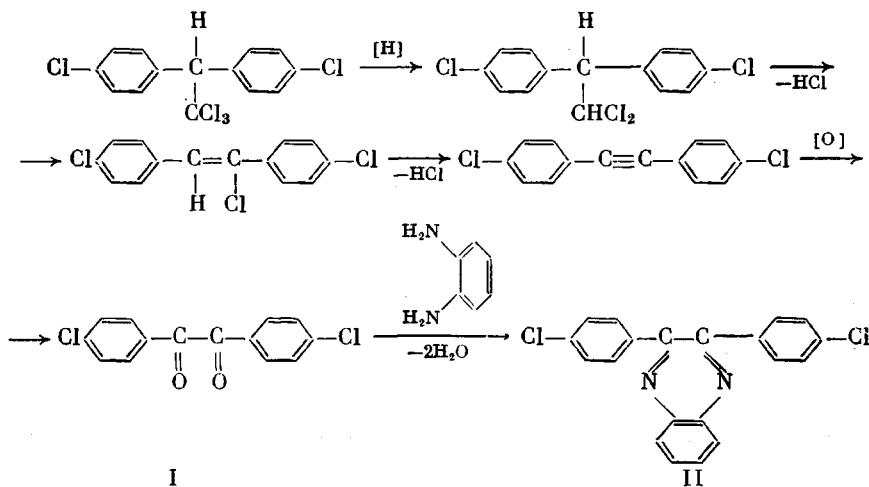


© 1991 г. Л. В. Вахтангишвили, Т. В. Лекае, Н. М. Беломоина,
Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, С. Н. Зиновьев

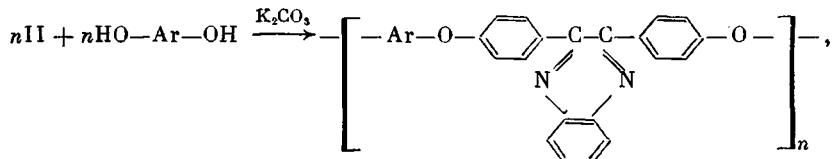
ЛИНЕЙНЫЕ И «СШИТЫЕ» ПОЛИЭФИРОХИНОКСАЛИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛТ

Путем ряда последовательных превращений ДДТ синтезированы дихлорароматические соединения — 4,4'-дихлорбензил- и 2,3-бис-(4-хлорфенил)хиноксалин. Взаимодействием этих мономеров с калиевыми солями различных бисфенолов получены олигоэфиро- α -дикетоны и олигоэфирохиноксалины. Обработкой олигоэфиро- α -дикетонов 3,3',4,4'-тетраамино-дифенилоксидом получены «спитые» олигоэфирохиноксалины.

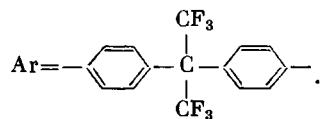
Продолжая ранее начатые исследования в области хиноксалинсодержащих полимеров на основе производных ДДТ [1–3], мы предприняли попытку синтеза линейных и «спицовых» полизифирохиноксалинов на основе 4,4'-дихлорбензила (I) и 2,3-бис-(4-хлорфенил)хиноксалина (II). Синтез I и II был осуществлен согласно [4–6] в соответствии со схемой



Синтез линейных полиэфирохиноксалинов проводили двумя путями. Во-первых, взаимодействием 2,3-бис-(4-хлорфенил)хиноксалина с карбоновыми кислотами в присутствии бензойного катализатора.

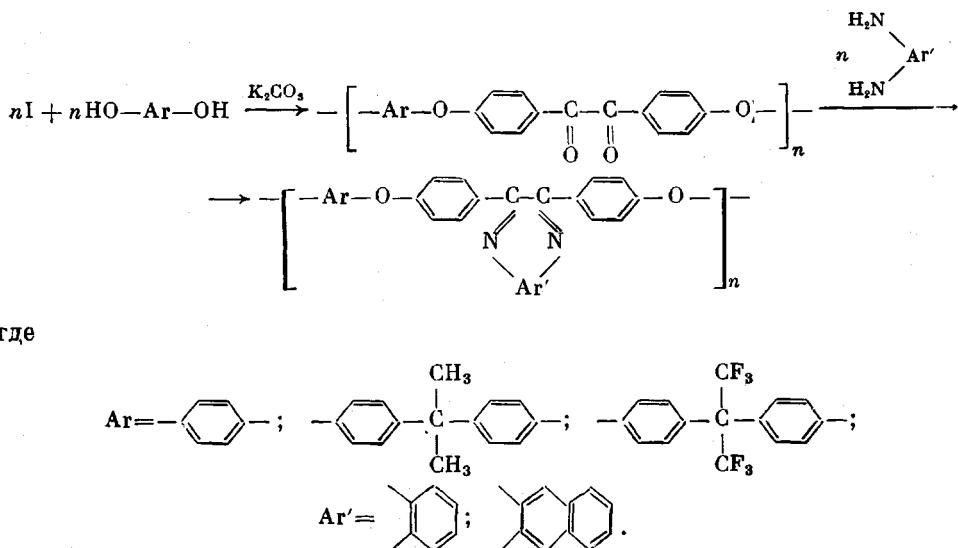


где



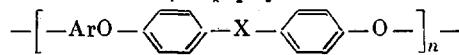
Во-вторых, взаимодействием 4,4'-дихлорбензила с калиевыми солями бисфенолов [7] и последующим полимераналогичным превращением полиэфиро- α -дикетонов под действием *o*-фенилендиамина и 2,3-диамино-

нафталина



В ряду различных методов синтеза простых ароматических полиэфиров из активированных дихлорароматических соединений и бисфенолятов щелочных металлов [8, 9] наибольший интерес представляют реакции в ДМАА в присутствии K_2CO_3 [10], в ДМСО — в присутствии водного каустика [11] и в N-метилпирролидоне (МП) — в присутствии K_2CO_3

Некоторые характеристики олигоэфиро- α -дикетонов и олигоэфирохинооксалинов общего формулы



$-Ar-$	$-X-$	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМАА, 25°), дл/г	M_z	$T_{\text{разм}}^{\text{гч}},$ °C	Температура 10%-ной потери массы, °C
$-\text{C}_6\text{H}_5-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,04	—	100	330
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,07	—	90	250
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,09	6250	100	350
	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,06	6250	185	450
	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,06	—	190	460
	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$	0,04	5700	210	500

* Олигомеры получены обработкой полиэфиро- α -дикетонов о-фенилендиамином и 2,3-диаминонафталином.

** Олигомер получен из 2,3-бис-(4-хлорфенил)хинооксалина.

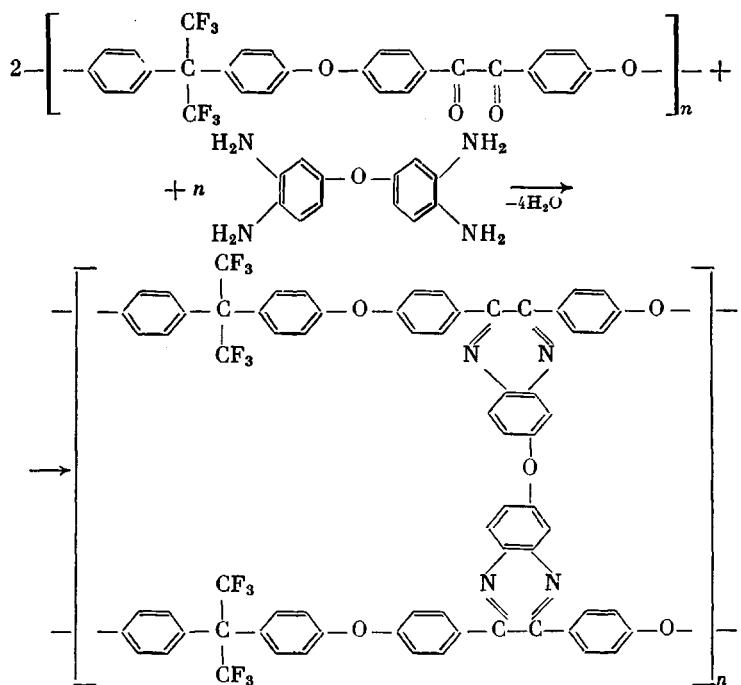
и толуола [10, 12]. Опробование всех этих методов применительно к синтезу простых полиэфиров на основе соединений I и II показало, что наилучшая воспроизводимость результатов наблюдается при проведении поликонденсации в DMAA в присутствии K_2CO_3 [10]; этот процесс и был выбран в качестве основного метода синтеза полиэфиров.

Высокие электроноакцепторные свойства α -дикетонной группировки ($\sigma=0,87$ [13]) позволяли надеяться на получение на основе соединения I высокомолекулярных полизифиро- α -дикетонов, однако реально удалось получить лишь олигомеры с низкими молекулярными массами (таблица), что находится в согласии с работой [7]. По мнению авторов работы [7], это обусловлено некопланарностью молекул 4,4'-дихлорбензила, приводящей к уменьшению его электрофильтности.

Обработка олигоэфиро- α -дикетонов *o*-фенилендиамином и 2,3-диаминонафталином в среде *m*-крезола при 20–25° сопровождалась образованием хиноксалиновых и бензхиноксалиновых циклов, что приводило к увеличению термо- и теплостойкости (таблица).

Олигомеры, близкие по вязкостным и термическим характеристикам к системам, полученным обработкой олигоэфиро- α -дикетонов *o*-фенилендиамином, синтезированы взаимодействием 2,3-бис-(4-хлорфенил)хиноксалина с бисфенолятами щелочных металлов (таблица).

С учетом сравнительно низких молекулярных масс полученных олигоэфиров они представляют ограниченный практический интерес. Вместе с тем олигоэфиро- α -дикетоны могут быть использованы для получения спицых полизифирохиноксалинов, что достигается их обработкой бис-(*o*-фенилендиаминами), и в частности 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом, как представлено на схеме



Это взаимодействие осуществляли в среде *m*-крезола и в отсутствие растворителя. В первом случае полимер, не растворяющийся в амидных, фенольных и хлорированных растворителях, размягчался при 245°, тогда как полимер, полученный взаимодействием олигоэфиро- α -дикетона с бис-(*o*-фенилендиамином) в отсутствие растворителя, не размягчался до начала интенсивной термодеструкции (480°). Этот подход представляется перспективным для получения углепластиков, поскольку взаимодействие

плавкого олигоэфиро- α -дикетона с бис-(*o*-фенилендиамином) можно осуществить непосредственно на углеродном волокне. При необходимости частоту межмолекулярных спивок можно регулировать частичной заменой бис-(*o*-фенилендиамина) на *o*-фенилендиамин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Беломоина Н. М., Вахтангишвили Л. В., Слонимский Г. Л., Аскабский А. А., Бычко Н. А., Казанцева В. В., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 80.
2. Вахтангишвили Л. В., Беломоина Н. М., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Раубах Х., Фальк Б. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 540.
3. Вахтангишвили Л. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Тугуш Д. С., Русанов А. Л. // Сообщ. АН ГССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
4. Кузьмина Н. А., Вахтангишвили Л. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Чуковская Е. Ц. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1443.
5. Блинова Н. В., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Вахтангишвили Л. В., Русанов А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1803.
6. Flek E. F. // J. Organ. Chem. 1947. V. 12. № 5. P. 708.
7. Лесаян Т., Новаковски Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 498.
8. Hay A. S. // Advances Polymer Sci. 1967. № 4. P. 496.
9. Hedrick J. L., Mohanty D. K., Johnson B. C., Viswanathan R., Hinkley J. A., McGrath J. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 287.
10. Viswanathan R., Johnson B. C., McGrath J. E. // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1827.
11. Hale W. F., Farnham A. G., Johnson R. N., Clendinning R. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. № 9. P. 2399.
12. Mohanty D. K., Hedrick J. L., Gobetz K., Johnson B. C., Lilgor J., Lilgor E., Land R., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 284.
13. Relles H. M., Orlando C. M., Heath D. R., Schluenz R. W., Manello J. S., Hoff S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 10. P. 2441.

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

Поступила в редакцию
05.04.91

УДК 541.64:542.943

© 1991 г. И. Г. Калинина, К. З. Гумаргалиева, Ю. А. Шляпников

ВЛИЯНИЕ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовано окисление полиэтилена, содержащего добавки *n*-толуолсульфокислоты и диамилфосфорной кислоты. Малые концентрации сульфокислоты ускоряют, а большие — тормозят окисление полимера, диамилфосфорная кислота только ускоряет процесс. Ускорение объясняется каталитическим разложением гидропероксидов под влиянием кислоты, а торможение — накоплением систем двойных связей за счет дегидратации участков полимерной цепи, содержащих группы —OH.

В реакциях окисления полимеров, включая ПЭ, антиоксиданты расходуются в основном в побочных реакциях, главной из которых является прямое окисление кислородом [1, 2]; скорость этого окисления прямо пропорциональна концентрации антиоксиданта. Кроме того, снижение концентрации антиоксиданта приводит не только к снижению доли вредных побочных реакций, но и к сокращению времени его действия. Выход из этого положения — создание системы, в которой основной антиоксидант образовывался бы в ходе реакции окисления полимера. В настоящей работе мы попытались создать такую систему, используя для генерации антиоксиданта реакцию каталитического разложения гидроксильных групп, накапливающихся в полимерных цепях в результате распада гид-