

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»

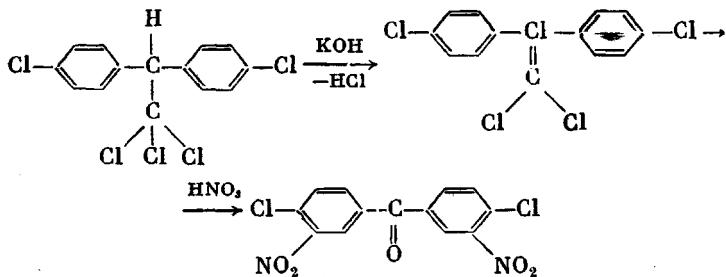
Поступила в редакцию
30.XI.1981

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

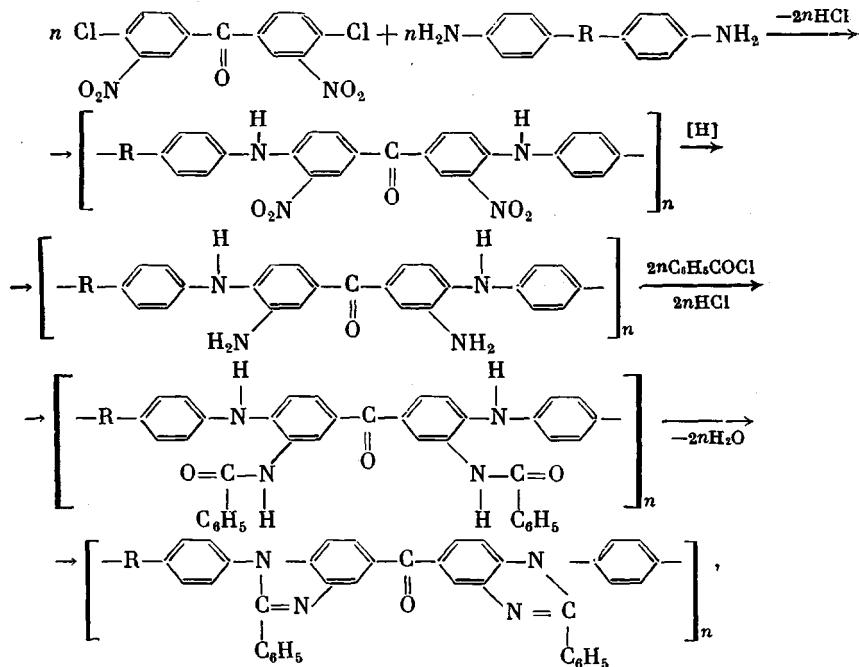


1,1-Дихлоро-2,2-ди-(4-хлорфенил)этлен получали следующим образом [7]. 15 г (0,042 моля) ДДТ помещали в спиртовой раствор щелочи (8,0 г (0,14 моля) КОН и 400 мл абсолютного спирта) и кипятили 10 ч. После этого раствор выливали в 600 мл холодной воды, осадок отфильтровывали, отмывали дистilledированной 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

водяной бане, а затем высаживали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, а затем сушили. После перекристаллизации из этанола были получены желтые кристаллы с т. пл. 131,5–132°.

Синтез фенилзамещенных полибензимидазолов осуществляли методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации [8, 9] в соответствии со следующей общей схемой:



где $\text{R} = -\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$.

Ароматические диамины получали и очищали в соответствии с методикой [9]. N-метил-2-пирролидон и триэтиламин очищали также по методике [9]. Фенилзамещенные полибензимидазолы были получены согласно следующей общей методике [9].

В четырехгорловую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, барботером для аргона термометром и загрузочной воронкой, помещали 0,02 моля диамина, 0,02 моля 4,4'-дихлоро-3,3'-динитробензофенона и 8 мл свежеперегнанного N-метил-2-пирролидона. При перемешивании в токе азота в раствор вводили 0,02 моля триэтиламина, затем температуру в течение 1,5 ч поднимали до 175° и выдерживали 6 ч. Затем в реакционный раствор помещали 5,0 г восстановленного железа и начинали пропускать HCl. За счет теплоты экзотермической реакции, а затем внешнего обогревания температура смеси поднималась до 150°: на этом уровне ее поддерживали в течение 1,5 ч (до полного израсходования железа). По окончании процесса восстановления реакционный раствор охлаждали. Затем в раствор полимера при 20° и интенсивном перемешивании вводили 0,02 моля триэтиламина и 0,02 моля свежеперегнанного хлористого бензоила. Бензоилирование продолжали 2 ч при температуре не выше 20°. Далее через реакционный раствор пропускали HCl в течение 15 мин с постепенным увеличением температуры до 150° и выдерживали при перемешивании 3 ч. После этого реакционный раствор охлаждали до 50°, пропускали через стеклянный фильтр и высаживали в воду. Полимеры отфильтровывали, промывали горячей водой до нейтральной реакции, экстрагировали ацетоном, сушили при 100°/266 Па. Выход полимеров количественный. Вязкостные характеристики их определяли в смеси тетрахлорэтан: фенол = 3 : 1 при 25°.

Полученные полимеры растворяются в амидных и фенольных растворителях, обладают приведенными вязкостями в смеси ТЭХ : фенол = 3 : 1 равными 0,2–1,5 дL/g, и термическими характеристиками, идентичными характеристикам фенилзамещенных полибензимидазолов [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lesiak T., Nowakowski J. J. prakt. Chem., 1979, v. 321, № 6, p. 921.
2. Лесяк Т., Новаковски Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 296.

3. Лесяк Т., Новаковски Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 498.
4. Adam G. A., Husein N. Brit. Polymer J., 1979, v. 12, № 3, p. 190.
5. Lesiak T., Nowakowski J. Polimery-twórz. wielkocząsteczk., 1981, v. 26, № 1, p. 1.
6. McLauri M. R., Chan A. D., Colley A. M., Saracino A. A., Toothaker A. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 250.
7. Backeberg O. G., Marais J. L. C. J. Chem. Soc. 1945, v. 54, № 11, p. 803.
8. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Рusanov A. L., Воробьев В. Д., Черкасов М. В. А. с. 652193 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 10, с. 107.
9. Рusanov A. L., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1873.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1981

УДК 541.64:539.3:547.458.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ И МЕХАНИЗМА ПЛАСТИФИКАЦИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Головин В. А., Лотменцев Ю. М.

При исследовании пластификации полимеров большой интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения представляет случай пластификации структурно неоднородных полимеров. Введение пластификаторов в такие полимеры приводит к существенным структурным перестройкам [1], обусловливающим специфическое изменение свойств пластифицированных композиций, в частности их физического состояния. В то же время в литературе по пластификации практически отсутствуют данные о влиянии на физическое состояние пластифицированных структурно-неоднородных полимеров вида пластификатора, его сродства к полимеру. В этой связи в настоящей работе исследовали физическое состояние типичного структурно-неоднородного полимера — нитрата целлюлозы (НЦ) при его пластификации пластификаторами, обладающими различным сродством к полимеру. Данные о сродстве исследованных пластификаторов к НЦ и структуре пластифицированных систем опубликованы ранее [2].

Исследовали НЦ со степенью замещения $n=2,23$ и $M_n=2 \cdot 10^6$, пластифицированные эфирами фталевой кислоты — диметилфталатом, диэтилфталатом (ДЭФ), дигидрофталатом (ДБФ) и диоктилфталатом (ДОФ). Методы получения пластифицированных систем и очистки компонентов описаны в работе [3]. Образцы с малым содержанием пластификатора и исходного полимера получали через промежуточный растворитель — ацетон. Остаточное содержание ацетона, по данным весового метода, менее 1%.

Температуры структурных переходов T_c и коэффициенты расширения α в диапазоне температур 170–370 К измеряли с помощью автоматического дифференциального объемного жидкостного дилатометра [4]; в области температур 270–370 К также с помощью стеклянных разъемных дилатометров. Точность определения T_c 2°, α 10%. Диэлектрические исследования проводили на приборе «Янтарь» в диапазоне частот 2–5·10³ Гц.

Результаты исследования температур структурных переходов в пластифицированных системах представлены на рис. 1.

Как видно, для большинства систем в определенном концентрационном диапазоне наблюдаются два структурных перехода — верхний T_c^* и нижний T_c^** . Исключение составляет система НЦ — ДОФ, имеющая один структурный переход T_c^* .

С уменьшением термодинамического сродства пластификатора к НЦ (т. е. с увеличением длины углеводородного радикала в эфирах) наблюдается понижение как T_c^* , так и T_c^** . Характерно то, что при этом кривые на рис. 1 приобретают S-образную форму, наиболее явно проявляющуюся в системах с малоактивным пластификатором.