

УДК 678.765

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Т. М. ФРУНЗЕ, А. А. ИЗЫНЧЕВ, В. Г. САМСОНОВА

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОФТАЛОНИТРИЛА С БЕНЗОНИТРИЛОМ

Исходя из известных представлений о термической стойкости S-триазинового кольца ⁽¹⁾, многие авторы пытались различными способами ввести его в макромолекулярную цепь для повышения термостойкости полимеров. Почти во всех случаях триазиновое кольцо вводилось уже готовым в мономерах. Андерсон и Головка впервые ⁽²⁾ получили полимеры, содержащие S-триазиновое кольцо, полициклотримеризацией на основе *n, n'*-дицианозамещенных бензола, дифенила, дифенилоксида в хлорсульфоновой кислоте. Недостатком указанных полимеров была их полная неплавкость и нерастворимость. С целью уменьшения числа сшивок в триазиновых полимерах Андерсон и Головка ⁽²⁾ провели также сополициклотримеризацию *n, n'*-дицианозамещенных бензола, дифенила с мононитрилом — бензонитрилом, но полученные при этом сополимеры были также нерастворимы.

Известно, что изомерия замещения в циклах влияет как на теплостойкость, так и на растворимость полимеров. Например, циклы, замещенные в *n*-положении, сильнее повышают температуру плавления полимеров и снижают их растворимость в органических растворителях, а соответствующие *m*-замещенные циклы снижают температуру плавления полимеров и увеличивают их растворимость. Причиной такого влияния изомеров является то обстоятельство, что *n*-замещенные производные образуют прямую, жесткую цепь, в то время как *m*-производные образуют более гибкие, весьма изогнутые цепи ⁽³⁾. И, действительно, аналогичное влияние изомерии замещения в циклах наблюдалось нами ранее в случае полициклотримеризации *m, m'*-дицианобензола в хлорсульфоновой кислоте ⁽⁴⁾. Полученные при этом полимерные продукты, имеющие триазиновое кольцо в основной цепи макромолекулы, были растворимы на холоду в хлорсульфоновой, концентрированной серной, иногда муравьиной кислотах. В связи с этим для получения более растворимых и перерабатываемых политриазинов на основе *m, m'*-дицианобензола представляет несомненный интерес блокирование одного из положений в образующихся при росте цепи разветвленных циклах мононитрильным соединением.

Целью данной работы были синтез растворимых полифенилтриазинов и исследование некоторых закономерностей процесса образования сополимеров. Объектом исследования была выбрана реакция совместной полициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом. Полициклотримеризацию динитрила с мононитрилом при различных молярных соотношениях проводили в хлорсульфоновой кислоте при температурах $-5 - +5^{\circ}$ и при различных молярных соотношениях нитрилов и хлорсульфоновой кислоты. Полученные сополимеры представляют собой светло-желтые продукты, растворимые на холоду в хлорсульфоновой, серной, муравьиной кислотах, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метил-2-пирролидоне, гексаметилфосфортриамиде. Во всех случаях определяли приведенную вязкость 0,5% растворов в концентрированной сер-

пой кислоте, элементный состав сополимеров; снимали и.к. спектры модельных и полимерных соединений, термомеханические и термогравиметрические кривые сополимеров.

Нами было изучено влияние температуры и продолжительности реакции сополициклотримеризации, а также влияние количества хлорсульфоновой кислоты и молярного отношения динитрила к мононитрилу на выход и приведенную вязкость 0,5% растворов сополимеров (см. рис. 1, 2). Как показывают полученные данные, температура реакции имеет существенное значение в процессе сополициклотримеризации изофталонитрила

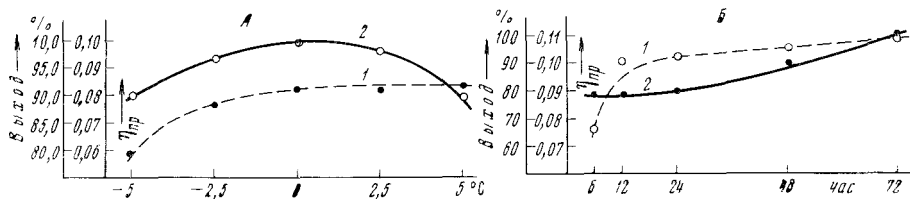


Рис. 1. Зависимость выхода сополитриазинов (1) и приведенной вязкости 0,5% растворов сополимеров (2) от температуры (А) при продолжительности реакции 24 часа и от продолжительности (Б) реакции сополициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом при 0° (молярное соотношение изофталонитрил — бензонитрил 2 : 1, изофталонитрил — хлорсульфоновая кислота 1 : 6)

с бензонитрилом, взятых в молярном соотношении, равном 2 : 1, в хлорсульфоновой кислоте (см. рис. 1А). Наибольшие выход и вязкость 0,5% растворов продуктов реакции наблюдаются при температурах $-2 - +2^{\circ}$. Повышение температуры до $+5^{\circ}$ приводит к увеличению выхода полимера и незначительному снижению приведенной вязкости 0,5% растворов сополимеров.

Продолжительность реакции сополициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом при молярных соотношениях, равных 2 : 1, в хлорсульфоновой кислоте влияет на выход и на приведенную вязкость. Образование полимера с максимальной приведенной вязкостью раствора (рис. 1Б, кривая 2) наблюдается при проведении реакции сополициклотримеризации при 0° в течение 40—70 час. С увеличением продолжительности реакции увеличивается и выход сополимеров, который достигает после 70 час. 99,0%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции сополициклотримеризации практически не влияет на приведенную вязкость и выход сополимеров.

По мере протекания реакции сополициклотримеризации в и.к. спектре продуктов появляются полосы, характерные для триазинового цикла. И.к. спектры модельного соединения 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина и конечного сополимера практически аналогичны, что подтверждает триазиновую структуру сополимера. Однако в спектрах полимеров остаются полосы валентных колебаний при 2240 см^{-1} , характерные для $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп⁽⁵⁾, которые по мере проведения процесса сополициклотримеризации уменьшаются.

На рис. 2, I приведены результаты исследования влияния количества хлорсульфоновой кислоты на выход сополимеров и приведенную вязкость их 0,5% растворов при проведении сополициклотримеризации при 0° в течение 48 час. Как показывают полученные данные, максимальная приведенная вязкость сополимеров получается при молярном соотношении хлорсульфоновая кислота — изофталонитрил, равном (6—9) : 1. Дальнейшее увеличение количества хлорсульфоновой кислоты приводит к понижению вязкости растворов образующихся сополимеров. При этом происходит и понижение выхода сополимеров. Так, например, при проведении реакции сополициклотримеризации при молярном соотношении хлорсуль-

Фоновая кислота — изофталонитрил, равном 12 : 1, выход поли-[2,4-ди-(*m*-фенилен)-6-фенил-1,3,5-триазина] понижается до 83%.

Как видно из рис. 2, II, изменение соотношения взятых в реакцию изофталонитрила и бензонитрила при проведении сополициклотримеризации при 0° в течение 48 час. при молярном соотношении хлорсульфоновая кислота — изофталонитрил, равном 6 : 1, влияет на выход и приведенную вязкость 0,5% растворов сополимеров. Так, наибольшая вязкость наблюдается при молярном соотношении динитрил — мононитрил, равном 4 : 1.

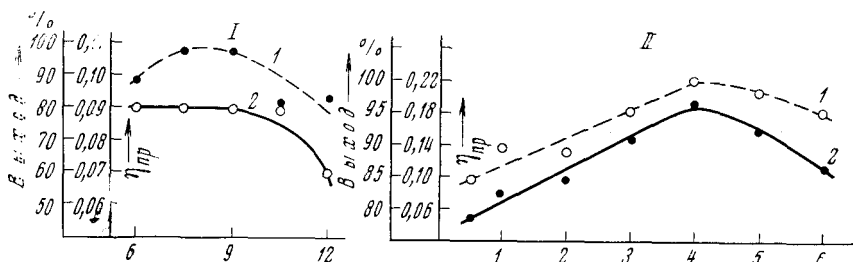
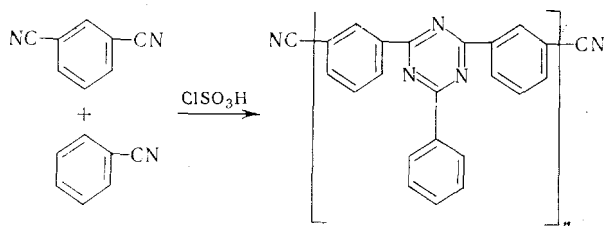


Рис. 2. Влияние молярных соотношений хлорсульфоновая кислота — изофталонитрил (I) и изофталонитрил — бензонитрил (II) изофталонитрил — хлорсульфоновая кислота на выход сополитриазинов (1) и приведенную вязкость 0,5% растворов сополимеров (2) при проведении реакции сополициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом. Температура 0°, продолжительность 48 час., молярное соотношение изофталонитрил — бензонитрил 2 : 1 (I) и 1 : 6 (II)

Способность полученных сополимеров растворяться в ряде кислот, а также в амидных растворителях и наличие $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп в и.-к. спектрах сополифениленфенилтриазинов указывают на то, что в процессе сополициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом в хлорсульфоновой кислоте образуются не пространственные трехмерные сшитые структуры, а, по-видимому, в основном сильно разветвленные.

Вероятно, процесс образования сополимеров, содержащих триазиновое кольцо в основной цепи макромолекулы, можно представить следующей схемой:



Поскольку в случае сополициклотримеризации изофталонитрила с бензонитрилом концевые свободные $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, вероятно, нереакционноспособны в условиях реакции, а также в результате того, что мононитрил уменьшает образование трехмерных сшитых структур, процесс образования сополифениленфенилтриазинов останавливается на стадии сильно разветвленного сополимера, не доходя до образования трехмерных сшитых структур.

Растворимость полученных нами сополимеров связана, по-видимому, с повышенной гибкостью макромолекулярных цепей при *m*-расположении связей между циклами. Молекулярные веса сополитриазинов, определенные методом светорассеяния, достаточно высокие (более 100 тыс.).

Судя по данным дифференциального термического анализа, сополи-[2,4-ди-(*m*-фенилен)-6-(фенил)-1,3,5-триазин] начинает терять в весе при

230°, при 300° теряет 30%, при 500° потеря в весе составляет 67%, что указывает на то, что сополимеры, содержащие триазиновое кольцо и фенильные ядра, являются термостабильными веществами, растворимыми в ряде органических растворителей.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. M. Smolin, L. Rapoport, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, N. Y., 1959, p. 178. ² D. R. Anderson, J. M. Holovka, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 1689 (1966). ³ В. В. Коршак, *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*, «Наука», 1970, стр. 58, 138, 156. ⁴ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., *ДАН*, **207**, № 3 (1972). ⁵ Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, 1963, стр. 378.