

УДК 678.765

ХИМИЯ

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

ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОФТАЛОНИТРИЛА

Известно, что 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин ⁽¹⁾ — термически и химически стабильное соединение. Так, концентрированная соляная кислота расщепляет триазиновый цикл только при нагревании до 250° С в запаянной трубке, растворы щелочей и разбавленных кислот при температурах их кипения не разрушают триазинового кольца, 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин перегоняется при 350° при атмосферном давлении без разложения. Несколько лет назад Андерсоном и Головой ⁽²⁾ были получены полициклотримеризацией в хлорсульфоновой кислоте на основе 4,4'-дицианодифенила, 4,4'-дицианодифенилоксида и 1,4-дицианобензола полимерные продукты, имеющие триазиновое кольцо в основной цепи макромолекулы. Недостатком указанных полимеров является их полная нерастворимость в различных растворителях, что не позволяет перерабатывать эти полимеры из раствора в различные изделия.

Целью данной работы было исследование некоторых закономерностей процесса образования полимеров, содержащих триазиновое кольцо в основной цепи макромолекулы. Объектом исследования была выбрана реакция полициклотримеризации динитрила изофталевой кислоты. Полициклотримеризацию динитрила проводили в хлорсульфоновой кислоте при температурах —5 ÷ +5° и при различных молярных соотношениях динитрила и хлорсульфоновой кислоты. Выход полимеров составлял 85,0—95,0%. Полученные полимеры представляют собой светло-желтые стеклообразные продукты, растворимые на холоду в хлорсульфоновой, серной, иногда в концентрированной муравьиной кислотах. Во всех случаях определяли приведенную вязкость 0,5% растворов в концентрированной серной кислоте и элементный состав полимеров; снимали и.к. спектры модельных и полимерных соединений и термогравиметрические кривые.

Нами было изучено влияние температуры и продолжительности реакции полициклотримеризации, а также влияние количества хлорсульфоновой кислоты на выход и приведенную вязкость 0,5% растворов полимеров (см. рис. 1, 2). Как показывают полученные данные, температура реакции имеет большое значение в процессе полициклотримеризации динитрила изофталевой кислоты в хлорсульфоновой кислоте (см. рис. 1А). Оптимальной для данной реакции является температура 0 — +5° С. Как видно из рис. 1А, повышение температуры до +5° приводит к увеличению как выхода полимера, так и приведенной вязкости 0,5% растворов полимеров. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию полимерного продукта, частично сульфированного и сульфохлорированного, что подтверждается данными элементного анализа и и.к. спектров.

По мере протекания реакции появляются полосы в и.к. спектре продукта реакции, характерные для триазинового цикла. И.к. спектры модельного соединения 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина и конечного полимера практически аналогичны, что подтверждает триазиновую структуру полимера. Однако в спектре полимера остаются полосы валентных колебаний при 2240 см⁻¹, характерные для —С≡N-группы ⁽³⁾. Как видно из рис. 1Б, продолжительность реакции полициклотримеризации динитрила изофталевой кислоты в хлорсульфоновой кислоте влияет и на выход полимеров, и

на приведенную вязкость 0,5% растворов полимеров. Образование полимера с максимальной вязкостью раствора (кривая 2) наблюдается при проведении реакции полициклотримеризации при 0° в течение 40—60 час. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции практически не влияет на молекулярный вес. С увеличением продолжительности реакции увеличивается и выход полимера (кривая 1), который достигает после 100 час. 95,0%.

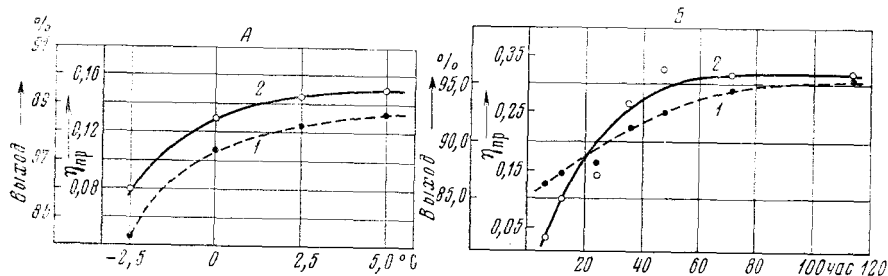
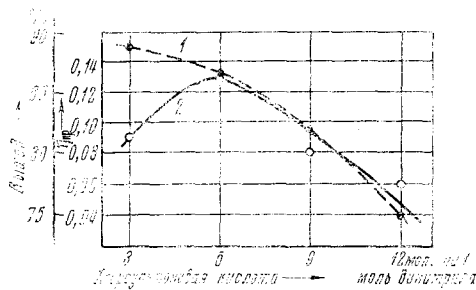


Рис. 1. Зависимость выхода поли-[2,4,6-три-(*м*-фенилен)-1,3,5-триамина] (1) и приведенной вязкости 0,5% растворов полимеров (2) от температуры реакции полициклотримеризации (продолжительность реакции 24 часа, соотношение изофталонитрил — хлорсульфоновая кислота = 1 : 6) (А) и от продолжительности реакции полициклотримеризации (В) (температура реакции 0° С, соотношение изофталонитрил — хлорсульфоновая кислота = 1 : 6)

На рис. 2 приведены результаты влияния количества хлорсульфоновой кислоты на выход полимеров и приведенную вязкость их 0,5% растворов при проведении реакции полициклотримеризации при 0° в течение 24 час. Как видно, максимальный молекулярный вес образующихся продуктов получается при проведении реакции полициклотримеризации при молярном соотношении хлорсульфоновая кислота — динитрил изофталевой кислоты 6 : 1. Дальнейшее увеличение количества хлорсульфоновой кислоты приводит к значительному понижению вязкости растворов образующихся полимеров. Следует отметить, что вместе с тем понижается выход полимеров. Так, например, при проведении реакции при молярном соотношении хлорсульфоновая кислота — динитрил изофталевой кислоты 12 : 1, выход поли-[2,4,6-три-(*м*-фенилен)-1,3,5-триамина] понижается до 75%. Интересно, что при проведении реакции полициклотримеризации динитрила

Рис. 2. Влияние количества хлорсульфоновой кислоты (моли на 1 моль динитрила) на выход поли-[2,4,6-три-(*м*-фенилен)-1,3,5-триамина] (1) и приведенную вязкость 0,5% растворов полимеров (2) (температура реакции 0° С, продолжительность 24 часа)

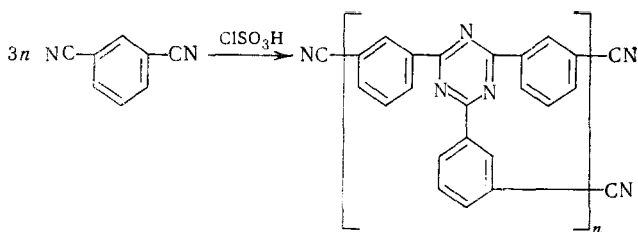


с трехмольным количеством хлорсульфоновой кислоты выход полимера увеличивается и достигает 89,0%, но понижается приведенная вязкость 0,5% раствора политриазина (кривая 2).

Способность полученных полифенилентриазиннов растворяться в хлорсульфоновой, серной и муравьиной кислотах и наличие $\text{—C}\equiv\text{N—}$ групп в полимерах, невысокие молекулярные веса макромолекул указывают на то, что в процессе полициклотримеризации изофталонитрила в хлорсульфоновой кислоте образуются не пространственные трехмерные сшитые струк-

туры, а, по-видимому, хаотически разветвленные, частично, возможно, сшитые.

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



Аналогичное явление ⁽⁴⁾ наблюдается при циклотримеризации ароматических диизоцианатов с образованием тримера — тризамещенного изоцианата с тремя —NCO-группами, которые являются нереакционноспособными для дальнейшей реакции полициклотримеризации. В случае полициклотримеризации динитрила изофталевой кислоты концевые свободные группы —C≡N, вероятно, тоже не реакционноспособны и процесс образования полифенилентриазиона останавливается на стадии разветвленного полимера, не доходя до стадии трехмерного сшитого продукта.

Андерсон и Головка ⁽²⁾ в случае реакции терефталонитрила в хлорсульфоновой кислоте также наблюдали, что полициклотримеризация протекает не полностью, а полученный полифенилентриазин не растворялся ни в одном растворителе.

Известно, что полимерная цепь, построенная из различных циклов, может иметь различный вид и свойства, в частности растворимость, в зависимости от того, как эти циклы будут связаны между собой. 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 ⁽⁵⁾.

Причина такого влияния изомеров в том, что *n*-замещенные производные образуют прямую, жесткую цепь, в то время как *m*-производные образуют более гибкие, весьма изогнутые цепи. При этом следует отметить, что длина цепи полимера, содержащего *n*-фениленовые звенья, будет значительно больше, чем у *m*-изомера, даже в полностью вытянутом состоянии.

По-видимому, аналогичное влияние изомерии замещения в циклах наблюдается и в случае полифенилентриазинов.

Судя по данным дифференциального термического анализа поли-[2,4,6-три-(*m*-фенилен)-1,3,5-триазиона] (скорость повышения температуры 4,5 град/мин.), полимер начинает терять в весе при 275°, при 300° теряет 7,8%, при 500° потеря в весе составляет 45,0%, что указывает на то, что полимеры, содержащие триазиновое кольцо и фенильные ядра, являются весьма термостабильными веществами.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. M. Smolin, L. Rapoport, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience, N. Y., 1959, p. 178. ² D. R. Anderson, J. M. Holovka, J. Polymer Sci., A1, 4, 1689 (1966). ³ Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963, стр. 378. ⁴ Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, М., 1968, стр. 108, 270. ⁵ В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 58, 138, 156.