

Для менее изученной системы ПАА+вода+метанол ситуация представляется аналогичной. Для образца б ($c \leq 0,01$ г/дл) переходу клубок — глобула отвечает $\gamma = 0,5$ [7]. Это значение больше, чем при θ -составе ($\gamma_\theta = -0,41$) и существенно больше, чем соответствующее содержание метанола в точке помутнения при данной концентрации полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
2. *Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 192 с.
3. *Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
4. *Stěpánek P., Koňák C., Sedláček B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1214.
5. *Nishio I., Sun S.-T., Swislow G., Tanaka T.* // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
6. *Барановская И. А., Кленин С. И., Молотков В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 607.
7. *Кленин С. И., Быкова Е. Н., Барановская И. А., Молотков В. А., Курлянкина В.* // Тез. докл. XX науч. конф. ИВС АН СССР «Химия и физика высокомолекулярных соединений». Л., 1983. С. 58.
8. *Klein J., Conrad K.-D.* // Makromolek. Chem. 1978. V. 179. № 6. S. 1635.
9. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 176 с.
10. *Elias H.-G.* // Fractional of Synthetic Polymers, Principles and Practices/Ed. by Tung L. H. N. Y., 1977. P. 345.
11. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2149.
12. *Щеголев С. Ю.* Дис... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 265 с.

Научно-исследовательский
институт химии
при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
17.XII.1986

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНХИНОДИИМИДОВ СЕЛЕКТИВНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОННАМИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,
Бахмутов В. И.

Ранее нами синтезирован и описан ряд новых полимеров — полиарилентиохинодиимидов [1, 2], обладающих свойствами высокоомных полупроводников [3]. В продолжение работы по синтезу и исследованию свойств полигетероариленов со связью сера — азот в основной цепи нами были получены кислородсодержащие аналоги тиохинодиимидов — полиариленсульфонхинодиимиды (ПАСХ). Поскольку прямой синтез не представлялся возможным, была предпринята попытка получить такие полимеры окислением полиариленсульфонамидов (ПАСА).

Двухъядерные ароматические дисульфохлориды получали с использованием хлорсульфоновой кислоты по известной методике [4]. 1,3-Фенилендисульфохлорид перекристаллизовывали из бензола. Температуры плавления всех веществ совпадают с литературными данными. 1,4-Фенилендиамин кипятили с активированным углем и перекристаллизовывали из изопропилового спирта, $T_{пл}=140^\circ$, что соответствует литературным данным.

Для получения N,N'-бис-(фенилсульфо)-1,4-фенилендиамина к раствору 1,5 г (0,0138 моля) 1,4-фенилендиамина (ФДА) и 3,7 мл пиридина в 50 мл CH_2Cl_2 прика-

пывали 7,1 мл (0,0277 моля) свежеперегнанного бензольсульфохлорида в 50 мл CH_2Cl_2 . По окончании прикапывания перемешивали 2 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 500 мл воды и сушили до постоянного веса. Выход 4,01 г, 74,2% от теоретического. После перекристаллизации из этанола $T_{\text{пл}}=248^\circ$, что соответствует литературным данным [5].

$\text{N,N}'\text{-Бис-}(\text{фенилсульфо})\text{хинодимид}$ синтезировали окислением $\text{N,N}'\text{-бис-}(\text{фенилсульфо})\text{-1,4-фенилендиамина}$ тетраacetатом свинца в ледяной уксусной кислоте по известной методике [5].

ПАСА получали двумя методами — в растворе и методом эмульсионной поликонденсации.

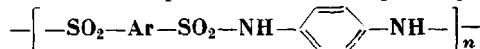
Синтез в растворе проводили следующим образом. К раствору 4,60 г (0,012 моля) 4,4'-дисульфохлорида дифенилсульфида в 100 мл CH_2Cl_2 при перемешивании приливали раствор 1,29 г (0,012 моля) ФДА и 1,9 мл (0,024 моля) пиридина в 150 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали 2 ч, выпавший полимер отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве ДМФА и высаждали в воду. Полимер отфильтровывали, промывали на фильтре большим количеством воды и сушили до постоянного веса. Выход 2,15 г (42,9% от теоретического). Другие свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Синтез ПАСА эмульсионной поликонденсацией проводили по известной методике [6]; выход и свойства полимеров приведены в табл. 1.

ПАСХ получали селективным окислением ПАСА как в растворе, так и в суспензии. При окислении в суспензии в колбу загружали 0,96 г (0,0023 моля) ПАСА,

Таблица 1

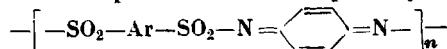
Условия синтеза и некоторые свойства полиариленсульфонамидов



—Ar—	Способ синтеза	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	T^0 размягч	Температура 10%-ной потери в весе
	В растворе	53,5	0,350	220	320
	В эмульсии	96,5	0,139	Не размягчается	390
	В растворе	42,9	0,295	200	340
	В эмульсии	99,2	0,096	190	340

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые свойства полиариленсульфонхинодимидов



—Ar—	Метод синтеза (окисления)	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	Элементный анализ * %		T^0 размягч	Температура 10%-ной потери в весе, $^\circ\text{C}$
				N	S		
	В растворе	90,3	0,072	6,72 7,00	15,03 16,00	85	180
	В суспензии	90,6	0,210	7,37 7,29	14,96 16,67	Не размягчается	350
	В суспензии	70,0	0,283	6,78 6,73	21,63 23,1	200	300
	В растворе	53,8	0,031	8,99 9,09	19,79 20,78	180	300

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

синтезированного из дисульфохлорида дифенилсульфида, 100 мл ледяной уксусной кислоты и при перемешивании добавляли 2,22 г (0,0069 моля) фенилиодозоацетата (получен по методике [7]). Перемешивали 4 ч, полимер отфильтровывали, промывали водой и метанолом и сушили до постоянного веса. Выход 0,67 г (70,0%). Другие свойства ПАСА приведены в табл. 2.

При окислении в растворе к раствору 2,00 г (0,00645 моля) ПАСА на основе 1,3-фенилендисульфохлорида в 500 мл диоксана приливали при комнатной температуре раствор 6,23 г (0,0194 моля) фенилиодозоацетата в 200 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивали 4 ч, отфильтровывали раствор от незначительного количества выпавшего осадка и выливали в 7 л воды. Полимер отфильтровывали, промывали

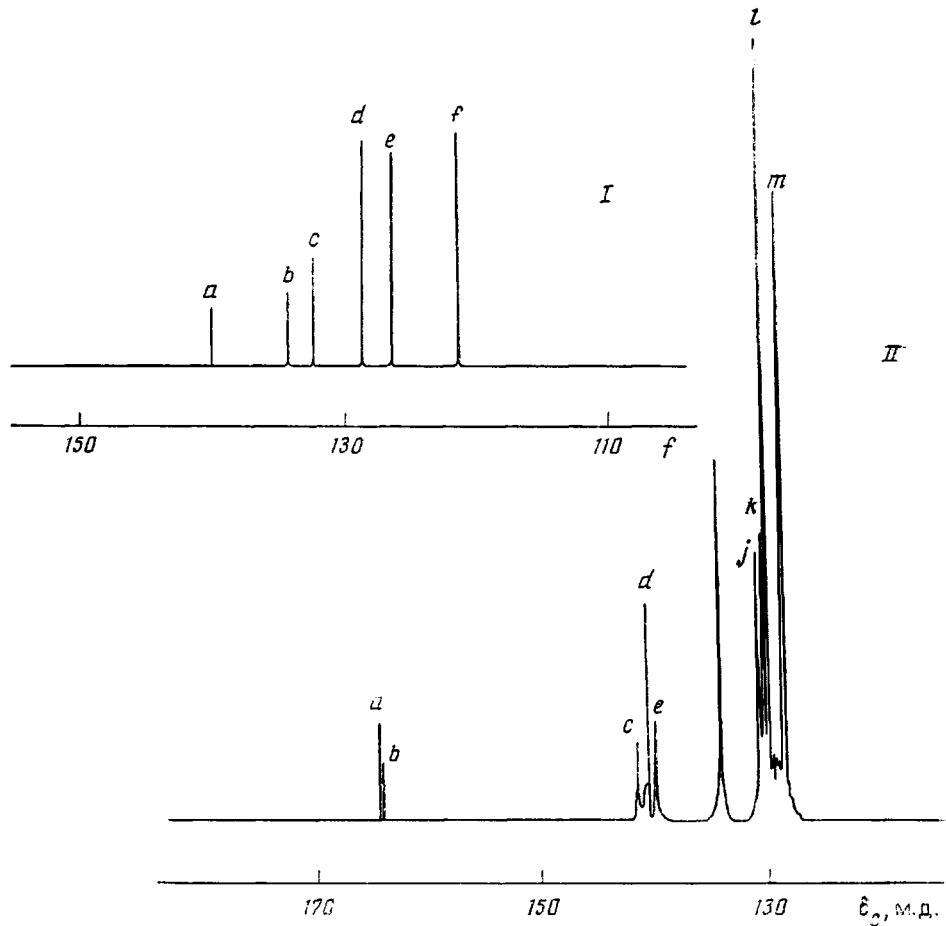


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C {Н} N,N'-бис-(фенилсульфо)-1,4-фенилендиамина (I) и N,N'-бис-(фенилсульфо)хинодиимида (II). I: a – 139,8; b – 134,3; c – 132,4; d – 128,7; e – 126,5; f – 121,3 м.д.; II: a – 163,8; b – 163,7; c – 141,2; d – 140,2; e – 139,6; f – 134,0; j – 130,3; k – 130,2; l – 129,7; m – 128,1 м.д.

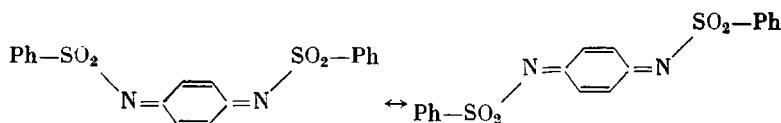
водой и сушили до постоянного веса. Выход 1,04 г (52,3%). Другие свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 для таблеток с KBr, спектры ПМР и ЯМР ^{13}C – на приборе WP-200SY. ТГА полимеров проводили при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин на дериватографе фирмы МОМ.

Исходные полимеры (полиариленсульфонамиды) были ранее подробно описаны в литературе [6]. В ИК-спектрах ПАСА имеются полосы, характерные для сульфоновых групп (1340 и 1180 см^{-1}), аминогрупп (1620 и 3300 см^{-1}) и фенильных фрагментов (830 , 1380 , 1520 , 1580 см^{-1}). В ПМР-спектрах для всех исследованных образцов характерно наличие

синглета 7,125 м.д. ароматических протонов фрагмента фенилендиамина и группы полос ароматических протонов остатка дисульфохлорида.

Вначале предполагали перенести известный из литературы метод окисления низкомолекулярных сульфонамидов в хинодиимины на полимеры, в связи с чем воспроизвели реакцию окисления N, N'-бис-(фенилсульфо)-1,4-фенилендиамина тетраacetатом свинца в N, N'-бис-(фенилсульфо)хинодиимид [5]. Реакция проходит гладко с практически количественным выходом. В ИК-спектрах характерными признаками окисления в хинодиимидную структуру являются отсутствие полос 915 и 3240 см⁻¹ протонов аминогрупп и появление интенсивной полосы 870 см⁻¹ СН колебаний хинодиимидного фрагмента и полосы 1565 см⁻¹ колебаний связи C=N. В ПМР-спектрах при переходе к хинодиимидной структуре исчезает сигнал протонов при азоте (синглет с $\delta=8,85$ м.д.), сигнал ароматических протонов (мультиплет в области 7,5–7,8 м.д.) сдвигается на 0,2 м.д. в слабое поле, а также появляются сигналы системы AB ($J_{AB}=12$ Гц, $\delta_A=8,15$ м.д., $\delta_B=7,10$ м.д.), которые относятся к протонам двух изомеров



Их магнитная неэквивалентность обусловлена заторможенным вращением вокруг связи C=N. Литературные данные подтверждают приведенные результаты и их интерпретацию [8].

Рентгеноструктурное исследование N,N'-бис-(фенилсульфо)-1,4-фенилендиамина свидетельствует о том, что молекула имеет неплоское скрученное строение, а водородные связи объединяют молекулы в бесконечные цепи вдоль направления 011 [9].

Однако попытка окисления ПАСА тетраacetатом свинца к успеху не привела, что подтверждают ИК- и ПМР-спектры. В качестве окислителей в указанной реакции были также использованы Na₂Cr₂O₇, H₂O₂ и NaClO. Конечные продукты отличались от исходного полимера углубленной окраской (до черной) и постепенным (с ужесточением условий окисления) уменьшением растворимости, однако характерных признаков хинодиимидной структуры спектральными методами не обнаружено. Очевидно, что перечисленные реагенты не являются специфическими для данной реакции и ведут к неконтролируемому окислению ПАСА.

Положительные результаты дало использование для окисления полимеров фенилиодозоацетата PhI(AcO)₂ (ФИА). При исследовании условий окисления было обнаружено, что максимальный выход продуктов, обладающих наиболее четко выраженными признаками наличия хинодиимидных фрагментов, достигается при соотношении ПАСА : ФИА = 1 : 3. Другая особенность процесса при проведении реакции в растворе – образование нерастворимой фракции, количество которой возрастает с повышением избытка ФИА (27,7 и 35,4 % при 2,75 и 4,70-кратном мольном избытке соответственно) при заданной исходной концентрации полимера. Количество нерастворимого продукта удалось понизить до ~5 % за счет трехкратного уменьшения концентрации ПАСА в реакционной смеси (с 0,02 до 0,006 осново-моль/л). При проведении реакции при 80° образуются темноокрашенные продукты не имеющие, по данным ИК-спектроскопии, хинодиимидных фрагментов.

В результате за оптимальные были приняты следующие условия: трехкратный избыток окислителя, концентрация полимера <0,01 осново-моль/л и температура 20°.

Анализ ИК-спектров, полученных после окисления продуктов, подтверждает предполагаемое строение полимеров: во-первых, резко пони-

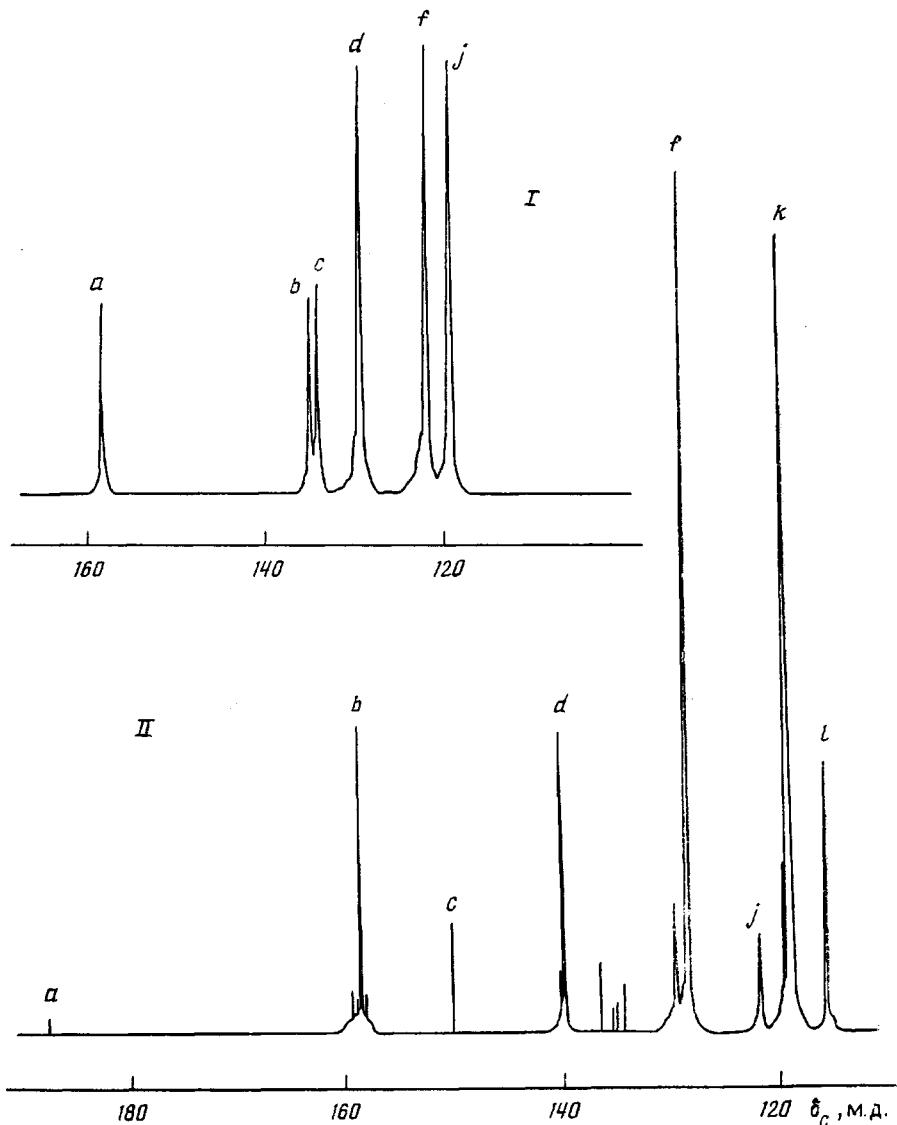


Рис. 2. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ полимеров на основе 4,4'-дисульфохлорида дифенил-оксида – полисульфонамида (I) и полисульфонхинодимида (II). I: a – 159,1; b – 135,4; c – 134,5; d – 129,8; f – 122,1; j – 119,4 м.д.; II: a – 187,8; b – 158,7; c – 150,2; d – 140,0; f – 128,5; j – 121,9; k – 119,1; l – 115,8 м.д.

жается интенсивность широкой полосы 3300 см^{-1} колебаний вторичных аминогрупп, что свидетельствует об уменьшении их числа; во-вторых, появление хинодимидных фрагментов характеризуется полосами 1660 см^{-1} (колебания связи $\text{C}=\text{C}$ хинодимидного кольца) и 880 см^{-1} (колебания CH этих фрагментов). Уширение полосы 3600 см^{-1} можно объяснить появлением в продуктах гидроксильных групп в результате гидролиза, колебания которых накладываются на колебания аминогрупп. Слабая полоса 1720 см^{-1} позволяет предположить наличиеmonoхинониминных фрагментов $-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$, образующихся вследствие побочного процесса более глубокого окисления ПАСА (в частности концевых аминогрупп). Нужно отметить, что ИК-спектры растворимой и нерасторимой фракций продукта окисления практически идентичны.

В спектрах ПМР ПАСХ нужно отметить резкое понижение интенсивности сигнала с $\delta=7,1$ м.д. ароматических протонов остатка ФДА. Однако сложность спектров, обусловленная наложением сигналов различных протонов, не позволила надежно интерпретировать полученные данные.

Наиболее полные данные о строении ПАСХ были получены с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C . Из сравнения спектров $\text{N},\text{N}'\text{-бис-}(\text{фенилсульфо})\text{-1,4-фенилендиамина}$ и хинодиимидного производного (рис. 1) следует, что для углеродных атомов хинодиимидного кольца характерны два пика с $\delta=163,8$ и 140,2 м.д. для ключевого и связанного с водородом атомов углерода соответственно.

Сопоставление приведенного на рис. 2 спектра ПАСА на основе дисульфохлорида со спектром модельного соединения и данными расчета хим. сдвигов по инкрементной схеме подтверждает предполагаемое строение полимера, так же как это имеет место в случае других полимеров, приведенных в табл. 1.

При переходе к ПАСХ (рис. 2) в спектре наблюдаются значительные изменения. Уменьшается интенсивность линии, отвечающей углеродным ядрам (CH) кольца фенилендиамина (121,9 м.д.), и возникает новый сигнал с $\delta=140$ м.д. Кроме того, в области 159–160 м.д. также появляется группа новых линий. Вновь возникающие сигналы в этой области могут быть отнесены к углеродным ядрам хиноидного кольца (ключевых), что вытекает из рассмотрения спектров модельных соединений.

Таким образом, можно считать доказанным предположение о наличии в ПАСХ хинодиимидных фрагментов, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Как и следовало ожидать, окисление ПАСА в ПАСХ не проходит на 100% и в ЯМР-спектре ПАСХ есть сигналы, отвечающие поглощению углеродных атомов фрагмента фенилендиамина.

Известно, что к анализу интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C нужно подходить с осторожностью. Тем не менее спектр ПАСХ, приведенный на рис. 2, позволяет сделать ряд качественных выводов. Во-первых, интенсивность сигнала с $\delta=140,0$ м.д. более чем в 2 раза выше интенсивности полосы с $\delta=121,9$ м.д., что указывает на преобладание хинодиимидных фрагментов в цепи и, следовательно, на достижение достаточно глубокой степени окисления. Во-вторых, как видно из рис. 2, интенсивность сигнала с $\delta=140,0$ м.д. не менее чем в 3 раза меньше сигнала с $\delta=119,1$ м.д.; более того, суммарная интенсивность сигналов с $\delta=140,0$ и 121,9 м.д. значительно меньше интенсивности упомянутого сигнала. Принимая во внимание, что все эти сигналы соответствуют ядрам атомов углерода, связанных с одним атомом водорода (времена релаксации таких ядер не должны сильно различаться), можно сделать вывод о том, что суммарное количество фенилендиаминовых и хинодиимидных фрагментов в ПАСХ меньше их числа, исходя из формулы элементарного звена полимера (табл. 2). Этот вывод дает возможность предполагать наличие побочной реакции элиминирования концевых фрагментов фенилендиамина в ходе окисления (именно отрыва, поскольку в спектре нет сигналов, которые могли бы соответствовать другим производным). Наличие слабого сигнала с $\delta=187,8$ м.д. может быть предположительно отнесено к поглощению связанного с кислородом углеродного атома концевого монохинониниминного фрагмента, наличие которых подтверждается данными ИК-спектроскопии. Сигналы с $\delta=150,2$ и 115,8 м.д. идентифицировать не удалось; можно полагать, что они принадлежат примесям, содержащимся в использованном растворителе (N -метилпирролидоне), которые проявились вследствие того, что спектр снимали с большим числом накоплений.

Ухудшение термических характеристик ПАСХ по сравнению с ПАСА а также понижение величины приведенной вязкости (табл. 1, 2) свидетельствуют, на наш взгляд, о протекании побочного процесса гидролиза

по сульфонамидной связи, приводящего к уменьшению молекулярной массы полимеров при окислении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 699.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Антипов Б. Г. // Высокомолек. соед.. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 311.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Антипов Б. Г., Шандицев Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 139.
4. Тюленеева И. М., Москвичев Ю. А., Миронов Г. С., Фарберов М. И., Крюкова Г. Г., Титова Т. С., Чернова И. К., Мандросова Ф. М. // Основной органический синтез. и нефтехимия. Вып. 2. Ярославль, 1975. С. 93.
5. Pinkus A. G., Tsuji J. // J. Organ. Chem. 1974. V. 39. № 4. P. 497.
6. Соколов Л. Б., Логунова В. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 321.
7. Pausacker K. H. // J. Chem. Soc. 1953. № 1. P. 107.
8. Bahter I., Cameron D. W. // J. Chem. Soc. C. 1968. № 14. P. 1447.
9. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 7. С. 1548.

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

Поступила в редакцию
18.XII.1986

УДК 541.64:539.3

РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ ОДНООСНО ДЕФОРМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Валиотти Н. Б., Ненахов С. А., Заиков Г. Е.

Обратимое изменение линейных размеров в процессах одноосной ориентации и последующего нагревания – хорошо известное явление [1–9]. Если в случае высоких значений кратности вытяжки может наблюдаться неполное восстановление линейных размеров при нагревании вследствие необратимых изменений в структуре полимера, то для небольших деформаций усадка реализуется полностью, что служит важным условием стабильности размеров и формы изделий из таких материалов в процессе эксплуатации.

Несмотря на широкие исследования изменения линейных размеров ориентированных полимеров при нагревании вопрос о полноте восстановления деформации даже при небольших степенях вытяжки остается до конца невыясненным. В работах [5, 6] было показано, что в некоторых случаях на начальных стадиях нагревания ориентированных полимеров наблюдается термическое расширение материала, а затем по мере увеличения температуры происходит усадка. В то же время некоторые исследователи отмечали уменьшение линейных размеров ориентированных полимеров в процессе термической усадки, которое при достижении некоторой температуры сменялось их увеличением [5, 7–9].

Очевидно, что изменение линейных размеров ориентированного полимерного образца при нагревании будет определяться двумя процессами: релаксацией деформации или усадкой, приводящей к сокращению образца, и увеличением размера вследствие термического расширения мате-