

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

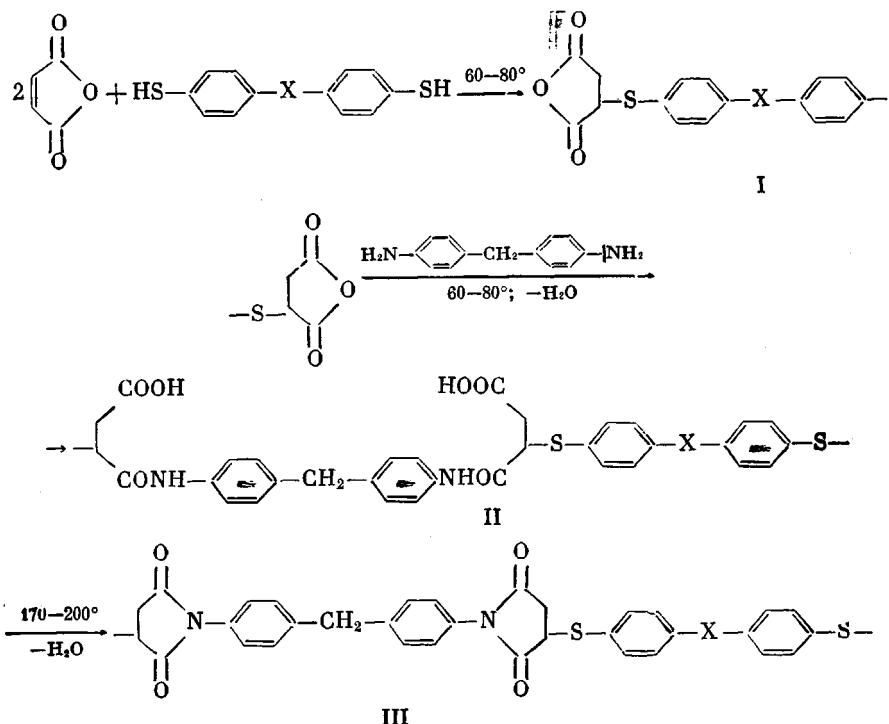
Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С.

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-

лизацией полиамидокислоты по схеме



где X=O, S или прямая углерод-углеродная связь.

Исследование первой стадии процесса — нуклеофильного присоединения 4,4'-дитиолдифенилсульфида к МА показало, что эта реакция протекает легко и с количественным выходом как в расплаве, так и в растворе в протонодонорных растворителях. Однако выделенным продуктом присоединения оказался не ожидаемый диангидрид I, а тетракарбоновая кислота, что связано, по-видимому, с неустойчивостью и легкостью гидролиза серосодержащего диангидрида. Учитывая это, при синтезе ПАИ промежуточный продукт I не выделяли, а стадию получения полиамидокислоты II и ПИ III проводили по аналогии с методикой получения ПИ на основе ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов — полiamидирование при 60–80°, а циклизацию полиамидокислоты — в растворе при 170–200° [6].

Полученные с выходом 65–81% полимеры (таблица) представляют собой аморфные светло-желтые порошки, размягчающиеся (по термоме-

Влияние строения дитиофенола на выход и свойства ПАИ

Исходный дитиофенол	Температура циклизации, °C	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$M \cdot 10^3$	Элементный анализ **			
					C	H	N	S
HS--O--SH	180–200	81,2	0,12	80	62,45 66,89	4,12 4,05	5,26 4,56	10,53 10,81
HS--S--SH	180–200	65,6	0,26	53	64,92 65,13	4,06 3,94	4,13 4,61	14,46 15,79
HS---SII	160–180	72,3	0,20	14	64,89 68,75	4,70 4,16	4,31 4,86	10,59 11,11

* 0,1 г полимера на 10 мл N-метилпирролидона, 25°.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

ханическим кривым) при 140–200°. В ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения 1,4-дизамещенных бензольных колец (820 см^{-1}), валентных колебаний связей фенил – сера (1090 см^{-1}), колебаний связей C–H имидных циклов (1380 см^{-1}), ароматических колец (1480 и 1570 см^{-1}), а также карбонильных групп в имидных циклах (1720 и 1780 см^{-1}). Кроме того, в спектрах полимера на основе 4,4'-дитиолдифенилоксида имеется интенсивная полоса поглощения простой эфирной связи (1240 см^{-1}). Из этих данных следует, что ИК-спектры полученных полимеров содержат те же полосы поглощения, что и спектры ПАИ, синтезированных полиприсоединением дитиофенолов с БМИ [2, 3].

Подобно высокомолекулярным ПАИ [3, 4], полученные полимеры растворимы только в высококипящих полярных органических растворителях и из растворов образуют пленки. Их ММ, определенная в растворе в N-метилпирролидоне на ультракентрифуге, достигает 80 000 (таблица). Однако тот факт, что ПАИ с большей ММ имеют меньшую вязкость раствора, свидетельствует, по-видимому, о наличии разветвлений в макромолекулах полимеров, получаемых по данному способу. Одной из возможных причин получения разветвленных полимеров является, вероятно, реакция нуклеофильного раскрытия сукцинимидных циклов в полимере амино- или тиольными группами, описанная недавно на примере полиаминоимидов [7, 8].

Получение исходных дитиофенолов описано нами ранее [3].

Взаимодействие 4,4'-дитиолдифенилсульфида с МА в масце. 1,96 г (0,02 моля) МА перемешивали с 2,50 г (0,01 моля) 4,4'-дитиолдифенилсульфида в расплаве при 110° в течение 30 мин. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход тетракарбоновой кислоты 3,8 г (78,8% от теоретического). Т. пл. 208–210°. Продукт растворим в горячей воде.

Найдено, %: С 50,33; Н 3,61; S 19,83. $C_{20}H_{18}S_3O_8$. Вычислено, %: С 49,79; Н 3,73; S 19,92. ИК-спектр 1700, 3000–3600 см^{-1} (карбоксильные группы).

Взаимодействие 4,4'-дитиолдифенилсульфида с МА в растворе. Раствор 2,45 г (0,025 моля) МА и 3,125 г (0,0125 моля) 4,4'-дитиолдифенилсульфида в 25 мл свежеперегнанного трикрезола перемешивали в инертной среде 3 ч при 60°. После осаждения продукта реакции водой и перекристаллизации из уксусной кислоты выход тетракислоты 4,8 г (79,7% от теоретического). Т. пл. 207–209°.

Найдено, %: С 48,13; Н 3,72; S 19,90. $C_{20}H_{18}S_3O_8$. Вычислено, %: С 49,79; Н 3,73; S 19,92.

Синтез ПАИ. К раствору 1,96 г (0,02 моля) МА в 5 мл трикрезола при перемешивании в токе аргона добавляли по каплям в течение 10 мин раствор 2,34 г (0,01 моля) 4,4'-дитиолдифенилоксида в 10 мл трикрезола и перемешивали смесь при 70° в течение 2 ч. К образовавшемуся оранжевому раствору добавляли по каплям раствор 1,98 г (0,01 моля) 4,4'-диаминодифенилметана в 10 мл трикрезола, перемешивали реакционную массу при 70–80° 2 ч, затем сильно увеличивая ток аргона повышали температуру до 170–200° и выдерживали при этой температуре 5–6 ч. После охлаждения полимер из раствора осаждали 150 мл метанола, выпавший осадок экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета 4 ч и сушили при 50° в вакууме 5 мм рт. ст. до постоянного веса.

Аналогично получены полимеры на основе других дитиолов. Выход и свойства ПАИ приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Ливен А. В., Ерж Б. В. А. с. 745911 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 25, с. 121.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 394.
- Sergeev V. A., Nedelkin V. I. Acta Polymertica, 1982, B. 33, № 11, S. 647.
- White J. E., Scaia M. D. Polymer, 1984, v. 25, № 6, p. 850.
- Zienty F. B., Vineyard B. D., Schleppnik A. A. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 9, p. 3140.
- Vinogradova S. V., Yugodskij Y. S. Faserforsch. und Textiltechn. Zeitschrift fur Polymerforschung, 1977, B. 28, № 11, S. 581.
- Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1983, v. 21, № 1, p. 245.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутов В. И., Цыряпкин В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1936.

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

Поступила в редакцию
18.IV.1985