

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1976

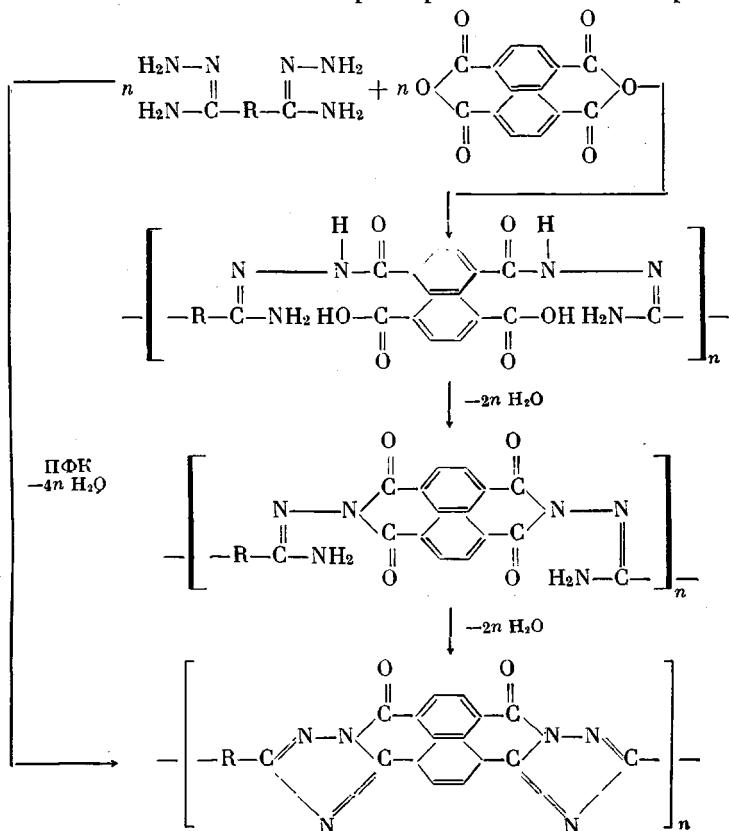
УДК 541.64:542.953

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИНАФТОИЛЕН-*s*-ТРИАЗОЛОВ

*В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева,  
Т. К. Джашвили, Л. А. Микадзе, Н. И. Терновская,  
В. Г. Лопатина*

Одностадийной поликликонденсацией бисамидразонов дикарбоновых кислот (терефталевой, изофталевой и пиридин-2,6-дикарбоновой) с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в среде полифосфорной кислоты получены высокомолекулярные полинафтоилен-*s*-триазолы. Показано, что полученные полимеры характеризуются высокой завершенностью структуры, являются линейными и нацело растворимыми в кислотных растворителях. Изучены термостойкость и огнестойкость полинафтоилен-*s*-триазолов.

Продолжая ранее начатые исследования [1] нового класса частично «лестничных» полимеров — полинафтоилен-*s*-триазолов, являющихся продуктами взаимодействия бисамидаизонов дикарбоновых кислот с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, мы предприняли детальное изучение синтеза и основных характеристик этих полимеров:



В качестве бисамидразонов были выбраны соответствующие производные терефталевой, изофталевой, пиридин-2,6-дикарбоновой и щавелевой кислот.

Синтезу полинафтоилен-*s*-триазолов предшествовало изучение модельных реакций — взаимодействия бензамидразона с ангидридами нафталевой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот [2, 3], а также бисамидразонов с нафталевым ангидридом [3, 4], которое показало, что целевые гетероциклические соединения могут быть получены с высокими выходами как при проведении реакции в условиях одностадийного процесса в полифосфорной кислоте (ПФК), так и в условиях постстадийного процесса.

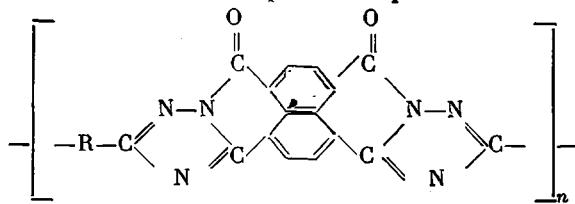
Попытки реализации постстадийного процесса для синтеза полинафтоилен-*s*-триазолов — взаимодействия бисамидразонов с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в полярных аprotонных растворителях при 25–100° с последующей термообработкой полученных полимеров — к успеху не привели, так как форполимеры поли-(шири-карбокси-нафтоиленамидразонного) и поли-(амидинонафталиминидного) типов выделялись из реакционных растворов уже на ранних стадиях поликонденсационных процессов, что препятствовало достижению высоких молекулярных масс. Как следствие, в качестве общего метода синтеза полинафтоилен-*s*-триазолов была выбрана одностадийная полициклоконденсация в среде ПФК. Следует отметить, что одностадийная полициклоконденсация в ПФК была успешно осуществлена для получения полинафтоилен-*s*-триазолов на основе бисамидразонов терефталевой, изофталевой и пиридин-2,6-дикарбоновой кислот, но не оксалил-бис-амидразона; возможно, это связано с разложением последнего в ПФК, подобно описанному для оксалилдигидразида [5, 6].

Синтез всех полинафтоилен-*s*-триазолов был осуществлен в условиях, определенных на примере взаимодействия бисамидразона терефталевой кислоты с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты — взаимодействием эквимольных количеств мономеров при 180° в течение 12 час. Следует отметить, что в отличие от реакций бисамидразонов с диангидридами бис-(фталевых кислот) [3] в среде ПФК, рассматриваемый процесс удается осуществить без гелеобразования, что связано, в первую очередь, с большей устойчивостью нафтоилен-*s*-триазольного цикла к действию оснований, и, в частности амидразонных групп, по сравнению с бензоилен-*s*-триазольным циклом. Поскольку синтез полинафтоилен-*s*-триазолов в ПФК не осложнен протеканием побочных процессов в такой степени, как синтез полибензоилен-*s*-триазолов [3, 7], разнозвенность полинафтоилен-*s*-триазолов выражена в значительно меньшей степени, чем разнозвенность полибензоилен-*s*-триазолов. О строении полинафтоилен-*s*-триазолов, близком к их идеализированной структуре, свидетельствуют не только данные элементного анализа (таблица), но и спектральные данные. Для ИК-спектров полимеров характерно наличие интенсивных максимумов поглощения в области 1720–1730  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для группы CO нафтоилен-*s*-триазольного цикла и 1620  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для связи C=N *s*-триазольного цикла, а также полное отсутствие каких-либо максимумов, за исключением слабых полос поглощения ароматических групп CH в области 2800–3400  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, что ИК-спектры полинафтоилен-*s*-триазолов полностью идентичны ИК-спектрам соответствующих модельных соединений [3, 8].

По своим основным характеристикам полинафтоилен-*s*-триазолы существенно отличаются от полибензоилен-*s*-триазолов [3, 7] и очень похожи на полинафтоиленбензимидазолы [9]. Подобно полинафтоиленбензимидазолам, они являются черными порошкообразными или волокнистыми веществами, нацело растворимыми в серной, метилсерной, этилсерной кислотах и ПФК; растворы полимеров окрашены в глубокий красный цвет.

Растворимость полинафтоилен-*s*-триазолов и устойчивость вязкостных характеристик растворов во времени и в процессе многократного переосаждения свидетельствуют о практическом отсутствии межмолекулярных связ-

**Свойства полинафтоилен-*s*-триазолов**



R	$\eta_{\text{пр.}}$ $\text{дл./г}$	УФ-спектры		Температура (°C) потери веса		Элементный анализ,* %		
		$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	$\lg \epsilon$	5%	10%	C	H	N
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,5	235	4,5563	515	525	67,69	2,58	20,53
		305	4,7993			66,88	2,85	20,76
		396	4,5911					
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,6	235	4,3222	500	525	67,69	2,58	20,53
		264	4,3424			66,53	2,54	19,34
		390	4,1761					
	1,1	230	4,7482	505	520	64,78	1,80	25,19
		315	4,2041			63,87	2,03	24,83
		403	4,4150					
		434	4,3802					

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

зей в этих полимерах. Существенный вклад в растворимость полинафтоилен-*s*-триазолов вносит и их аморфность. По аналогии с полинафтоилен-бензимидазолами [10] можно предположить, что аморфная структура полинафтоилен-*s*-триазолов является следствием наличия в их макромолекулах изомерных звеньев, основными из которых являются *цикло*- и *транс*-изомеры. Отсутствие межмолекулярных «спивок» и аморфность полинафтоилен-*s*-триазолов определяют хорошую их растворимость даже при максимальной жесткости цепей (полимер на основе терефталоил-бис-амидразона) и весьма высоких значениях  $\eta_{\text{пр.}}$  (до 2,0 дл/г). Основные свойства синтезированных полинафтоилен-*s*-триазолов приведены в таблице.

Как и следовало ожидать из существенных различий в степени циклизации и в устойчивости модельных соединений [2], полинафтоилен-*s*-триазолы по термическим характеристикам заметно превосходят полибензоилен-*s*-триазолы соответствующего строения.

Сравнение термостойкости полинафтоилен-*s*-триазолов, полученных на основе различных бисамидразонов, в условиях динамического и изотермического ТГА показало, что полимеры на основе бисамидразонов изофтальевой и терефталевой кислот в обоих режимах более термостойки, чем полимер на основе пиридин-2,6-диил-бисамидразона.

Изучение влияния температуры (400–450°) на поведение полинафтоилен-*s*-триазола на основе терефталоил-бис-амидразона в условиях изотермического ТГА показало, что этот полимер в условиях испытаний обладает удовлетворительной устойчивостью при 400°, претерпевает значительные потери веса (~28%) при 425° и быстро разлагается при 450°.

Сравнительное изучение огнестойкости полибензоилен-*s*-триазола и полинафтоилен-*s*-триазола на основе терефталоил-бис-амидразона и диангидридов пиromеллитовой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот, предпринятое нами совместно с В. К. Беляковым ((ВНИИСС, г. Владимир) в качестве критерия огнестойкости был выбран кислородный индекс (КИ)) в условиях, определяющих получение результатов, сравнимых с известны-

ми в литературе данными по огнестойкости полимеров [11–13], показало, что полинафтоилен-*s*-триазол (КИ-40,5) заметно превосходит полибензоилен-*s*-триазол (КИ<30). Возможно, высокая огнестойкость полинафтоилен-*s*-триазола определяется не только его химическим строением, но и наличием в полимере остатков ПФК. Некоторые из полученных нами результатов удовлетворительно согласуются с данными работ [14, 15].

**Синтез исходных соединений.** Синтез и очистка бисамидразонов дикарбоновых кислот были осуществлены по методикам, приведенным в [7]. Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты дополнительно очищали возгонкой при  $350^\circ/10^{-4}$  тор, т. пл.  $460^\circ$  (лит. данные продукт не плавится до  $450^\circ$  [16]).

**Полинафтоилен-*s*-триазолы.** В реакционную колбу, снабженную механической мешалкой, трубкой для ввода аргона и термометром, помещали по 0,01 моля бисамидразона и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, продували аргоном и приливали 20 мл 116%-ной ПФК. Реакционную смесь постепенно нагревали при перемешивании до  $180^\circ$  в течение 10 час., а затем при этой температуре выдерживали еще 10–12 час., после чего содержимое колбы выливали в холодную воду и нейтрализовали содой. Полинафтоилен-*s*-триазолы переосаждали в воду из  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, Сообщ. АН ГрузССР, 75, 109, 1974.
2. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, Химия гетероциклич. соед., 1976, 183.
3. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, Macromolecules, 8, 582, 1975.
4. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, Химия гетероциклич. соед., 1974, 1569.
5. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, Makromolek. Chem., 94, 103, 1966.
6. A. Lehtinen, I. Sundquist, Makromolek. Chem., 168, 33, 1973.
7. А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашвили, В. В. Коршак, Высокомолек. соед. А17, 228, 1975.
8. С. Н. Леонтьева, Диссертация, 1975.
9. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонский, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
10. G. C. Berry, T. G. Fox, J. Macromolec. Sci., A3, 1125, 1969.
11. R. Pigeon, P. Allard, Angew. Makromolek. Chem., 40–41, 139, 1974.
12. D. Frank, W. Dietrich, J. Behnke, A. Koböck, G. Schuck, W. Wallrabenstein, Angew. Makromolek. Chem., 40–41, 445, 1974.
13. L. R. Belohlav, Angew. Makromolek. Chem., 40–41, 465, 1974.
14. R. C. Evers, Polymer Preprints, 12, 240, 1971.
15. R. C. Evers, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1449, 1973.
16. Condensation Monomers, Ed. by T. W. Campbell, J. K. Stille, N. Y., 1971, Chapter 10.