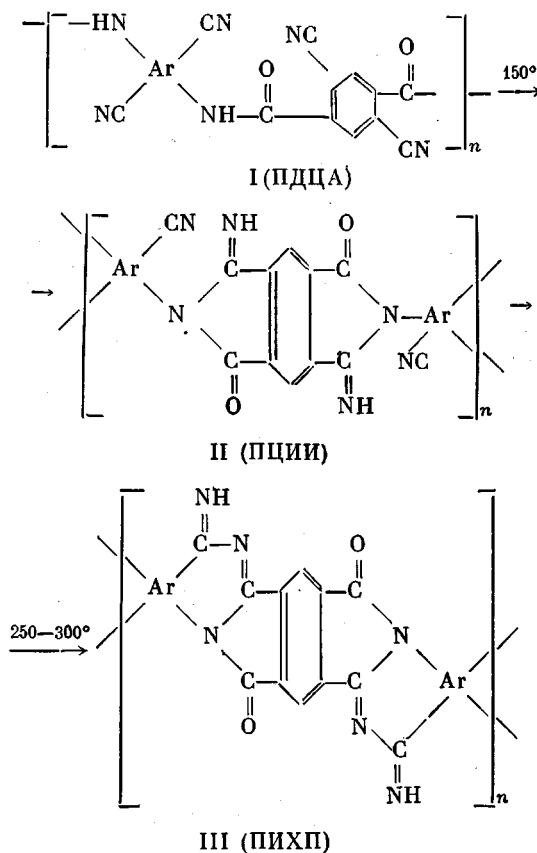
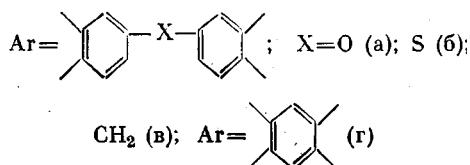


схема 1



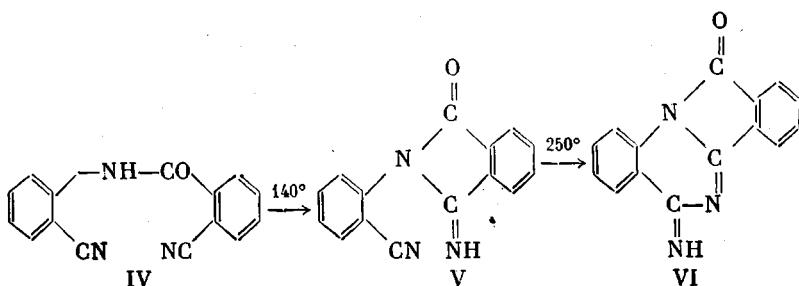
Исходные вещества. *o*-Антранилонитрил, т. пл. 49,5–51° (из гексана); *o*-цианбензоилхлорид, т. пл. 71–72° (абс. гексан); 2,5-ДЦТФХ, т. пл. 195–196° (из абс. бензола); 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилоксид, т. пл. 188–189° (из бензола) [6]; 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилсульфид, т. пл. 216–218° с разложением (из спирта) [6]; 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметан, т. пл. 161–161,5° (из смеси бензол – гексан, 1 : 2) [6]; 1,5-дициан-2,4-диаминобензол, т. пл. 224–226° (из водного спирта) [6].

Модельные соединения. 2,2'-Дициандифениламид (IV) получали из *o*-антранилонитрила и *o*-цианбензоилхлорида в сухом ДМАА при 0°. Выход 86%, перекристаллизация из бензола.

В связи с тем, что в процессе плавления происходит циклизация IV, индивидуальность вещества подтверждалась хроматографически: $R_f=0,62$ (этилацетат – бензол, 1 : 1), носитель – силуфол, проявление в парах иода. Найдено, %: C 73,29; H 3,66; N 17,07. $C_{15}H_{10}N_2O$. Вычислено, %: C 72,87; H 3,64; N 17,00.

2-(*o*-Цианфенил)-3-иминоизонидолинон (V) получали термической изомеризацией IV в запаянной вакуумированной ампуле при 140° в течение 1 часа. Полученный порошок светло-желтого цвета перекристаллизовывали из бензола. При определении

температуры плавления происходит дальнейшая циклизация V (схема (2)). Индивидуальность вещества подтверждена хроматографически, $R_f=0,3$.



Иминохиназолинпирролон (VI) получали термической изомеризацией IV или V в запаянной вакуумированной ампуле при 250° в течение 1 часа или при нагревании IV в ДМАА при 165° 1 час. При охлаждении из ДМАА выпадали желтые кристаллы VI, т. пл. $213\text{--}214^\circ$ (из бензола или дихлорэтана), $R_f=0,75$, проявление в УФ-свете.

При кипячении в уксусном ангидриде IV в течение 2 час. получали ацетильное производное VI, т. пл. $205\text{--}206^\circ$ (уксусный ангидрид), $R_f=0,83$. Хроматографический анализ всех модельных соединений был проведен аналогично соединению IV. Найдено, %: С 70,50; Н 4,52; N 14,31. $C_{17}H_{12}N_3O_2$. Вычислено, %: С 70,34; Н 4,13; N 14,48.

Поликонденсацию 2,5-ДЦТФХ с бис-(*o*-аминонитрилами) проводили обычным методом при комнатной температуре, используя в качестве растворителей N-метилпирролидон (N-МП) или циклотетраметиленсульфон (TMC), применяя в качестве акцептора выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода N-МП [3]. Все полученные полидицианамиды (ПДЦА) высаживали из реакционного раствора абс. бензолом или метанолом и очищали от солей HCl переосаждением (таблица, схема (1)). Из растворов ПДЦА в N-МП были отлиты прочные, гибкие пленки при $80\text{--}90^\circ$.

Циклизацию ПДЦА проводили в вакууме ($\sim 10^{-3}$ torr) при постоянной откачке в интервале температур $100\text{--}300^\circ$. О степени завершенности циклизации судили по исчезновению в ИК-спектре пленки полосы поглощения нитрильной группы 2225 cm^{-1} .

На рис. 1 приведен ИК-спектр пленки полимера Iв, полученного из 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметана и 2,5-ДЦТФХ. Наблюдаются полосы поглощения при 2225 ($-C\equiv N$) и $1665, 1530, 1320\text{ cm}^{-1}$, характерные для поглощения ПДЦА. Все ПДЦА, получаемые на первой стадии процесса, образуют прочные, гибкие, прозрачные пленки, растворимые в полярных растворителях; ПДЦА могут быть переработаны непосредственно из реакционного раствора в пленки, волокна, покрытия.

При нагревании ПДЦА в вакууме при $130\text{--}150^\circ$ в течение 1 часа происходит внутримолекулярное взаимодействие нитрильной группы с амидной группировкой полимерной цепи по схеме (1) с образованием *o*-цианзамещенного полииminoимида II (ПЦИИ). На это указывает исчез-

Условия получения ПДЦА и ПИХП, значения η_{lg} и данные элементного анализа этих полимеров
(Продолжительность циклизации 1 час)

Поли- мер	Раст- вори- тель	* η_{lg} , ПДЦА	Темпе- ратура циклиза- ции, $^\circ$ C	** η_{lg} , ПИХП	Данные элементного анализа ПДЦА						
					найдено, %:			брutto- формула	вычислено, %:		
					С	Н	Н		С	Н	Н
Ia	TMC	0,74	250–300	0,89	66,14	2,39	19,62	$C_{24}H_{10}N_6O_3$	66,97	2,32	19,53
Ia	N-МП	0,44	250–300	0,53							
Iб	TMC	0,42	250	0,69	65,01	3,24	19,42	$C_{24}H_{10}N_6O_2S$	64,57	2,94	18,83
Iв	»	1,19	250	1,28	65,84	3,98	20,02	$C_{25}H_{12}N_6O_2$	65,09	3,80	19,62
Іг	N-МП	0,40	300	0,51	63,11	2,02	24,51	$C_{18}H_8N_6O_2$	63,90	1,77	24,85

* 0,5%-ный раствор полимера в ДМФ с добавкой 2% LiCl, 25° .

** 0,5%-ный раствор ПИХП в конц. H_2SO_4 , 25° .

новение амидных полос поглощения, смещение полосы поглощения карбонильной группы в область 1675 cm^{-1} и появление полос поглощения 1740 , 1400 и 1620 cm^{-1} , характерной для иминоимидного цикла II. Интенсивность полосы поглощения нитрильной группы уменьшается (рис. 1). Пленки полимера приобретают красновато-коричневую окраску.

При дальнейшем нагревании пленок полимера II при 250° в течение 1 часа в вакууме образуется полииминохиназолинпирролон III (ПИХП). В ИК-спектре исчезает полоса поглощения группы $\text{C}\equiv\text{N}$, появляется новая полоса при 1350 cm^{-1} , кроме того, присутствуют полосы поглощения 1645 ($\text{C}\equiv\text{NH}$), 1740 (C=O) и 1620 cm^{-1} (C=N—) (рис. 1).

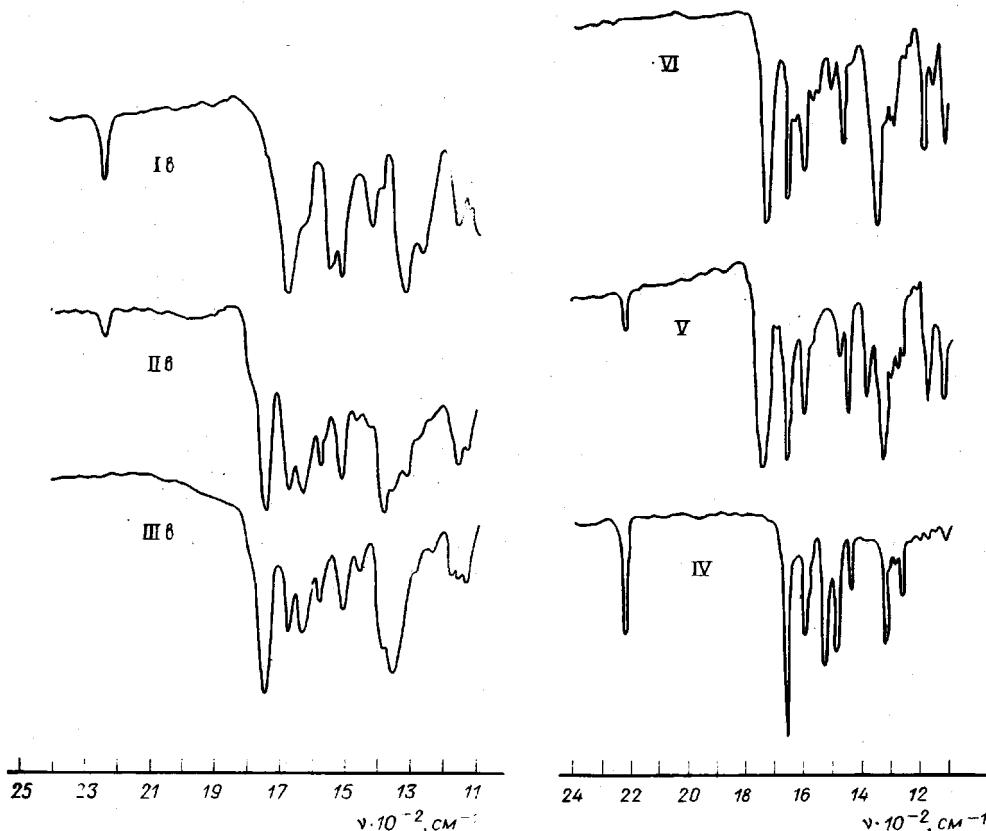


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр полимеров Iв – IIIв на основе 2,5-ДЦТФХ и 3,3'-дициано-4,4'-дiamинодифенилметана

Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений IV – VI

Полученные ПИХП представляют собой прочные, термостойкие полимеры. Предел прочности при растяжении составляет 1500 – 1700 кГ/см^2 , удлинение – 5 – 8% ; температура начала разложения на воздухе, по данным ТГА, – 400 – 450° .

Следует отметить, что температура начала разложения на воздухе полихиназолинпирролонов, полученных обычным двухстадийным методом, составляет 380 – 400° [7].

Отсутствие выделения низкомолекулярных продуктов на второй стадии изомеризационной циклизации позволяет перерабатывать полученные полимеры в монолитные изделия значительной толщины или использовать в качестве связующего для стеклопластиков и адгезивов.

Доказательством протекания описанных процессов и строения полученных соединений служат данные ИК-спектрометрического, элементного, хроматографического анализа и сравнение их с данными, полученными при изучении термических превращений модельных соединений (схема (2), рис. 2).

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
2. V. H. Debig, M. Ploehky, M. Sander, Angew. Makromolek. Chem., 32, 131, 1973.
3. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош, В. И. Берендейев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 779, 1974.
4. Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 140, 1976.
5. В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 1360, 1976.
6. Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, А. Н. Флерова, Е. Л. Зайцева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, А. Я. Черников, В. А. Исаева, Авт. свид. 525716, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31, 66.
7. G. Rabilloud, B. Sillon, G. de Gaundemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.

УДК 541(64+127):547.431.2:546.811

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРНОГО ОЛОВА

Владимирова Л. Г., Хайкин С. Я., Павлюченко В. Н.,
Ивичев С. С., Балаев Г. А., Соколов В. Н.

Ранее [1] нами было показано, что кинетика олигомеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) в бензоле на эфирате BF_3 имеет нестационарный характер и может быть описана вплоть до высоких степеней превращения мономера в олигомер единственным уравнением

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = Kc_0 \ln(\alpha t + 1), \quad (1)$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрации ЭХГ, c_0 — концентрация катализатора, t — время, сек., K и α — постоянные.

Анализ уравнения (1) показывает, что нестационарность процесса обусловлена быстрой гибелью активных центров (АЦ), концентрация которых во времени изменяется в соответствии с уравнением

$$[\text{АЦ}] = K/k_p c_0 \frac{\alpha}{\alpha t + 1} \quad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи.

Ввиду того что вопрос о возможности распространения уравнений (1) и (2) на другие однотипные системы не решен, принципиальное значение приобретает проблема определения в реакционной смеси концентрации АЦ. Установление характера ее изменения во времени может служить прямым экспериментальным подтверждением выведенных закономерностей и позволяет сделать обоснованные выводы о протекании отдельных элементарных реакций олигомеризации.

С этой целью в настоящей работе нами проведено детальное исследование кинетики олигомеризации ЭХГ на SnCl_4 при одновременном опреде-