

УДК 547.7

ХИМИЯ

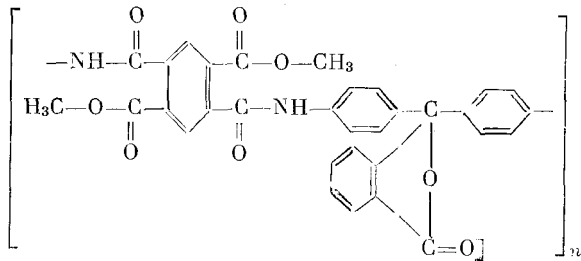
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Е. Д. МОЛОДЦОВА,
Л. А. ПАНКРАТОВА, С. А. ПАВЛОВА, Г. И. ТИМОФЕЕВА

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ЦИКЛИЗАЦИИ**

В настоящее время наиболее распространенным методом синтеза полигетероариленов циклоцепного строения является метод двухстадийной поликонденсации. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные о сравнении молекулярновесовых характеристик этих полимеров на каждой стадии, между тем от условий циклизации во многом зависят молекулярновесовые характеристики конечного продукта. Такое сравнительное исследование молекулярновесовых характеристик представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения, поскольку полигетероарилены начинают находить в настоящее время все большее применение. Проведенные ранее исследования (¹, ²) молекулярновесовых характеристик полиамидокислот и полиимидов на их основе нельзя считать достаточно строгими, так как неустойчивость полиамидокислот во времени не позволяет оценить с достаточной надежностью их истинные молекулярновесовые характеристики. Кроме того, образующиеся из таких полиамидокислот полиимиды были, как правило, не растворимыми в органических растворителях, что затрудняло их исследования. Относительно сравнения молекулярновесовых характеристик полигидразидов и полученных из них методом циклодегидратации полиоксадиазолов в литературе вообще отсутствуют какие-либо сведения.

Проведение такого сравнительного исследования стало возможным в связи с получением в последние годы устойчивых производных полиамидокислот — полиамидоэфиров ⁽³⁻⁵⁾ и растворимых полигидразидов ⁽⁶⁾. В то же время продукты их циклизации — карбовые полиимиды и полиоксадиазолы растворимы, как правило, в тех же органических растворителях, что и исходные для их синтеза полимеры ⁽⁷⁾.

В качестве объектов исследования нами были выбраны полиамидоэфир (ПАЭ) строения



и полигидразид (ПГ) строения

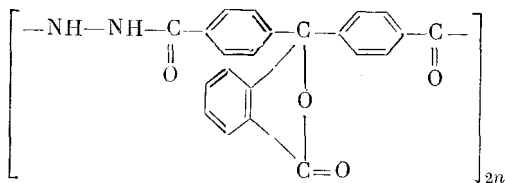


Таблица 1

Молекулярно-весовые характеристики линейных полигетероариленов и продуктов их внутримолекулярной циклизации

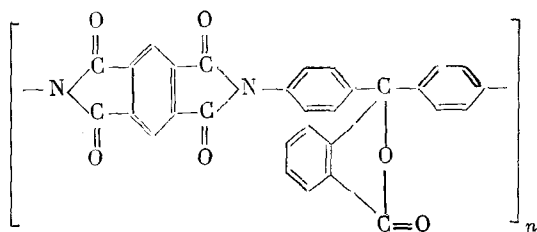
Характеристика	ПАЭ		ПИ		
$[\eta]$ ДМФА, дл/г	0,64	0,53	0,40	0,36	0,85
$[\eta]$ N-МР, дл/г	0,77	0,74	0,46	0,40	1,10
\bar{P}_w , седим.	98,0	85,5	32,0	30,0	185,0
$\bar{\eta}_{25^\circ}$, см ² /г	0,704	0,704	0,666	0,666	0,682
Условия синтеза	В раств. ДМАЦ* при 10°—30 мин., при 20°—2 часа, эквимолек. соотношение компонентов		В тв. фазе, при 210°—7 и 14 час. 1 мм рт. ст.		В раств. нитробензола при 210°—7 час., в токе аргона

(продолжение)

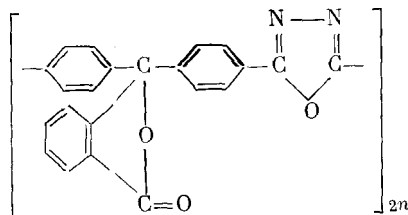
Характеристика	ПИ	ПГ	ПОД	
$[\eta]$ ДМФА, дл/г	0,51	0,70	0,25	0,25
$[\eta]$ N-МР, дл/г	0,63	0,85	0,38	0,41
\bar{P}_w , седим.	84,5	230,0	94,0	99,5
$\bar{\eta}_{25^\circ}$, см ² /г	0,688	0,737	0,682	0,682
Условия синтеза	В раств. ДМФА с уксусным ангидридом и пиридином, при 150°—2 часа, в токе аргона	В раств. гексаметилофосфорамид, при 5°—5 час.	В тв. фазе, при 300°—40 час. 10 ⁻² мм рт. ст.	В раств. ДМФА с серным ангидридом, при 100°—5 час.

* ДМАЦ—NN-диметилацетамид.

Эти полимеры подвергали затем циклизации различными методами (условия приведены в табл. 1) до образования соответствующих полимеров циклоцепного строения — поли-(4',4''-дифениленфталид)-пиромеллитимида (ПИ)



и поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] (ПОД)



Были измерены вязкости всех полимеров в двух растворителях: N,N-диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне (N-МР). Измерения проводили при температуре $25 \pm 0,05^\circ$ для 4—5 концентраций полимера в растворе, в интервале концентраций 0,2—1,0 г/дл в вискозиметре с «висящим»

уровнем. Двойной графической экстраполяцией на бесконечное разбавление по уравнениям Хаггинса ⁽⁸⁾ были найдены соответствующие характеристические вязкости $[\eta]$. Кажущиеся молекулярные веса $M_w^{\text{каж}}$ были определены при 3–4 концентрациях полимера в растворе в интервале концентраций 0,1–0,6 г/дл из данных седиментационного анализа по методу неустановившегося равновесия ^(9, 10). Истинный молекулярный вес \bar{M}_w был определен путем графической экстраполяции $1/M_w^{\text{каж}}$ на бесконечное разбавление. В качестве растворителя для седиментационных исследований был выбран ДМФА. Исследования проводили на ультрацентрифугах Г-120 и 3170 (фирма МОМ, Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$ и скорости его вращения 6000–25000 об/мин. Скорости подбирали таким образом, чтобы градиентная кривая пересекалась с линией мениска под достаточно большим углом. Удельный парциальный объем \bar{v} измеряли пикнометрически. Средневесовую степень поликонденсации \bar{P}_w определяли по формуле $\bar{P}_w = \bar{M}_w / M_0$, где M_0 — молекулярный вес повторяющейся единицы. Результаты всех измерений приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, $[\eta]$ и \bar{P}_w при циклизации в твердой фазе уменьшаются для обоих полимеров. Наиболее вероятным объяснением такого уменьшения является деструкция исходных полимеров (ПАЭ и ПГ) под действием сорбированной воды и выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции (спирта и воды), поскольку, как было показано в работах ^(11, 12), термическая и термоокислительная деструкция имидного ⁽¹¹⁾ и полиоксадиазольного ⁽¹²⁾ циклов в условиях термической циклизации отсутствует. Кроме того, в пользу предположения свидетельствует и тот факт, что \bar{P}_w полиимида после циклизации в течение различного времени (7 и 14 час.) практически не меняется. Это означает, что деструкция идет в основном за счет незациклизованных участков. О том, что через 7 час. после начала процесса циклизации незациклизованных звеньев практически не остается, свидетельствуют данные и.к. спектроскопии.

В то же время при циклизации полиамидоэфир в растворе ДМФА в присутствии смеси уксусного ангидрида и пиридина \bar{P}_w практически не меняется. Это можно объяснить тем, что в этой каталитической системе скорость циклизации намного превышает скорость деструкции за счет подавления деструктивных процессов вследствие связывания выделяющегося спирта и сорбированной воды уксусным ангидридом.

Интересен также факт, что $[\eta]$ таких разных по структуре полимеров, как полиамидоэфир и полиимид на его основе, при близких \bar{P}_w практически одинакова.

В отличие от полиамидоэфиров циклодегидратация полигидразидов в растворе ДМФА в присутствии комплекса диметилформамида с серным ангидридом (ДМФА — SO_2) приводит к более заметному снижению $[\eta]$ и \bar{P}_w получающегося полиоксадиазола. Учитывая, что макромолекулы полигидразида обладают потенциальными возможностями сохранения межмолекулярных водородных связей и в растворе, что может привести к завышенным значениям измеренного молекулярного веса этих полимеров, мы предварительно провели оценку молекулярных весов 4', 4''-дифенилфталиддигидратной кислоты и дигидразида 4', 4''-дифенилфталиддигидратной кислоты методом седиментационного равновесия в ДМФА и нашли, что в данном случае молекулярный вес точно соответствует структурной формуле. Следовательно, нет оснований предполагать наличие ассоциатов и в полигидразиде, другими словами, нет оснований предполагать, что молекулярный вес полигидразида завышен при его определении. Очевидно, что в выбранных нами условиях циклодегидратации в растворе ДМФА в присутствии комплекса ДМФА — SO_2 , наряду с замыканием оксадиазольного цикла, имеют место деструктивные процессы.

В отличие от упомянутых выше методов, где циклизация сопровождается деструкцией или не приводит к изменению \bar{P}_w , при нагревании ПАЭ в среде нитробензола наряду с циклизацией идет дальнейший рост цепи,

ведущий к значительному увеличению $[\eta]$ и \bar{P}_w . Возрастание логарифмической вязкости $\eta_{\text{л}}$ наблюдалось также при циклизации полиамидокислот⁽¹³⁾.

Таким образом, нами проведено сопоставление молекулярновесовых характеристик соответствующих полиамидоэфиров и полиимидов, полигидразидов и полиоксадиазолов и показано, что молекулярновесовые характеристики конечных продуктов сильно зависят от условий циклизации.

Авторы выражают благодарность С. В. Виноградовой, Д. Р. Тур, Я. С. Выгодскому и З. В. Геращенко.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. L. Wallach, J. Polymer Sci., A, **2**, 563 (1967). ² M. L. Wallach, Polymer Preprints, **8**, 656, 1170 (1967); **9**, 1431 (1968). ³ W. R. Sorenson, U. S. Pat. 3 312 663, 1967; РЖХим., 4С299П (1969). ⁴ S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 1559 (1967). ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., **A13**, 1190 (1971). ⁶ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. СССР 221 276 (1967); Бюлл. изобр., № 21, 92 (1968). ⁷ С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., **A14**, 915 (1972). ⁸ M. L. Haggins, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942). ⁹ W. J. Archibald, J. Appl. Phys., **18**, 362 (1947). ¹⁰ W. J. Archibald, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 1204 (1947). ¹¹ П. Н. Грибкова, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1970. ¹² В. В. Роде, Е. М. Бондаренко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1509. ¹³ Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 587 (1967).