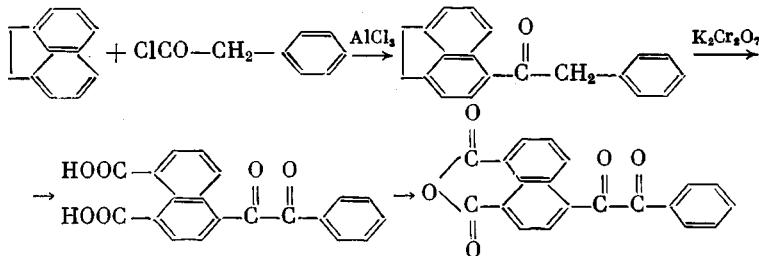


УДК 541.64 : 542.954

СОПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ
НА ОСНОВЕ 4-(ФЕНИЛГЛИОКСАЛИЛ)НАФТАЛЕВОГО
АНГИДРИДА

Коршак В. В., Русанов А. Л., Лекае Т. В.

В продолжение исследований по синтезу полимеров, содержащих фенилхинооксалиновые и нафтоиленбензимидазольные циклы [1, 2], в настоящей работе описана еще одна возможность получения сополимеров регулярного строения — использование гетерофункционального мономера, содержащего ангидридную группу и α -дикарбонильную, которые при взаимодействии с бис- α -фенилендиаминами образуют регулярно чередующиеся фенилхинооксалиновые и нафтоиленбензимидазольные фрагменты. В качестве такого соединения был выбран 4-(фенилглиоксалил)нафталевый ангидрид. Синтез его основан на известной реакции ацилирования аценафтина фенацетилхлоридом по Фриделю — Крафтсу [3] с последующим окислением полученного продукта до 4-(фенилглиоксалил)нафталевой кислоты и ее ангидридизацией [4] в соответствии со следующей схемой:



В отличие от известной методики [3] синтез 4-(фенилацетил)аценафтина проводили взаимодействием 62,4 г аценафтина (т. пл. 95°) с 62,4 г хлорангидрида фенилуксусной кислоты (т. кип. 94–95°/14 мм рт. ст.) в 320 мл тетрахлорэтана. Смесь охлаждали до 0–5° и, поддерживая эту температуру, порциями прибавляли 78 г AlCl_3 . Реакционную массу выдерживали 40 мин при 40° и выливали в смесь 2000 г льда и 150 мл концентрированной соляной кислоты. Углеводородный слой отделяли в делительной воронке и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Растворитель отгоняли и продукт кристаллизовали из этанола с углем (т. пл. 110–112°).

Окисление 4-(фенилацетил)аценафтина осуществляли кипячением 6,91 г с 25 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в течение 2 ч в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в реакционную колбу прибавляли 150 мл дистиллированной воды, выпавший осадок отфильтровывали и отмывали от $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образовавшуюся кислоту извлекали из осадка многократным нагреванием в 5%-ном растворе NaHCO_3 . Содовый раствор вновь отфильтровывали и выделяли кислоту, добавляя HCl до слабокислой реакции. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакуумном пистолете. Полученную кислоту переводили в ангидрид кристаллизацией из уксусного ангидрида с углем. Продукт очищали двукратной возгонкой в вакууме при 150–160°/10⁻⁴ мм рт. ст. Характеристики приведены в табл. 1. В ИК-спектре полученного кетоангидрида имеются полосы поглощения при 1680 cm^{-1} , характерная для α -дикетонной группировки, и дуплет в области 1740–1780 cm^{-1} , характерный для карбонильных групп нафталевого ангидрида.

Таблица 1

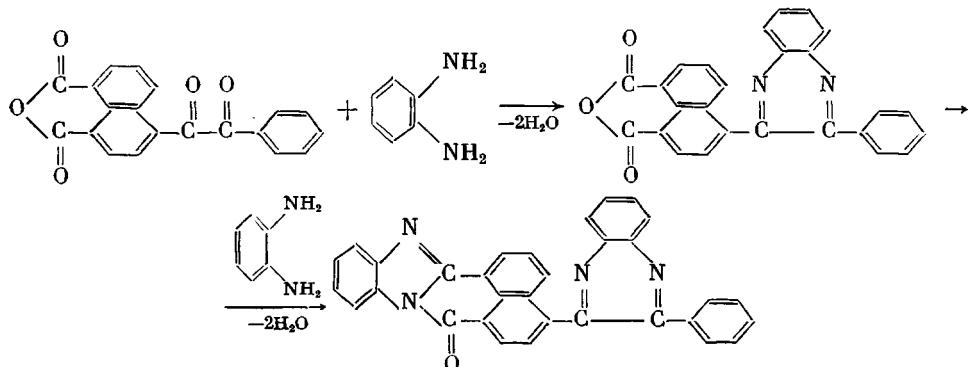
Некоторые параметры 4-(фенилглиоксалил)нафталевого ангидрида и модельных соединений

Формула	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Элементный состав, % *			Выход, %
		C	H	N	
	195,5–196,5	72,52/(72,72)	3,13/(3,05)	—	23
	272,5–273,5	77,36/(77,60)	3,60/(3,50)	7,29/(6,96)	64
	254–270	80,65/(80,82)	4,02/(4,02)	11,52/(11,58)	89

* В скобках — расчетная величина.

С целью оценки электрофильтности полученного соединения был проведен квантово-химический расчет сродства его к электрону по ранее предложенной методике [5]. Проведенный расчет показывает, что по величине сродства к электрону, равной 4,0112 эВ и рассчитанной по теореме Купманса, 4-(фенилглиоксалил)нафталевый ангидрид сопоставим с наиболее реакционноспособными бис-(нафталевыми ангидридами), что согласуется с высоким положительным значением гамметовской σ -константы α -дикетонной группировки ($\sigma=+0,87$) [6].

На модельной реакции 4-(фенилглиоксалил)нафталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином в *m*-крезоле было показано, что в первой стадии, протекающей при комнатной температуре, образуется нафталевый ангидрид, содержащий в положении 4 фенилхиноксалиновый заместитель

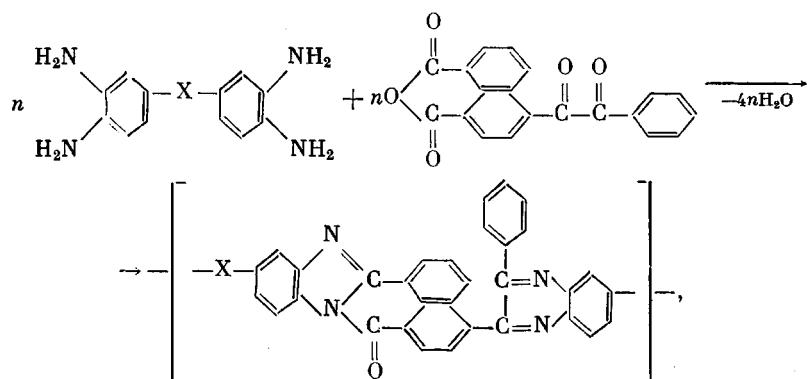


В ИК-спектре продукта взаимодействия содержатся полосы поглощения в области 1740–1780 cm^{-1} , характерные для $-\text{C=O}$ нафталевого ангидрида, и полностью отсутствуют полосы поглощения в области 1680 cm^{-1} ,

характерные для α -дикетонной группировки. Свойства соединения приведены в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют о большей электрофильности α -дикетонной группы по сравнению с шестичленным циклом нафталевого ангидрида.

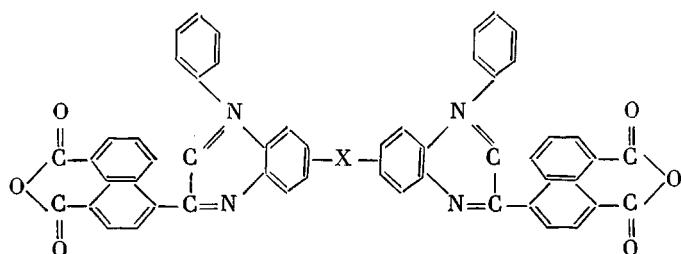
Вторая стадия, проводимая в *m*-крезоле при 170° в присутствии эквимольного количества бензойной кислоты, приводит к получению 2-фенил-3-нафтоиленбензимидазолиноксалина с выходом 89%. Полученный продукт является не индивидуальным соединением, а смесью изомеров, в результате чего плавится в широком температурном интервале (табл. 1).

Получение модельного соединения с выходом, близким к количественному, предопределило возможность проведения синтеза полимеров в тех же условиях, т. е. в среде *m*-крезола с применением бензойной кислоты в качестве катализатора. Синтез полимеров был осуществлен в соответствии со следующей общей схемой:



где $X = -O-, -CH_2-, -SO_2-, -$.

Исходя из вышеупомянутых соображений, на первых стадиях этих процессов следует предполагать образование бис-(нафталевых ангидридов), содержащих фенилхиноксалиновые циклы



При этом дальнейший рост цепи осуществляется за счет образования нафтоиленбензимидазольных циклов, т. е. эти реакции по существу являются реакциями синтеза полинафтоиленбензимидазолов. Как следствие, процессы синтеза полимеров проводили в условиях, признанных оптимальными применительно к синтезу полинафтоиленбензимидазолов [6], т. е. при эквимольном соотношении мономеров, температуре процесса 170°, продолжительности реакции 7 ч и мольном соотношении бензойной кислоты и мономеров, равном 1,2 : 1. Все процессы протекали гомогенно, что позволило проводить их при высоких концентрациях мономеров (суммарная концентрация исходных соединений составляла ~20 вес. %). Полученные сopolимеры являются высокомолекулярными соединениями, окрашенными в желто-оранжевые цвета. Строение полимеров подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии. В частности, в ИК-спектрах содержатся полосы поглощения, характерные для групп $-C=N-$ и $-C=O-$ соответствующих циклов и отсутствуют полосы поглощения в области 1680, 3400 и 1700 cm^{-1} , ответственные за фрагменты незациклизованных

Таблица 2

Свойства сополифенилхиноксалинонафтоиленбензимидазолов на основе
4-(фенилглиоксалил)нафталевого ангидрида

$-X-$	$\eta_{\text{пр}},$ дл/г (H_2SO_4)	Механические свойства пленок, 25°		Растворимость *				$T^{\text{**}}_{\text{размгч}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T^{\text{***}}_{\text{разл}},$ $^{\circ}\text{C}$
		$\sigma \cdot 10^2,$ кПа	$\varepsilon, \%$	м-крезол	ТХЭ фенол	N-метилпирролидон	CHCl_3		
-	0,8	920	10	+	+	-	-	400	520
-O-	1,2	950	20	+	+	\pm	\pm	360	500
-CH ₂ -	1,1	820	18	+	+	\pm	\pm	350	480
-SO ₂ -	0,6	600	4	+	+	-	-	380	510

* Сополимер растворим (+), частично растворим (\pm) и нерастворим (-).

** По данным термомеханического анализа.

*** Температура 10%-ной потери веса по данным ДТГА (воздух, $\Delta T=4,5$ град/мин).

группировок — карбоксильных, аминных и нафталинимидных, что свидетельствует о высокой степени циклизации фенилхиноксалиновых и нафтоиленбензимидазольных фрагментов.

Основные характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2. Все они растворимы в кислотах, м-крезоле и смеси тетрахлорэтан : фенол

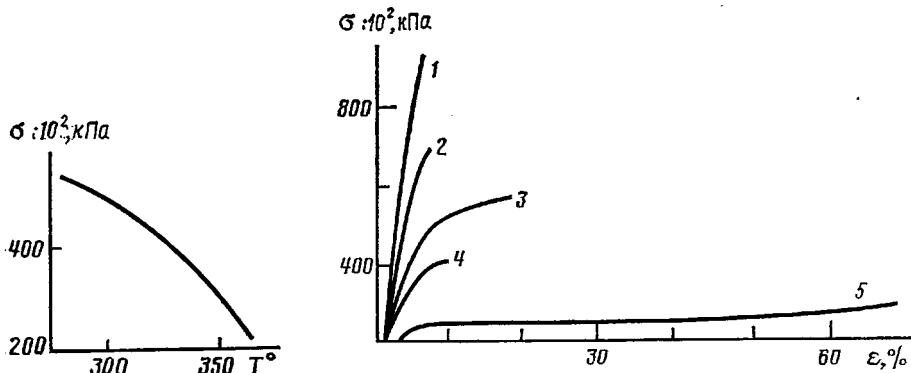


Рис. 1.

Рис. 2

Рис. 1. Кривая, ограничивающая область работоспособности сополифенилхиноксалинонафтоиленбензимидазола на основе 4-(фенилглиоксалил)нафталевого ангидрида

Рис. 2. Кривые растяжения пленки на основе 4-(фенилглиоксалил)нафталевого ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида при 20 (1), 100 (2), 180 (3), 260 (4) и 340° (5)

состава 3 : 1. Из полимеров получены пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены в табл. 2. Высокая теплостойкость синтезированных полимеров, вытекающая из анализа их термомеханических кривых, подтверждается результатом определения области механической работоспособности, снятой по методике [7] (рис. 1), а также данными по температурной зависимости деформационно-прочностных характеристик пленки (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Русанов А. Л., Лекаев Т. В., Бычко К. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7.
- Коршак В. В., Русанов А. Л., Лекаев Т. В., Тимофеева Г. И., Лопанова Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7.
- Ruggli P., Jenny A. // Helv. Chim. Acta. 1927. № 10. Р. 228.
- Коршак В. В., Русанов А. Л., Лекаев Т. В. А. с. 784257 СССР.

5. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Болдузев А. И., Русанов А. Л., Беляков В. К., Доррофеева И. Б., Берлин А. М., Адырханова Ф. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1553.
 6. Фидлер С. Х. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979. 155 с.
 7. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1688.

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

Поступила в редакцию
2.VII.1987

УДК 541.64:536.22

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Привалко В. П., Рехтета Н. А.

Согласно результатам теоретического анализа теплопроводности аморфных полимеров в рамках элементарной модели ячеек [1], уплотнение полимера под влиянием гидростатического давления P должно сопровождаться повышением теплопроводности λ , как это вытекает из соотношения

$$\kappa_t = (\partial \ln \lambda / \partial P)_t = C_t \beta_t, \quad (1)$$

где коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_t = -(\partial \ln v / \partial P)_t$, v — удельный объем, C_t — безразмерная постоянная, численное значение которой определяется параметрами выбранного потенциала межмолекулярного взаимодействия. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные для полимерных расплавов [2, 3] в целом согласуются с соотношением (1), однако систематические исследования влияния давления на теплопроводность расплавов полимеров отсутствуют. В настоящей работе такие исследования выполнены для ряда линейных гибкоцепных полимеров различного химического строения.

Объектами исследования служили ПЭВП ($M=0,14 \cdot 10^6$), ПЭНП ($M=11,5 \cdot 10^3$), «сверхвысокомолекулярный» ПЭ (СВМПЭ) ($M=3 \cdot 10^6$), изотактический ПП (марка «Фестолен Р 6200», ГДР), изотактический полибутен-1 (ПБ, $M=1,5 \cdot 10^6$), поли-4-метилпентен-1 (ПМП, марка TRX DX-810, Япония), ПВФ (ТУ 6-05-041-559-74, партия 20), ПВДФ (показатель текучести расплава 27,8 при 500 К), ПХТФЭ (марка Б, партия 3109-а, показатель текучести расплава 0,482 при 543 К), ПТФЭ (ГОСТ 10007-72).

Теплопроводность измеряли при давлениях $P=0,1; 10; 20; 30; 40; 60; 80$ и 100 МПа в интервале от температуры плавления кристаллической фазы полимера $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{пл}}+(30-60)$ К с помощью модифицированной установки ЛИТМО, описание конструкции которой и принципов измерений дано в работах [4, 5]. Образец исследуемого полимера в виде полого цилиндра напрессовывали на медный стержень и запирали двумя торцевыми дисками, толщина которых совпадала с толщиной стенки цилиндра. В каждом изobarном эксперименте исследовали новый образец, который нагревали с постоянной скоростью 0,05 град/с, причем медный внутренний стержень разогревался только тепловым потоком, который поступал в него через замкнутый слой полимера. Температуру измеряли термопарами, одна из которых была помещена в медном стержне, а другая на стыке полимера и гильзы обогрева. В экспериментах с помощью электронного потенциометра КСП-4 автоматически регистрировали скорость нагревания и перепад температур между образцом и стержнем, что позволяло разделить действительное изменение скорости во времени от локальных изменений, связанных с действием устройства нагружения. Средняя квадратичная погрешность единичного измерения теплопроводности не превышала 5 %.

На рис. 1 показаны результаты измерений $\lambda(T)$ при минимальном и максимальном давлениях (в области промежуточных давлений экспери-