

УДК 541.64:542.952

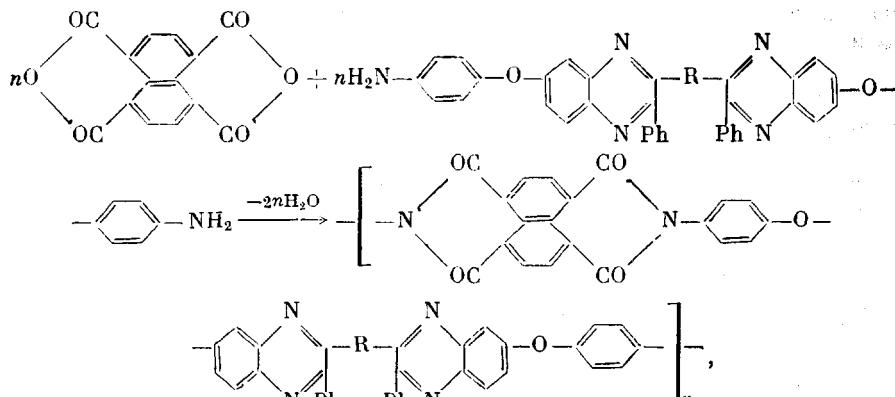
**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ
бис-АМИНОФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ С ДИАНГИДРИДОМ
1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Аксенова Т. С.,
Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Бабич С. А.,
Слонимский Г. Л., Дубовик И. И.

Изучена термическая поликлоонденсация бис-аминофенилхиноксалинов с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты; обоснованы оптимальные режимы проведения процесса. Показана возможность получения пресс-материалов на основе образующихся полифенилимидафенилхиноксалинов методом химического формования.

Среди полигетероариленов смешанного строения значительный интерес представляют полифенилимидафенилхиноксалины (**ПНИФХ**), сочетающие растворимость в ряде органических растворителей с высокой устойчивостью к термической, термоокислительной и термогидролитической деструкциям [1]. ПНИФХ синтезировали как методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с бис-аминофенилхиноксалинами в среде нитробензола [1], так и реакцией полигетероциклизации бис-(α -дикетона), содержащего в структуре нафтилимидные фрагменты с бис-(ω -диаминами) в растворе [2]. Однако вследствие высоких температур размягчения образующихся ПНИФХ [1], переработка их в изделия затруднена. Поэтому актуально рассмотреть возможность получения ПНИФХ методом термической поликлоонденсации исходных соединений в отсутствие растворителя и оценить перспективность синтеза этих полимеров в условиях химического формования.

В работе рассмотрена термическая поликлоонденсация диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (**ДАНТК**) (по лит. данным [3] $T_{\text{пл}}=440^\circ$) с бис-аминофенилхиноксалинами, синтезированными ранее [4]: 4,4'-бис-(3-фенил-6-аминофенилхиноксалино-2)дифениловым эфирем (**ДА-І**), 4,4'-бис-(3-фенил-6-аминофенилхиноксалино-2)дифенилом (**ДА-ІІ**) и 1,4-бис-(3-фенил-6-аминохиноксалино-2)бензолом (**ДА-ІІІ**).



где R: — (I), — (II) и — (III).

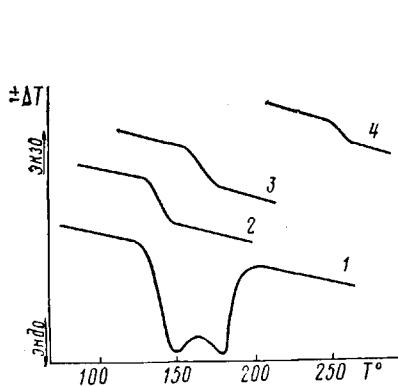


Рис. 1

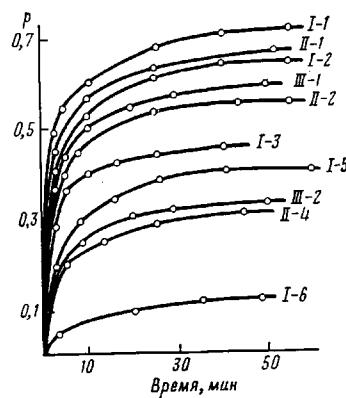


Рис. 2

Рис. 1. ДСК-термограммы эквимольной смеси ДАНТК и ДА-І (1), а также исходных ДА-І (2), ДА-ІІ (3) и ДА-ІІІ (4). Кривые не нормализованы по теплоте и теплоемкости

Рис. 2. Кинетические кривые термической полипиклоконденсации ДАНТК с ДА-І (I), ДА-ІІ (II) и ДА-ІІІ (III). Температура реакции 300 (1), 260 (2), 230 (3), 220 (4), 200 (5) и 150° (6). p – степень превращения

Термохимические взаимодействия эквимольной смеси исходных соединений осуществляли при нагревании либо в изотермических условиях, либо в режиме ступенчатого подъема температуры; для отвода образующейся воды реакцию проводили в токе аргона. Степень завершенности процесса p оценивали по количеству выделяемой воды методом реакционной газовой хроматографии по методике [5]. При оценке степени завершенности поликонденсации, протекающей в условиях ступенчатого подъема температуры, определяли содержание концевых аминогрупп в олигомере, образующемся на первом этапе процесса, по методике [6] с помощью спектрофотометра СФ-26. Процесс поликонденсации исследовали также методом ДСК на приборе ДСМ-2М в завальцованных алюминиевых чашечках при нагревании со скоростью 16 град/мин в области 20–500°.

Химическое строение полимеров, соответственно ПНИФХ-І, ПНИФХ-ІІ и ПНИФХ-ІІІ идентифицировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КВг. Величины $\eta_{\text{пп}}$ образующихся полимеров определяли для 0,5%-ных растворов ПНИФХ в серной кислоте при 25°; температуры размягчения полимеров находили на основании результатов термомеханических испытаний, проведенных на приборе Цейтлина непрерывным методом при постоянно приложенных нагрузках. Кривые ТГА (воздух) были получены на приборе «Q-Derivatograph 150-D» фирмы МОМ (навеска образцов 20 мг; скорость подъема температуры 5 град/мин). Прочность образцов пресс-материалов на основе ПНИФХ, полученных в условиях химического формования, на удар и изгиб испытывали на приборе Динстат «ФЕБ Веркштофприфмашинен».

Для выявления общих закономерностей структурно-химических превращений, происходящих в эквимольной смеси исходных соединений в условиях термических воздействий, были проанализированы как ДСК-термограммы индивидуальных веществ, используемых для синтеза ПНИФХ, так и их смеси в широком интервале температур. Из рассмотрения кривых ДСК бис-аминофенилхиноксалинов следует, что в отличие от ранее исследованных бисаминов [3], эти соединения не плавятся, а размягчаются в следующих температурных интервалах: 135–145° (ДА-І), 160–175° (ДА-ІІ) и 255–260° (ДА-ІІІ) (рис. 1, кривые 2, 3 и 4 соответственно). Отсутствие кристаллической структуры в бис-аминофенилхиноксалинах подтвердили данные рентгеноструктурного анализа. Трудности формирования кристаллической структуры, по-видимому, связаны с наличием изомеров с различным расположением фенильных заместителей в молекулах (2,2'--, 2,3- и 3,3'-изомеры) [2].

На термограммах эквимольных смесей исходных компонентов прослеживается (рис. 1, кривая 1) сначала размягчение соответствующего диамина, а затем экзотермический эффект образования амидокислоты, подавляемый эндотермическим эффектом испарения воды, выделяющейся в результате циклоконденсации. Весь этот процесс заканчивается затвердением (возврат кривой на нулевую линию) образовавшихся полинафтил-

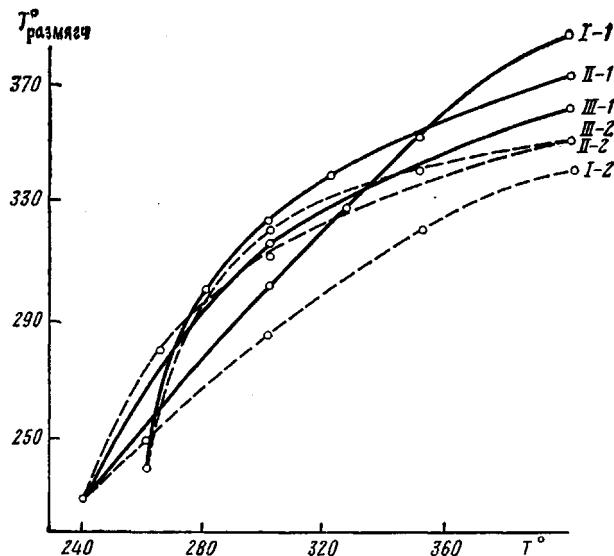


Рис. 3. Зависимость температур размягчения образующихся ПНИФХ I–III от температуры проведения реакции. 1 – ступенчатый режим подъема температуры, 2 – изотермическая реакция

имидафенилхиноксалинов. При этом интегральный эффект процесса образования ПНИФХ равен 42,2 Дж. Разделение величин тепловых эффектов образования промежуточной полинафтамилокислоты и целевого ПНИФХ не представлялось возможным, так как известно, что замыкание шестичленных нафтилимидных циклов протекает очень легко [7] и полинафтамилокислота не может быть выделена в виде индивидуального полимера. Реализация акта циклообразования в температурной области размягчения соответствующего диамина подтверждается данными ИК-спектроскопии (в ИК-спектрах смесей регистрировали появление полос поглощения, характерных для нафтилимидных циклов – 780, 1680 и 1720 см⁻¹ [8]), а также результатами реакционной газовой хроматографии.

Кинетические кривые полициклоконденсации ДАНТК с ДА-I, ДА-II и ДА-III в изотермических условиях проведения реакции представлены на рис. 2. Определение вязкостных характеристик полимеров, образующихся в изотермических условиях, показало, что с повышением температуры реакции от 240 до 300° величина η_{sp} возрастает незначительно от ~0,11 до 0,32; 0,21 и 0,17 дЛ/г соответственно для ПНИФХ I–III. Более интенсивное увеличение η_{sp} в случае поликонденсации ДАНТК с ДА-I связывали с наличием в образующейся системе дифенилоксидного фрагмента.

В ИК-спектрах ПНИФХ I–III, полученных при температуре $\leq 300^\circ$ наряду с полосами поглощения, характерными для концевых реакционноспособных групп растущих цепей макромолекул (валентные колебания первичных аминогрупп – 3300–3500 см⁻¹ и колебания карбонильных групп шестичленного цикла – 1760–1780 см⁻¹ [8]), регистрировали полосы поглощения при 1680 и 1720 см⁻¹, свойственные валентным колебаниям карбонильных групп шестичленного имидного цикла [8]. Однако при температуре $> 300^\circ$ происходит прекращение увеличения вязкости и частичная потеря растворимости полимеров в концентрированной серной кислоте. Наблюдаемый эффект связывали с нарушением эквимольного соотношения исходных веществ в системе вследствие интенсификации сублимации ДАНТК в этих температурных условиях проведения реакции. Последнее подтверждалось данными ИК-спектроскопии: в ИК-спектрах образцов, полученных выше 300°, наряду с полосами поглощения нафтилимидных циклов (780, 1680 и 1720 см⁻¹ [8]) регистрировали лишь полосы поглощения в области 3300–3500 см⁻¹, а полосы поглощения при 1760–1780 см⁻¹ отсутствовали [8].

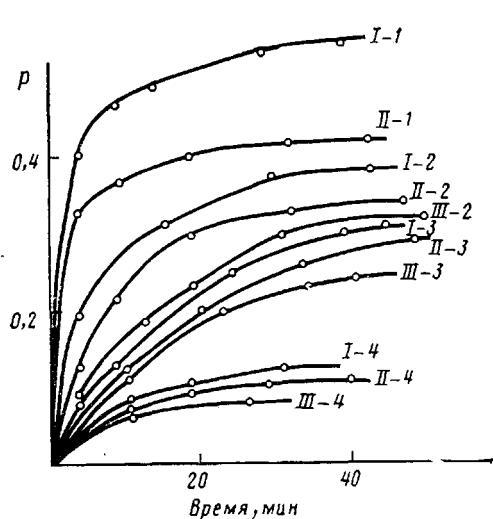


Рис. 4

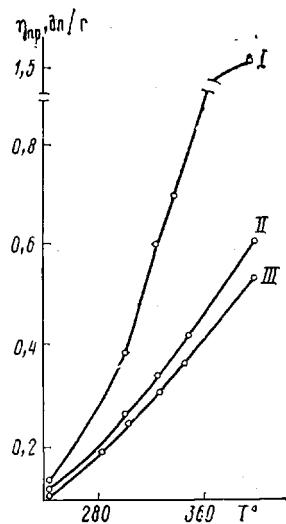


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые термической полициклоонденсации олигонафтилимидофенилхиноксалинов I–III. Температура реакции 350 (I), 325 (2), 300 (3) и 280° (4)

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости ПНИФХ I–III от температуры проведения реакции. Полимеры получены в ступенчатом режиме подъема температуры

Из рассмотрения зависимостей рис. 3 следует, что с увеличением температуры реакции возрастает температура размягчения образующихся полинафтилимидофенилхиноксалинов I–III, при этом, когда температура размягчения полимера становится соизмеримой с температурой реакции, наблюдается кинетическая остановка реакции. Таким образом, из совместного рассмотрения полученных данных следует, что достижение более высоких вязкостных характеристик у ПНИФХ, образующихся в условиях термической полициклоонденсации, связано с использованием более высоких температур. Однако поскольку ДАНТК при температуре выше 300° сублимируется, целесообразно провести синтез в условиях ступенчатого подъема температуры.

Первая стадия — термическая полициклоонденсация ДАНТК и соответствующих диаминов при 260° — обеспечивает образование олигонафтилимидофенилхиноксалинов I–III с концевыми реакционноспособными группами; η_{sp} в H_2SO_4 составляла 0,13–0,15 дL/g.

Вторая стадия — термическая полициклоонденсация олигонафтилимидофенилхиноксалинов по концевым реакционноспособным группам в диапазоне температур 300–400° (рис. 4). Для оценки степени превращения таких олигомеров на второй стадии процесса необходимо было предварительно определить содержание концевых аминогрупп в олигомерах I–III. Количественное определение аминогрупп проводили по методике [6]; индикатором служил диметиламино-*n*-бензальдегид. При построении калибровочной зависимости оптической плотности от концентрации аминогрупп использовали бис-аминофенилхиноксалины, соответствующие данному олигомеру. Из данных, приведенных на рис. 3 и 5 следует, что в условиях ступенчатого подъема температуры могут быть получены ПНИФХ с более высокими температурами размягчения и вязкостными характеристиками, близкими по величине к аналогичным характеристикам ПНИФХ, синтезированным в условиях одностадийной высокотемпературной поликонденсации [1].

В зависимости от температуры проведения второй стадии синтеза существенно изменялась растворимость образующихся ПНИФХ. Так, ПНИФХ, полученные при 325°, растворялись полностью в концентрированной серной кислоте, хлороформе и частично в N-метил-2-пирролидоне;

при 350° – полимеры полностью растворялись в серной кислоте и частично в хлороформе; при 400° – частично растворялись лишь в серной кислоте. Согласно данным ТГА, полученные ПНИФХ начинают претерпевать потери в весе при нагревании на воздухе $>500^\circ$.

Выявленная зависимость между температурными условиями проведения реакции и характеристиками образующихся ПНИФХ I–III послужила предпосылкой для синтеза этих полимеров в условиях химического формования. Ранее [9] была рассмотрена возможность термической поликлоконденсации ароматических тетраминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в условиях термопрессования (давление прессования ~ 30 МПа). Пресс-материалы на основе ПНИФХ были получены в условиях химического формования олигонафтилимидофенилхиноксалинов с концевыми реакционноспособными группами ($\eta_{\text{пп}} 0,13$ – $0,15$ дL/g) в режиме ступенчатого подъема температуры от 260 до 340° и давления прессования ~ 10 МПа. Пресс-материалы характеризовались удельной ударной вязкостью $3,2$ кДж/m² и прочностью на изгиб $41,0$ МПа, т. е. не уступали пресс-материалам на основе полинафтоиленбензимидазолов, синтезированным поликонденсацией в растворе. Следует также отметить, что получение пресс-материалов на основе полинафтоиленбензимидазолов связано с использованием более высоких температур и давлений (520° и 170 МПа соответственно) [10].

Таким образом, проведенные исследования термохимических взаимодействий бис-аминофенилхиноксалинов с ДАНТК позволили обосновать оптимальные режимы процесса и выявить возможность получения пресс-материалов на основе полинафтилимидофенилхиноксалинов методом химического формования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Кофман Н. М., Раубах Х., Фроммельт Х., Хайн Д., Фальк Б. // Докл. АН ССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 890.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Кашутина Л. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2760.
3. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Коршака В. В. М., 1976, с. 557.
4. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Фроммельт Х., Раубах Х., Хайн Д. А. с. 555099 СССР // Е. И. 1977. № 15. С. 69.
5. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 710.
6. Камолкина Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1977. 100 с.
7. Hodgkin J. H., Heller J. // J. Macromolec. Sci. A. 1969. V. 3. № 6. P. 1067.
8. Nishizaki S. // J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 1965. V. 68. P. 1756.
9. Morgan P. E. D., Scott H. // J. Polymer Sci. B. 1969. V. 7. № 6. P. 437.
10. Тодадзе Т. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лекае Т. В., Грибова И. А., Тодадзе М. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 558.

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

Поступила в редакцию
6.III.1986

THERMAL POLYCYCLOCONDENSATION OF *bis*-AMINOPHENYL QUINOXALINES WITH 1,4,5,8-NAPHTHYLINETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE

Korshak V. V., Berestneva G. L., Aksanova T. S., Krongauz Ye. S.,
Belomoina N. M., Babich S. A., Slonimskii G. L., Dubovik I. I.

Summary

Thermal polycyclocondensation of bis-aminophenyl quinoxalines with 1,4,5,8-naphthalinetetracarboxylic dianhydride has been studied and optimal regimes of the process have been grounded. The possibility to obtain the moulded materials on the basis of synthesized polynaphthylimidophenylquinoxalines by chemical moulding method is shown.