

полифенилхиноксалинов в растворе и в твердой фазе позволяют полагать, что эти процессы характеризуются большими отрицательными величинами функции Гиббса, а следовательно, и высокими значениями констант равновесия. Данное заключение основано на предположении о том, что изученные процессы характеризуются положительным изменением энтропии. Для твердофазной поликонденсации, например, это вполне очевидно, поскольку уже при температурах выше 373 К основной вклад в энтропию реакции будет вносить абсолютная энтропия четырех молей газообразной воды, выделяющейся в процессе реакции. Значит, можно достаточно основательно полагать, что синтез полифенилхиноксалинов является практически необратимым и приводит к образованию полимеров с высокой степенью поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 227.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966, ч. II, с. 177.
3. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1770.
4. Hagnauer G. L., Mulligan G. Polymer Preprints, 1972, v. 13, p. 128.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
16.IV.1985

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

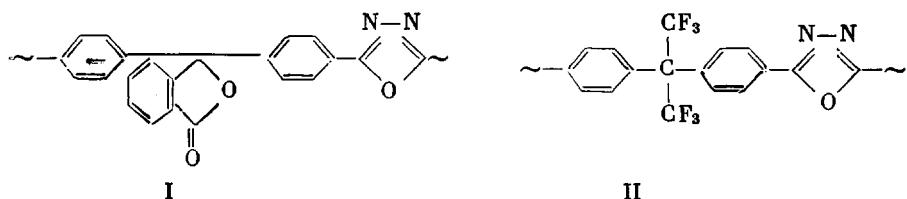
УДК 541.64:539.199

О МЕЖЦЕПНОМ ОБМЕНЕ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИОКСАДИАЗОЛОВ

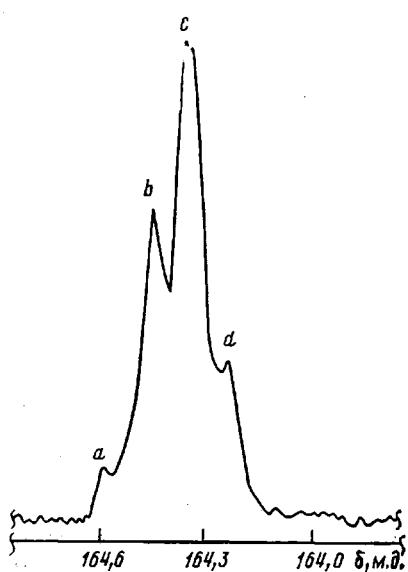
Черников А. Я., Петров Г. Н., Бурай А. Х.,
Яковлев М. Н., Урман Я. Г., Слоним И. Я.,
Коршак В. В.

В работе [1] на примере поли-(2,5-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола) показано, что в одностадийном процессе образования поли-1,3,4-оксадиазолов в среде полифосфорной кислоты (ПФК) возможно протекание обменных реакций между 1,3,4-оксадиазольными циклами полимерной цепи и реакционноспособными карбоксильными ($-COOH$) и гидразидными ($-CONHNH_2$) группами исходных мономеров. В условиях проведения эксперимента (140° , 5 ч) участие концевых групп не проявилось, что обусловлено их небольшой концентрацией.

С целью выявления обменных превращений за счет концевых групп смесь двух гомополимеров строения

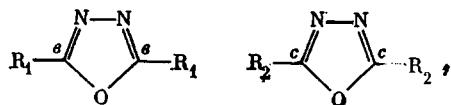


была прогрета в ПФК (84% P_2O_5) в течение 2 ч при 200° . Приведенная вязкость η_{sp} была измерена для 0,5%-ных растворов полимера в N-метилпирролидоне и составляла 0,67 и 0,63 дL/g для гомополимеров I и II соответственно. Выбор более высокой, чем в работе [1], температуры лимити-

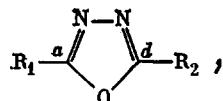


Спектр ЯМР ^{13}C полимера, полученного нагреванием смеси гомополимеров I и II в ПФК при 200° в течение 2 ч

состоит из двух пиков, в спектре смеси в ПФК при 200° (рисунок), аналогичный сигнал расщеплен на четыре пика (164,61; 164,47; 164,38 и 164,24 м.д.). При этом центральные пики отвечают гомотриадам (или «блочным» диадам)



а крайние — гетеротриаде (или «границной» диаде)



где R_1 — n,n' -дифениленфталид, а R_2 — n,n' -(2,2-дифениленгексафторпропилен). (Буквы на формулах соответствуют буквам на спектре.)

По соотношению площадей этих пиков на основе известных формул [2, 3] рассчитано, что средняя длина блоков, состоящих из R_1 -содержащих звеньев, равна 8,0; средняя длина блоков, состоящих из R_2 -содержащих звеньев — 5,0; коэффициент нерегулярности цепи B составляет 0,30.

Для установления наличия межцепного обмена было проведено сравнение длины блоков, состоящих из R_1 -содержащих звеньев, со средней степенью полимеризации гомополимера I. Для этого, исходя из значений характеристической вязкости этого полимера в диметилацетамиде, равной 0,51 дл/г, по формуле $[\eta] = KM^\alpha$ (где $K = 12,0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,56$), приведенной в работе [1], была рассчитана средняя молекулярная масса полимера M_n , составившая $4 \cdot 10^3$. Учитывая, что M_n , полученная из измерений вязкости, близка к средневесовой молекулярной массе, а коэффициент полидисперсности по данным работы [1] для полимера равен трем, была оценена среднечисленная молекулярная масса полиоксадиазола, составившая $6 \cdot 10^3$, что отвечает степени полимеризации 46.

Таким образом, в ходе прогревания смеси гомополимеров образовался

ровался, с одной стороны, необходимостью создания условий для более яркого проявления действия концевых групп, содержание которых в полимерах составляло лишь несколько мольных процентов, с другой — необходимостью предотвращения протекания каких-либо других деструктивных превращений полимеров (например, термоокислительных). Осаждением полученного раствора в воду с последующей промывкой и сушкой был выделен полимерный продукт с $\eta_{\text{пп}} = 2,3$ дл/г, который исследовали при помощи ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Для снятия спектров использовали 15%-ный раствор полимера в тетрахлорэтане. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукнер» методом фурье-преобразования с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами.

В отличие от спектра простой смеси двух полимеров, в котором сигнал углеродного атома оксадиазольного цикла полимера, полученного прогреванием смеси в ПФК при 200° (рисунок), аналогичный сигнал расщеплен на четыре пика (164,61; 164,47; 164,38 и 164,24 м.д.). При этом центральные

сополимер со средней длиной R_1 -содержащих блоков в 5,5 раза меньшей, чем средняя степень полимеризации соответствующего исходного гомополимера, что свидетельствует о протекании в выбранных условиях межцепного обмена. Изменение приведенной вязкости конечного полимера по сравнению с исходными, вероятно, связано как со сдвигом равновесия реакции образования полимера в сторону более высокомолекулярного продукта, на наличие которого указано в работе [1], так и с побочной реакцией по фталидному циклу [4], приводящей на ранних стадиях к разветвлению, а затем к спшивке макромолекул. Подтверждением протекания второго типа взаимодействий является нерастворимость полимерного продукта, полученного после прогревания смеси гомополимеров при 200° в течение 5 ч. Однако следует отметить, что реакция по фталидным группировкам протекает за 2 ч не более чем на 2%, поскольку в спектре ЯМР ^{13}C продукта сигналы фталимидного фрагмента, являющегося результатом побочной реакции, не обнаружены¹.

При проведении аналогичного эксперимента с прогреванием в ПФК при 200° на гомополимерах с блокированными концевыми группами в спектре ЯМР ^{13}C выделенного продукта не были обнаружены сигналы, отвечающие граничным диадам, что подтверждает сделанный в работе [1] вывод об отсутствии обменных реакций между макромолекулами по 1,3,4-оксадиазольным циклам.

Таким образом, для поли-1,3,4-оксадиазолов в полифосфорной кислоте возможно протекание межцепного обмена по реакции с участием концевых групп макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Тур Д. Р., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 74.
2. Васнецов В. А., Кучанов С. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2194.
3. Чернихов А. Я., Овчинников С. Ю., Булав А. Х., Яковлев М. Н., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 772.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 2, с. 439.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, с. 97.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
16.IV.1985

¹ Чувствительность метода ЯМР ^{13}C -спектроскопии при оценке содержания фталимидных фрагментов в карбовых полиоксадиазолах находится в пределах не ниже 2%.

УДК 541.64:542.954:547(415+553)

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНИМИДОСУЛЬФИДОВ ИЗ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА, АРОМАТИЧЕСКИХ ДИТИОЛОВ И ДИАМИНОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С.

Ранее полиариленимидосульфиды (ПАИ) были получены полиприсоединением дитиофенолов с бисмалеинимидаами (БМИ) [1-4].

В настоящем сообщении мы попытались использовать для синтеза ПАИ известную реакцию нуклеофильного присоединения ароматической тиольной группы к электронодефицитной двойной связи малеинового ангидрида (МА) [5].

С этой целью проводили взаимодействие МА с двухъядерными 4,4'-дитиофенолами с последующим полиамидированием образующегося серосодержащего диангидрида 4,4'-диаминодифенилметаном и термической цик-