

- Abstrs*, 31, 5816, 1937. Амер. пат. 2066160, 1936; *Chem. Abstrs*, 31, 1040, 1937.
4. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968, стр. 165.
 5. G. Ayrey, F. Levitt, R. Mazza, *Polymer*, 6, 157, 1965.
 6. В. М. Суглягин, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, В. И. Берзин, Высокомолек. соед., 516, 452, 1974.
 7. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, «Мир», 1965.
 8. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., 57, 1080, 1965.
 9. Н. И. Шергина, Г. Г. Скворцова, Г. Н. Курлов, Д. Д. Таряшнова, Ж. прикл. спектроскопии, 13, 845, 1970.
 10. А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятинская, Высокомолек. соед., 49, 364, 1967.
 11. Д. Симов, Л. Каменов, Ст. Стоянов, Химия гетероциклич. соед., 1973, № 4, 497.
 12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 13. J. P. Malrin, B. Pullman, *Theor. chim. acta*, 2, 293, 1964; M. Azzaro, A. Cambon, F. Gouero, R. Guéds, *Bull. Soc. chim. France*, 1967, № 6, 1977.
 14. Франц. пат. 1311231, 1962; РЖХим, 1964, 8C241П.
-

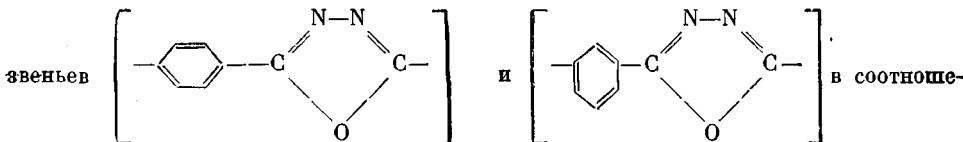
УДК 541.64:536.4

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Калашник А. Т., Романко О. И., Семенова А. С.,
Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И.,
Папков С. П.

Изучение полифенилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) приобретает в последнее время большое практическое значение. В настоящей работе методами ДТА, ТГА и масс-спектрометрии исследованы особенности поведения ПОД при температурных воздействиях.

Для исследований были взяты ПОД в виде пленок и волокон, полученные из гидразинсульфата и терефталевой (ТФК) и изофтальевой кислот (ИФК) с чередованием



На кривых ДТА образцов ПОД, представленных на рис. 1, можно видеть несколько характерных пиков, появление которых обусловлено следующими процессами. Эндотермический пик в области 100–180° связан с удалением влаги из полимера. Этот пик исчезает у образцов, прошедших термообработку. Изгибы, наблюдавшиеся в области 315–335° в зависимости от соотношения остатков ТФК и ИФК в сополимерах, можно отнести к процессам расстекловывания, так как они не сопровождаются потерей в весе. В области температур 470–520° наблюдаются интенсивные экзотермические пики при различных температурах, положение которых по температурной шкале зависит от состава сополимеров. Эти экзотермические пики сопровождаются потерей в весе (рис. 2).

Поскольку экзотермические пики наблюдаются при нагревании образцов ПОД как на воздухе, так и в вакууме и в атмосфере азота, их нельзя отнести только к процессам окисления. По-видимому, при нагревании в инертных средах появление экзотермических пиков обусловлено превращениями оксадиазольного цикла. В самом деле, как следует из таблицы, среди продуктов распада ПОД в вакууме главными являются продукты, полученные в результате распада и превращений оксадиазольного

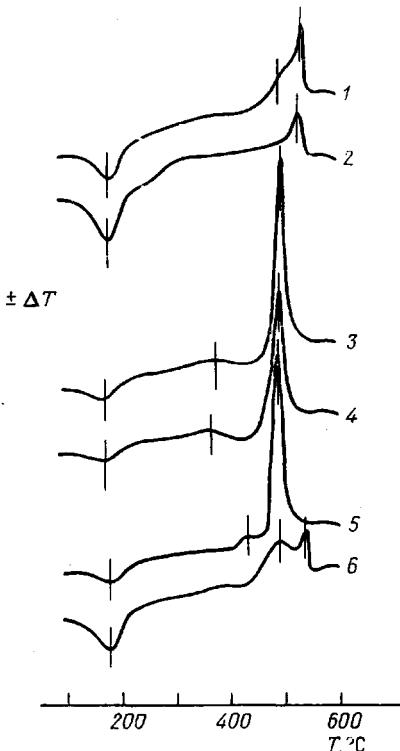


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА полифениленоксадиазолов:

1, 2 — гомополимер ТФК (1 — волокно, 2 — пленка); 3 — сополимер 50:50 (волокно); 4 — сополимер 30:70 (волокно); 5 — гомополимер ИФК (волокно); 6 — пленка, полученная из смеси 70% гомополимера ТФК и 30% гомополимера ИФК в общем растворителе; температуры максимумов экзотермических пиков: 1, 2, 5, 6 — 139; 3 — 128, 4 — 129°; эндотермических пиков: 1, 2, 5, 6 — 139, 3 — 128, 4 — 129°

Рис. 2. Кривые ДТА (1, 2) и ТГА (1', 2') сополимера состава 70 : 30: 1, 1' — нагревание в вакууме, 2, 2' — в токе кислорода; температуры максимумов экзотермических пиков: 1 — 508, 2 — 488°; эндотермических пиков: 1 — 465, 2 — 410°

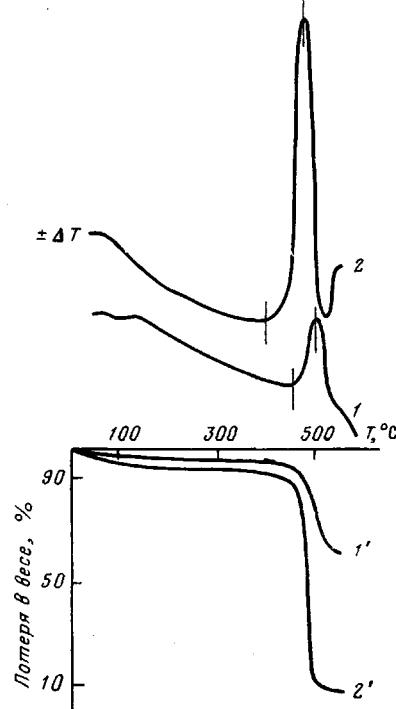


Рис. 2

цикла. При этом реакции образования терефталонитрила, бензонитрила и бензофурана являются экзотермическими реакциями.

Источником CO_2 , по-видимому, являются изоцианатные группы, которые образуются наряду с нитрильными группами при распаде оксадиазольного цикла. Изоцианатные группы затем распадаются на карбодиимид и CO_2 . По-видимому, благодаря этой реакции в продуктах распада ПОД мало веществ, содержащих изоцианатную группу по сравнению с веществами с нитрильными группами (таблица).

При нагревании образцов ПОД в токе кислорода окислительные процессы накладываются на процессы чисто термического распада, поэтому интенсивность экзотермических пиков возрастает (рис. 2, кривая 2). При этом в токе кислорода происходит практически полное выгорание полимера. Вместе с тем наблюдается понижение температуры распада.

Интересно отметить, что температуры, соответствующие максимумам экзотермических пиков сополимеров, могут быть использованы для определения относительной термостабильности сополимеров и их состава. На рис. 3 представлена зависимость температуры максимума экзотермического пика от состава сополимеров. Из рисунка видно, что полимер на основе терефталевой кислоты имеет температуру максимума пика 525°; полимер на основе изофтальевой кислоты 467°. Сополимеры в зависимости

Рис. 3. Зависимость термической устойчивости ПОД от состава сополимеров; A — содержание звеньев ТФК

Рис. 4. Зависимость формы экзотермического пика сополимера 70 : 30 от величины пластифициационной вытяжки $\lambda_{\text{пл}}$

$1 = 1,5$; $2 = 3,0$; $3 = 5,2$; 4 — кратковременная термообработка при 370°; температуры максимумов экзотермических пиков: $1 = 492$; 2 , $3 = 495$; $4 = 510$; эндотермических пиков: 1 , $2 = 128$, $3 = 129$, $4 = 100$

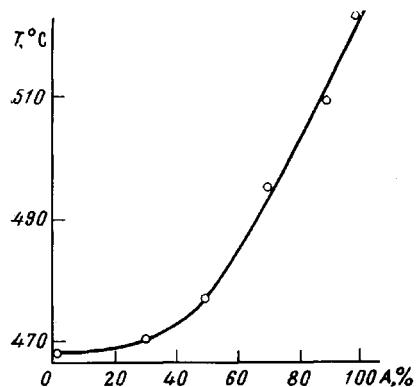


Рис. 3

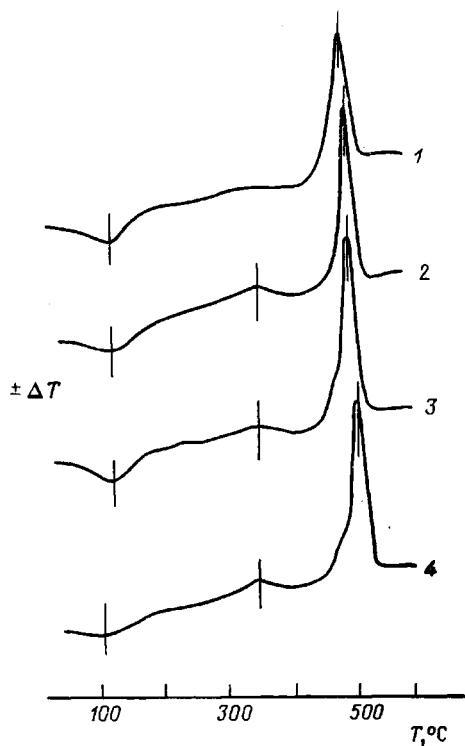


Рис. 4

от соотношения остатков тере- и изофтальевых кислот имеют промежуточные значения температур между 467 и 525°. При заданных условиях съемки кривых ДТА эти температуры воспроизводятся с точностью $\pm 2^{\circ}$. Однако, если опыты проводили на образцах, полученных из смесей полимеров на основе гомополимера ТФК и гомополимера ИФК, термограммы

Состав летучих продуктов термического распада полифенилен-1,3,4-оксадиазолов при температуре 490°

m/e	Предполагаемое вещество	Интенсивность пика *	m/e	Предполагаемое вещество	Интенсивность пика *
144	<chem>N#Cc1ccc(C(=O)N)cc1</chem>	0,38	103	<chem>C#Cc1ccc(C#N)cc1</chem>	2,60
128	<chem>N#Cc1ccc(C#N)cc1</chem>	15,00	44	<chem>CO2</chem>	10,00
118	<chem>O=C1C=CC=C1</chem>	3,20	28 **	<chem>N2</chem>	12,50
			18	<chem>CO</chem>	
				<chem>H2O</chem>	1,00

* Интенсивности пиков отнесены к интенсивности пика с $m/e=18$, принятого за единицу.

** Разделение этого пика проводили на хроматографе. Соотношение между N_2 и CO при температуре 490° равно 14:1.

этих образцов характеризуются наличием двух раздельных экзотермических пиков (рис. 1, кривая 6), соответствующих двум компонентам механической смеси — первый с максимумом 471° и другой — 520°, что соответствует распаду гомополимера на основе ИФК и гомополимера на основе ТФК соответственно. Это, в частности, свидетельствует о том, что изученные нами сополимеры полиоксадиазолов состоят из макромолекул со статистическим распределением остатков терефталевой и изофтальевой кислот. Для таких сополимеров, как правило, наблюдаются одиночные пики, в то время как блок-сополимеры обычно характеризуются раздельными пиками, один из которых относится к последовательностям одного вида звеньев, а другой — другого вида звеньев [3].

Необходимо еще отметить следующее. У гомополимера на основе ТФК наблюдается размытое плечо в области температур 420—500°, обусловленное экзотермическим процессом (рис. 1). В небольшой степени такое плечо проявляется и у сополимера состава 70 : 30. У сополимера такое плечо менее размытое и не всегда воспроизводится. Никакого плеча не наблюдается у сополимеров с более низким содержанием звеньев ТФК. Более ярко плечо проявляется при нагревании ПОД-волокон, прошедших кратковременную термообработку. По-видимому, это плечо обусловлено процессом кристаллизации полимера, на возможность которой было указано в работах [4, 5].

У гомополимера на основе ИФК наблюдается отдельный не очень интенсивный экзотермический пик с максимумом 450°, который также можно отнести к процессу кристаллизации. Правильность отнесения экзотермического плеча, наблюдавшегося у гомополимера на основе ТФК, и экзотермического пика с максимумом 405° у гомополимера на основе ИФК, можно было бы проверить длительным отжигом образцов при определенной температуре. Однако это почти невозможно ввиду того, что процессы, ответственные за появление экзотермического плеча, протекают в высокой области температур, где уже сказываются химические превращения в полимере. Не обратимые изменения, вызванные этими процессами, не дают возможности провести до конца процесс кристаллизации при отжиге. Однако, поскольку процесс кристаллизации очень медленный, увеличение скорости нагревания приводит к исчезновению плеча. Это может свидетельствовать о том, что при большой скорости нагревания кристаллизация не успевает произойти.

Можно отметить, что с увеличением кратности вытяжки ПОД-волокон интенсивность экзотермического плеча возрастает (рис. 4). Это свидетельствует о том, что ориентация полимера способствует кристаллизации. У волокон, прошедших кратковременную термическую обработку, кристаллизация более ярко выражена, чем у нетермообработанного волокна. По-видимому, отмеченная ранее [6] способность ПОД-волокон переходить в жидкокристаллическое состояние при нагревании полимера выше температуры стекловидного состояния является предпосылкой для кристаллизации. В самом деле, процесс самопроизвольного удлинения волокна, обусловленный этим переходом, начинается около 300°, в то время как пик кристаллизации полимера (рис. 1, кривая 1) проявляется при температуре 410°, т. е. процесс самоупорядочения предшествует истинной кристаллизации.

Возможность кристаллизации полимера необходимо учитывать при эксплуатации ПОД-волокон, так как при высоких температурах кристаллизация может приводить к ухудшению их свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Семенова, Н. П. Окромчедлидзе, А. Б. Раскина, А. В. Волохина, Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1974, № 4, стр. 25.
2. А. Т. Калашник, Н. П. Паникарова, Е. В. Довбий, Г. В. Кожина, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 2747, 1977.
3. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 305.
4. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
5. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., А17, 2080, 1975.
6. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1977, № 4, 51.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИ-1-АЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ

**Федотова О. Я., Хасбани Ф., Асрар Дж.,
Федотова З. С.**

Поли-1-ацилсемикарбазиды получают взаимодействием дигидразидов дикарбоновых кислот и дизоцианатов. Обычно это термопластичные полимеры с пониженной растворимостью в органических растворителях [1–4]. Представляет интерес синтез ненасыщенных представителей этого класса соединений, способных структурироваться при повышенных тем-

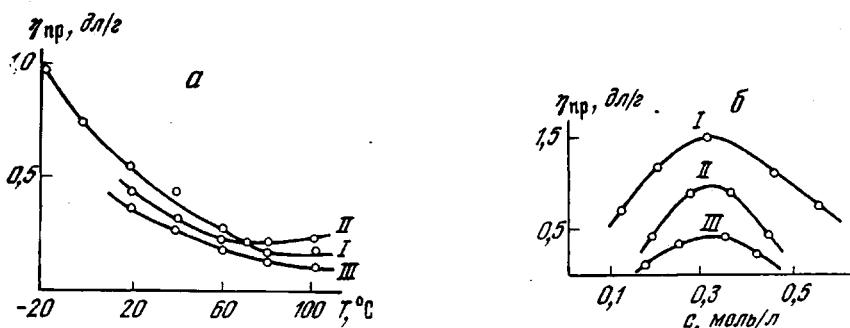


Рис. 1. Зависимость η_{sp} от температуры реакции (а) и концентрации исходных веществ (б) при синтезе полимеров I–III

пературах по двойным связям, или сополимеризоваться с ненасыщенными мономерами.

В качестве ненасыщенных компонентов в настоящей работе использованы дигидразид 6-додецен-1,12-дикарбоновой кислоты, имеющий в структуре одну двойную связь, и дигидразид 10-гексадекадиен-1,16-дикарбоновой, содержащий две двойные связи.

Нами синтезированы и описаны поли-1-ацилсемикарбазиды на основе 4,4'-дизоцианатдифенилметана и дигидразидов кислот себациновой (полимер I), 6-додецен-1,12-дикарбоновой (полимер II) и 6,10-гексадекадиен-1,16-дикарбоновой (полимер III). Реакция дигидразидов кислот с дизоцианатом протекает с высокой скоростью; в течение 2 час. она завершается полностью, причем наиболее высокомолекулярные полимеры образуются в ДМФ при температуре от 20 до -20° (рис. 1, а).