

Значение энергии активации на первой стадии равно 35 ± 2 , а на второй 51 ± 1 кДж/моль, а значения предэкспоненты $-1,02 \cdot 10^2$ л/моль·с и $1,43 \cdot 10^3$ с⁻¹ соответственно.

Энергия активации определена по зависимости логарифма констант скорости реакции от температуры (рис. 3). Как и следовало ожидать, энергия активации процесса циклизации выше энергии активации стадии ацилирования. Экспериментальные точки кинетических кривых, построенных в координатах $x/a_0(a_0-x)$ от t , независимо от начальной концентрации мономеров ложатся на одну и ту же прямую. Это свидетельствует о том [3], что общий ход процесса лимитируется в основном стадией образования амидокислоты — реакцией второго порядка.

Таким образом, впервые для реакции образования полиимидов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот, синтезированных одностадийным высокотемпературным способом, рассчитаны энергии активации и константы скорости реакций ацилирования и имидизации.

Константы скорости реакции образования полиимида на основе АБ и ДАДФО в *m*-крезоле

T, K	$k_1 \cdot 10^2$ л/моль·с	$k_2 \cdot 10^2$, с ⁻¹
463	1,100	0,205
458	1,020	0,180
453	0,900	0,153
448	0,817	0,132

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 46.
2. Бойко Г. И., Умерзакова М. Б., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 41.
3. Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Папков В. С., Виноградова С. В., Дащевский В. Г., Каймова В. А., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1718.
4. Льевов А. М., Климова В. А., Семенова Л. И. Ж. аналит. химии, 1968, т. 23, вып. 8, с. 1192.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
5.III.1982

УДК 541.64:542.954

ИЗОМЕРНЫЕ ОЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФОНЫ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.

Ранее показано, что окислением поли-*n*-фениленсульфидов могут быть получены поли-*n*-фениленсульфоны с повышенной тепло- и термоокисильной устойчивостью [1]. Поскольку такого рода полимеры содержат в цепи только дизамещенные бензольные кольца, электронная плотность которых понижена за счет двух электроноакцепторных сульфоновых заместителей, их используют в качестве химически стойких к действию электрофильтальных агентов ионообменных материалов [2], волокон, устойчивых к действию концентрированных серной, азотной и других кислот при $\sim 200^\circ$ [3] и т. п. Однако поли-*n*-фениленсульфоны вследствие сильного межцепного взаимодействия являются неплавкими и нерастворимыми высококристаллическими продуктами, что затрудняет их переработку

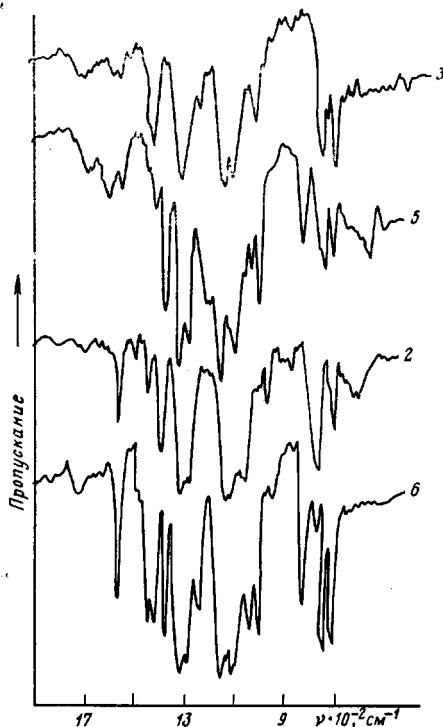


Рис. 1. ИК-спектры изомерных олигофениленсульфонов. Здесь и на рис. 2 номера спектров соответствуют номенклатурой олигомеров в таблице

ИФСД (см^{-1}): 740, 780, 820 – деформационные колебания связей С–Н соответственно орто-, мета- и пара-дизамещенных бензольных колец (в зависимости от состава исходного ИФСД); 1470 и 1570 – скелетные колебания связей С–С ароматических циклов и 3100 – слабые полосы валентных колебаний связей С–Н этих же циклов, а также полосы поглощения, отсутствующие в спектрах исходных ИФСД, в области 1120–1160 и 1320–1340 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями сульфоновых групп ароматических сульфонов [5]. Эти результаты в сочетании с данными элементного анализа, хорошо совпадающими с расчетными (таблица), свидетельствуют о том, что полученные продукты представляют собой олигофениленсульфоны изомерного строения.

По данным термомеханических испытаний (рис. 2), ИФСН в отличие от поли-*n*-фениленсульфона размягчаются в зависимости от строения при 120–330°, что на ~100–230° выше по сравнению с исходными ИФСД [4].

Согласно результатам динамического ТГА на воздухе (таблица), термоокислительная устойчивость ИФСН ниже, чем у поли-*n*-фениленсульфона, но несколько превышает исходные ИФСД. В зависимости от состава термоокислительная устойчивость исследованных ИФСН убывает в следующем ряду: пара->пара-+мета->мета->пара-+мета-+ортого->≥пара-+ортого->ортого-.

Аналогичный ряд зависимости наблюдали и при сравнении температуры плавления ИФСН (таблица), что обусловлено нарушением упорядоченности их кристаллической структуры. Сравнение дебаеграмм образцов показало, что основные рефлексы полимеров, содержащих в цепи пара-, мета- и орто-замещенные бензольные

и практическое использование. Поэтому представляло интерес нарушить упорядоченность структуры полифениленсульфонов за счет введения в цепь изомерных фениленовых фрагментов и получить таким образом термопластичные и растворимые полимеры. С этой целью для синтеза изомерных олигофениленсульфонов (ИФСН) в качестве исходных соединений были использованы аморфные и растворимые изомерные олигофениленсульфиды (ИФСД) с низкой температурой размягчения [4].

Окисление ИФСД проводили 30%-ным водным раствором перекиси водорода в среде уксусной кислоты по аналогии с окислением поли-*n*-фениленсульфида [1]. Полученные с выходом ~90% продукты представляли собой (в отличие от исходных ИФСД), кристаллические порошки светло-серого или белого цвета, растворимые в N-метилпирролидоне, ДМФ, ДМСО и других высококипящих органических растворителях, но нерастворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, спирте и т. п.

В ИК-спектрах полученных полимеров (рис. 1) имеются полосы поглощения, общие с исходными

полимерами (рис. 2) – валентные колебания связей С–Н, скелетные колебания ароматических циклов и слабые полосы поглощения, отсутствующие в спектрах исходных ИФСД, в области 1120–1160 и 1320–1340 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями сульфоновых групп ароматических сульфонов [5]. Эти результаты в сочетании с данными элементного анализа, хорошо совпадающими с расчетными (таблица), свидетельствуют о том, что полученные продукты представляют собой олигофениленсульфоны изомерного строения.

По данным термомеханических испытаний (рис. 2), ИФСН в отличие от поли-*n*-фениленсульфона размягчаются в зависимости от строения при 120–330°, что на ~100–230° выше по сравнению с исходными ИФСД [4].

Согласно результатам динамического ТГА на воздухе (таблица), термоокислительная устойчивость ИФСН ниже, чем у поли-*n*-фениленсульфона, но несколько превышает исходные ИФСД. В зависимости от состава термоокислительная устойчивость исследованных ИФСН убывает в следующем ряду: пара->пара-+мета->мета->пара-+мета-+ортого->≥пара-+ортого->ортого-.

Аналогичный ряд зависимости наблюдали и при сравнении температуры плавления ИФСН (таблица), что обусловлено нарушением упорядоченности их кристаллической структуры. Сравнение дебаеграмм образцов показало, что основные рефлексы полимеров, содержащих в цепи пара-, мета- и орто-замещенные бензольные

Структура и некоторые свойства олигофениленсульфонов

Олиго- мер	Элементарное звено	\bar{M}_n	$T_{\text{пл}}^{\circ}$ *	$\eta_{\text{пр}, \text{дл/г}}$ **	Потери в веся, % ***		Найдено **** S, %
					300°	400°	
1	$-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-]_n-$	6500 (по кон- цевым группам)	разлаг. 500	нераство- рим	—	5	22,21
2	$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-]_n-$	1780	310—315	0,11	4	8	22,35
3	$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-]_n-$	700	120—125	0,056	10	80	20,22
4	$-[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)_1,5\dots$ $\dots-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)]_n-$	2200	325—330	0,10	2	6	22,26
5	$-[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)_1,5\dots$ $\dots-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)]_n-$	1050	280—285	0,087	5	15	22,14
6	$-[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)_1,1\dots$ $\dots-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)_0,1\dots$ $\dots-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-)_0,8]_n-$	1410	285—290	0,093	5	15	21,91

* Микронагревательный столик Коффлера.

** 0,1 г олигомера на 10 мл N-метилпирролидона, 20°.

*** ДТГА на воздухе, 5 град/мин.

**** Вычислено S для элементарного звена $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$: 22,80%.

кольца (таблица, полимеры 1, 4—6), совпадают, что обусловлено, по-видимому, кристаллизацией их в ромбическую ячейку поли-*n*-фениленсульфона [6]. Причем упорядоченность кристаллической структуры в этом ряду полимеров, как следует из качественного сравнения дебаеграмм, понижается. В то же время дебаеграммы олиго-*m*- и олиго-*o*-фениленсульфонов (таблица, полимеры 2 и 3) менее четкие и имеют рефлексы, отличные от рефлексов поли-*n*-фениленсульфона. Одновременно с понижением упорядоченности структуры улучшается растворимость ИФСН в органических растворителях. В отличие от нерасторимого поли-*n*-фениленсульфона олигомеры, содержащие пара- и мета- или только мета-замещенные бензольные кольца (таблица, полимеры 2 и 4), растворимы в полярных высококипящих растворителях при нагревании, в то время как все ИФСН, содержащие орто-замещенные бензольные кольца (таблица, полимеры 3, 5, 6), растворимы в этих же растворителях при комнатной температуре.

Таким образом, изомерные олигофениленсульфоны размягчаются при температурах на 100—230° выше по сравнению с полифениленсульфидами и их теплостойкость можно регулировать за счет изменения изомерного состава вплоть до температуры термодеструкции при сохранении растворимости олигомеров.

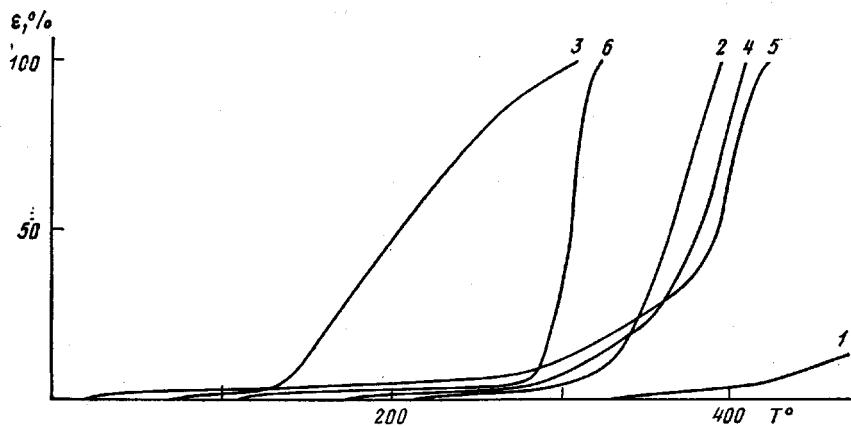


Рис. 2. Термомеханические кривые изомерных олигофениленсульфонов

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 533.
2. Hodgdon R. B. Pat. 4110265 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1979, v. 90, № 14, 105188.
3. Слесарева Л. Н., Перепечкина Е. П., Мандросова Ф. М., Багданов М. Н., Волохина А. В. I Междунар. симп. по хим. волокнам.—Калинин, 1974, 160 с. (Препринт/ВНИИСВ).
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Пыряткин В. А., Юнников В. В., Ливен А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 682.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 160, 209.
6. Цвапкин Д. Я., Папков Б. С., Дубовик И. И., Сергеев В. А., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 366.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
11.III.1982