

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1977

УДК 541.64:542.954

ПОЛИИМИДОФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

*Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.,
Кашутина Л. Л.*

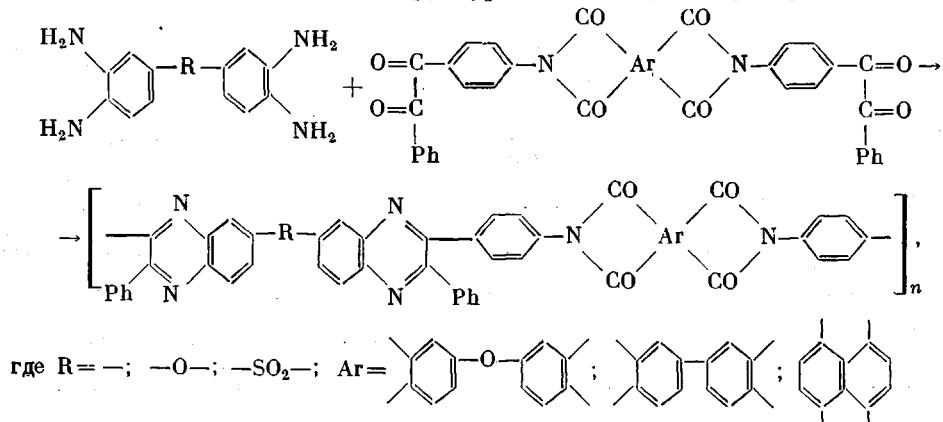
Разработан метод синтеза бис-(α -дикетонов), содержащих в структуре имидные циклы, основанный на реакции 4-аминобензила с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в присутствии катализатора (бензойной кислоты) с выходом 90–95%. Взаимодействием последних с ароматическими тетраминами синтезированы полиимидофенилхиноксалины. Установлено, что содержание в полифенилхиноксалинах от 25 до 50% нафтилимидных фрагментов обеспечивает высокую тепло- и термостойкость, растворимость и перерабатываемость, а также высокие деформационно-прочностные показатели этих полимеров, что создает предпосылки для использования их выше 300°.

Сочетание у полифенилхиноксалинов (ПФХ) высоких термических характеристик с растворимостью в обычных органических растворителях и термопластичностью, обусловливающих их способность перерабатываться обычными технологическими методами, а также высокие деформационно-прочностные свойства изделий на основе ПФХ, делают их весьма перспективными для использования в различных областях новой техники.

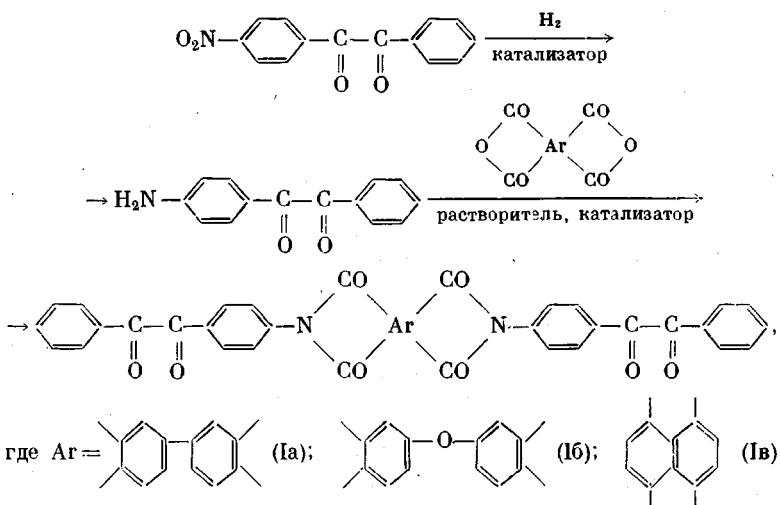
Однако пластические свойства ПФХ становятся нежелательными при использовании полимеров в условиях высоких температур (выше 300°). В связи с этим предпринимаются многочисленные попытки преодоления этого недостатка путем повышения температуры стеклования T_c ПФХ, которые, как правило, лежат ниже 300° и не позволяют реализовать заложенную в этих полимерах высокую термостойкость [1, 2].

Одним из наиболее перспективных путей повышения T_c ПФХ оказалось введение в их макромолекулы имидных циклов. Расчеты T_c полиимидофенилхиноксалинов показали, что такие структуры должны иметь температуру стеклования выше 300° [3].

Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств полиимидофенилхиноксалинов (ПИФХ) различной структуры; синтез ПИФХ осуществляли взаимодействием ароматических тетраминов с бис-(α -дикетонами), содержащими в своей структуре имидные циклы [4, 5]:



В процессе работы был значительно усовершенствован предложенный Ауглем [4] многостадийный способ синтеза *бис*-(α -дикетонов), содержащих в структуре пятичленные имидные циклы, в результате чего удалось сократить число стадий и повысить выход целевого продукта. Так, 4-нитродезоксибензоин, полученный из нитрофенилуксусной кислоты указанным выше способом [4], окисляли до 4-нитробензила, который далее подвергали селективному каталитическому гидрированию до 4-аминобензила по разработанному нами методу [6]; взаимодействие последнего с диангидридами тетракарбоновых кислот в присутствии катализатора — бензойной кислоты — приводило к искомым тетракетонам за 6–8 час. [7]



Применение бензойной кислоты в качестве катализатора позволяет сократить продолжительность реакции с 24 до 6–8 час. и повысить выход конечных продуктов с 65 до 90–95 %. Кроме того, описанным в работе [4] способом без катализатора получить *бис*-(α -дикетон), содержащий в структуре шестичленные имидные циклы, невозможно. Замена бензойной кислоты уксусной приводит к низкому выходу целевого продукта (10–15 %).

Характеристика *бис*-(α -дикетонов), содержащих в структуре имидные циклы, и модельных соединений — N,N'-{*бис*-[2-(1,4-фенилен)-3-фенилхиноксалил]}-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимида (II), N,N'-дифенил-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимида (III), полученных обработкой N,N'-*бис*-(4-бензилил)нафтилимида *o*-фенилендиамином и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты анилином соответственно, приведена в табл. 1.

Взаимодействие *бис*-(α -дикетонов) с ароматическими тетрамиами проводили в растворителях, например в *m*-крезоле; для этой цели был также успешно использован бескрезольный метод синтеза [9, 10], осуществляемый в бензиловом спирте или в хлорированных углеводородах в присутствии доноров протонов при комнатной температуре. Преимуществом последнего метода является исключение из реакции токсичного *m*-крезола и операции очистки конечного полимера от *m*-крезола переосаждением; при этом синтез также протекает в мягких условиях и приводит к полимерам, идентичным по свойствам своим аналогам, полученным в растворе в *m*-крезоле.

Свойства синтезированных ПИФХ представлены в табл. 2. ПИФХ — порошки, окрашенные от желтого до коричневого цвета. По рентгенографическим данным все они аморфны, что, по-видимому, по аналогии с ПФХ, можно связать с их разнозвенностью [11], обусловленной различным изомерным составом звеньев

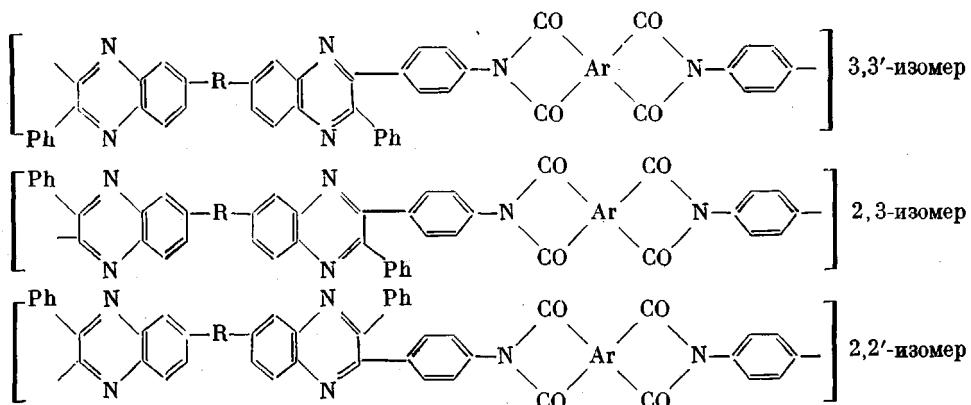
Таблица 1

Бис-(α -дикетоны) и модельные соединения

Обозначение	Формула соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Элементный состав, % *		
				C	H	N
Ia		92	306–308	74,41 (74,57)	3,38 (3,41)	4,25 (3,95)
Iб		98	227–229	72,84 (72,92)	3,49 (3,34)	3,89 (3,87)
Iв		95	358–360	73,25 (73,90)	3,16 (3,25)	4,12 (4,10)
II		95	455–457	78,30 (78,44)	3,67 (3,66)	9,79 (10,16)
III		96	471–473 **	—	—	—

* В скобках приведены вычисленные значения.

** По лит. данным т. пл. 475° [8].

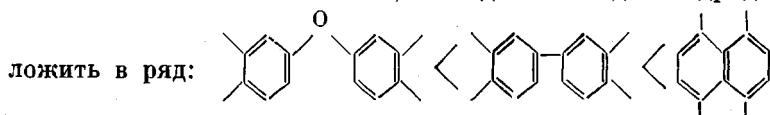


Плотность полимеров лежит в интервале 1,36—1,42 г/см³, показатель преломления полимера 8 (табл. 2) n_D^{20} 1,7218.

Структура синтезированных ПИФХ подтверждена сравнением их ИК-спектров со спектрами модельных соединений II и III, специально синтезированных для этой цели. В ИК-спектрах полимеров и модельных соединений отсутствуют полосы поглощения при 3200 – 3400 и 1680 см^{-1} , характеризующие валентные колебания амино- и карбонильных групп исходных тетрамина и бис-(α -дикетона) соответственно, и присутствуют полосы поглощения при 1720 и 1780 или при 1670 и 1720 см^{-1} , характерные для колебания пятичленных и шестичленных имидных циклов соответственно [12, 13].

Анализ данных табл. 2 показывает, что теплостойкость ПИФХ можно регулировать изменением аминной или ангидридной компоненты, причем температуры размягчения большинства из них лежат выше 300°.

Наибольший эффект в повышении теплостойкости достигается при введении в макроцепи ПИФХ нафталинового цикла (в ангидридной компоненте), в то время как наличие в ангидридной компоненте эфирного кислорода обусловливает сравнительно низкие температуры размягчения, близкие к таковым обычных ПФХ. По влиянию, оказываемому на повышение теплостойкости ПИФХ, исследованные диангидриды можно распо-



Введение шарнирных групп в молекулу тетрамина, как и в случае ПФХ, понижает температуру размягчения ПИФХ; по величине эффекта понижения теплостойкости шарнирные группы образуют следующий ряд: $-O- > -SO_2- > -$.

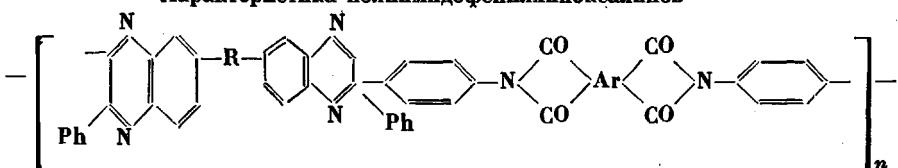
Синтезированные ПИФХ растворяются в *m*-крезоле, N-метил-2-пирролидоне, смеси фенол — тетрахлорэтан, хлороформе (за исключением полимеров 6 и 10, табл. 2). Хорошая растворимость ПИФХ позволила получить поливом из их 10%-ных растворов в хлороформе или смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 3) гибкие, прозрачные, прочные пленки, о чём можно судить по данным, приведенным в табл. 2. Деформационно-прочностные показатели пленок сохраняются на ~60% после 4 час. прогревания на воздухе при 300°.

По данным динамического ТГА все ПИФХ являются термостойкими полимерами: они начинают терять в весе при нагревании на воздухе выше 500° (рисунок, а).

Как можно было ожидать, ПИФХ, содержащие в макроцепях шестичленные имидные циклы, имеют несколько большую термостойкость по сравнению с ПИФХ с пятичленными имидными циклами (табл. 2), что обусловлено большей устойчивостью шестичленного цикла к окислению.

Таблица 2

Характеристика полииимидафенилхиноксалинов



Полимер, №	R	Ar	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	T. разлож., °C	T. размягч., °C	Свойства пленок	
						σ , кГ/см ²	ε , %
1	-		1,4	315	500	1580	83
2	-O-		1,7	295	500	1450	178
3	-SO ₂ -		1,3	310	510	1470	64
4	-		1,5	350	520	1500	34
5	-O-		1,8	315	500	1082	13
6	-SO ₂ -		1,7	325	510	1430	14
7	-		2,2	440	550	1820 ** (1780)	70 ** (50)
8	-O-		1,8	385	530	1390 (1260)	121 (75)
9	-SO ₂ -		1,7	415	530	1300 (1100)	15 (12)
10	-O-		1,9	340	515	-	-

* Здесь и в табл. 3 $\eta_{\text{пр}}$ определяли для 0,5%-ного раствора полимеров в м-крезоле при 25°.

** В скобках приведены результаты испытаний пленок, прогретых 4 часа на воздухе при 300°.

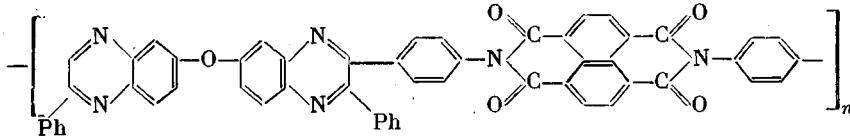
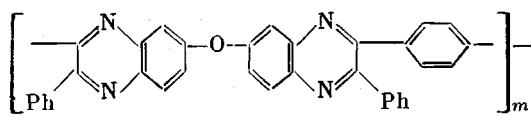
термодеструкции, химическим реагентам [14]. Полученные нами экспериментальные результаты находятся в согласии с расчетными и экспериментальными, известными для других классов полимеров [15].

Полинафтилимидафенилхиноксалины (ПНИФХ) существенно превосходят по гидролитической стойкости свои аналоги с пятичленными имидными циклами. ПНИФХ инертны к действию конц. H₂SO₄ при комнатной температуре, вязкость их растворов в H₂SO₄ не изменяется при хранении в течение 4 месяцев, в отличие от ПИФХ, содержащих пятичленные имидные циклы, вязкость которых за 2 часа падает с 1,6 до 0,5 дл/г, что указывает на протекание деструктивных процессов. Вода на ПНИФХ не действует: после кипячения в течение 600 час. пленки сохраняют свои механические свойства. Вместе с тем, воздействие 1 и 4 н. щелочи уже при комнатной температуре приводит к падению вязкости и деформационно-прочностных свойств пленок, очевидно, в результате деструкции по имидным циклам с одновременным разрывом основной цепи, по аналогии с деструкцией пятичленных полиимидов [16].

Особый интерес представляет ПНИФХ (полимер 8, табл. 2), сочетающий высокую температуру размягчения (385°) с хорошими прочностными характеристиками изделий, при использовании которого, например, в качестве связующего можно было ожидать существенного повышения рабочих температур. Для модификации свойств обычных полифенилхиноксалинов нами осуществлено введение в их макроцепи нафтилимидных

Таблица 3

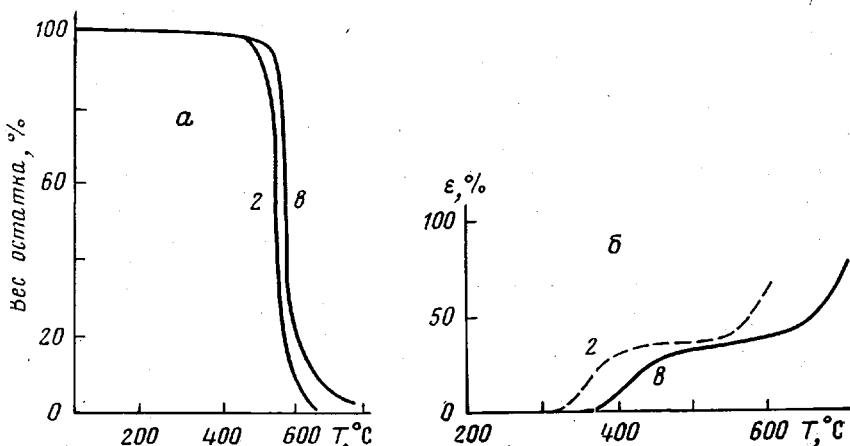
Некоторые свойства сополимеров



Соотношение <i>m:n</i> , мол. %	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Т. размягч., °C	Т. разлож., °C	Свойства пленок	
				σ , кГ/см ²	ε , %
0:100	1,8	385	530	1390	120
50:50	2,3	330	520	1320	127
75:25	3,2	310	510	1350	135
90:10	2,1	300	510	1200	140
100:0	2,0	280	510	1315	180

фрагментов. Были синтезированы ПНИФХ-сополимеры на основе смеси тетракетонов — N,N'-бис-(4-бензилил)нафтилимида и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, взятых в различных соотношениях с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом, обеспечивающими при некотором понижении теплостойкости высокие деформационно-прочностные характеристики.

Данные, приведенные в табл. 3, позволяют заключить, что содержание в сополимерах от 25 до 50% нафтилимидных фрагментов обеспечивает требуемые для полимерного связующего теплофизические свойства, но



Термогравиметрические (а) и термомеханические (б) кривые полиимидофенилхиноксалинов 2 и 8 (табл. 2); а — нагревание на воздухе со скоростью 4,5 град/мин

при этом значительно улучшаются перерабатываемость и физико-механические показатели и, в первую очередь, ударная вязкость. В то же время температуры размягчения этих сополимеров на 50° превышают температуру размягчения обычных ПФХ, что создает предпосылки для расширения температурных границ эксплуатации наполненных полимерных систем выше 300°.

Синтез бис-(α -дикетонов) на основе 4-аминобензила и дianгидридов тетракарбоновых кислот осуществляли по общей методике. В трехгорлую колбу загружали 0,004 моля 4-аминобензила, 0,002 моля дianгидри-

рида тетракарбоновой кислоты, 0,005 моля бензойной кислоты и 20 мл сухого нитробензола. Смесь кипятили в токе аргона 8 час., после чего охлаждали и выливали в 10-кратный избыток гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили; очищали тетракетоны кристаллизацией (табл. 1).

Синтез 4-аминобензила. 4-Нитробензил получали окислением 4-нитродезоксибензоина. В трехгорную колбу загружали 2,41 г (0,01 моля) нитродезоксибензоина, 1,22 г (0,01 моля) двуокись селена и 28 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятили 2 часа, после чего горячий раствор отфильтровывали от металлического селена и охлажденный фильтрат выливали в 10-кратный избыток воды. Осадок 4-нитробензила отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Выход 4-нитробензила 95%, т. пл. 141–142° (из этанола); по лит. данным т. пл. 142° [17].

4-Аминобензил получали восстановлением 4-нитробензила. Каталитическую «утку» термостатировали при 45°, загружали в нее свежеприготовленный никель Ренея (из 2 г сплава никель–алюминий) в 50 мл ДМФ, продували 0,5 л водорода и насыщали катализатор 10 мин. водородом при интенсивном перемешивании. Затем в каталитическую «утку» загружали раствор 6,12 г (0,024 моля) 4-нитробензила в 50 мл растворителя (ДМФ или этанол) и смесь насыщали водородом в течение ~1 часа (до поглощения расчетного количества водорода). Горячий раствор отфильтровывали от катализатора, охлаждали и выливали в 10-кратный избыток воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход продукта 94%, т. пл. 127–129° (из этанола), что соответствует лит. данным [4].

Синтез модельных соединений. N,N'-{Бис-[2-(1,4-фенилен)-3-фенилхиноксалил]}-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимида (II) получали взаимодействием 0,002 моля о-фенилендиамина с 0,001 моля N,N'-бис-(4-бензилил)-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимида в 25 мл тетрахлорэтана при кипении в токе аргона в течение 7 час. Образовавшийся в процессе реакции осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили. Выход II 96%, т. пл. 455–457° (из смеси крезол – метанол).

Найдено, %: С 78,04; 78,30; Н 3,80; 3,67; N 9,70; 9,79 C₅₄H₃₀N₆O₄. Вычислено, %: С 78,44; Н 3,66; N 10,16.

Синтез N,N'-дифенил-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимида (III) проводили взаимодействием 0,001 моля диангидрида 1,4,5,8-тетракарбоксинафтилина с 0,002 молями анилина в 10 мл нитробензола при 200° в токе аргона в течение 7 час., используя в качестве катализатора 0,003 моля бензойной кислоты. После охлаждения реакционного раствора из него выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и сушили. Выход III 95%, т. пл. 471–473° (кристаллизация дважды из ДМФ); по лит. данным т. пл. 475° [8].

Синтез ПИФХ на основе ароматических тетраминов и бис-(α -дикетонов), содержащих в структуре имидные циклы, проводили по общей методике. В трехгорную колбу помещали 10 мл м-крезола, 0,003 моля тетрамина и при комнатной температуре в токе аргона перемешивали до образования суспензии, к которой в течение 30 мин. добавляли 0,003 моля бис-(α -дикетона); перемешивание в токе аргона при комнатной температуре продолжали еще 2 часа, после чего вязкий раствор разбавляли 10 мл хлороформа и выливали в 10-кратный избыток метанола. При использовании 3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона реакционную смесь выдерживали 3 часа при 170° и 4 часа при 190°; в случае 1,1'-бис-(4-бензилилфталимида) реакцию проводили при 70°. Полимеры переосаждали из хлороформа или смеси фенол – тетрахлорэтан (1 : 3) в метанол и сушили в вакууме при 100°. Выход полимеров количественный (табл. 2).

ПИФХ-сополимеры получали и обрабатывали аналогично гомополимерам, используя в реакции с 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом смесь тетракетонов: 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензол и N,N'-бис-(4-бензилил)-1,4,5,8-тетракарбоксинафтилимид, взятые в различных соотношениях (табл. 3).

Бескрезольный метод синтеза. Получение и выделение сополимеров проводили аналогично описанному выше, но при использовании в качестве растворителя смеси хлорированных углеводородов с донором протонов в соотношении 10 : 1, например в смеси 10 мл хлороформа и 1 мл метанола.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, X. Raubach, E. C. Кронгауз, A. M. Берлин, Н. М. Кофман, A. P. Травникова, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 560, 1975.
2. P. M. Hergenrother, Macromolecules, 7, 575, 1974.
3. H. Becker, H. Raubach, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 51, 1975.
4. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3145, 1970.
5. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, Авт. свид., 527907, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 33.
6. Н. Л. Хицекель, Ф. Х. Изакович, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Кофман, Авт. свид. 539872; Бюлл. изобретений, 1976, № 47.

7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, Авт. свид. 505629, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 9.
8. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A4, 441, 1970.
9. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Х. Раубах, Авт. свид. 483409, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 33.
10. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Х. Раубах, Пат. ГДР 117027, 1975.
11. W. J. Wrasidlo, Polymer Preprints, 12, 775, 1971.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. S. Nisidzaki, J. Chem. Soc. Japan, 68, 1756, 1965.
14. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Т. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
15. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Л. А. Микадзе, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, О. Б. Томилин, Докл. АН СССР, 221, 1334, 1975.
16. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
17. E. B. Womack, N. Campbell, G. B. Dodds, J. Chem. Soc., 1938, 1402.