

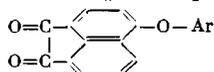
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИХИНОКСАЛИНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АЦЕНАФТЕНХИНОН-4-ОКСИФЕНИЛКАР- БОНОВЫХ КИСЛОТ

*Перепечкина Е. П., Богданов М. Н., Романова Т. А.,
Кудрявцев Г. И.*

Модификация полифенилхиноксалинов включением в цепи их макромолекул других гетероциклов может являться одним из методов повышения температуры стеклования и прочности этих полимеров. Ранее для получения таких модифицированных полифенилхиноксалинов применяли 4-аминобензил [1]. В настоящей работе для этой цели использовали более дешевое и доступное соединение — аценафтенхинон. Исходя из аценафтенхинона были синтезированы эфиры аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновых кислот, предназначавшиеся для поликонденсации их с

Таблица 1

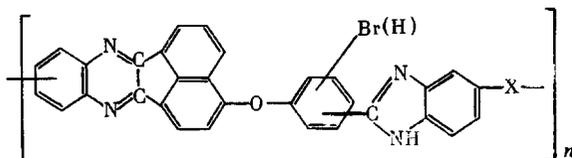
Состав и температура плавления эфиров
аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновых кислот



Ar	T _{пл} °	Элементарный состав *		
		C	H	Br
	162-163	$\frac{72,38}{73,16}$	$\frac{4,04}{4,01}$	-
	192-193,5	$\frac{59,29}{59,67}$	$\frac{3,05}{3,00}$	$\frac{18,82}{18,38}$
	128-130	$\frac{76,14}{75,98}$	$\frac{3,55}{3,74}$	-

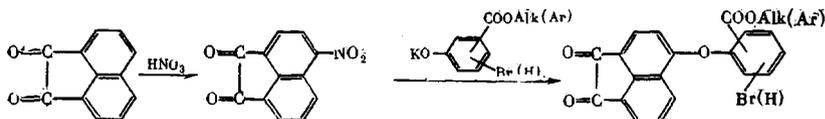
* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

ароматическими тетраминами с образованием модифицированных полифенилхиноксалинов нового вида — полихиноксалинбензимидазолов

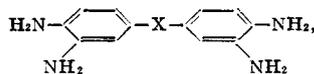


Пригодность эфиров аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновых кислот для получения названных полимеров основывалась на фактах образования с высоким выходом аценафтиленхиноксалина конденсацией аценафтенхинона с *o*-фенилендиамином и поли-2-фенилбензимидазолов конденсацией эфиров фталевых кислот с *бис*-(*o*-диамино)ариленами [2].

Эфиры аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновых кислот были синтезированы по схеме



Нитрование аценафтенхинона проводили известным методом [3]. Конденсацию 4-нитроаценафтенхинона с эфирами оксibenзойных кислот осуществляли нагреванием эквимолярной смеси исходных соединений с поташом (90%-ный избыток) в среде сухого ДМСО. Температура конденсации 65–70°, длительность 5–6 ч, количество растворителя 2–3 мл на 1 г смеси веществ. Продукт реакции смешивали с водой, отфильтровывали и кристаллизовали из спирта или уксусной кислоты (табл. 1). Поликонденсацию эфиров аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновых кислот с тетраминами



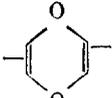
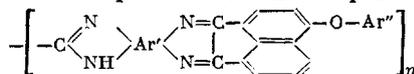
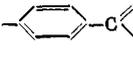
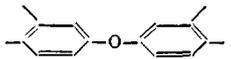
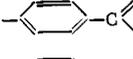
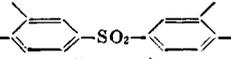
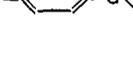
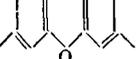
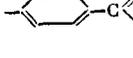
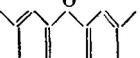
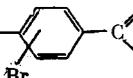
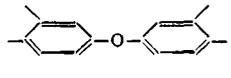
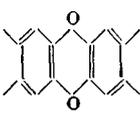
где X=O (I), SO₂ (II),  (III),  (IV), проводили в среде 116%-ной

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров



Ar''	Ar'	* η _{уд}	Пригодность к формованию	Температура начала разложения **, °C	Температура (°C) потери веса полимера	
					на 10%	на 20%
		1,21	Образует пленки и волокна	480	540	580
		0,72	То же	470	550	590
		0,90	»	520	560	600
		1,46	»	530	550	600
		0,51	Образует пленки, не горящие в пламени	440	480	540
		0,20	Образует слабые пленки	460	500	560

* Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в концентрированной H₂SO₄ при 20°.
** По данным ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 9 град/мин.

полифосфорной кислоты с перемешиванием в атмосфере аргона. Исходные тетраины (реактивные препараты) предварительно кристаллизовали из обескислороженной воды.

При исследовании влияния условий поликонденсаций мономеров на удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в 93%-ной H_2SO_4 при 20° выяснилось, что во избежание получения структурированного продукта начальную стадию поликонденсации не следует проводить при температурах свыше $110-120^\circ$, а конечную — при температурах выше $160-165^\circ$. В этой связи нагревание смеси мономеров в полифосфорной кислоте проводили в следующем режиме: $100-110^\circ$ 2–2,5 ч и $150-160^\circ$ 5–6 ч (концентрация мономеров 6–8%). Некоторые свойства полимеров, полученных в названных оптимальных условиях, приведены в табл. 2.

О прохождении реакции поликонденсации судили по изменениям ИК-спектров. Так, в ИК-спектре исходного этилового эфира аценафтенхинон-4-оксибензилкарбоновой кислоты наблюдается интенсивное поглощение в области 1730 см^{-1} , характерное для валентных колебаний $C=O$ в diketонах, которое совпадает с поглощением, характерным для валентных колебаний связи $-C=O$ в сложных эфирах, находящимся в области $1720-1740\text{ см}^{-1}$.

Наряду с этим в спектре присутствуют характерные полосы поглощения в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным формам колебаний C_2H_5-O -связей.

В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствует интенсивное поглощение в области 1730 см^{-1} и появляются полосы поглощения при 1580 и 1620 см^{-1} , что свидетельствует об образовании связей $C=N$ хиноксалинового кольца. Одновременно в спектре полимера полностью исчезает поглощение в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$. Это позволяет считать, что идет реакция образования имидазольного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Augl J. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1970, v. 8, № 11, p. 3145.
2. Vogel H., Marwel C. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
3. Mayer F., Kaufmann W. Ber., 1920, B. 53, S. 296.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
2.VI.1981

УДК 541.64:536.7

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СМЕШЕНИЯ С ВОДОЙ ОЛИГОМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

Медведь З. Н., Петрова Н. И., Таракнов О. Г.

Реакционная способность воды в системах для получения пенополиуретанмочевин в значительной степени зависит от того, в сочетании с каким простым олигоэфиром она используется. Показано [1], что добавление оксиэтилированных олигоэфиров к оксипропилированным или применение первых в чистом виде резко увеличивает активность воды на стадии зарождения и роста пены. Возможной причиной этого может быть различный механизм распределения воды в указанных олигоэфирах. Представление об эффективности взаимодействия и изменениях в структуре компонентов, происходящих при их смешении, дают термодинамические функции смешения. Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических