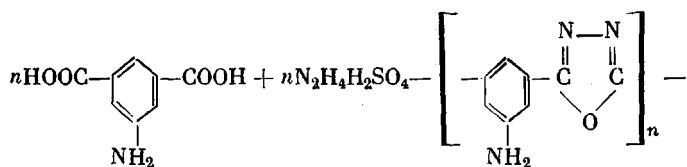


**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ
С АМИНОГРУППАМИ**

Кравченко Т. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И.

Введение ароматических аминогрупп в состав полиамидов позволяет осуществлять модификацию свойств этих полимеров как в связи с присутствием аминогрупп, как таковых [1], так и за счет высокой реакционной способности диазониевых групп, в которые превращаются ароматические аминогруппы после диазотирования [2]. В этой связи представляло интерес введение ароматических аминогрупп также в полиарилен-1,3,4-оксадиазолы (ПОД), получаемые поликонденсацией гидразинсульфата с арилендикарбоновыми кислотами при нагревании в олеуме [3], так как для синтеза ПОД этим методом применимы фталевые кислоты с заместителями в ядре [4]. С этой целью при синтезе ПОД в олеуме применяли 5-аминоизофталевую кислоту [5], которая легко получается нитрованием изофталевой кислоты с последующим восстановлением 5-нитроизофталевой кислоты. Поликонденсация 5-аминоизофталевой кислоты с гидразинсульфатом в олеуме с образованием ПОД с аминогруппами протекает по схеме



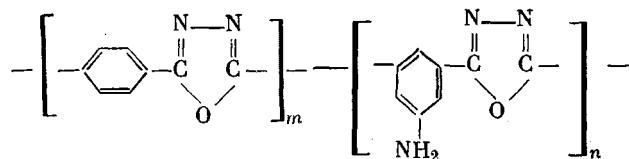
Для синтеза полимеров использовали гидразинсульфат марки ч.; терефталевую кислоту (эквивалент нейтрализации 82,7), полученную щелочным гидролизом диметилового эфира; 5-аминоизофталевую кислоту – импортный реагент с содержанием основного вещества 99,0–99,5%. Олеум необходимой концентрации готовили разбавлением высококонцентрированного олеума марки ч.д.а. концентрированной серной кислотой.

Синтез полимеров и выделение полимеров из раствора проводили в условиях, описанных ранее [6].

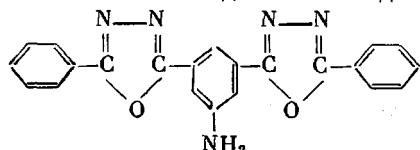
При исследовании условий получения высокомолекулярных ПОД с аминогруппами было установлено, что характер влияния основных факторов поликонденсации на вязкость полимеров и оптимальные условия синтеза такие же, как и при образовании ПОД на основе гидразинсульфата, терефталевой и 5-сульфоизофталевой кислот [6].

В оптимальных условиях – температура 140–145°, продолжительность реакции 3–3,5 часа, концентрация олеума 40–45% SO₃, концентрация исходных компонентов 23,4% с 5 мол.% избытком гидразинсульфата – были синтезированы ПОД на основе 5-аминоизофталевой кислоты (рисунок).

Соответствие полученных сополимеров формуле



подтверждено встречным синтезом модельного соединения



(найдено, %: C 69,17; H 4,12; N 18,45; C₂₂H₁₅N₅O₂; вычислено, %: C 69,31; H 3,93; N 18,36) и сравнением их ИК-спектров с ИК-спектрами гомополиоксациазола из 5-аминоизофталевой кислоты. ИК-спектры полученных ПОД содержат полосы поглощения в области 970 и 1630 см⁻¹, характерные для оксациазольных циклов, и полосы поглощения в области 3000—3500 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям ароматических аминогрупп.

Содержание элементов как в гомополимере, так и в сополимерах различного состава близко к теоретическому. Наличие NH₂-групп в ПОД обнаруживается также реакцией диазотирования и последующей количественной заменой диазониевых групп на галоген.

По данным динамического ТГА синтезированные ПОД устойчивы на воздухе до 450° (скорость нагревания 9 град/мин). Из сернокислотных растворов полимеров с характеристической вязкостью выше 2 дл/г можно отливать прочные, эластичные пленки и формовать волокна, имеющие прочность 36—50 Г/текс при разрывном удлинении 3,5—7% с применением в качестве осадительной ванны водных растворов серной кислоты.

Зависимость характеристической вязкости ПОД на основе 5-аминоизофталевой (M_1) и терефталевой кислот от исходного состава смеси этих кислот

ПОД с аминогруппами являются термореактивными полимерами: после нагревания их на воздухе, в инертной среде или в вакууме при 350—400° они становятся нерастворимыми в концентрированной серной кислоте, вероятно, вследствие межмолекулярной конденсации аминогрупп с оксациазольными с образованием триазольных циклов. Степень струк-

Кислотостойкость пленок из модифицированных ПОД с аминогруппами

Содержание аминогрупп в ПОД, мол. %	Растворимость в кислотах после модификации *			
	в 98%-ной серной кислоте		в 98%-ной азотной кислоте в течение 7 час. при 18—20°	
	в течение 24 час. при 18—20°	в течение 1 часа при 60—70°		
0	р	р	р	р
5	н	р	р	н
5 **	н	н	н	н
10	н	н	н	н
20	н	н	н	н

* Условия модификации в тексте: р — растворим, н — набухает.

** Пленку дополнительно нагревали при 300° на воздухе в течение 1 часа.

турирования зависит от содержания аминогрупп и условий термообработки. Например, для ПОД с 10 мол. % аминогрупп после нагревания на воздухе при 400° в течение 10 сек. содержание гель-фракции при растворении в концентрированной серной кислоте составляет 65 вес. %.

ПОД с аминогруппами могут структурироваться также за счет химических реакций с применением реагентов. При выдерживании в воде пленок из диазотированных в сернокислотном растворе ПОД с 5 мол. % аминогрупп наблюдается изменение цвета от белого до темно-коричневого и переход полимеров в нерастворимую форму. Дополнительное прогрева-

ние модифицированных таким образом полимеров увеличивает степень их структурирования и повышает устойчивость к воздействию минеральных концентрированных кислот по сравнению с ПОД без аминогруппы (таблица).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
25 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., А9, 2198, 1967.
2. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Химич. волокна, 1967, № 3, 8.
3. J. Iwakura, K. Uno, Sh. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.
4. T. Imai, H. Uchida, Японск. пат. 21901 и 21903, 1971, Chem. Abstrs, 76, 15672 р, 4836 и, 1972.
5. Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Н. П. Окромчедидзе, Авт. свид. 516710, 1971; Бюлл. изобретений, 1976, № 21, 92.
6. Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Н. П. Окромчедидзе, Высокомолек. соед., Б15, 667, 1973.

УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДО-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Бронштейн Л. М., Коршак В. В., Берестнева Г. Л.,
Русанов А. Л., Кронгауз Е. С., Жиздюк Б. И., Чеголя А. С.

В настоящее время ряд отраслей промышленности испытывает потребность в недорогих высокопрочных и высокомодульных волокнах. Одним из типов полимеров, используемых для получения таких волокон, является полиамидогидразид (ПАГ) на основе гидразида *n*-амиnobензойной кислоты и дихлорангидрида терефталевой кислоты [1]. Однако наличие гидразидных связей в цепях макромолекул ПАГ обуславливает довольно низкие рабочие температуры для этого полимера 200—250°. В связи с этим наиболее эффективным путем придания термостойкости является перевод полиамидогидразида в полиамидо-1,3,4-оксациазол (ПАОД) посредством термической циклодегидратации. Вследствие этого особо важное значение приобретает исследование этого процесса.

Изучение закономерностей термической твердофазной поликлоконденсации проводили на ПАГ в виде филаментных волокон, а также на соединениях, моделирующих реакционный фрагмент полимерной цепи, с помощью пиrolитической статической газовой хроматографии [2]. Такой методический подход позволял исследовать не только кинетику термического превращения, но и давал возможность регистрировать течение вероятных вторичных реакций в процессе циклодегидратации [3]. Оценку величины степени превращения *P* осуществляли на основании количественного определения низкомолекулярного продукта реакции — воды, образующейся в ходе превращения [2].

С целью изучения общих закономерностей реакции термической внутримолекулярной циклизации по гидразидным фрагментам в макромолекулах ПАГ нами было проведено исследование кинетики термической дегидратации модельного соединения I

