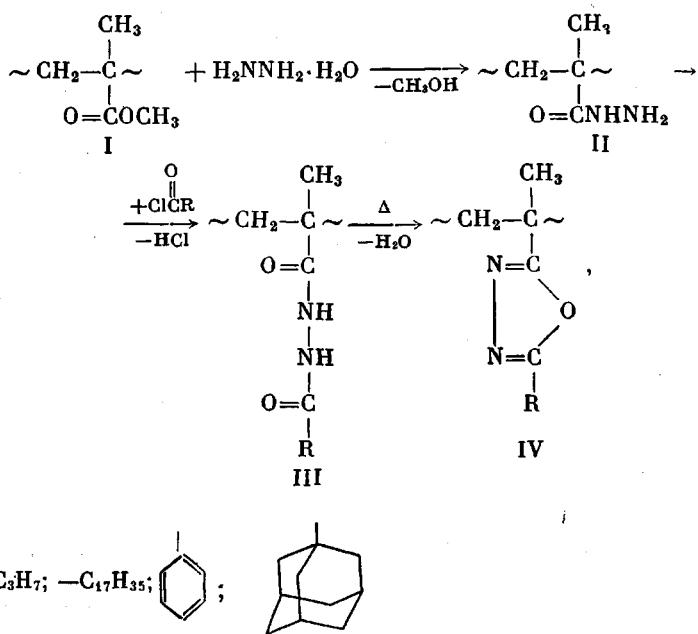


СИНТЕЗ ПОЛИ-[2-АЛКИЛ(АРИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИЛ-5-(1-МЕТИЛЭТИЛЕНОВ)]

Дербишер В. Е.

В литературе не описаны линейные полимеры с боковыми дигидразидными и 1,3,4-оксадиазольными группировками, хотя такие соединения представляют несомненный интерес с точки зрения сочетания свойств, присущих этим группировкам (высокая термостойкость, химическая инертность и т. п.) и основной цепи макромолекулы. В то же время в отдельных работах указывается на невозможность синтеза подобных высокомолекулярных соединений полимеризацией из-за непреодолимых трудностей стерического порядка, возникающих при получении соответствующих гетероциклических мономеров [1]. Последнее обстоятельство привело нас к необходимости использования полимераналогичных превращений.

Исходя из полиметилметакрилата (I), нами синтезированы поли-[2-алкил(арил)1,3,4-оксадиазолил-5-(1-метилэтилены)] (IV) по схеме



Методика синтеза гидразида полиметакриловой кислоты (II) описана нами ранее [2]. Использовали промышленный образец I, полученный блочной полимеризацией. Степень замещения метокси-групп при синтезе II ~92%.

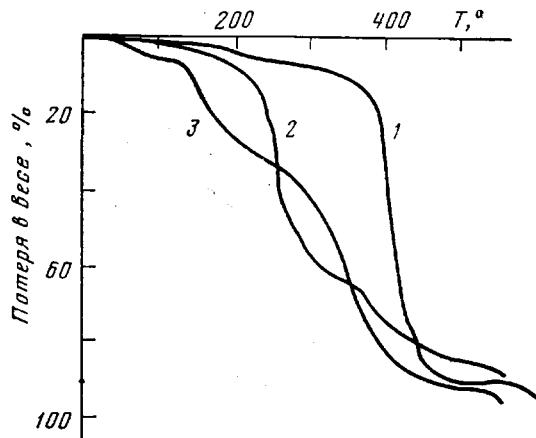
Синтез β -N-арил(алкил)гидразидов-N'-полиметакриловой кислоты (III) осуществляли межфазной конденсацией 3—5%-ного водного раствора II и 7—10%-ного раствора хлорангидрида монокарбоновой кислоты в толуоле, бензоле, ксиоле или тетрахлорэтане в присутствии акцептора HCl или без него с помощью специально переоборудованного миксера РТ-2 (число оборотов мешалки 3000 об/мин) в течение 5—10 мин. В качестве акцептора HCl использовали NaHCO_3 ; Na_2CO_3 , K_2CO_3 в количестве 0,5 моля на моль II. Избыток хлорангидрида составлял 0,5 моля с учетом побочных процессов. Было установлено, что в отсутствие акцептора хлористого водорода степень замещения гидразидных групп в полимере II примерно на 7—9% ниже, чем с акцептором.

Использование хлорангидридов карбоновых кислот алфатического ряда в силу их легкой гидролизуемости приводит к низким выходам (7—12%) гидразида III, который в процессе межфазной конденсации выпадает в осадок. Лучших результатов удается достичь при использовании хлорангидридов монокарбоновых кислот ряда адамантана.

Кипячение гидразидов III в среде комплекса диметилформамид — SO_3 [3], хлорокиси фосфора, хлористом тиониле в течение 4–6 час приводит к 96%-ной циклизации и образованию полимеров IV.

В ряде случаев (алкильгидразиды) в процессе циклизации наблюдается растворение III с последующим высаживанием IV; в остальных случаях процесс осуществляется в гетерофазе.

Строение синтезированных полимеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах полимеров IV присутствует



Кривые ТГА образцов полимеров (снимались при нагревании на воздухе на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи; скорость нагревания 5 град/мин):

1 — поли-[2-(1-адамантил)-1,3,4-оксадиазолил-5-(1-метилэтилен)]; 2 — β -N-(1-адамантил)гидразид-N'-полиметакриловой кислоты; 3 — гидразид полиметакриловой кислоты

ствуют полосы поглощения в области 970, 1020 и 1620 cm^{-1} , связываемые с наличием 1,3,4-оксадиазольного цикла [4].

Синтезированные полимеры III и IV растворимы в абсолютной муравьиной кислоте, смеси тетрахлорэтан — фенол (3:1 по весу), серной кислоте, набухают в ДМФ и образуют прозрачные прочные пленки и волокна, обладают хорошей адгезией к текстильным материалам. Пропитка

Свойства поли-[2-алкил(арил)-1,3,4-оксадиазолил-5-(1-метилэтилен)] (IV)

R	$T^{\circ*}$ c	Т° начала разложения	Предел проч- ности при разрыве, kG/cm^2	Содержание азота **, %	
				найдено	вычи- слено
$-\text{C}_8\text{H}_7$	156	370	803	17,36; 17,51	18,49
$-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	153	356	806	7,41; 7,64	8,04
	161	369	819	14,31; 14,60	15,05
	169	380	805	10,05; 11,20	11,47

* Температуру стеклования определяли по термомеханическим кривым.

** Заниженные найденные значения связаны с неполным замещением боковых групп.

хлопчатобумажных тканей 0,5%-ными растворами III и IV до 90%-ного привеса и последующее высушивание приводит к возрастанию прочности тканей на 60—90% и увеличению стойкости к истиранию по абразиву в 4—6 раз.

Исследование термических свойств синтезированных полимеров III и IV показало, что в среднем их температуры стеклования и начала деструкции выше, чем у исходного ПММА, что свидетельствует о значительном влиянии гетерогруппировки на свойства полимера. Типичные кривые ТГА полимеров приведены на рисунке. Характер кривых связан с деструкцией полимеров и процессами циклизации гидразидных фрагментов (кривые 2, 3). Отдельные свойства полимеров IV представлены в таблице.

Полученные полимеры могут быть синтезированы также в одну стадию в среде полифосфорной кислоты нагреванием при перемешивании полимера II и органических монокарбоновых кислот, однако степень циклизации в этом случае ниже на 5—8%, что понижает температуру начала деструкции образцов.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
12 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Н. П. Запевалова, Успехи химии, 43, 2239, 1969.
2. А. И. Вальдман, Д. И. Вальдман, В. Е. Дербишер, А. П. Хардин, Авт. свид. 572469, 1976; Бюлл. изобретений, 1977, № 34, стр. 56.
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», т. 1, 1970, стр. 279.
4. Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б11, 463, 1969.

УДК 541(64+13)

О ПРОЯВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ

Солодкин В. Е.

В работе [1] было отмечено, что полимерные диэлектрики в контакте с металлами при нагревании проявляют свойства электролитов, что выражается в появлении напряжения на электродах из разнородных металлов, между которыми заключена полимерная прослойка. Этот факт связывали с воздействием теплового поля на молекулярную подвижность, а также на интенсивность образования и передачи зарядов активными группами макромолекул, поскольку для исследованных полимеров температурный порог регистрации напряжения был тем меньше, чем больше было значение диэлектрической проницаемости (в ряду от 2,5—3 до 6—7).

Нами определены разности потенциалов, возникающие на металлических электродах в случае использования в качестве полимерной прослойки полярных связующих с диэлектрической проницаемостью 10—25. Использовали диэлектрики (удельное объемное сопротивление 10^{10} — 10^{12} ом·см), полярность которых обусловлена наличием в боковых звеньях концевых нитрильных или тиоцианатных групп, имеющих дипольный момент ~3,5 дебая: циантиловые эфиры поливинилового спирта, полиаллилового спирта *, сополимера винилового спирта с винилингликолем, полиэтиленгликольмонометакрилата, оксиэтилированной целлюлозы **, полиродан-этилметакрилат, полиэпиродангидрин, полинитрилсилоксан.

* Отверждали 8% монофенилуретана 2,4-толуилендицианата.

** В УФ-отверждаемой композиции с 25% триэтиленгликольдиметакрилата.