

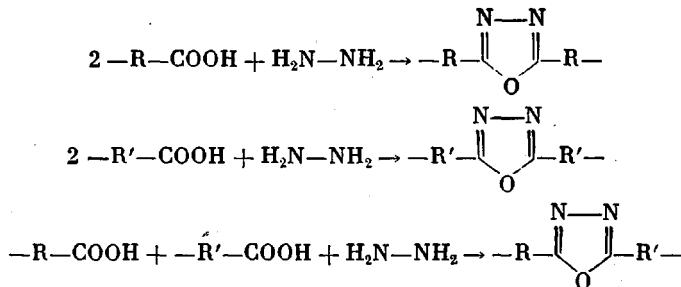
О РАЗНОЗВЕННОСТИ КАРДОВЫХ СОПОЛИОКСАДИАЗОЛОВ

*Черников А. Я., Овчинников С. Ю., Булагай А. Х.,
Яковлев М. Н., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Коршак В. В.*

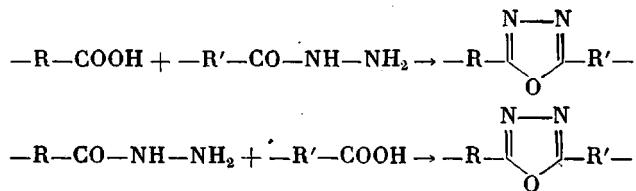
Одними из перспективных полигетероариленов являются ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы (ПОД). Дополнительные ценные свойства, как, например, растворимость в органических растворителях, ПОД приобретают при введении в состав полимерных цепей тех или иных кардовых группировок – фталидных, флуоренильных и т. п. [1, 2]. С этой целью могут быть использованы исходные мономеры, содержащие кардовые группировки. Примером такого соединения является 4,4'-дифенилфталиддикарбоновая кислота (ДФФДК). Как установлено, наличие в макроцепях 4,4'-дифениленфталидных группировок R наряду с фениленовыми R' и 1,3,4-оксадиазолиновыми обеспечивает сочетание высокой тепло- и термостойкости с хорошей растворимостью ПОД в таких растворителях, как N-метилипирролидон, тетрахлорэтан и т. п.

Однако свойства полимеров, как известно, зависят не только от присутствия в составе полимерных цепей тех или иных структурных фрагментов, но и от порядка их расположения в полимерной цепи.

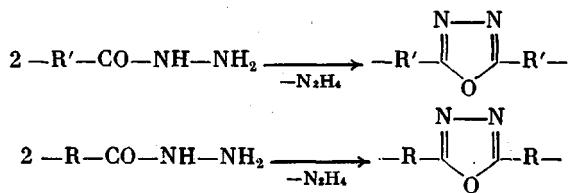
Если синтез ПОД указанного состава провести одностадийным способом и при этом использовать соответствующие ароматические дикарбоновые кислоты и гидразины или же дигидразиды этих кислот, то образование 1,3,4-оксадиазольных циклов может быть связано с протеканием по крайней мере следующих реакций: 1) взаимодействие карбоксильных групп с гидразином



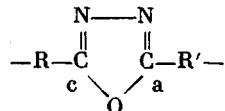
2) взаимодействие карбоксильных групп с гидразидными группами



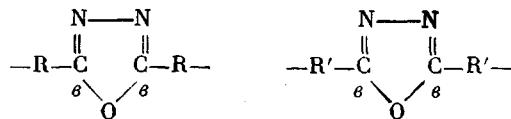
3) взаимодействие гидразидных групп между собой



В целом данный способ синтеза ПОД способствует образованию в полимерных цепях трех типов последовательностей: гетеротриад



и гомотриад



Исходя из необходимости выявления условий синтеза карбового ПОД с оптимальными свойствами, нами впервые проведена количественная оценка содержания гетеро- и гомотриад в ПОД, содержащих в основной цепи 1,3,4-оксациазолиленовые, 4,4'-дифениленфталидные и *m*-фениленовые радикалы.

Синтез ПОД осуществляли в полифосфорной кислоте (84% P₂O₅) в токе аргона при 140° в течение 2 ч. Для этого использовали четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, вводом и выводом инертного газа.

Исходными реагентами служили ДФФДК в виде белого кристаллического вещества с т. пл. 305–308°, дигидразид ДФФДК в виде белого кристаллического вещества с т. пл. 256–257°; дигидразид изофталевой кислоты (ДГИК), перекристаллизованный из смеси изопропилового спирта с водой (1:1), с т. пл. 224–226°, изофталевая кислота (ИФК) с т. пл. 346–347°, гидразинсульфат в виде белого кристаллического порошка с т. пл. 252–254°.

ПОД выделяли путем постепенного приливания реакционной массы к дистилированной воде. После промывки водой от следов ортофосфорной кислоты и ацетоном от непрореагировавших мономеров полимер сушили под вакуумом при 120°.

Синтез 2,5-дифенил-1,3,4-оксациазола осуществляли в условиях, аналогичных условиям синтеза полимера, с использованием в качестве исходных реагентов гидразинсульфата и бензойной кислоты, взятых в мольном соотношении 1:2 соответственно. После выделения из реакционной массы 2,5-дифенил-1,3,4-оксациазол отмывали 10%-ным водным раствором KOH от следов непрореагировавшей бензойной кислоты, а затем перекристаллизовывали из метилэтилкетона.

Строение ПОД изучали методом ЯМР ¹³C-спектроскопии. Для снятия спектров готовили 10%-ные растворы полимеров в тетрахлорэтане. Спектры записывали на спектрометре WH-90 фирмы «Букер» методом Фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами.

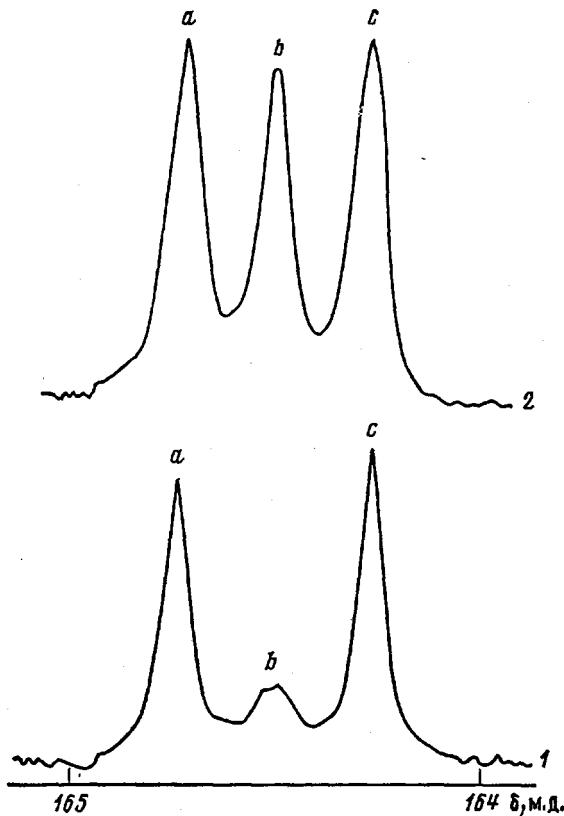
Для оценки содержания гетеро- и гомотриад прежде всего были сопоставлены ЯМР-спектры ПОД, содержащих только один тип ариленового радикала (гомополимеров), со спектрами ПОД, в состав которых входили оба типа ариленовых радикалов (сополимеров). Как видно из спектров, представленных на рисунке, в случае сополимеров сигнал атомов углерода оксациазольного цикла состоит из трех пиков. Сравнение спектров сополимеров со спектрами гомополимеров и модельного соединения (2,5-дифенил-1,3,4-оксациазола) показывает, что внешние пики отвечают гетеротриаде, в то время как центральный пик представляет собой суперпозицию пиков двух гомотриад.

Доля гетеро- и гомотриад ($W_{\text{гет}}$ и $W_{\text{гом}}$), средняя длина блоков гомополимерного состава \bar{l} и коэффициент нерегулярности цепи B были рассчитаны [3] по площади пиков S . При этом использованы следующие соотношения:

$$W_{\text{гет}} = \frac{S_a + S_c}{\sum S}; \quad W_{\text{гом}} = \frac{S_b}{\sum S}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{W_{\text{гет}}}; \quad B = \frac{2}{\bar{l}} = 2W_{\text{гет}}; \quad \sum S = S_a + S_b + S_c$$

Данные, полученные при обсчете ЯМР-спектров, позволили количественно охарактеризовать порядок расположения отдельных фрагментов в цепи сополимеров. Так в ПОД, для синтеза которого использованы ДФФДК и ДГИК, преобладают гетеротриады (рисунок, спектр 1): $W_{\text{гет}} = -0,84$; $W_{\text{гом}} = 0,16$ и $B = 1,68$, в то время как для ПОД, полученного на основе гидразинсульфата и смеси ДФФДК и ИФК (взятых в мольном соотношении 1:1), доля гомотриад существенно выше (рисунок, спектр 2):



Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ растворов в тетрахлорэтане поли-1,3,4-оксадиазолов (показана область сигналов атомов углерода оксадиазольного цикла), полученных из ДФФДК и дигидразида ИФК (1), из гидразинсульфата и смеси ДФФДК и ИФК (1 : 1) (2)

$W_{\text{ret}}=0,68$, $W_{\text{ром}}=0,32$ и $B=1,36$. Промежуточное положение занимает ПОД, полученный из дигидразида ДФФДК и ИФК: $W_{\text{ret}}=0,76$, $W_{\text{ром}}=0,24$ и $B=1,52$.

Приведенные данные со всей очевидностью свидетельствуют о зависимости строения образующегося сополимерного ПОД от природы исходных реагентов. При использовании дигидразидов имеет место их гомоконденсация [1]. В результате нарушается последовательное чередование 4,4'-ди-фениленфталидных и *m*-фениленовых фрагментов вдоль полимерной цепи. Сопоставление ПОД, полученного из ДФФДК и ДГИК, с ПОД, полученным из дигидразида ДФФДК и ИФК, позволяет также заключить, что у дигидразида ДФФДК склонность к гомоконденсации несколько выше, чем у ДГИК. Разновненность, которая реализуется при синтезе ПОД исходя из гидразинсульфата и смеси ДФФДК и ИФК, по-видимому, обусловлена увеличением вероятности образования гомотриад, в результате чего распределение отдельных структур в полимере приближается к среднестатистическому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Тур Д. Р. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 284.
2. Dziewońska M., Grzaka A., Łoziać D. Wiadom. Chem., 1976, т. 30, № 6, S. 405.
3. Слоним И. Я., Васнецов В. А., Булат А. Х., Урман Я. Г., Маркова Г. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2792.
4. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 111.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
23.XI.1982