

При длительном воздействии на пленку температур порядка 300—400° отчетливо начинают проявляться чисто деструктивные процессы, которые в начальный период маскируются интенсивно протекающими процессами структурирования. Термическая деструкция полиимидов, протекающая с разрывом цепей макромолекул, приводит к постепенному ухудшению механических свойств полимера и падению вязкости растворов.

Выводы

При изучении процессов, происходящих при длительном прогревании полиимидной пленки в вакууме, показано, что изменение ее свойств может быть связано с одновременно протекающими процессами поликонденсации, структурирования и деструкции.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
6 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. I. F. Neasock, C. E. Veeg, SPE Trans, 5, 105, 1965.
2. Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
3. А. Г. Болдырев, Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
4. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B9, 587, 1967.
5. M. L. Wallach, ACS Div, Polymer Chem. Polymer Preprints, 8, 1170, 1967.
6. Е. М. Бондаренко, В. В. Родэ, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич. 1969, 66.
7. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., A10, 1936, 1968.
8. F. P. Gay, C. E. Veeg, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.

УДК 541.64:678.74

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬДИТИОФОСФАТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В S-АЛКИЛЬНОМ РАДИКАЛЕ

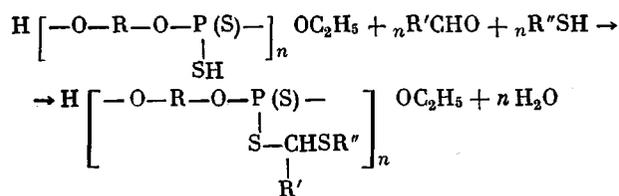
А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, И. В. Шергина

Полиалкиленгликольдитиофосфаты (ПДТК), образующиеся при полимереэтерификации О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты диолами [1, 2], содержат весьма активные сульфгидрильные группы. Их наличие в молекулах ПДТК обуславливают способность последних вступать в реакции, присущие дитиофосфатам. Ранее нами были изучены реакции присоединения ПДТК к непредельным соединениям [3], реакции алкилирования ПДТК триалкилфосфитами, приводящие к полиалкиленгликоль-S-алкилдитиофосфатам [4].

Используя высокую реакционную способность сульфгидрильных групп ПДТК, мы решили изучить их полимераналогичные превращения, которые позволили бы получить полные эфиры ПДТК, содержащие в S-алкильном радикале различные функциональные группировки (SR, CN, COOR, COCH₃ и т. д.). Реакции подобного типа представляют значительный интерес, поскольку они могут привести к получению полимерных

аналогов известных инсектицидов — тимета, ацетона и др. [5] с пролонгированным инсектицидным действием [6].

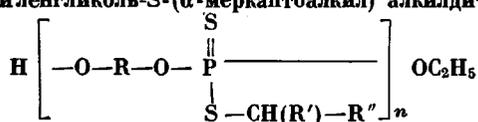
Для синтеза полимерных аналогов темита — О,О-диэтил-S-(этилмеркаптометил)дитиофосфата [7] мы проводили реакцию конденсации ПДТК с альдегидами и меркаптанами



В реакциях были использованы полидиэтиленгликольдитиофосфаты с мол. весом 700 и 900, а также дипропиленгликольдитиофосфат с мол. весом 1180. Значения радикалов R' и R'' варьировали в широких пределах. Продукты реакции очищали пересаживанием петролейным эфиром из растворов в диоксане и высушивали в вакууме до постоянного веса. Полиалкиленгликоль-S-(α-меркаптоалкил)алкилдитиофосфаты — вязкие густые смолы, растворимые в большинстве органических растворителей, обладают резким неприятным запахом тиофосфорных соединений. Характеристика их приведена в табл. 1.

Таблица 1

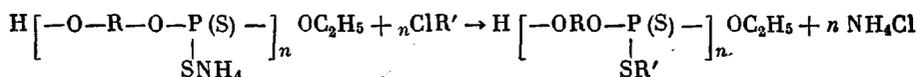
Полиалкиленгликоль-S-(α-меркаптоалкил) алкилдитиофосфаты



Препарат, №	R	R'	R''	Молекулярный вес исходного ПДТК	Содержание, %			
					P		S	
					най-дено	вычислено	най-дено	вычислено
I	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	H	C ₂ H ₅	70 200	10,0	11,3	34,5	35,0
II	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	CH ₃	C ₃ H ₇	900	10,4	10,3	34,7	31,7
					10,2		29,6	
III	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	900	9,8	9,7	30,0	29,1
					9,0		30,7	
IV	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	900	9,7	9,4	30,1	29,1
					9,8		28,2	
V	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	900	9,4	9,4	30,3	29,1
					9,5		31,1	
VI	(CH ₂ CH ₂) ₂ O	C ₃ H ₇	изо-C ₅ H ₁₁	900	8,8	8,7	27,6	26,8
					8,5		27,8	
VII	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	H	C ₂ H ₅	1180	10,7	10,1	30,6	31,4
					10,0		30,1	
VIII	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	CH ₃	C ₂ H ₅	1180	8,8	9,8	29,2	30,3
					9,5		29,6	
IX	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	1180	8,1	8,7	26,2	26,8
					8,3		26,1	
X	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	1180	7,6	8,7	26,8	26,8
					8,0		27,0	
XI	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	C ₃ H ₇	изо-C ₅ H ₁₁	1180	8,8	8,1	23,8	24,8
					9,0		23,4	
XII	(CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	1180	8,3	8,7	26,8	26,8
					8,4		27,0	

Испытание фунгицидной, гельминтацидной и бактерицидной активности полиалкиленгликоль-S-(α -меркаптоалкил)алкилдитиофосфатов показало, что препараты VIII, X и XII (табл. 1) вызывают 100%-ную гибель клещей *Hyalomma anatolicum* в дозе 50—100 γ . Препарат III в концентрации 1 : 1000, препараты II и V в концентрациях 1 : 1000; 1 : 5000 и 1 : 10 000 вызывают гибель гельминтов через 48 и 96 час. соответственно. Препарат III обнаруживает бактерицидность в 1- и 2%-ных концентрациях за 1 час на тестах, обсемененных кишечной палочкой и стафилококком.

Полимерные аналоги ацетиона — O,O-диэтил-S-(карбэтоксиметил)дитиофосфата — получены нами реакцией аммониевых солей ПДТК с эфирами и нитрилом хлоруксусной кислоты. В реакциях с солями использованы также хлористый ацетил и монохлордиметилловый эфир.



R' = CH₂COOCH₃, CH₂COOC₂H₅, CH₂COOC₃H₇, CH₂COOC₄H₉, CH₂CN, COCH₃, CH₂OCH₃

Был применен полидиэтиленгликольдитиофосфат с мол. весом 900 и 1050. Степень завершенности реакции контролировали по содержанию фосфора, а также по количеству выделившегося хлористого аммония. В изученных реакциях она составляет 0,95—1. Продукты реакции — желтые или светло-коричневые густые смолы, растворимые в спирте и диоксане. В ИК-спектрах полученных полимерных дитиофосфатов имеются интенсивные полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей P = S (675 см⁻¹), P—O—C (980—1050 см⁻¹), C=O сложноэфирной группировки (1760 см⁻¹), полоса средней интенсивности 550 см⁻¹ (P—S—). Полоса 2480 см⁻¹, отвечающая колебаниям SH в ПДТК [4], отсутствует.

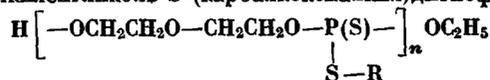
Биологическая активность препаратов этой группы изучается.

Экспериментальная часть

Получение полиалкиленгликоль-S-(α -меркаптоалкил)алкилдитиофосфатов. К раствору ПДТК и меркаптана в абсолютном диоксане по каплям прибавляли соответствующий альдегид с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала +10°. Далее реакционную смесь вы-

Таблица 2

Полиалкиленгликоль-S-(карбалкоксоалкил)дитиофосфаты



R	Молекулярный вес исходного ПДТК	Содержание P, %		Внешний вид
		найдено	вычислено	
CH ₂ COOCH ₃	900	10,7	11,4	Светло-коричневая вязкая текучая смола
		10,9		
CH ₂ COOC ₂ H ₅	900	10,4	10,8	Коричневая вязкая смола
		10,1		
CH ₂ COOC ₃ H ₇	1050	10,0	10,0	Желтая текучая смола
		9,8		
CH ₂ COOC ₄ H ₉	1050	9,7	9,9	Вязкая жидкость
		11,9	12,8	
COCH ₃	900	12,1		Светло-желтая густая смола
		11,6	12,9	
CH ₂ CN	900	12,3		Светло-коричневая очень вязкая смола
		11,9	12,7	
CH ₂ OCH ₃	900	12,1		Светло-желтая подвижная смола

держивали 12 час. при комнатной температуре, полимер выделяли переосаждением эфиром и высушивали в вакууме нагреванием при 50—60° до постоянного веса.

Синтез полиалкиленгликоль-S-(карбалкоксиалкил)дитиофосфатов. К спиртовому раствору аммониевой соли ПДТК, полученной пропусканием в диоксанный раствор ПДТК сухого аммиака [4], по каплям добавляли галлоидсодержащее соединение. Реакционную смесь выдерживали 2—3 часа при 70—75°. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтровывали, спирт отгоняли в вакууме, продукт очищали переосаждением эфиром из раствора в диоксане и высушивали нагреванием в вакууме до постоянного веса. Характеристика продуктов реакции приведена в табл. 2.

Выводы

1. Реакции полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с альдегидами и меркаптанами приводят к образованию полиалкиленгликоль-S-(α -меркаптоалкил)алкилдитиофосфатов — полимерных аналогов инсектицида тимета.

2. Изучены полимераналогичные реакции полиалкиленгликольдитиофосфатов аммония с некоторыми замещенными галлоидными алкилами и биологическая активность ряда полиалкиленгликольдитиофосфатов с функциональными группами в S-алкильном радикале.

Казанский государственный
университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
12 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.
2. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Р. М. Кондратьева, Высокомолек. соед., А9, 1118, 1967.
3. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, М. А. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во «Наука», 1964, стр. 91.
4. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, И. В. Шергина, Высокомолек. соед., А12, 343, 1970.
5. Г. Шрадер, Новые фосфоорганические инсектициды, изд-во «Мир», 1965.
6. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Химия в сельском хозяйстве, 1964, № 10, 30.
7. Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 672.

УДК 541.64:678.67

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АНГИДРИДА ГЕМИМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Е. В. Гуцалюк

Известно, что полимеры, содержащие гетероциклические звенья в основной цепи, отличаются повышенной термостойкостью. Проводятся также исследования по модификации гетероциклических полимеров путем введения в их макромолекулы групп, повышающих эластичность и не понижающих термостойкость этих полимеров. Так, были получены полиамидоимиды [1—3], полиэфиримиды [4—6], полисилоксанимиды [7] и другие полигетероарилены.

В данной работе описаны синтез и исследование полиамидоимидов, полученных на основе ангидрида гемимеллитовой кислоты и различных диаминов.