

ПОЛИЭФИРОФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ

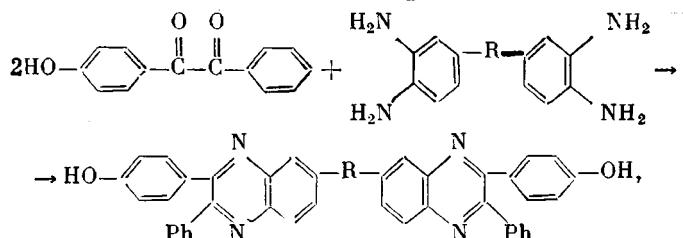
Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.,
Бабич С. А., Раубах Х., Едлинский З.,
Паливода А.

Среди известных в настоящее время термостойких полигетероариленов, относящихся к жесткоцепным полимерам, полифенилхиноксалины (**ПФХ**) представляют собой исключение, являясь истинными термопластами [1]. Термопластичность ПФХ, несмотря на бездефектность полимерных цепей (100%-ная циклизация), очевидно, связана с разнозвездностью, обусловленной нерегулярным пространственным расположением фенильных заместителей, конформационным и конфигурационным беспорядком в макроцепях [2]. Это в свою очередь определяет аморфность, большой интервал между температурами размягчения и разложения полимеров ($\sim 200^\circ$), хорошую растворимость и перерабатываемость ПФХ как из растворов, так и литьем и прессованием под давлением. Пленки и композиционные материалы на основе ПФХ обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками [3]; волокна же оказались очень непрочными, что, по-видимому, обусловлено слабым межцепным взаимодействием.

Термопластичность ПФХ становится нежелательной при использовании материалов на их основе в условиях высоких температур (выше 300°), несмотря на их высокую термическую и термоокислительную устойчивость [4]. Поэтому предпринимали многочисленные попытки преодоления этих недостатков либо получением термогидроксидных ПФХ, способных к образованию спиртовых структур с повышенной теплостойкостью, либо синтезом гибридных полимеров, содержащих наряду с фенилхиноксалиновыми циклами другие гетероциклические или иные фрагменты [5].

Известны хорошие волокнообразующие свойства полиэфиров, в частности полиэтилентерефталата [6]. Полностью ароматические полиэфиры, кроме карбовых полиарилатов, неплавки и нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их исследование и переработку. В связи с этим представлялось целесообразным получение фенилхиноксалиновых полимеров и сополимеров с различным содержанием сложноэфирных фрагментов и изучение их влияния на свойства ПФХ.

С этой целью впервые синтезированы бис-(оксифенилхиноксалины) взаимодействием 4-оксибензила с ароматическими тетрааминами в среде хлороформа с добавкой доноров протонов при 25°

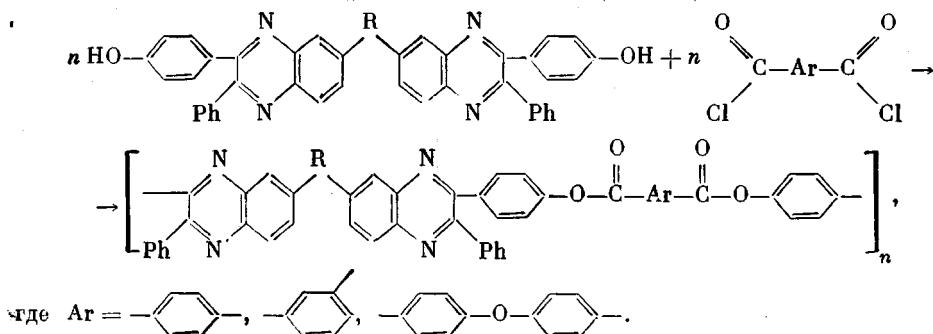


где $\text{R}=-, -\text{O}-$.

Строение полученных мономеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами, в которых отсутствуют полосы поглощения при 1680 и $3200-3400\text{ cm}^{-1}$, характерные для валентных колебаний групп >C=O и NH_2 соответственно, и присутствует широкая размытая полоса в области $3000-3200\text{ cm}^{-1}$, характерная для валентных колебаний OH -групп.

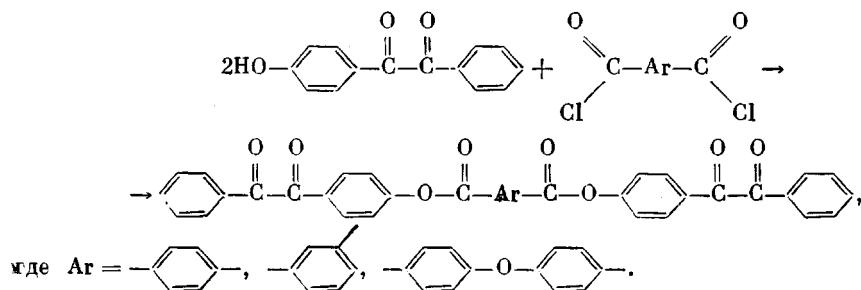
Взаимодействием синтезированных бис-(оксифенилхиноксалинов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот низкотемпера-

турной поликонденсацией с использованием акцептора выделяющегося HCl получены полизифирофенилхиноксалины (ПЭФХ).



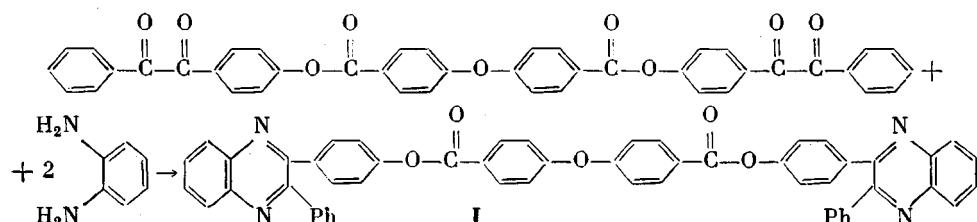
ПЭФХ размягчаются в области 240–260° (из термомеханических кривых); температуры начала разложения, по данным ТГА, 430–440° в зависимости от химического строения полимеров. Все синтезированные ПЭФХ имеют относительно низкие вязкостные характеристики — $\eta_{sp} = 0,4\text{--}0,6$ дL/g. Использование вместо ТГФ в качестве растворителя дихлорэтана или хлороформа, и увеличение времени реакции от 30 мин до 5 ч не сопровождается ростом вязкостных характеристик. При уменьшении концентрации исходных веществ также образуется ПЭФХ с относительно низкими вязкостными характеристиками. Именно это не позволило нам получить на основе данных полимеров пленки, волокна.

В связи с этим были предприняты попытки синтеза гибридных полимеров встречным синтезом. С этой целью был осуществлен синтез бис-(α -дикетонов), в структуре которых присутствуют сложноэфирные группировки, основанный на реакции дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с 4-оксибензилом в растворе ТГФ



Характеристика полученных бис-(α -дикетонов) представлена в табл. 1.

Синтезу полимеров предшествовало получение модельного соединения I на основе *o*-фенилендиамина и бис-(α -дикетона)



Строение модельного соединения подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами, в которых отсутствуют полосы поглощения при 1680 и $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний групп

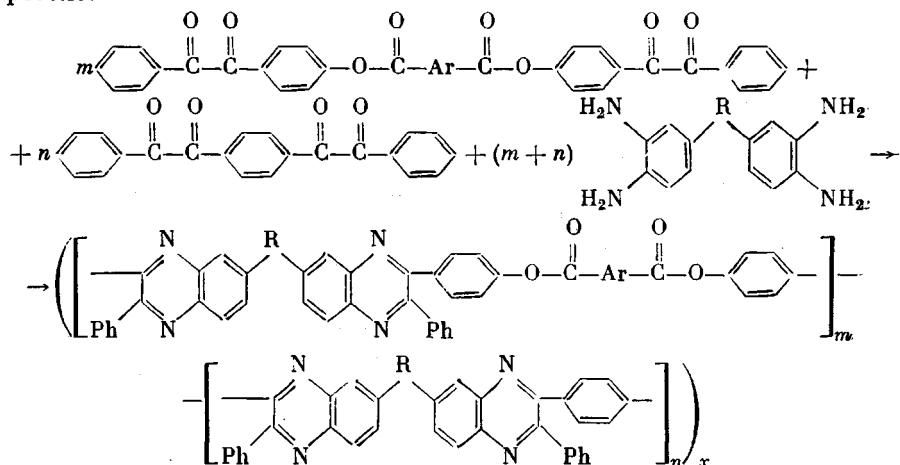
Таблица I

Свойства бис-(α -дикетонов), содержащих сложноэфирные фрагменты

$-\text{Ar}-$	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Элементный анализ *		Выход, %
		C	H	
	230–231 (из диоксана)	74,22 73,67	3,81 4,01	92,0
	167–170 (из этилацетата)	74,22 73,99	3,81 3,99	98,2
	131–132 (из хлороформа)	74,78 74,11	3,88 3,91	89,4

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

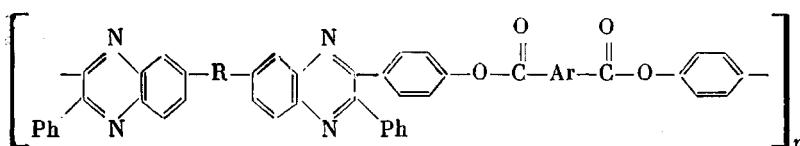
C=O и NH_2 соответственно, и присутствуют полосы поглощения при 1740 см^{-1} , характерные для валентных колебаний групп $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$. Взаимодействием перечисленных выше бис-(α -дикетонов) или их смеси с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом с ароматическими тетраминами в растворе низкотемпературной поликонденсацией получены ПЭФХ с различным содержанием сложноэфирных фрагментов. Реакцию проводили при 25° как в хлорированных углеводородах с добавкой доноров протона, так и в *m*-крезоле.



При использовании тетракетонов смеси m и n можно варировать от 0 до 100 %. Характеристика полимеров и сополимеров представлена в табл. 2 и 3. Строение синтезированных полимеров подтверждено идентичностью их ИК-спектров со спектрами модельного соединения I. Как видно из полученных результатов (табл. 2 и 3), по данным ТГА, на воздухе полимеры начинают терять в весе в интервале температур 430–500° в зависимости от химического строения. Температуры размягчения лежат в области 255–295° (из термомеханических кривых). Приведенные вязкости полимеров, полученных встречным синтезом, составляют 0,5–1,2 дL/g, т. е. образуются более высокомолекулярные ПЭФХ, а сополимеры имеют еще более высокие значения вязкостных характеристик. Именно

Таблица 2

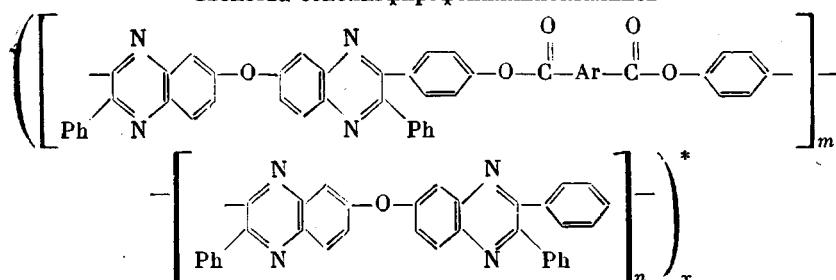
Свойства ПЭФХ



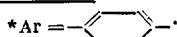
R	—Ar—	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{разм}}^{\circ}$	$T_{\text{разл}}^{\circ}$	Свойства пленок	
					σ , МПа	ϵ , %
—O—		1,20	270	430	108,0	92
—O—		0,65	255	430	74,5	120
—		0,75	270	440	76,0	65
—O—		0,60	250	430	—	—
—SO ₂ —		0,50	270	440	—	—

Таблица 3

Свойства сополиэфирофенилхиноксалинов



Ar, %	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{разл}}$	$T_{\text{разм}}^{\circ}$	Свойства пленок	
				σ , МПа	ϵ , %
1,0	1,30	500	295	105,0	140
5,0	1,20	480	295	102,0	135
10,0	1,85	470	290	102,0	120
50,0	1,60	430	280	97,5	123



это, а также хорошая растворимость полимеров и сополимеров в органических растворителях позволили получить на их основе пленки, которые имеют прочность на разрыв 76–108 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в ПФХ сложноэфирных фрагментов сопровождается некоторым понижением температуры начала разложения без существенного изменения температур размягчения, при этом сохраняются растворимость перерабатываемость и прочностные свойства пленок. Волокнообразующие свойства ПЭФХ исследуются.

Синтез бис-(оксифенилхиноксалинов). Бис-{[2-(n-оксифенил)-3-фенил]хиноксалил-7,7'}оксид получали взаимодействием 9,0 г (0,04 моля) 4-оксибензила и 4,6 г (0,02 моля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в 100 мл смеси хлороформ:метанол = 10 : 1 при 25° в течение 20 ч в токе аргона. Далее реакционный раствор высаживали в 10-кратный избыток гексана. Полученный осадок отфильтровывали, промывали

гексаном, сушими при 100°; выход целевого продукта 89,3% от теории. Очищали вещество осаждением из хлороформа в гексан; т. пл. 184—187°. Найдено, %: С 77,96; Н 4,42; N 9,33. $C_{40}H_{26}N_4O_3$. Вычислено, %: С 78,68; Н 4,29; N 9,17.

Bis-[{2-(n-оксифенил)-3-фенил}-хиноксалил-7,7'] получали аналогично описанному выше, но использовали в качестве тетраамина 3,3'-диаминобензидин. Выход целевого продукта 93% от теории. Очищали вещество переосаждением из диоксана в гексан; т. пл. 352—355°. Найдено, %: С 79,92; Н 4,54; N 9,92. $C_{40}H_{26}N_4O_2$. Вычислено, %: С 80,79; Н 4,41; N 9,42.

Синтез полимеров из *bis*-(оксифенилхиноксалинов) и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот. К раствору 0,001 моля *bis*-(оксифенилхиноксалина) в 5 мл ТГФ и 0,3 мл триэтиламина при 35° добавляли 0,001 моля дихлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты и выдерживали реакционную массу при этой температуре 2 ч. Далее раствор полимера охлаждали и высаживали в 10-кратный избыток гексана. Осадок полимера отфильтровывали, промывали гексаном, сушими при 100°. Выход полимера количественный.

Синтез *bis*-(α -дикетонов) осуществляли взаимодействием 0,02 моля 4-оксибензила с 0,01 моля дихлорангидрида ароматических дикарбоновых кислот в 50 мл ТГФ и 1,6 мл пиридина при 35° в течение 3 ч. Далее осадок целевого продукта отфильтровали, промыли водой, спиртом, сушими при 80°. Свойства *bis* (α -дикетонов) представлены в табл. 1.

Модельное соединение I синтезировали из 0,6746 г (0,001 моля) *bis*-(α -дикетона) с Ar-C₆H₄-O-C₆H₄ (табл. 1) и 0,2168 г (0,002 моля) *o*-фенилендиамина в 2,5 мл смеси хлороформа: метанол=10:1 при 25° в течение 20 ч. Целевой продукт осаждали в гексан; выход 98% от теории. Очищали переосаждением из хлороформа в гексан; т. пл. 324—327°. Найдено, %: С 79,00; Н 4,22; N 6,96. $C_{34}H_{34}N_4O_5$. Вычислено, %: С 79,20; Н 4,18; N 6,83.

Синтез полимеров из *bis*-(α -дикетонов) и ароматических тетрааминов. К суспензии 0,01 моля тетраамина в 25 мл растворителя (*m*-крезол (или хлороформ): метанол=10:1) в течение 30 мин при 25° в токе аргона добавляли 0,01 моля тетракетона и перемешивали 20 ч. Раствор полимера разбавляли 25 мл хлороформа и высаживали в 10-кратный избыток спирта. Осадок полимера отфильтровывали, промывали спиртом, сушими в вакууме при 100°. Выход полимеров количественный; их свойства представлены в табл. 2.

Синтез сополимеров из *bis*-(α -дикетонов) и ароматических тетрааминов. Синтез сополимеров осуществляли аналогично описанному выше, но использовали 0,01 моля смеси *bis*-(α -дикетонов) со сложноэфирными связями и 1,4-*bis*-(фенилглиоксалил)бензола. Свойства сополимеров представлены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

- Кронгауз Е. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 112.
- Коршак В. В. Разновидность полимеров. М., 1977. 301 с.
- Кофман Н. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977. 167 с.
- Коршак В. В., Паалова С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С., Кофман Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 638.
- Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
- Hensen F., Untermann W. // Kunststoff und Gummi. 1964. В. 4. № 12. С. 455.

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

Поступила в редакцию
30.X.1986

УДК 541(64+128):547.245

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АМИНОСИЛАНОВ И СОКОНДЕНСАЦИЯ ИХ С ТРИМЕТИЛТРИФЕНИЛЦИКЛОТИРИСИЛАЗАНОМ

Котрелев Г. В., Грузинова Е. А., Жданов А. А.

Метилфенилбензил(амино)силан — самый реакционноспособный из известных мономеров в реакции каталитической поликонденсации органосилязанов [1]. Поликонденсация его при 250° в присутствии 1% KOH проходит в основном по следующей схеме:

