

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

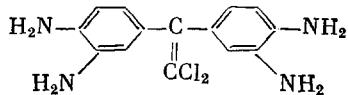
**Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л.,
Беломоина Н. М., Вахтангишвили Л. В., Слонимский Г. Л.,
Аскадский А. А., Бычко К. А., Казанцева В. В.,
Фидлер С. Х.**

Методом низкотемпературной поликонденсации синтезированы полифенилхинонкалины на основе бис-(*o*-фенилендиамина) – производного ДДТ и ряда бис-(α -дикетонов) различного строения. Показано, что полученные полимеры обладают всеми свойствами, присущими полифенилхинонкалином, – достаточно высокой прочностью и деформируемостью, а также хорошей растворимостью.

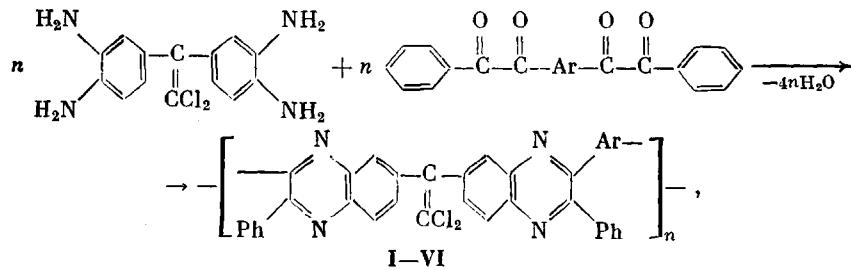
Утилизация ДДТ – многотоннажного, но потерявшего практическое значение инсектицида, является актуальной задачей современной химии. Одни из путей решения этой проблемы – использование ДДТ и его производных для получения полимеров [1].

Полифенилхинооксалины (ПФХ) — одни из наиболее перспективных гетероциклических полимеров, в которых успешно сочетаются высокие термические характеристики, растворимость в обычных органических растворителях и термопластичность, что позволяет перерабатывать их в изделия обычными технологическими методами; изделия на основе ПФХ обладают высокими деформационно-прочностными свойствами, что делает их весьма перспективными для использования в различных областях новой техники [2–6]. Привлекает также необычная легкость реакции образования указанных полимеров.

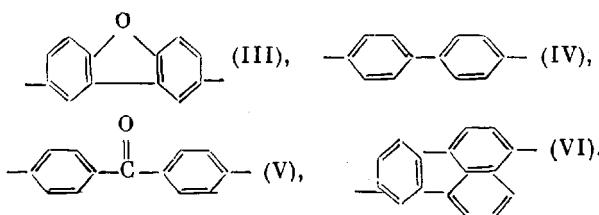
Исходя из этого, целесообразно использовать для синтеза ПФХ производные ДДТ. В ходе настоящего исследования была предпринята попытка применения в качестве тетраамина производного ДДТ – 1,1-дихлор-2,2-бис-(3,4-диаминофенил)этилена



ПФХ синтезировали путем взаимодействия указанного выше тетраамина с бис-(α -дикетонами) различного строения низкотемпературной поликонденсацией в хлороформе с добавкой доноров протонов [7].



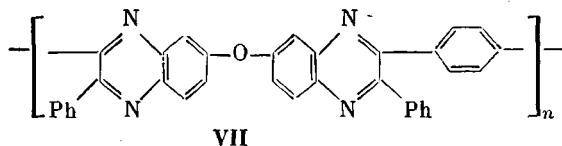
где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (I), $- \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (II),



Строение полученных ПФХ было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами, в которых отсутствуют полосы поглощения в областях 1680 и 3200–3400 см⁻¹, характерные для валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и NH_2 соответственно [8].

Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в таблице.

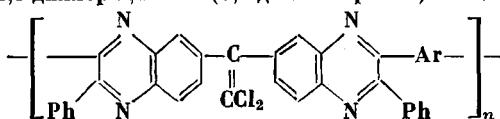
По данным динамического ТГА на воздухе ($\Delta T=4,5$ град/мин), полученные ПФХ теряют 10% первоначальной массы при тех же температурах, что и описанные ранее ПФХ [4]. Сравнительное изучение в изотермических условиях полимеров I и VII



в широком диапазоне времени показало, что введение дихлорэтиленовой группировки существенно влияет на устойчивость ПФХ. Так, полимер I теряет за 500 ч почти в 2 раза больше массы, чем полимер VII, не содержащий дихлорэтиленового фрагмента (рис. 1).

Как видно из данных таблицы, температуры размягчения изучаемых полимеров превышают 280°. Сравнение полимеров на основе различных тетрааминов и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола позволяет заключить, что введение мостиковых групп понижает температуру размягчения полимеров, причем по величине наблюдаемого понижения эти группы мож-

Некоторые характеристики ПФХ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис-(3,4-диаминофенил)этилена



Полимер	Ar	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{размягч}}$ °	Температура 10%-ной потери веса	Механические свойства пленок	
					σ , МПа	ε , %
I		1,64	330	500	81,4	50
II		0,65	280	500	65,5	13
III		0,51	355	500	61,5	12
IV		0,40	325	500	76,0	23
V		0,57	290	500	72,0	26
VI		0,38	350	500	84,0	7

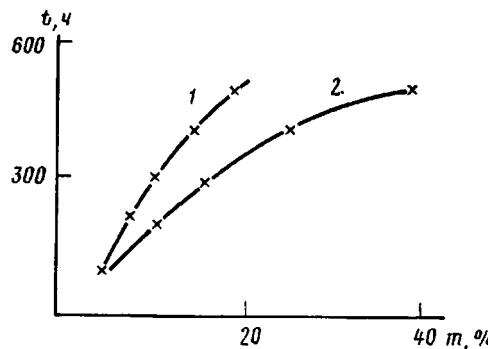
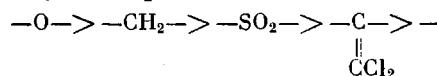


Рис. 1. Кривые термостарения ПФХ в изотермических условиях при 300°: 1 – полимер VII, 2 – полимер I

мо расположить в следующий ряд [9]:



Благодаря хорошей растворимости синтезированных ПФХ в обычных органических растворителях были получены поливом из 10%-ных растворов в хлороформе прочные прозрачные пленки. Исследования их механических свойств (таблица) показали, что прочность при растяжении σ лежит в области 61,5–84,0 МПа, а удлинение при разрыве ε – в интервале 7–50%.

Помимо предельных прочностных и деформационных свойств и термостойкости синтезированных полифенилхиноксалинов нами были также изучены механические релаксационные свойства блочных образцов этих полимеров в широком интервале температур. Блочные образцы ПФХ получали горячим прессованием при 380° для образцов I и III и 300° – для образца II.

Режим прессования следующий: нагревание порошкообразного полимера в пресс-форме от комнатной температуры до температуры прессования со скоростью 20 град./мин., приложение давления 30–40 МПа, охлаждение под давлением до температуры на 50–60° ниже температуры прессования и дальнейшее охлаждение без давления до комнатной температуры. Из полученных таким образом блочных заготовок вырезали образцы 3×3×4,5 мм, предназначенные для испытаний на релаксацию напряжения в условиях одноосного сжатия. Измерения релаксационных кривых проводили в неизотермических условиях на приборе для микромеханических испытаний Дубова – Регеля по методике, изложенной в работах [10–12]. Скорость нагревания составляла 4 град/мин.

В результате проведенных испытаний были получены области механической работоспособности образцов (рис. 2).

Анализируя данные рис. 2, можно сделать вывод о том, что наибольшей теплостойкостью обладают полифенилхиноксалины I и III, причем при равной температуре размягчения (обозначена стрелкой) образец III обнаруживает большую теплостойкость при напряжениях, отличных от нуля. Наименьшая теплостойкость характерна для образца II, что связано, естественно, с более высокой гибкостью его цепей из-за наличия «шарнирного» атома кислорода между ароматическими ядрами.

Следующий вопрос, который необходимо рассмотреть, заключается в оценке возможности сшивания данных полимеров [13], которое может иметь место при высоких температурах прессования (360°). Для такого анализа нами был выбран полимер I. Учитывая, что сшивание наиболее легко может происходить при раскрытии двойной связи в группе $\text{C}=\text{CCl}_2$, был исследован также аналог данного ПФХ – полимер VII, не содержащий такой группы.

Анализ проводили путем оценки золь-гель-фракций отпрессованных образцов, а также расчетным путем при сравнении экспериментальных

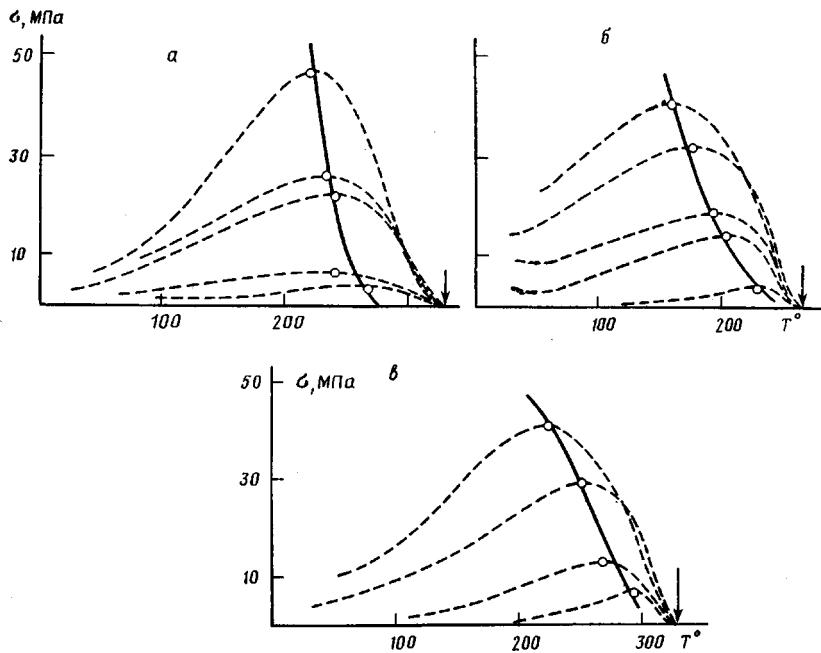


Рис. 2. Области механической работоспособности хлорсодержащих ПФХ I (a), II (б) и III (c)

и расчетных температур стеклования линейного ПФХ I и его структурированного аналога. При золь-гель-анализе оказалось, что после прессования ПФХ I содержит 98% гель-фракции. В то же время его аналог, не имеющий групп $\text{C}=\text{CCl}_2$, полностью растворяется после столь жестких условий прессования. Следовательно, структурирование действительно идет за счет раскрытия двойной связи в группе $\text{C}=\text{CCl}_2$.

Чтобы оценить степень спивания, нами был проведен расчет температуры стеклования T_c линейного ПФХ I и его структурированного аналога. Расчет для линейного полимера проводили по формуле [14, 15]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера; a_i – набор инкрементов, учитывающих влияние слабого межмолекулярного взаимодействия на температуру стеклования; b_i – набор инкрементов, учитывающих вклад сильного специфического взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и т. д.). В результате получаем¹

$$\sum_i \Delta V_i = 6 \cdot 8,4 + 20 \cdot 12,7 + 4 \cdot 10,2 + 4 \cdot 10,0 + 8,5 + 11,0 + 20 \cdot 2,0 + 4 \cdot 6,1 + 2 \cdot 19,85 = 508,8 \text{ A}^3$$

$$\sum_i a_i \Delta V_i = (0,021 \cdot 404,7 + 19,98 \cdot 40 + 8,62 \cdot 12,2 + 6,35 \cdot 12,2 + 4,01 \cdot 39,7) 10^{-3} = 1149,6 \cdot 10^{-3} \text{ A}^3/\text{K}$$

¹ Ван-дер-ваальсовые объемы взяты из монографии [15]; недостающие значения ΔV_i вычислены нами в настоящей работе.

$$\sum_i b_i = (-55,4 \cdot 5 - 25,0) \cdot 10^{-3} = -302,0 \cdot 10^{-3} \text{ A}^3/\text{K}$$

Подставляя полученные значения в формулу (1), находим, что расчетная температура стеклования практически совпадает с экспериментальной температурой стеклования этого полимера (рис. 2, а).

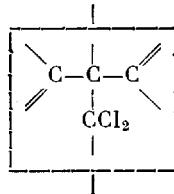
Теперь необходимо выяснить, каким образом структурирование при раскрытии двойных связей в группе $\text{C}=\text{CCl}_2$ может отразиться на температуре стеклования.

Расчет T_c для сетчатой системы при условии 100%-ного структурирования проводили по формуле [15, 16]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}, \quad (2)$$

где K_i – инкременты, учитывающие вклад химических связей в узлах сетки в температуру стеклования; индексы «*х*» и «*у*» относятся соответственно к линейным фрагментам сетки, заключенным между узлами, и к самим узлам; смысл остальных обозначений тот же, что и в формуле (1).

Под узлом сетки с позиций работы [16] подразумевается атом, от которого происходит разветвление, плюс химически связанные с ним соседние атомы со своими ближайшими заместителями. Согласно этому определению, в нашем случае узел сетки имеет структуру, обведенную штриховой линией



Для этого узла

$$\left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y = [1,15 \cdot (8,4 \cdot 2 + 4,5 + 7,1) + 2,59 \cdot 39,7] \cdot 10^{-3} = 135,5 \cdot 10^{-3} \text{ A}^3/\text{K}$$

Для линейного фрагмента цепи

$$\sum_i a_i \Delta V_i = (0,021 \cdot 368,4 + 19,98 \cdot 40 + 8,62 \cdot 12,2 + 6,35 \cdot 12,2) \cdot 10^{-3} = 989,6 \cdot 10^{-3} \text{ A}^3/\text{K}$$

Для всего звена

$$\sum_i \Delta V_i = 6 \cdot 8,4 + 20 \cdot 12,7 + 4 \cdot 10,2 + 4 \cdot 10,0 + 4,5 + 7,1 + 20 \cdot 2,0 + 4 \cdot 6,1 + 2 \cdot 19,85 = 500,9 \text{ A}^3$$

$$\sum_i b_i = -246,6 \cdot 10^{-3} \text{ A}^3/\text{K}$$

Подстановка этих значений в формулу (2) дает расчетную величину температуры стеклования. Таким образом, получаем, что в случае образования частой сетки в ПФХ за счет раскрытия двойных связей в группе $\text{C}=\text{CCl}_2$ температура стеклования должна не увеличиваться, а даже несколько понизиться.

В нашем случае экспериментальная температура стеклования структурированной системы, образующейся в результате прессования, примерно такая же, как и для линейного полимера.

Следовательно, наличие большой доли гель-фракции при одновременном сохранении температуры стеклования свидетельствует о наличии редкой спивки, препятствующей, однако, растворению полимера.

В целом проведенное исследование показывает возможность получения перерабатываемых и теплостойких полимеров (ПФХ на основе производных ДДТ) и открывает перспективу утилизации этого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Рusanov A. L., Фидлер С. Х., Тугуши Д. С., Кахауридзе Р. Г., Маргалитадзе Ю. Н., Зиновьев С. Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 28.
2. Hergenrother P. M., Levine H. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 3. P. 1037.
3. Wrasidlo W. J. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 4. P. 544.
4. Берлин А. М., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Никитина Р. Л., Кофман Н. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 6. С. 1333.
5. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Кофман Н. М., Новиков А. Н., Мокальчук А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 509.
6. Hergenrother P. M. // Appl. Polymer Symp. 1973. V. 22. № 1. P. 57.
7. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Раубах Х. А. с. 483409 СССР // Б. И. 1975. № 33.
8. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
9. Кофман Н. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
10. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Механика полимеров. 1965. № 1. С. 36.
11. Аскадский А. А. // Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.
12. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коерига В. В. // Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. 320 с.
13. Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустров Г. Б., Вологиров А. К., Дорофеев В. Т., Белоусов В. Н., Калмыков К. В., Кореняко В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1325.
14. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2067.
15. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
16. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Шеголевская Н. А., Маршалкович А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 56.

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

Поступила в редакцию
19.IV.1988

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLORINE-CONTAINING POLYPHENYLQUINOXALINES

Korshak V. V., Krongauz Ye. S., Rusanov A. L.,
Belomoina N. M., Vakhtangishvili L. V., Slonimskii G. L.,
Askadskii A. A., Bychko K. A., Kazantseva V. V.,
Fidler S. Kh.

S u m m a r y

Polyphenylquinoxalines on the basis of *bis-(o-phenylene diamine)* and some *bis-(α -diketones)* of various structure have been synthesized by low-temperature polycondensation method. All obtained polymers are shown to have all the properties characteristic for polyphenylquinoxalines: rather high strength and strain capacity and good solubility.