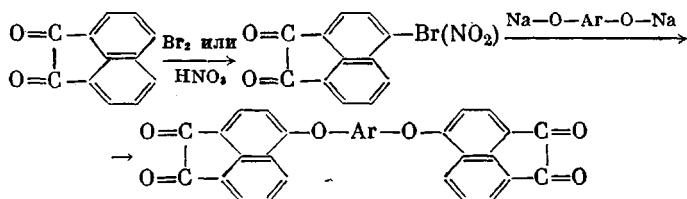


**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ НА ОСНОВЕ  
4,4'-бис-(4"-АЦЕНАФТЕНХИНОНОКСИ) АРИЛЕНОВ**

*Перепечкина Е. П., Богданов М. И., Романова Т. А.,  
Кудрявцев Г. И., Устинов В. А., Плахтинский В. В.,  
Миронов Г. С.*

Одним из обстоятельств, затрудняющих развитие работ по синтезу и использованию полимеров с хиноксалиновыми циклами, является относительная сложность синтеза мономеров — ароматических бис-( $\alpha$ -дикетонов), обычно получаемых по многостадийным схемам из сравнительно труднодоступных веществ: арилендиуксусных кислот [1], *n*-иодариленов [2], 4-нитродезоксибензоина [3].

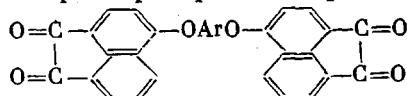
Нами разработан синтез новых ароматических бис-( $\alpha$ -дикетонов), исходя из более доступного соединения — аценафтенхинона, источником которого могут являться отходы производства нафталевого ангидрида окислением аценафтиена. Синтез таких тетракетонов осуществлен по схеме



В настоящей работе эти соединения, перечень которых приведен в табл. 1, были использованы для поликонденсации с ароматическими тетраминами с образованием новых полихиноксалинов с аценафтеновыми ядрами. Пригодность 4,4'-бис-(4"-аценафтенхиноноокси)ариленов для этой цели основывалась на фактах образования с высокими выходами аценафтиленхиноксалинов при конденсации аценафтенхинона [4] и его галоидзамещенных [5] с *o*-фенилендиамином.

Таблица 1

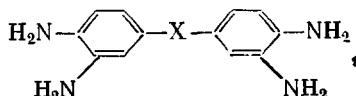
**Некоторые характеристики тетракетонов**



$-\text{Ar}-$	Т. пл., °C	Элементный состав *	
		C	H
	>330 (разл.)	78,87 79,28	3,82 3,57
	>360 (разл.)	76,26 76,60	3,20 2,58
	298–300	79,13 79,50	4,29 4,08
	335–337	78,90 79,12	3,54 3,30
	242–243	76,86 77,35	3,45 3,14

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Поликонденсацию 4,4'-бис-(4"-аценафтенокси)ариленов с тетраминами



где  $\text{X} = -\text{O}-$  (I),  $-\text{CO}-$  (II),  $-\text{SO}_2-$  (III), проводили в среде свежеперегнанного *m*-крезола с перемешиванием в атмосфере аргона. Исходные тетрамины — реактивные препараты — предварительно кристаллизовали из бескислороженной воды.

При изучении условий поликонденсации на примере дифенилметанового тетракетона и тетрамина I выяснилось, что повышение температуры

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров

$-\text{Ar}-$	$-\text{X}-$	$\eta_{\text{доп}}$ 0,5%-ного ра- створа поли- мера в <i>m</i> -кре- золе при 20°, $\text{dL/g}$	Пригодность к формо- ванию	Температура начала разло- жения, °C *
	-O-	1,3	Пленко- и волокнообра- зующий	540
	-O-	1,0	То же	—
	-O-	1,2	»	500
	-CO-	1,0	»	490
	-SO <sub>2</sub> -	0,8	Пленкообразующий	470
	-O-	0,9	»	—
	-O-	0,4	Образует хрупкие пленки	520

\* По данным ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 9 град/мин.

от комнатной до 70° и увеличение продолжительности процесса более 4 час. существенно не влияет на логарифмическую вязкость растворов полимеров. Повышение концентрации мономеров до 0,25–0,30 моль/л оказывает благоприятное влияние, хотя получаемые реакционные растворы уже трудно перемешивать и для их гомогенизации необходимо разбавление. Некоторые свойства синтезированных полимеров приведены в табл. 2. Продолжительность поликонденсации 4 часа, температура поликонденсации комнатная, начальная концентрация мономеров 0,25 моль/л, соотношение мономеров стехеометрическое.

Из табл. 2 следует, что полихинокалины с аценафтеновыми ядрами относятся к категории высокотермостойких полимеров. Метиленовые и сульфоновые группы между ароматическими ядрами, как и в случае других гетероциклических термостойких полимеров, существенно уменьшают их устойчивость к нагреванию. Эти полимеры химически инертны: воздействие концентрированной серной кислоты, соляной кислоты и 40%-ного водного NaOH при 20–80° в течение 6–72 час. не приводит к уменьшению

их вязкости и изменению растворимости в *m*-крезоле. При нагревании в аргоне до 360° полимеры не плавятся и не размягчаются, судя по надавливанию на них стеклянным капилляром. Пленки и волокна золотистого цвета получаются непосредственно из реакционных растворов полимеров с логарифмической вязкостью 1,0 и выше. Прочность пленок, отлитых из *m*-крезольных растворов с последующим испарением растворителя, 700–900 кГ/см<sup>2</sup> при удлинении 5–8%. Прочность волокон, сформованных из этих же растворов в метанол-этанольные осадительные ванны, 10–20 гс/текс при удлинении 8–10%.

Несмотря на высокую жесткость макромолекул и сравнительно небольшую долю «шарнирных» группировок, полихиноксалины с аценафтеновыми ядрами даже при комнатной температуре получаются практически полностью зациклизованными, судя по ИК-спектрам. Так, в ИК-спектре наиболее жесткоцепного полихиноксалина на основе тетрамина I и дифенильного тетракетона отсутствует полоса поглощения при 1730 см<sup>-1</sup>, присущая карбонильной группе исходного 4,4'-бис-(4,4"-аценафтенокси)дифенила и вместо полос поглощения при 1590 и 1610 см<sup>-1</sup>, имеющихся в тетракетоне, появляются полосы поглощения при 1580 и 1620 см<sup>-1</sup>, характерные для связей C=N хиноксалинового кольца.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. Ф. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук, Высокомолек. соед., B16, 510, 1974.
3. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3145, 1970.
4. М. М. Дащевский, Аценафтен, «Химия», 1966, стр. 133.
5. А. П. Кашишин, Т. П. Федоренко, Укр. химич. ж., 21, 573, 1955.

УДК 541.64:536.7

### ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Петросян В. П.

Информацию о характере межмолекулярного взаимодействия, ответственного за форму распределения частиц в веществе, могут дать опытные данные по тепловому расширению образца при различных внешних давлениях [1, 2]. В работе ставилась задача оценки изменения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Pi(T)$  исследуемой системы от температуры образца при отсутствии внешнего давления  $p$ . Эту энергию можно связать с энергией структурообразования полимера, возникающего в процессе стеклования образца при его охлаждении.

Оценка энергии  $\Pi(T)$  оказывается возможной при известном уравнении состояния полимерного материала. Для составления этого уравнения были построены графики зависимости  $\lg p$  от  $\lg x$ , где  $x=1/M(\Delta_\beta x + \Delta_\alpha x)$ , а  $\Delta_\beta x$ ,  $\Delta_\alpha x$  являются свободными объемами, соответствующими изменениям расстояний и объемам микропустот,  $M$  – масса исследуемого образца. В качестве материала для исследования был выбран полихлоропрен, экспериментальные данные по свободному объему которого, полученные методом О'Рейли [3], приведены в работе [1]. По этим данным построена зависимость  $\lg p$  от  $\lg x$  для различных температур (рис. 1).