

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 8

1974

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин,
О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя*

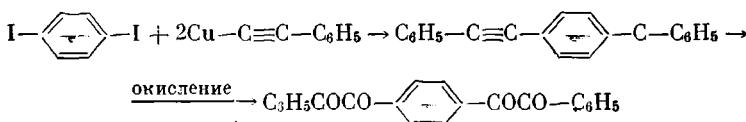
На примере взаимодействия 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом найдены оптимальные условия синтеза высокомолекулярных полифенилхиноксалинов. Получены семь полимеров, отличающиеся содержанием мостиковых групп в аминной и кетонной компоненте и изучены их термические, химические и механические свойства.

В последние годы сильно возрос интерес к полифенилхиноксалинам (ПФХ), что объясняется рядом причин: высокой термической и термоокислительной стойкостью этих полимеров, хорошей растворимостью, а также необычайной легкостью реакции их образования.

ПФХ впервые были получены Хергенрозером и Левиным [1], а позднее Брасидло и Ауглем [2—4] взаимодействием ароматических тетрааминов с ароматическими бис-(α -дикетонами) в *m*-крезоле при комнатной температуре. Однако в этих условиях синтеза не удается получить воспроизводимые результаты и достаточно высокомолекулярные продукты; кроме того, в литературе приводятся противоречивые данные относительно температур размягчения и структуры этих полимеров [1—4].

Настоящая работа предпринята с целью нахождения оптимальных и воспроизводимых условий синтеза высокомолекулярных ПФХ и исследования их свойств. Изучение реакции образования ПФХ проводили на примере синтеза поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)].

Поиски удобного препаративного метода получения 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, являющегося одним из исходных веществ для этого полимера, привели нас к разработке нового способа его синтеза, имеющего ряд преимуществ по сравнению с описанным в литературе [2]



Этот способ не требует применения двуокиси селена, дает более высокие выходы (общий выход свыше 70%) и обеспечивает большую чистоту конечного продукта.

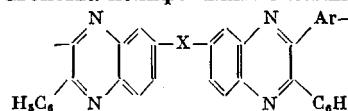
Изучение закономерностей реакции образования ПФХ показало, что оптимальными условиями являются: использование стехиометрических количеств исходных веществ, прибавление твердого тетракетона к суспензии тетраамина в *m*-крезоле, общая концентрация реагентов 0,8 моль/л, продолжительность реакции 2 часа при комнатной температуре. Указанное время оказалось вполне достаточным для завершения не только процесса циклизации (о чем свидетельствует отсутствие характеристических

полос поглощения карбонильной группы исходного тетракетона при 1680 см^{-1} и полос поглощения аминогруппы исходного тетраамина в области $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре полимера), но и для достижения максимального молекулярного веса. Увеличение продолжительности реакции до 2 месяцев при комнатной температуре или повышение температуры реакции до 200° не приводит к возрастанию вязкости полимера, которое наблюдали Хенауэр и Маллиген [5] в разбавленных ($0,2 \text{ моль/л}$) растворах поли-[$2,2'$ -(1,4-фенилен)- $6,6'$ -бис-(3 фенилхиноксалина)].

В отличие от 1,4-бис-(глиоксалил)бензола, небольшой избыток которого в синтезе нефенилированных полихиноксалинов вызывает трехмеризацию полимера [6], в случае 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола в силу равной реакционной способности обоих карбонильных групп протекает основной процесс внутримолекулярной циклизации и образования линейного растворимого полимера, даже при небольшом избытке одного из реагентов. Выход полимеров количественный.

Таблица 1

Свойства полифенилхиноксалинов



Поли- мер, %	X	Ar	$\eta_{\text{пр}}$, 0,5%-ного раст- вора в м-крезоле при 25°	Т. размягч., * $^\circ\text{C}$	Т. начала разложения на воздухе **, $^\circ\text{C}$
1	O	<i>n</i> -C ₆ H ₄	2,7	280	500—510 (550, He)
2	CH ₂		2,8 (M=336 000)	290	400—500 (550, He)
3	SO ₂		2,3—2,4	315	520
4	C O		1,9	295	510
5	—		1,0	340	520
6	O	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	1,1	245	500
7	O	<i>n</i> -C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ - <i>n</i>	1,2	250	500—520

* За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 г на пуансон диаметром 4 мм.

** По данным ДТА скорость подъема температуры 4,5 град/мин. За температуру начала разложения принята температура, при которой потери веса достигают 3%.

Все полученные полимеры (табл. 1) представляют собой слегка окрашенные волокнистые, аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа) вещества; они легко растворимы в хлористом метилене, хлороформе, тетрахлорэтане, N-метилпирролидоне, фенолах с образованием концентрированных (до 20%) растворов. Молекулярный вес полимера 2 (табл. 1) с $\eta_{\text{пр}}=2,8 \text{ дл/г}$, определенный методом светорассеяния в хлороформе, равен 336 000.

Найденные оптимальные условия оказались пригодными и для других использованных в работе тетрааминов, кроме 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона, для которого потребовались более жесткие условия реакции — длительное нагревание реакционной смеси вплоть до 190° . При комнатной температуре в отличие от [3] мы получали полимеры с низкой вязкостью; это вполне объяснимо, если учесть, что реакционная способность аминогрупп в этом тетраамине по аналогии с соответствующим диамином [7] значительно ниже, чем в тетрааминодифенилоксиде.

Было найдено, что ПФХ образуются в *m*-крезоле при комнатной температуре в течение 1 часа, в тетрахлорэтане при 140° — за 6 час. и в кипящем хлороформе — за 24 часа [2]. Это позволило предположить, что *m*-крезол выполняет роль не только хорошего растворителя, но и катализатора.

Для доказательства этого предположения мы провели ряд синтезов ПФХ в чистых растворителях и с добавками к ним различных количеств фенола или *m*-крезола. Оказалось, что в тетрахлорэтане при комнатной температуре образуются лишь низкомолекулярные продукты ($\eta_{\text{пр}}=0,16 \text{ дL/g}$), тогда как в бензиловом спирте, более слабом доноре протонов,

Таблица 2

Диэлектрические свойства пленки поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)] при частоте 10⁶ Гц

Температура испытаний, °C	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	$\rho_v \cdot 10^{-13}, \text{ом} \cdot \text{см}$	$\rho_s \cdot 10^{-13}, \text{ом}$	$E, \text{кВ/мм}^3$
20	2,50	0,055	50	30	100
100	2,40	0,004	10	10	85
200	2,35	0,001	2	1	70
20 *	2,35	0,001	1,8	1,3	—

* Измерения проводили после охлаждения образцов.

Таблица 3

Механические свойства пленок ПФХ

Полимер, №	Исходная пленка		После прогревания в течение 4 час.			
			в вакууме, 260—270°		на воздухе, 300°	
	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\epsilon, \%$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\epsilon, \%$
1	1316 *	187	1276	128	1010 **	52 **
	1110	160	—	—	—	—
	1096	173	—	—	1095	18
2	1180	60	1260	20	1160	10
3	916	11,4	758	6,3	1120	11
	1216	10	1226	17,6	—	—
	1015	12,5	—	—	1253	10,8

* Данные для полимеров разного мол. веса с $\eta_{\text{пр}}=2,2$; 1,3 и 1,1 дL/g соответственно.

** После 1 часа при 350°.

нов по сравнению с фенолами, при комнатной температуре получается полимер с $\eta_{\text{пр}}=0,6 \text{ дL/g}$. Добавление фенола к тетрахлорэтану и фенола или *m*-крезола к бензиловому спирту (~10 об.%) приводит к тому, что реакция во всех случаях завершается за 2 часа при комнатной температуре образования высокомолекулярных ПФХ ($\eta_{\text{пр}}=1,2$ —1,7 дL/g).

Известно, что ароматические диамины образуют с различными донорами протонов, в том числе с крезолами, фенолами, водородные комплексы типа R—OH...NH₂—R' [8, 9]. Естественно предположить, что подобные комплексы будут образовывать и ароматические тетраамины (в первую очередь аминогруппы с наибольшей электронной плотностью на азоте [10]) и что эти комплексы и катализируют реакцию взаимодействия тетраамина с бис-(α -дикетонами). Исследования в этом направлении продолжаются.

Как следует из табл. 1, синтезированные ПФХ достаточно высокомолекулярные и высокотермостойкие соединения, причем, по данным динамического ТГА, не наблюдается заметной разницы в термостойкости полимеров с различными мостиковыми группами между бензольными и хиноксалиновыми циклами в цепях. Все они начинают терять в весе от 500° на воздухе и 550° в атмосфере Не, причем в гелии «коксовый остаток» после нагревания до 900° составляет 80%.

Однако в изотермических условиях это различие заметно (рис. 1), т. е. в этих условиях становится очевидным преимущество SO₂-группы перед оксидной или метиленовой.

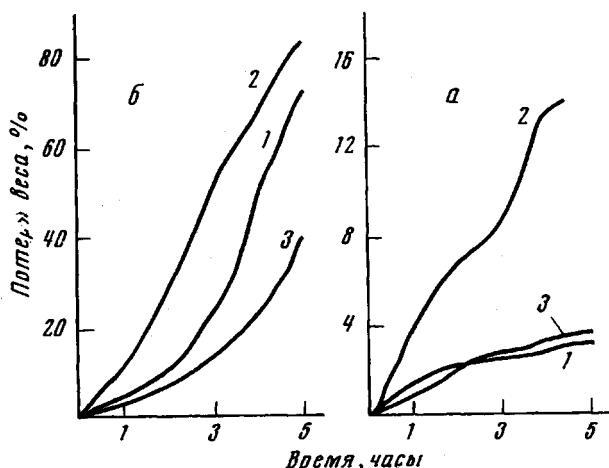
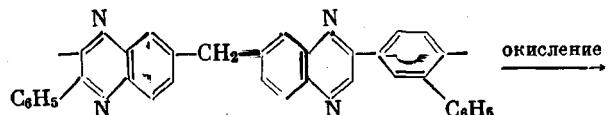


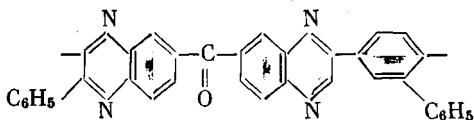
Рис. 1. Кривые изотермического ТГА полимеров 1–3 в процессе нагревания на воздухе при 400 (а) и 450° (б)

ПФХ обладают пленкообразующими свойствами, из их 10%-ных растворов в хлороформе поливом на целлофановую подложку получены желтоватые пленки. Данные испытаний диэлектрических и механических свойств некоторых пленок приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 3, исходные пленки во всех случаях обладают достаточной прочностью и эластичностью, однако последняя резко уменьшается после прогревания пленки при повышенной температуре, особенно на воздухе. Пленки теряют растворимость в хлороформе и неполностью растворяются в *m*-крезоле и H₂SO₄, после нагревания на воздухе при 300° в течение 4 час. Поскольку, как было показано ранее, процесс циклизации завершается еще при образовании полимеров, такие изменения можно объяснить частичным структурированием последних. В случае полимера 2 оно, возможно, идет за счет взаимодействия оставшихся в полимере метиленовых групп и образовавшихся из них при окислении воздухом карбонильных групп. В ИК-спектре такого полимера, прогретого на воздухе при 300° 4 часа, отчетливо видны полосы поглощения, характерные для CO-групп.

Столь необычайная легкость окисления метиленовых групп, не наблюдавшаяся у других представителей полигетероариленов, позволила нам осуществить полимераналогичное превращение поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалина)] в поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-кето-бис-(3-фенилхиноксалин)] окислением первого двуокисью селена





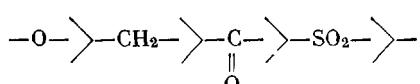
При этом как в гетерогенных условиях реакции (20-часовое кипячение полимера в ледяной уксусной кислоте с двукратным избытком SeO_2), так и в гомогенных условиях (4-часовое кипячение с избытком SeO_2 в нитробензоле) полимер полностью сохраняет свою растворимость, цвет, вязкость. Вместе с тем в его ИК-спектре появляется полоса поглощения при 1680 cm^{-1} , характерная для колебаний CO-групп, и полностью исчезает поглощение при $2900-3000 \text{ cm}^{-1}$, характерное для групп CH_2 .

Полимер 1 при прогревании на воздухе также структурируется, что видно из представленных на рис. 2 термомеханических кривых исходного и прогретого полимеров. Однако образование сшивок очень незначительно,

так как в ИК-спектрах этих полимеров не наблюдается никаких изменений. Приведенная вязкость этого ПФХ, прогретого на воздухе при 300° 1 час, возрастает от 1,06 до 1,3 dl/g , а за 4 часа до 2,2 dl/g , что, очевидно, нельзя объяснить дальнейшим ростом макроцепи, так как при прогревании в вакууме подобного роста вязкости не наблюдается.

Исследование химической стойкости синтезированных ПФХ показало, что полимеры не изменяются (растворимость, вязкость, ИК-спектры) после длительного выдерживания в конц. H_2SO_4 (40 дней), 6-часового нагревания при 100° в конц. H_2SO_4 и кипячения в 40%-ном растворе KOH.

Сравнение полимеров 1—5 (табл. 1) на основе различных тетрааминов и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, а также полимеров 6 и 7 показывает, что введение мостиковых групп как в молекулу тетраамина, так и в молекулу тетракетона понижает температуру размягчения полимеров, причем по величине вызываемого понижения эти группы можно расположить в следующий ряд:



Аналогичное влияние мостиковых групп наблюдали и у других классов полимеров [11]; оно подтверждено расчетными данными [12], однако это находится в противоречии с данными [3].

Из табл. 1 видно, что теплостойкость большинства ПФХ лежит в области 300° ; большая разница между их температурами размягчения и разложения в значительной мере облегчает переработку этих полимеров в изделия из расплавов. В отличие от большинства полигетероариленов ПФХ ведут себя как истинные термопласти.

Экспериментальная часть

Все тетраамины* — реактивные препараты, которые очищали кристаллизацией из обескислороженной воды и сушили в вакууме над P_2O_5 при 80° . α -Крезол перед употреблением дважды перегоняли в вакууме в токе аргона.

* 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилсульфон был любезно предоставлен А. В. Ивановым, за что авторы выражают ему благодарность.

Получение ПФХ (общая методика). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и капельной воронкой, заливали 5 мл *m*-крезола и пропускали аргон. Затем добавляли 0,004 моля тетраамина и в течение 5 мин. интенсивно перемешивали, после чего за 0,5 часа прибавляли 0,004 моля твердого тетракетона. Остатки тетракетона смывали 5 мл *m*-крезола и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре 2 часа. Получающийся густой раствор полимера разбавляли вдвое хлороформом и осаждали полимер в метанол; очищали полимер повторным переосаждением из хлороформа метанолом. ПФХ отфильтровывали, промывали метанолом, ацетоном, эфиром, сушили сутки на воздухе, затем в сушильном шкафу при 100° и в вакууме при 100°.

Синтез ПФХ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона проводили аналогично, но суспензию тетраамина готовили при 60–70°, и при этой же температуре прибавляли твердый тетракетон. Затем реакционную смесь перемешивали 3 часа при 170° и 4 часа при 190°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
2. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., B7, 281, 1969; 7, A-1, 3393, 1969.
3. W. Wrasidlo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544, 1970.
4. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1603, 1971.
5. G. Z. Hagnauer, G. Mulligan, Polymer Preprints, 13, 128, 1972.
6. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1037, 1970.
7. Я. С. Выгодский, Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Реакционная способность органических соединений, 8, 681, 1972.
8. Th. Leegers-Huysnes, Bull. Soc. Chim. Belge, 74, 637, 1965.
9. Е. А. Кручинская, Л. А. Романчукова, Труды 1-й научной конференции Томского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Томск, 1969, стр. 144.
10. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак, А. М. Русанов, Докл. АН СССР, 184, 95, 1969.
11. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, А. П. Травникова, Высокомолек. соед., A16, 35, 1974.
12. А. А. Кульков, С. Н. Салаэкин, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 1543, 1974.