

А. М. БЕРЛИН, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Е. С. КРОНГАУЗ, Р. Л. НИКИТИНА, Н. М. КОФМАН

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ

Все возрастающий в последнее время интерес к полихиноксалинам (¹⁻⁴) и особенно к фенилированным полихиноксалинам (ПФХ (⁵⁻⁸)) объясняется рядом причин: прежде всего высокой термостойкостью последних, а также необычайной легкостью реакции их образования, протекающей в одну стадию при комнатной температуре и приводящей к полнотой циклизovanным, растворимым и перерабатываемым полимерам, что открывает возможность их практического использования. Вместе с тем в литературе практически отсутствуют данные об условиях синтеза ПФХ и это побудило нас заняться изучением реакции их образования с целью нахождения оптимальных и воспроизводимых условий получения высокомолекулярных продуктов.

Данное исследование было осуществлено на примере взаимодействия 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном, в результате чего получен поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалин)], свойства и превращения которого также изучались нами. Реакцию проводили в растворе *m*-крезола при концентрации исходных реагентов 0,2 мол/л в токе аргона при комнатной температуре в течение 2 час. Указанное время оказалось вполне достаточным для завершения процесса циклизации, о чем свидетельствует отсутствие характеристических полос поглощения карбонильной группы исходного кетона при 1680 см⁻¹ и полос поглощения аминогруппы исходного тетраамина в области 3200–3400 см⁻¹ в и.-к. спектре полимеров (рис. 1, кривая I), а также для достижения максимального молекулярного веса ПФХ. При этом было установлено, что при увеличении времени реакции до 24 час. или повышении температуры реакции до 200°, возрастания вязкости полимера не наблюдается; выход полимеров во всех случаях количественный.

Изучение влияния на вязкость образующихся ПФХ соотношения исходных реагентов — 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (I) и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола (II) и порядка их введения в реакцию, резуль-

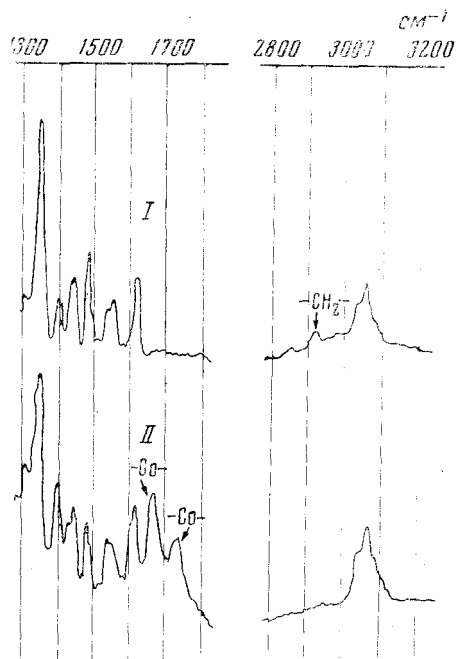


Рис. 1. И.-к. спектры поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалина)]: I — исходный полимер, II — полимер после прогревания при 300° на воздухе

таты которого представлены в табл. 1, показало, что наилучшим является способ № 3: использование стехиометрических количеств исходных веществ и прибавление суспензии тетракетона в м-крезоле к суспензии тетраамина также в м-крезоле.

Следует отметить, что в случае применения в реакции небольшого избытка как тетраамина, так и тетракетона (способы № 5 и № 6) также образуются достаточно высокомолекулярные полимеры, полностью раство-

Таблица 1

Свойства поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-3-(фенилхиноксалина)]

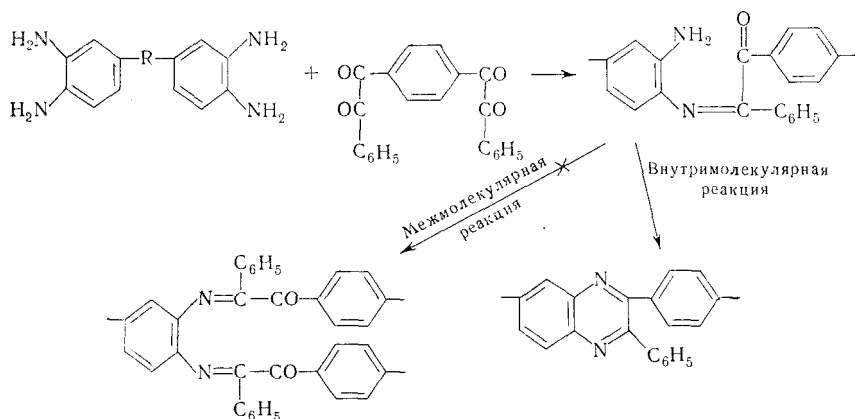
№№ п.п.	Способ прибавления реагентов	Молярное соотношение исходных реагентов I : II	$\eta_{пр}^*$	Растворимость			Т-ра размягчения **, °C	Т-ра разложения ***, °C
				CHCl ₃	м-крезол	H ₂ SO ₄		
1	I и II одновременно в виде порошка	0,002 : 0,002	1,03	р	р	р	—	—500
2	Суспензия I к суспензии II	0,002 : 0,002	0,97	р	р	р	—	—
3	Суспензия II к суспензии I	0,002 : 0,002	2,50—2,83	р	р	р	290	—500
4	II в виде порошка к суспензии I	0,002 : 0,002	1—1,2	р	р	р	—	—
5	Суспензия I к суспензии II	0,00202 : 0,002	0,88	р	р	р	290	480
6	Суспензия II к суспензии I	0,002 : 0,00202	1,66	р	р	р	—	—
7	Суспензия II к суспензии I (воздух)	0,002 : 0,00202	—	нр	нр	нр	—	—

* $\eta_{пр}$ 0,5% раствора полимера в м-крезоле при 25° С.

** Т-ра размягчения определена из термомеханических кривых.

*** Т-ра разложения по данным т.г.а., $\Delta t = 4,5$ град/мин на воздухе.

римые в хлороформе и обладающие пленкообразующими свойствами. Очевидно, в отличие от 1,4-бис-(глиоксалил)-бензола, использование которого даже в небольшом избытке вызывает трехмеризацию полимера (4), наличие в реакционной смеси 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола благоприятствует протеканию основного процесса внутримолекулярной циклизации, следствием чего является образование линейного растворимого полимера по следующей схеме:



Образование шитого полимера при применении избытка 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола наблюдается лишь в случае проведения реакции на воздухе.

Все полученные полимеры представляют собой слегка окрашенные (кремового цвета), волокнистые, аморфные вещества, легко растворимы в обычных органических растворителях: хлорированных углеводородах

фенолах и кислотах (H_2SO_4 , $HCOOH$, CF_3COOH), образуют в хлороформе, м-крезоле, N-метил-2-пирролидоне концентрированные (до 20%) растворы. Мол. вес. полимера ($\eta_{пр} = 2,8$ дл/г), определенный методом светорассеяния в хлороформе, равен 330 000.

Динамический термогравиметрический анализ на воздухе и в инертной атмосфере показал, что поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалин)] относится, как и другие ПФХ, к ряду термостойких по-

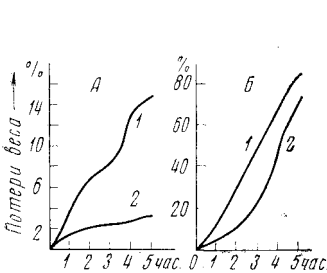


Рис. 2

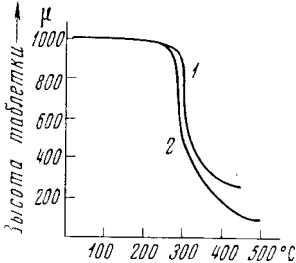


Рис. 3

Рис. 2. Кривые изотермического термогравиметрического анализа ПФХ при 400° (А) и при 450° (Б) на воздухе. 1 — поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалина)], 2 — поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)]

Рис. 3. Кривые растекания ПФХ. Обозначения те же, что на рис. 2

лимеров. Потери в весе у него начинаются при 500°, т. е. так же, как у поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)]. Различие в термостойкости полихиноксалинов, содержащих метиленовые и эфирные мостиковые группы, проявляется при исследовании полимеров в изотермических условиях — нагревании порошкообразного полимера при 400° на воздухе в течение 5 час. В этих условиях полимер с простыми эфирными связями теряет около 3% своего первоначального веса, тогда как полимер с метиленовыми мостиками — 16% (рис. 2). Нагревание при 450° приводит к 80% потерям в весе для обоих полимеров за 5 час.

Температура размягчения полученного полимера 290°, как и у других ПФХ, лежит ниже температуры разложения 500°, что создает возможность его переработки из расплава. На рис. 3 изображены кривые растекания поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-(3-фенилхиноксалина)] (1) и поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-(3-фенилхиноксалина)] (2), полученные на плоскостном пластометре ПП-1 при нагрузке 100 кг/см², из которых также видно, что температуры размягчения обоих полимеров находятся в области

Таблица 2
Свойства пленок поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалина)]

№№ п.п.	Испытуемый образец	Разрывная прочность, σ, кг/см²	Удлинение, ε, %	Внешний вид
1	Исходная пленка	1180	60	Желтая
2	После прогрева в выс. вакууме, т-ра 270°, 4 часа	1260	20	Темно-желтая
3	После прогрева на воздухе при 300°, 4 часа	1158	10,2	Коричневая, хрупкая

300°. Вертикальный ход кривых после температуры размягчения указывает на хорошую растекаемость ПФХ и подтверждает тот факт, что они в отличие от других жесткоцепных полимеров ведут себя как истинные термопласты. Из 10% раствора полимера в хлороформе поливом на целлофановую подложку получены гибкие, эластичные желтоватые пленки. В табл. 2 приведены некоторые свойства пленок.

Из данных табл. 2 следует, что исходная пленка обладает достаточной прочностью и эластичностью, однако последняя резко падает после нагревания пленки при повышенной температуре, особенно на воздухе; пленка становится хрупкой, теряет растворимость.

Поскольку, как было указано выше, процесс циклизации при синтезе полимеров завершается полностью, можно предположить, что структурирование полимера и, как следствие этого, хрупкость пленки и потеря его растворимости даже в серной кислоте происходит за счет частичного взаимодействия оставшихся в полимере метиленовых групп и образовавшихся из них при окислении воздухом карбонильных групп. В и.-к. спектре рис. 1, кривая II) полимера, прогретого на воздухе при 300° 4 часа, отчетливо видны полосы поглощения, характерные для колебаний СО-группы. Столь необычная легкость окисления метиленовых групп, не наблюдавшаяся у других представителей полигестероариленов (у полибензимидазолов, полибензоксазолов, полипирролов, содержащих метиленовые мостиковые группы) позволила нам осуществить полимераналогичное превращение поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-метилен-бис-(3-фенилхиноксалина)] в поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-кето-бис-(3-фенилхиноксалин)].

Действительно, даже при проведении реакции окисления в гетерогенных условиях кипячением полимера в ледяной уксусной кислоте с двукратным избытком SeO₂ в качестве окислителя в течение 20 час. в и.-к. спектре полимера появляется полоса при 1680 см⁻¹, характерная для СО-группы, и полностью исчезает полоса при 2900–3000 см⁻¹, характерная для СН₂-группы. Полученный полимер полностью сохраняет свою растворимость, цвет, вязкость, что является дополнительным подтверждением устойчивости хиноксалинового кольца к действию окислителей и кислот при повышенной (100°) температуре. Тот же процесс окисления метиленовых групп полимера протекает за 4 часа при проведении реакции с избытком SeO₂ в кипящем (температура > 200°) нитробензоле, в котором полимер хорошо растворяется. Свойства полученного поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-кето-бис-(3-фенилхиноксалина)] исследуются.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillon, J. Polymer Sci. B, 2, 203 (1964). ² J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci. A, 2, 3867 (1964); B, 2, 209 (1964). A, 1, 4, 551 (1966). ³ P. M. Hergenrother, D. E. Kiyohara, Macromolecules, 3, 387 (1970). ⁴ P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1037 (1970). ⁵ P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci. A., 1, 5, 1453 (1967). ⁶ W. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci. B, 7, 281 (1969); A, 1, 7, 3393 (1969). ⁷ W. Wrasidlo, J. M. Augl, Macromolecules, 3, 544 (1970). ⁸ W. Wrasidlo, Polymer Preprints, 12, 755 (1971).