

УДК 541.64:542.953

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-[2,2'-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)-6,6'-бис-
(3-ФЕНИЛХИНОКСАЛИНА)]

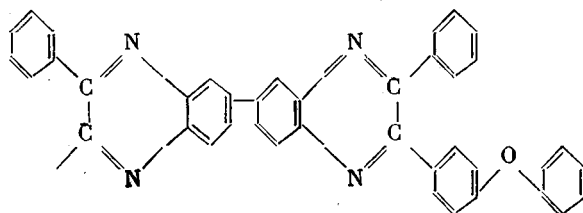
Х. Раубах

В последнее время в литературе появилось много сообщений [1—6] о фенил-замещенных полихиноксалинах. Проведенные исследования однозначно показали, что введение фенильных групп (замещение N-пиразинового кольца фенилом) повышает термоокислительную устойчивость полихиноксалина, что особенно отчетливо выражается в процессе изотермического старения на воздухе при 350—400°.

Менее однозначно приводимые в литературе сведения о влиянии простой эфирной группы в форме дифенилоксидных фрагментов на свойства полихиноксалинов.

В то время как Хергенротер и Левин [1] полифенилхиноксалин с двумя дифенилоксидными фрагментами в элементарном звене (табл. 1, полимер 4) считают относительно устойчивым, в [5] показано, что введение простой эфирной группы резко понижает термоокислительную устойчивость полимеров при 400°.

Настоящая работа посвящена синтезу поли-[2,2'-(4,4'-оксидифенилен)-6,6'-бис-(3-фенилхиноксалина)] (ПОД) и изучению его физических, в пер-



вую очередь диэлектрических свойств. Одновременно для выяснения вопроса о стабильности полихиноксалинов с дифенилоксидными фрагментами в цепи исследовали термическую и термоокислительную стойкость полимера.

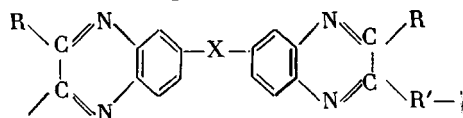
Впервые ПОД получен в [1] поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина с 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифениловым эфиром и позднее приведен в [4] в таблице растворимости различных полихиноксалинов. Подробная методика получения ПОД не приведена, однако описана поликонденсация 3,3', 4,4'-тетраминодифенилового эфира с 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифениловым эфиром. При этом было установлено, что в процессе поликонденсации в расплаве при 180, 220 и 280° или в растворе в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА) и *m*-крезоле при температуре кипения растворителя образуются полимеры низкого молекулярного веса. Наиболее высокий молекулярный вес ($\eta_{пр} = 1,0$ дл/г) был получен при нагревании в *m*-крезоле в течение 3 час. при 120°. Дальнейшее кипячение с обратным холодильником в течение 72 час. привело к повышению $\eta_{пр}$ до 1,2 дл/г.

Мы нашли, что при соответствующих условиях можно получить ПОД с $\eta_{пр} = 2,3$ (в *m*-крезоле при 30°).

В [7] на примере других полихиноксалинов установлено, что наибольшее значение вязкости раствора и наилучшие механические свойства полимеров достигаются при прибавлении суспензии тетракетона в *m*-крезоле к суспензии тетрамина в том же растворителе. В этих условиях не должно быть избытка тетракетона, что исключает реакцию тримеризации.

Таблица 1

Свойства некоторых полихиноксалинов *



Полимер, №	X	R	R'	$\eta_{пр}$, дЛ/г	Температура начала деструкции, °С		T _с , °С	Потеря в весе на воздухе при 371° (400°), %	
					на воздухе	в гелии		100 час.	200 час.
1	—	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	2,06** (1,4)***	510 (495)	530	388 (280)	40	100 (85)
2	—	C ₆ H ₅		2,05	520	550	420	20	60
3	O	H		1,61 (1,6)	510 (475)	540	382 (270)	30	100 (96)
4	O	C ₆ H ₅		2,16 (2,0)	550 (510)	560	437 (268)	7	50 (74)
5	—	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	1,42	530	540	386	30	100
6	—	C ₆ H ₅		1,50	530	550	404	10	55
7	O	H		1,75	520	540	390	36	100
8	O	C ₆ H ₅		1,71	530	550	410	22	65

* В скобках даны сведения из работы [5].

** 0,05%-ный раствор в H₂SO₄ при 25°.*** 0,05%-ный раствор в H₂SO₄ при 30°.

Работа с суспензиями представлялась нам, по крайней мере с точки зрения изучения процесса поликонденсации, нецелесообразной и в дальнейшем использовали способ, который также позволяет исключить избыток тетракетона. Тетраамин растворяли в *m*-крезоле и к этому раствору прикапывали раствор тетракетона в том же растворителе. Течение реакции контролировали, измеряя вязкость раствора. Ниже следует более подробное описание синтеза ПОД.

Исходные соединения. 3,3'-Диаминобензидин получен в соответствии с методикой [8, 9] из бензидина тозилированием, нитрованием, гидролизом и восстановлением; общий выход составлял 60% от теоретического; очистку осуществляли возгонкой при 180—190°/0,05 мм. Получали почти бесцветные или слегка желтоватые кристаллы с т. пл. 176—178°. Продукт хранили в темных полиэтиленовых склянках.

4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифениловый эфир получен в соответствии с методикой [10] окислением с помощью SeO₂ 4,4'-бис-(фенилацетил)дифенилового эфира при кипячении с обратным холодильником в смеси уксусная кислота : вода (100 : 3). Выход продукта 80—85% от теоретического, т. пл. 105—107°. Мы установили, что окисление в уксусном ангидриде по [11] использовать нельзя: получают продукты с т. пл. 90—95°, и последующая перекристаллизация не улучшает их свойств.

В отличие от методики [11] 4,4'-бис-(фенилацетил)дифениловый эфир получали взаимодействием хлорангирида фенилуксусной кислоты с дифениловым эфиром в присутствии AlCl₃ в CS₂ при комнатной температуре. Выход продукта 65% от теоретического, т. пл. 170—171° (лит. данные 169° [11]).

m-Крезол — торговый продукт подвергали фракционной перегонке над активированным углем и хранили в склянках из коричневого стекла.

Поликонденсация. 1. 4,28 г 3,3'-диаминобензидина (0,02 моля) вносили в 60 мл *m*-крезола в виде тонко измельченного порошка при энергичном перемешивании и в токе азота. К этой суспензии затем добавляли раствор 8,68 г 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилового эфира (0,02 моля) в 40 мл *m*-крезола. Реакционная смесь сразу окрашивалась в темно-красный цвет, и ее температура поднималась с 21 до 35°. Приблизительно через 30 мин. образовывался прозрачный раствор оранжевого цвета. Температура смеси понижалась до 31° и сохранялась такой еще около 6 час. до прекращения перемешивания; лишь после этого наступало охлаждение до комнатной температуры.

Для измерения вязкости раствора через 30 мин. отбирали первую пробу в 5 мл реакционного раствора и осаждали полимер добавлением 100 мл метанола. Выпавший желтый полимер отфильтровывали, измельчали в ступке с добавлением сухого льда, промывали метанолом и сушили на воздухе. Вязкость 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле определяли в вискозиметре Уббелодде (капилляр П, К — 0,10025) при 30°. Полученные результаты представлены в табл. 2.

2. 4,28 г 3,3-диаминобензидина (0,02 моля) вносили в помещенный в колбу для сульфирования *m*-крезол (60 мл) в виде тонкоизмельченного порошка при энергичном перемешивании и в токе азота. При нагревании до 65° тетрамин растворялся; раствор быстро охлаждали до 20°, при этом выпадение продукта из раствора не наблюдалось. К прозрачному раствору добавляли по каплям в течение 30 мин. раствор 8,68 г 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилового эфира в 40 мл *m*-крезола; раствор окрашивался в темно-красный цвет и температура поднималась с 20 до 31°. Вязкость раствора быстро увеличивалась, температура понижалась до 25°. Спустя 4 часа, вязкость раствора повышалась настолько, что опыт приходилось останавливать, так как вязкий раствор наматывался на мешалку.

Полимер выделяли и сушили так же, как описано выше; вязкость определяли в *m*-крезоле (табл. 2).

Из обоих образцов полимера поливом из раствора в *m*-крезоле на стекло были получены пленки, которые затем прогревали 13 час. при 100° и 25 мм, затем еще 8 час. при 200° и 5 час. при 300°.

Пленки окрашены в желто-коричневый цвет и очень эластичны. Пленка (табл. 1) толщиной 50 мк из образца, синтезированного по способу 1, имела предел прочности при растяжении 811 кг/см² и относительное удлинение 5,5%.

В табл. 3 приведены диэлектрические свойства пленок в зависимости от температуры в интервале 20–200°, измерения проводили при 70 гц. Видно, что tg δ во всем температурном интервале в пределах ошибки измерения остается постоянным, в то время как диэлектрическая постоянная ε претерпевает незначительное равномерное понижение с 3,46 до 3,22.

Термический анализ полимера проводили на термовесах фирмы «Mettler» в атмосфере азота и на воздухе. Скорость нагревания образцов составляла 4 град/мин, температурный интервал 25–1000°, скорость потока газа 5 л/час.

В табл. 4 приведены результаты исследования термической деструкции полимера в атмосфере азота.

Исследования проводили на образцах, полученных по способу 1 ($\eta_{пр} = 0,824$ дл/г) и 2 ($\eta_{пр} = 2,226$). Образцы дополнительно тонко измельчали в молотковой мельнице.

Таблица 2

Зависимость вязкости раствора полимера от продолжительности поликонденсации

Время реакции, часы	$\eta_{пр}$, дл/г	
	способ 1	способ 2
0,5	0,655	0,370
0,75	—	0,892
1	0,809	1,321
2	0,840	1,997
4	0,854	2,266
6	0,824	—
287	0,836	—
ИК-спектр (полоса поглощения CO)	слабая	отсутствует

Таблица 3
Зависимость диэлектрических свойств ПОД от температуры
(Пленка толщиной 50 мк, образец получен по варианту 1, 70 гц)

Температура, °C	ϵ	tg δ · 10 ⁴	Температура, °C	ϵ	tg δ · 10 ⁴
22,5	3,46	6	140,0	3,24	6
53,0	3,35	6	167,5	3,23	7
70,0	3,30	5	187,0	3,23	8
104,0	3,26	5	194,0	3,22	8

Таблица 4

Термическая деструкция

Параметры деструкции	Образец 1		Образец 2	
	Т, °С	ΔТГ, %	Т, °С	ΔТГ, %
Начало разложения, °С	522	2,9 *	518	3,9 *
Стадии разложения: стадия 1	522—648	15,3	518—638	17,4
ДТА, экзотермический процесс	568		559	
Максимум разложения стадия 2 с линейным разложением	574 648—749	5,9	570 638—755	5,8
стадия 3	789—1000	5,3	781—1000	5,2
Между 2- и 3-ей стадиями	—	1,8	—	1,3

* До начала разложения.

Таблица 5

Термоокислительная деструкция

Параметры деструкции	Образец 1		Образец 2	
	Т, °С	ΔТГ, %	Т, °С	ΔТГ, %
ДТА, экзотермический процесс	298	Хорошо выражен	308	Плоский незначительный пик
Начало разложения	430	3,3 *	472	2,3 *
Максимум разложения	568		568	
ДТА, экзотермический процесс	555	Очень сильно	555	Очень сильно
		Разложение в одну стадию		

* До начала разложения.

Таблица 6

Изотермическое старение ПОД в порошке

Условия старения	Потеря в весе, %		Условия старения	Потеря в весе, %	
	образец 1	образец 2		образец 1	образец 2
371° 100 час. 200 час.	28 70	25 63	400° 200 час.	100	100

В табл. 5 приведены соответствующие данные по термоокислительной деструкции полимеров.

Сравнение наших результатов с данными [7] (табл. 1) показывает приблизительное совпадение в поведении полимеров при чисто термической деструкции (начало разложения при ~ 520°).

Однако по нашим данным разложение ПОД на воздухе начинается при значительно более низкой температуре (430 и 472 вместо 520°). Это может быть связано с тем, что в [7] проводили измерения при скорости нагревания 10 град/мин.

В заключение автор благодарит Х. Мюллер и Г. Родекирха за проведение синтетических работ и измерения вязкости растворов полимеров, д-ра Фройнда за проведение термического анализа и д-ра Шлоссера за определение диэлектрических свойств.

Выводы

1. Исследован синтез поли-[2,2'-(4,4'-оксидифенилен)-6,6'-бис-3-фенилхиноксалина] (ПОД) поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина (I) и 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилового эфира (II) в *m*-крезоле при комнатной температуре. Установлено, что при медленном добавлении раствора II в *m*-крезоле к раствору I в *m*-крезоле можно получить полимер высокого молекулярного веса ($\eta_{sp} = 2,3 \text{ дл/г}$).

2. Исследованы диэлектрические свойства пленок ПОД в интервале температур 20—200°.

3. Термическая деструкция ПОД в атмосфере азота наступает при 520°, а на воздухе уже при 430—472°. Это подтверждает тот факт, что введение дифенилоксидных фрагментов в состав полифенилхиноксалинов отрицательно сказывается на их термоокислительной устойчивости.

Центральный институт органической
и макромолекулярной химии
Берлин

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
2. P. M. Hergenrother, J. Polymer Sci., A6, 3170, 1963.
3. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., B7, 281, 1969.
4. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
5. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1107, 1970.
6. W. Wrasidlo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544, 1970.
7. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1037, 1970.
8. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1536, 1963.
9. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
10. J. Schmitt, P. Compy, I. Boitard, M. Supnet, Bull. Soc. chim. France, 1956, 636.
11. M. A. Ogliaruso, J. Organ. Chem., 28, 2727, 1963.

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLY-[2,2-(4,4'-OXYDIPHENYLENE)-6,6'-bis-3-PHENYLQUINOXALINE]

H. Raubach

Summary

Some new polyquinoxalines not described in literature have been synthesized. The kinetics of polycondensation and the thermal properties of these new polymers (thermogravimetric and differential thermal analyses) have been investigated. The relationship between the structure and properties of polyquinoxalines obtained has been established.