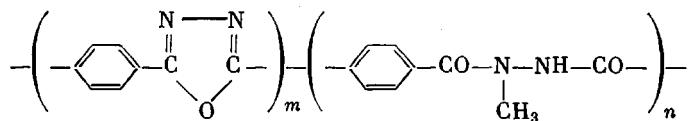


СИНТЕЗ ОКСАДИАЗОЛ-Н-МЕТИЛГИДРАЗИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*Раскина А. Б., Гусева М. А., Шаблыгин М. В.,
Бондарева Л. В., Теренин В. И., Волохина А. В.,
Берестнева Г. Л., Кудрявцев Г. И.*

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол — N-метилгидразиды (ПОД-ПГ) формулы

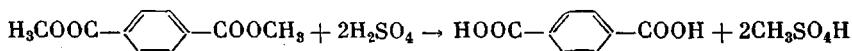


являются, по-видимому, одними из наиболее перспективных полимеров благодаря высоким физико-механическим показателям получаемых из них волокон, а также вследствие доступности и низкой стоимости исходного сырья [1].

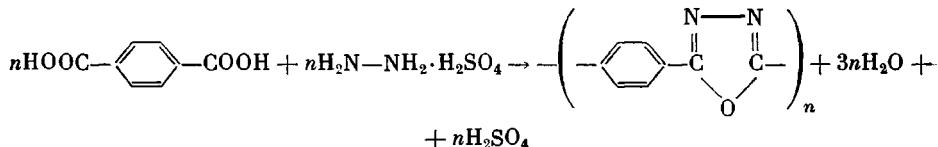
ПОД-ПГ получают высокотемпературной поликонденсацией терефталевой кислоты (ТФК) и ее диметилового эфира (ДМТ) (либо только ДМТ) с гидразинсульфатом (ГС) в олеуме.

Из лит. данных [1, 2] известно, что при получении ПОД-ПГ в растворе в олеуме протекают следующие сложные химические превращения:

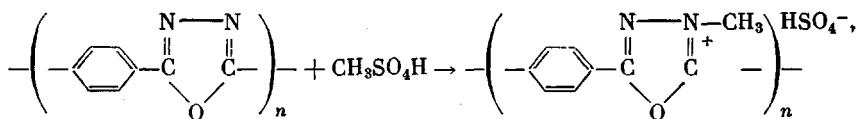
1) омыление ДМТ в ТФК



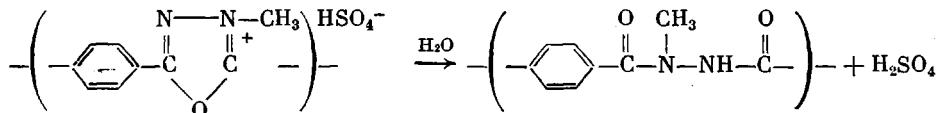
2) поликонденсация ТФК с ГС



3) метилирование оксадиазольного цикла



а при формировании волокон или пленок в водно-сернокислотную осадительную ванну происходит гидролиз метилоксадиазольного цикла



Указанная схема является пока умозрительной. Она еще не доказана экспериментально, но химическое строение конечного сополимера подтверждено методом ИК-спектроскопии, элементным анализом, а также с помощью гидролиза полимера до мономеров — терефталевой кислоты и метилгидразина [3].

В настоящей работе изучено влияние различных факторов (концентрации олеума, концентрации полимера, температуры и соотношения ТФК : ДМТ) на процесс образования высокомолекулярных ПОД-ПГ, главным образом на вязкость и химический состав сополимера. На примере ПОД

[4] показано, что такое исследование необходимо провести с целью определения оптимальных условий синтеза полимера.

В реактор, снабженный мешалкой, заливали серную кислоту и олеум в соотношениях, необходимых для получения олеума заданной концентрации. После загрузки и перемешивания мономеров (ДМТ, ТФК, ГС) реакционную массу медленно (со скоростью 15 град/ч) нагревали до 140° и проводили реакцию при этой температуре в течение времени, необходимого для получения сополимера нужного состава.

Как и в случае синтеза ПОД [4], вязкость ПОД-ПГ значительно увеличивается с ростом концентрации олеума (рис. 1). В наших исследованиях начальную стадию реакции (подъем температуры до 140°) не рассматривали в связи со сложностью одновременного учета времени и подъема температуры. Поэтому все кинетические кривые соответствуют началу отсчета при изотермическом проведении синтеза.

С повышением концентрации полимера увеличивается количество выделяющейся воды (в соответствии с уравнением (2)), для связывания которой необходимо повысить концентрацию олеума.

Известно [2], что высокопрочные волокна на основе ПОД-ПГ получают из полимеров, имеющих логарифмическую вязкость не менее 3,0 дл/г

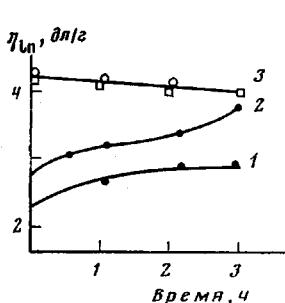


Рис. 1

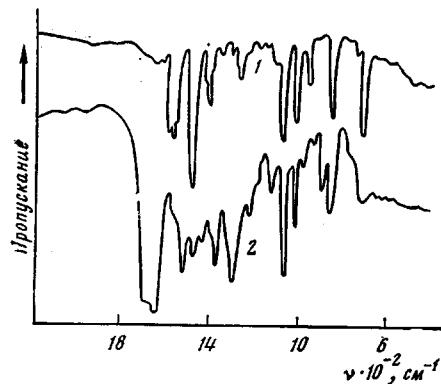


Рис. 2

Рис. 1. Изменение логарифмической вязкости в процессе синтеза ПОД-ПГ. Концентрация полимера 5,5 (1, 2) и 10% (3); концентрация олеума 18 (1), 19,5 (2) и 22% (3)

Рис. 2. ИК-спектры гомополимеров: 1 – поли-N-метил-ПГ, 2 – ПОД

(определяли логарифмическую вязкость разбавленного концентрированной серной кислотой поликонденсационного раствора до $c_n=0,5\%$).

Как видно из рис. 1, для получения полимера с логарифмической вязкостью более 3,0 дл/г в виде 5,5%-ного раствора достаточна концентрация олеума 18–19,5%, однако если концентрация полимера возрастает до 10%, то и при синтезе в 22%-ном олеуме может наступить частичная деструкция ПОД-ПГ.

Концентрация олеума оказывает влияние и на скорость метилирования ПОД в конденсационном растворе. Степень метилирования определяли методом ИК-спектроскопии по содержанию N-метилгидразидных звеньев в высаженных водой пленках сополимера. Методика определения N-метилгидразидных связей аналогична опубликованной ранее [5].

На рис. 2 приведены ИК-спектры пленок из ПОД и поли-N-метил-ПГ. Значительная разница в ИК-спектрах позволяет оценивать количественное содержание соответствующих звеньев.

Показано [6], что для двухкомпонентной смеси справедливо следующее выражение:

$$N_1 = \frac{\beta(x_i - \alpha_2)}{\alpha_i - x + \beta(x_i - \alpha_2)},$$

где $\beta = K_2/K_1$ — соотношение коэффициентов поглощения полос внутреннего стандарта для двух компонентов; $\alpha_1 = D_1/D_0$ — отношение оптической плотности аналитической полосы к полосе внутреннего стандарта для первого гомополимера (поли-N-метил-ПГ); $\alpha_2 = D_2/D_0$ — то же для данной частоты, но для второго гомополимера (ПОД), что характеризует величину «фона»; $x_i = D_i/D_0$ — отношение оптической плотности анализируемой полосы к внутреннему стандарту неизвестного состава сополимера.

Для наименьших погрешностей измерений необходимо, чтобы $\alpha_1 \gg \alpha_2$ и значение $\beta \sim 1$. Этому условию удовлетворяют аналитические полосы поглощения 900, 1300 и 1630 (1650) cm^{-1} , относящиеся к колебаниям метиль-

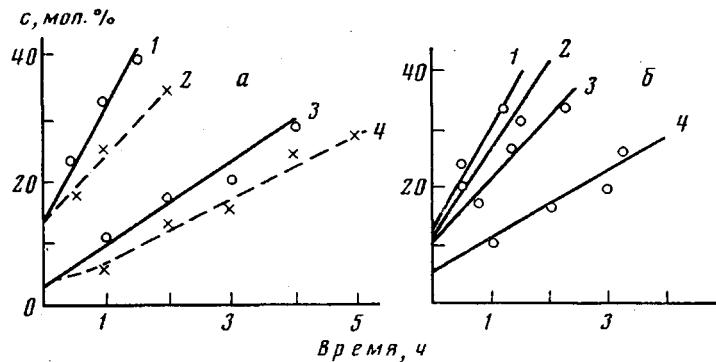


Рис. 3. Зависимость степени метилирования (количество N-метилгидразидных групп от c_n) и продолжительности синтеза полимера при 140° (концентрация олеума 19,5%). а: 1 и 3 — концентрация полимера 5,8%, 2 и 4 — 8,4%; 1 и 2 — полимер получен из ДМТ, 3 и 4 — из смеси ДМТ : ТФК = 30 : 70; б: 1 — гомодМТ, 2 — ДМТ : ТФК = 70 : 30, 3 — 50 : 50, 4 — 30 : 70

ных группировок и гидразидных ($N-H$ и $C=O$) связей в $N-\text{CH}_3$ -гидразидном фрагменте. Для них значения α_1 и α_2 представлены ниже.

v	900	1300	1630	1650
α_2	0	0,1	0,2	0,127
α_1	0,76	1,74	3,48	3,317

Внутренним стандартом служила полоса с $v=860 \text{ cm}^{-1}$, для которой $\beta \approx 1$. Тогда значение содержания N-метил-ПГ-звеньев определяется как $[N\text{-метил-ПГ}] = \frac{x - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$.

Содержания N-метилгидразидных группировок для построения кинетических кривых получены в основном при использовании данных для полосы 1300 cm^{-1} .

При продолжительности реакции 3 ч, температуре 140° и концентрации полимера 5,5% содержание N-метилгидразидных звеньев в высаженном сополимере составляет 30 и 42% в случае проведения реакции в 18 и 19,5%-ном олеуме соответственно.

Уменьшение степени метилирования полимера с ростом его концентрации (рис. 3, а) при прочих равных условиях синтеза можно объяснить либо понижением концентрации олеума вследствие выделения большого количества воды, либо высокой вязкостью реакционного раствора, затрудняющей доступ метилирующего агента к оксациазольным циклам.

Состав сополимера в значительной степени определяется составом кислотной компоненты, т. е. соотношением ТФК : ДМТ.

Как видно из рис. 3, б, с увеличением содержания ДМТ в исходной смеси мономеров скорость метилирования и содержание N-метилгидразидных связей в сополимере увеличивается. По-видимому, это связано с уве-

личением концентрации метилирующего агента в поликонденсационном растворе. За время подъема температуры (5 ч) в процессе синтеза от 70 до 140° степень метилирования полимера составляет всего 5–12% (начало отсчета на графике). Она увеличивается с ростом температуры.

Таким образом, варьируя концентрацию олеума, состав кислотной компоненты, а также продолжительность реакции, можно в широких интервалах менять химический состав и ММ образующегося полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bach H. C., Dobinson F., Lea K. R., Saunders I. H. II Международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин, 1977, № 4, 235 с. (Препринт ВНИИСВ).
2. Bach H. C., Dobinson F., Lea K. R., Saunders I. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 2125.
3. Bach H. C. USP № 4202962, 1980.
4. Раскина А. Б., Окромчедлидзе Н. П., Волохина А. В., Левитес Л. М. Высокомолек. соед., 1979, т. 21, № 2, с. 116.
5. Окромчедлидзе Н. П., Литовченко Г. Д., Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И., Трут-нау В. Г., Комогорова Т. Н. Хим. волокна, 1982, № 4, с. 16.
6. Шаблыгин М. В. Хим. волокна, 1982, № 1, с. 34.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

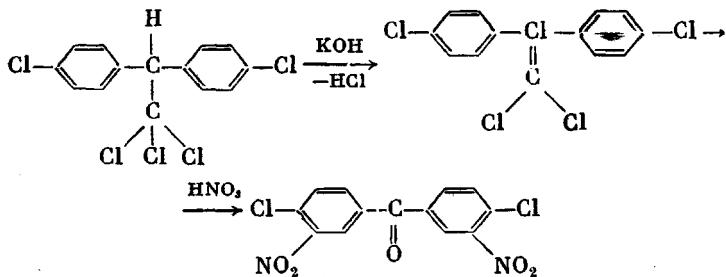
Поступила в редакцию
30.XI.1981

УДК 541.64 : 542.944 : 547.539

ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ДДТ

*Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С.,
Фидлер С. Х.*

Утилизация ДДТ (широко распространенного, но потерявшего практическое значение инсектицида [1]) и его простейших производных является актуальной задачей современной химии и технологии органических соединений. Один из путей решения этой задачи сводится к получению на основе ДДТ и его простейших производных различных конденсационных полимеров [1–6]. В ходе настоящего исследования мы впервые синтезировали на основе производного ДДТ полигетероарилены — фенилзамещенные полибензимидазолы. В качестве производного ДДТ был выбран 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон, полученный, согласно работе [7], по схеме



1,1-Дихлоро-2,2-ди-(4-хлорфенил)этлен получали следующим образом [7]. 15 г (0,042 моля) ДДТ помещали в спиртовой раствор щелочи (8,0 г (0,14 моля) КОН и 400 мл абсолютного спирта) и кипятили 10 ч. После этого раствор выливали в 600 мл холодной воды, осадок отфильтровывали, отмывали дистilledированной водой до нейтральной реакции, высушивали и перекристаллизовали из 75 мл абсолютного спирта; т. пл. 86–87°, выход 81%.

4,4'-Дихлоро-3,3'-динитробензофенон получали согласно следующей методике [7]. 1,1-Дихлоро-2,2-ди-(4-хлорфенил)этлен (2 г) постепенно небольшими порциями растворяли в азотной кислоте (20 мл, d 1,47). Раствор в течение 30 мин нагревали на