ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 1, с. 159–162

УДК 541.64:547.79

Бис-ФЕНИЛХИНОКСАЛИЛТРИАЗЕН КАК СШИВАЮЩИЙ АГЕНТ ДЛЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

© 1997 г. **А. Л. Русанов, С. А. Бабич, Н. М. Беломоина**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

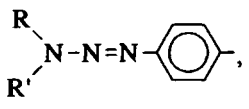
Поступила в редакцию 27.06.96 г.
Принята в печать 25.07.96 г.

Новый *бис*-триазен получен на основе *бис*-аминофенилхиноксалина, диметиламина и нитрата натрия в кислой среде. Термогравиметрический анализ на воздухе *бис*-триазена показал, что его деструкция начинается при 270°С. Использование *бис*-триазена как сшивающего агента для полифенилхиноксалинов при 300°С приводит к образованию гель-фракции без изменения структуры основной цепи полифенилхиноксалинов.

Придание растворимости полигетероариленам (**ПГА**) существенно облегчает переработку этих полимеров в изделия [1]. Однако растворимость ПГА осложняет последующее использование материалов на их основе [2] вследствие облегчения образования микротрещин и увеличения ползучести в подобных системах. Таким образом, разработка способов сшивания растворимых ПГА представляется актуальной проблемой. Решение ее связано в большинстве случаев с введением в макромолекулы реакционноспособных групп, которые могут образовывать сшивки при повышенных температурах. Типичными представителями подобных групп являются этинильные [3, 4], норборненовые [5] и малеимидные [6, 7]. В результате сшивания по этим группам появляются алифатические фрагменты с пониженной стабильностью к термоокислительной деструкции [8], что приводит к снижению термостойкости сшитых ПГА.

Свободные от алифатических фрагментов и соответственно более термостойкие сшивки образуются при введении в ПГА бифениленовых группировок [9–11], однако многостадийный синтез и низкий выход бифениленсодержащих продуктов определяют их слишком высокую стоимость [12].

Значительно более доступными представляются сшивающие группировки фенилентриазенового типа



которые были, в частности, использованы для сшивания ароматических простых полиэфиров [13]. Достоинства фенилентриазенов сводятся к простоте их получения, осуществляемого в две стадии в одном и том же реакционном сосуде; ароматические амины диазотируются с образованием диазониевых соединений, которые далее реагируют с диалкиламинами, диариламинами или алкилариламинами в соответствии со схемой

$$Ar\text{–}NH_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} Ar\text{–}\overset{+}{N}_2 \cdot \overset{-}{Cl} \xrightarrow{RR'NH/Na_2CO_3} Ar\text{–}N{=}N\text{–}N{<}^{R}_{R'}$$

Фенилентриазены арилируют ароматические ядра при $T \geq 270$°С без введения алифатических фрагментов в сшитые структуры [14].

Механизм арилирования предполагает образование в результате деструкции фенилентриазена σ-радикалов, азота и диметиламинных радикалов [15, 16]

$$Ar\text{–}N{=}N\text{–}N{<}^{R}_{R'} \longrightarrow \dot{Ar} + N_2 + R\text{–}\dot{N}\text{–}R'$$

Образовавшиеся ароматические радикалы вступают в реакцию гомолитического замещения с ароматическими углеводородами, образуя σ-комплексы, которые далее ароматизируются, реагируя с диметиламинными радикалами [15, 16].

Фенилентриазены можно вводить в виде заместителей в макромолекулы ПГА [13], однако возможен и другой подход, основанный на сшивании ПГА, свободных от каких-либо реакционноспособных групп, с помощью *бис*-арилентриазенов [17–20].

Именно этот подход был выбран нами в поисках удобного метода сшивания полифенилхиноксалинов (**ПФХ**), отличающихся прекрасной растворимостью в фенольных растворителях, бензиловом спирте и хлороформе [21, 22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-*Бис*-[2-фенил-6-(*п*-аминофенокси)хиноксал-3-ил]бензол (I). Соединение I получали как описано в работе [23].

1,4-*Бис*-[2-фенил-6-(*n*-диметилтриазенофенокси)хиноксал-3-ил]бензол (II). В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой загружали 8.7 г (12.4 мл) соединения I в 160 мл ТГФ (абс.) и при перемешивании через капельную воронку медленно добавляли раствор 7 мл 12 N HCl в 80 мл H_2O. Реакционный раствор охлаждали до –5°С. При сильном перемешивании в течение 30 мин по каплям приливали раствор 3.5 г (50.8 ммолей) нитрата натрия в 50 мл H_2O. Выдерживали в этих условиях около 60 мин. Затем из реакционной среды удаляли ТГФ при $T < 20$°С. Оставшийся водный раствор охлаждали до 0°С и нейтрализовали насыщенным раствором Na_2CO_3 в ледяной воде до pH 6–7. Нейтрализованный раствор тотчас переливали в колбу, содержащую свежеприготовленный раствор 5.0 г гидрохлорида диметиламина и 11.0 г Na_2CO_3 в 150 мл ледяной воды. Смесь интенсивно перемешивали 15–20 мин, затем экстрагировали хлористым метиленом 4 × 50 мл. Объединенный экстракт промывали дважды водой и сушили Na_2SO_4. Растворитель отгоняли в вакууме при $T < 30$°С, осадок очищали переосаждением из $CHCl_3$ в петролейный эфир, сушили в вакууме при 80°С. Выход продукта II 6.3 г (65%), $T_{пл}$ = 238–250°С.

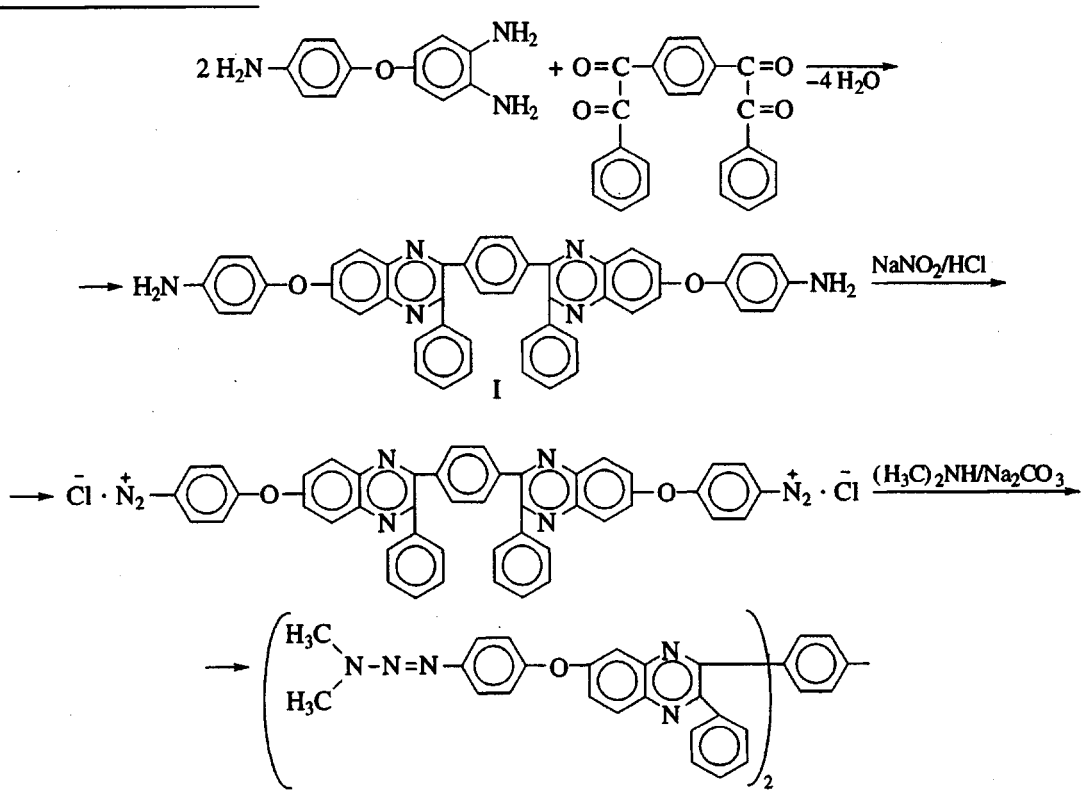
Найдено, %:	С 74.83;	Н 4.97;	N 17.15.
Для $C_{50}H_{40}N_{10}O_2$ вычислено, %:	С 73.87;	Н 4.95;	N 17.22.

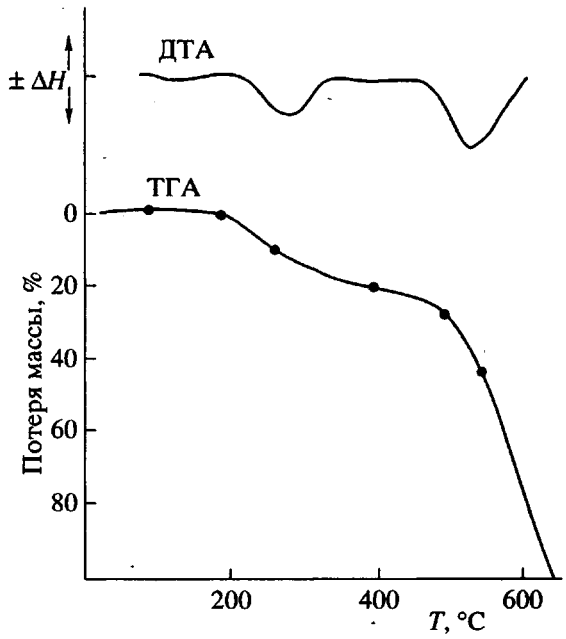
Полифенилхиноксалины. Полимеры получали как описано в работе [24].

Пленки. Пленки поливали из 10%-ных растворов ПФХ в хлороформе с добавкой 20 мас. % соединения II на целлофановую подложку и сушили при комнатной температуре, а затем в вакууме при 80°С. Пленки прогревали в вакууме при 300–400°С, после чего для определения гель- и золь-фракций экстрагировали их кипящим N-метилпирролидоном в течение 7 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ряду *бис*-фенилентриазенов, используемых в качестве сшивающих агентов, наибольший интерес представляют полиядерные системы с высокими молекулярными массами, образующие при термолизе нелетучие фрагменты [17–20]. Поэтому в качестве *бис*-фенилентриазена был выбран продукт, базирующийся на 1,4-*бис*-[(2-фенил-6-(*n*-аминофенокси)хиноксал-3-ил)]бензоле, образующемся в смеси с другими изомерами в результате взаимодействия 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензола с двукратным мольным количеством 3,4-диамино-4'-аминодифенилоксида [23]. Обобщенная схема синтеза *бис*-фенилхиноксалилтриазена – 1,4-*бис*-[(2-фенил-6-(*n*-диметилтриазенофенокси)хиноксал-3-ил)]бензола может быть представлена в виде





Кривые ТГА и ДТА соединения II. Нагревание на воздухе со скоростью 1 град/мин.

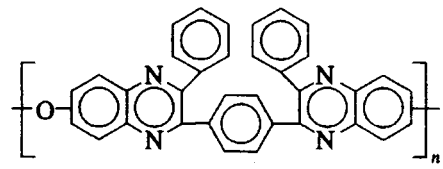
Строение соединения II было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре соединения II содержатся максимумы поглощения в области 2940 $см^{-1}$, характерные для метильных групп и отсутствующие в ИК-спектре соединения I. С другой стороны, в ИК-спектре соединения II нет максимумов поглощения в области 3200–3500 $см^{-1}$, соответствующих первичным аминогруппам и содержащихся в ИК-спектре соединения I [25].

В спектре ПМР соединения II наблюдается сигнал с хим. сдвигом в области 3.22 м. д., относящийся к протонам метильных групп. Соединение II, являясь смесью изомерных продуктов, не имеет четкой температуры плавления.

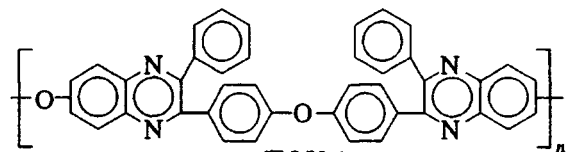
Изучение поведения этого продукта при нагревании с применением методов ТГА и ДТА показало (рисунок), что он деструктируется в две стадии. Первая стадия, сопровождающаяся незначительным экзотермическим эффектом и потерей 10.5% массы продукта, наблюдается в области 205–310°C и связана с термораспадом триазеновых фрагментов. Максимальная скорость деструкции, соответствующая пикам на кривых ТГА и ДТА, достигается при 270°C, т.е. при температуре, совпадающей с температурой деструкции ранее описанных *бис*-фенилентриазенов [14, 17–20].

Вторая стадия деструкции продукта II с максимумами на кривых ТГА и ДТА при 540°C относится к разложению фенилхиноксалиновой системы; при 620°C она завершается 100%-ной потерей массы продукта.

Эффективность соединения II как сшивающего агента была определена путем введения его в ПФХ



ПФХ



ПФХ-1

и отлива пленок из общего растворителя (хлороформа), прогревания в вакууме при повышенной температуре (300–400°C) в течение 1 ч и определения содержания гель-фракции в прогретом образце в сравнении с контрольным образцом ПФХ, не содержащим соединения II. Свойства прогретых образцов представлены в таблице.

Образование гель-фракции в образцах в зависимости от температуры нагревания

Полимер	Содержание гель-фракции (%) после нагревания при температуре		
	300°C	350°C	400°C
ПФХ	5.7	90.2	87.5
ПФХ + 20% II	80.4	96.7	89.9
ПФХ-1	3.2	89.8	86.8
ПФХ-1 + 20% II	79.2	96.4	89.6

Как видно из таблицы, температура прогревания пленок существенно влияет на процесс сшивания. При сравнении исходных пленок и пленок, содержащих соединение II, можно заключить, что при 300°C сшивание идет только за счет введения сшивающего агента. Такой процесс дает возможность избежать наличия алифатических фрагментов, что позволяет сохранить высокие термические характеристики получаемых изделий. При повышении температуры до 400°C наблюдаются не только арилирование ПФХ соединением II, но и деструктивно-структурирующие процессы в самих ПФХ, что подтверждается наличием гель-фракции в образцах, свободных от соединения II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коршак В.В., Русанов А.Л.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 812.
2. *Mercer F.W.* Pat. 4.920.005 USA. 1990.

3. *Landis F.W., Bilow N., Boschan R.H., Lawrence R.E., Aponyi T.J.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. № 2. P. 533.
4. *Takeichi T., Stille J.K.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2103.
5. *Lubowitz H.R.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. Div. Polym. 1971. V. 12. № 1. P. 329.
6. *Stenzenberger H.D.* // Brit. Polym. J. 1988. V. 20. № 5. P. 383.
7. *Kumar D., Fohlen G.M., Parker F.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 927.
8. *Baldwin L.J., Meador M.A.B., Meador M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 1988. V. 29. № 1. P. 236.
9. *Droske J.P., Gaik U.M., Stille J.K.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 10.
10. *Droske J.P., Stille J.K., Alston W.B.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 14.
11. *Takeichi T., Stille J.K.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2093.
12. *Vancraynest W., Stille J.K.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1361.
13. *Lau A.N.K., Vo L.P., Fone M.M., Duff D.W., Merlin G.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 4. P. 1507.
14. *Lau A.N.K., Vo L.P.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 26. P. 7294.
15. *Elks J., Hey D.N.* // J. Chem. Soc. 1943. № 9. P. 441.
16. *Buxton P.C., Heaney H.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. № 15. P. 545.
17. *Lau A.N.K., Vo L.P.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 66. P. 241.
18. *Lau A.N.K., Vo L.P.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 1992. V. 33. № 1. P. 996.
19. *Mercer F.W., Goodman T.D., Lau A.N.K., Vo L.P., Sovish R.C.* Pat. 5.114.780. USA. 1992.
20. *Mercer F.W., Goodman T.D., Lau A.N.K., Lanchi P.V.* Pat. 5.155.175 USA. 1992.
21. *Hergenrother P.M.* // J. Macromol. Sci., Revs. 1982. V. 21. № 2. P. 275.
22. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227.
23. *Korschak V.V., Krongauz E.S., Travnikova A.P., Belomoina N.M., Raubach H., Hein D.* // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 4. S. 213.
24. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Берлин А.М., Раубах Х.* А.с. 483409 СССР // Б.И. 1975. № 33. С. 80.
25. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 590.

Bis(phenylquinoxalyltriazene) as a Cross-Linking Agent for Poly(phenylquinoxaline)s

A. L. Rusanov, S. A. Babich, and N. M. Belomoina

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—New bis(triazene) was prepared from bis(aminophenylquinoxaline), dimethyamine, and sodium nitrate in acidic medium. Thermogravimetric analysis of bis(triazene) in air showed that its decomposition starts at 270°C. The use of bis(triazene) as a cross-linking agent for poly(phenylquinoxaline)s at 300°C leads to the formation of the gel fraction; the structure of the backbone chain of poly(phenylquinoxaline)s remains unaffected.