

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

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА И ИЗОФТАЛОНИТРИЛА С БЕНЗОНИТРИЛОМ

Несколько лет назад Андерсоном и Головкой (¹) полициклотримеризацией в хлорсульфоновой кислоте динитрилов ряда кислот с цианогруппами в *n*-положении, а также *n*-дицианобензола с бензонитрилом были получены полимерные продукты, имеющие триазиновое кольцо в основной цепи макромолекулы и нерастворимые ни в каких растворителях. Поскольку известно, что изомерия в циклах оказывает существенное влияние на растворимость и на теплостойкость полимеров (²), нами, с целью повышения растворимости проведена реакция полициклотримеризации не *n*-, а *m*-дицианобензола в хлорсульфоновой кислоте (³). Полученные при этом полимерные продукты, также имеющие триазиновое кольцо в макромолекулярной цепи, оказались растворимыми на холоду в хлорсульфоновой, серной, иногда в муравьиной кислотах.

Полученные нами затем (⁴) в результате совместной реакции полициклотримеризации *m*-дицианобензола с бензонитрилом в хлорсульфоновой кислоте полимерные продукты были растворимы на холоду в хлорсульфоновой, серной и муравьиной кислотах, диметилформамиде, диметилацетамиде, *N*-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде. Повышенная растворимость этих продуктов связана, по-видимому, с одной стороны, с возрастанием гибкости макромолекулярных цепей вследствие *m*-расположения связей между циклами и с другой — с уменьшением степени сшивки, благодаря блокированию одного из положений в образующихся при реакции циклах моонитрильным соединением. В этом случае мы имеем дело, по-видимому, с типичным разноразветвленным полимером (⁵), так как в результате совместной реакции полициклотримеризации *m*-дицианобензола и бензонитрила образуется химически дефектная макромолекулярная структура.

Известно, что разноразветвленность полимерной структуры является одной из причин повышения растворимости полимеров (⁵), так как присутствие различных звеньев нарушает упаковку полимерных цепей, затрудняя их кристаллизацию и препятствуя образованию наиболее плотных структур.

В связи с этим представляет несомненный теоретический и практический интерес выяснение влияния *n*- и *m*-замещенных циклов в цепи разноразветвленного полимера на его химические и физические свойства.

Объектом исследования была выбрана реакция совместной полициклотримеризации *n*- и *m*-дицианобензолов с моонитрильным соединением — бензонитрилом, который был взят с целью уменьшения сшивок в растущей цепи полимера. Реакцию проводили в хлорсульфоновой кислоте при 0° в течение 48 час. при различных молярных соотношениях терефталонитрила и изофталонитрила и постоянном молярном отношении суммы динитрилов к моонитрилу, равном 1 : 0,2.

Полученные сополимеры представляют собой светло-желтые продукты, растворимые на холоду в хлорсульфоновой, серной и муравьиной кислотах, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, *N*-метил-2-пирролидоне. Во всех случаях определяли приведенную вязкость

0,5% растворов полимеров в концентрированной серной кислоте, элементный состав, снимали и.к. спектры модельных и полимерных соединений, термомеханические и термогравиметрические кривые сополимеров.

Основные данные по синтезу разноразветвленных смешанных полифенилтриазинов приведены в табл. 1. Растворимость полимеров, полученных на основе *п*-дидианобензола, *м*-дидианобензола и бензонитрида, взятых в

Таблица 1

Свойства смешанных полифенилтриазинов

Исходные нитрилы, мол.			Условия синтеза			Растворимость *			$\eta_{пр}^{**}$	Т. разм., °C	Выход, %
терефталонитрил	изофталонитрил	бензонитрил	т-ра, °C	продолжительность, час	колич. хлорсульфоновой кислоты, мол	в серной кислоте	в муравьиной кислоте	в диметилформамиде			
1,0	0,0	0,2	0	48	6,6	н.р.	н.р.	н.р.	—	188—192	99,9
0,9	0,1	0,2	0	48	6,6	р.	р.	р.	0,14	187—190	97,2
0,8	0,2	0,2	0	48	6,6	х.р.	х.р.	х.р.	0,13	185—191	95,2
0,6	0,4	0,2	0	48	6,6	х.р.	х.р.	х.р.	0,12	182—186	93,7
0,5	0,5	0,2	0	48	6,6	х.р.	х.р.	х.р.	0,13	180—182	92,6
0,4	0,6	0,2	0	48	6,6	х.р.	х.р.	х.р.	0,11	180—185	91,7
0,2	0,8	0,2	0	48	6,6	х.р.	х.р.	х.р.	0,12	183—187	94,1
0,0	1,0	0,2	0	48	6,6	р.	р.	р.	0,13	185—189	95,0

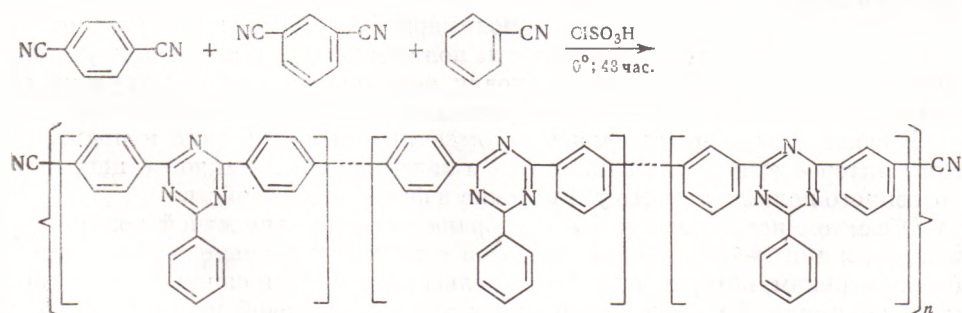
* х.р.— хорошо растворим; р.— растворим; н.р.— нерастворим.

** Приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в H_2SO_4 .

различных молярных соотношениях, в амидных растворителях указывает на то, что в данном случае образуются смешанные сополимеры, а не смесь гомополимеров, которые не растворяются в амидных растворителях.

Способность сополимеров растворяться в амидных растворителях (см. табл. 1) и наличие концевых свободных $-C\equiv N$ -групп в и.к. спектрах (см. рис. 1) полифенилтриазинов указывает на то, что в процессе совместной полициклотримеризации динитрилов с моновитрилом в хлорсульфоновой кислоте образуются не трехмерные сшитые структуры, а, по-видимому, в основном сильно разветвленные.

Вероятно, процесс образования разноразветвленных сополимеров, содержащих триазиновые циклы в цепи макромолекулы, можно представить следующей схемой:



Наличие во всех полученных продуктах S-триазинового цикла было подтверждено и.к. спектроскопией (см. рис. 1). Во всех случаях в спектрах продуктов реакции присутствуют полосы 1515 и 1375 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям триазиновых циклов ⁽⁶⁾.

Данные элементного анализа соответствуют расчетным для элементарного звена сополимеров.

Анализ данных табл. 1 показывает, что изменение молярного соотношения взятых в реакцию *n*-дицианобензола и *m*-дицианобензола (при постоянном молярном отношении бензонитрила к сумме динитрилов, равном 0,2 : 1, и постоянном молярном соотношении хлорсульфоновая кислота: (динитрилы+мононитрил) равном 6,6 : 1) не оказывает существенного влияния на выход и приведенную вязкость 0,5% растворов сополимеров. Температура размягчения сополимеров изменяется, хотя и незначительно, в зависимости от их состава, проходя через некоторый минимум при определенном соотношении исходных динитрилов.

Растворимость же сополимеров имеет обратную зависимость от состава, как это и наблюдается обычно в случае сополимеров. Из данных динамического термогравиметрического анализа сополимеров (скорость повышения температуры 4,5 град/мин) следует, что сополимеры начинают терять в весе при 230°С, при 300° теряют 40–45%, при 500° потеря в весе составляет 70–80%.

Рентгеноструктурные исследования сополимеров показали, что они аморфны, в то время как полимер, полученный полициклотримеризацией терефталонитрила — кристаллический.

Вероятно, структура сополимеров, получаемых совместной полициклотримеризацией *n*- и *m*-дицианобензолов и бензонитрила, отличается сильной неупорядоченностью, что приводит к уменьшению плотности упаковки и следовательно отсюда изменению таких физико-химических характеристик как температура размягчения, термостойкость и т. д.

Синтез сополимеров на основе совместной реакции полициклотримеризации терефталонитрила и изофталонитрила с бензонитрилом в хлорсульфоновой кислоте позволяет получать полимерные продукты, содержащие триазиновое кольцо в макроцепи, обладающие хорошей растворимостью в амидных растворителях и перерабатываемостью, что делает их достаточно перспективными для получения практически ценных материалов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. R. Anderson, J. M. Holovka, J. Polymer Sci., A-1, 4, 1689 (1966). ² В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров. «Наука», 1970, стр. 58, 138, 156. ³ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., ДАН, 207, 610 (1972). ⁴ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., ДАН, 209, 862 (1973). ⁵ В. В. Коршак, Усп. хим., 42, в. 4, 695 (1973). ⁶ О. П. Комарова, В. П. Зубов и др., Высокомолек. соед., А9, № 2, 336 (1967).

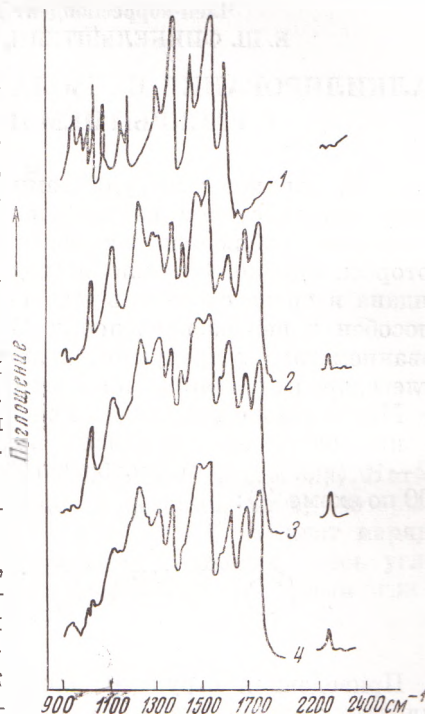


Рис. 1. И.-к. спектры смешанных сополимеров, полученных при разных соотношениях терефталонитрила (ТН) и изофталонитрила (ИН): 1 — модельное соединение — 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин; 2 — ТН : ИН = 0,8 : 0,2; 3 — ТН : ИН = 0,5 : 0,5, 4 — ТН : ИН = 0,2 : 0,8