

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СОПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНО-НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

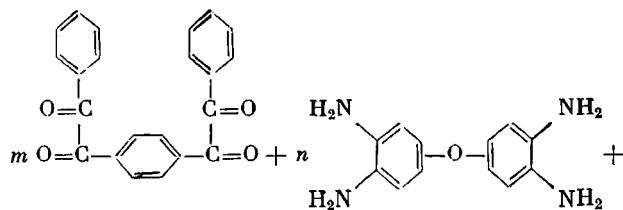
Коршак В. В., Рusanов А. Л., Лекае Т. В., Бычко К. А.

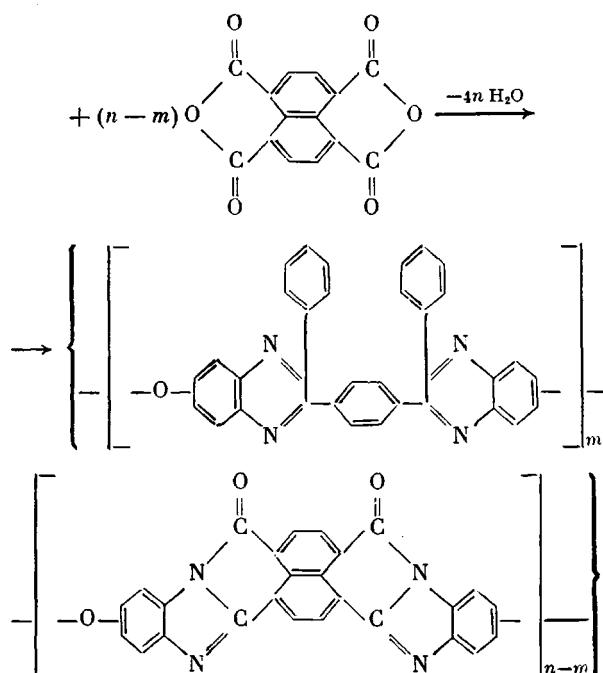
Показана возможность синтеза сополимеров нерегулярного строения, содержащих фенилхиноксалиновые и нафтоиленбензимидазольные циклы в условиях высокотемпературной поликликлонденсации в среде *m*-крезола в присутствии бензойной кислоты. Изучены их термические и термоокислительные свойства в зависимости от состава сополимера. На основе растворимых в фенольных растворителях сополимеров получены пленки, превосходящие по теплостойкости пленки из полифенилхиноксалинов, а по термоокислительной стабильности ранее полученные пленки из полинафтоиленбензимидазолов.

Полигетероариленами, привлекающими в последнее десятилетие значительное внимание исследователей, являются полифенилхиноксалины (ПФХ) [1] и полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) [2]. ПФХ, получаемые из бис-(*o*-фенилендиаминов) и бис-(α -дикетонов), растворимы в различных органических растворителях и обладают отчетливо выраженной термопластичностью, что позволяет перерабатывать их в изделия как из растворов, так и методом прессования. Однако преимущества в переработке превращаются в недостаток, поскольку препятствуют использованию изделий на основе этих полимеров при температурах выше 593 К. ПНБИ, синтезируемым из бис-(*o*-фенилендиаминов) и бис-(нафталевых) ангидридов, свойственна очень высокая температура размягчения, близкая к температуре деструкции, и растворимость только в сильных кислотах, что создает значительные трудности в переработке ПНБИ в изделия. Анализ этих свойств позволяет предположить, что путем комбинации структурных элементов указанных полимеров можно создать системы, сочетающие растворимость, присущую ПФХ, с высокими тепло- и огнестойкостью, присущими ПНБИ, и варьировать эти характеристики в широких пределах.

То обстоятельство, что бис-(*o*-фенилендиамины) являются общими мономерами в реакциях синтеза ПФХ и ПНБИ, а также возможность осуществления синтеза обоих классов полигетероариленов в *m*-крезоле, определили возможность осуществления синтеза их сополимеров путем непосредственного взаимодействия бис-(*o*-фенилендиаминов), бис-(α -дикетонов) и бис-нафталевых ангидридов.

Сополимеры синтезировали взаимодействием 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, взятыми в различных мольных соотношениях в соответствии с общей схемой [3].





Все процессы проводили в условиях высокотемпературной полицикло-конденсации в среде *m*-крезола с применением бензойной кислоты в качестве катализатора при 443–453 К, продолжительности реакции 12 ч и суммарной концентрации мономеров 20 вес.%. Эти условия были признаны оптимальными для синтеза чистых ПНБИ [4] и перенесены нами на синтез сополимеров, так как именно стадия образования нафтилен-бензимидазольного (НБИ) цикла является лимитирующей в данном процессе и требует более жестких условий по сравнению с условиями образования фенилхинонсалинового цикла (ФХ) [1].

Реакции протекают в гомогенных условиях при мольных соотношениях 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола и диангидрида 1,4,5,8-нафтилен-тетракарбоновой кислоты, лежащих в пределах 99–80 : 1–20. Увеличение в исходной смеси содержания диангидрида 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты до величин, превышающих 20 мол.%, приводит к гетерогенному протеканию сополицикло-конденсации независимо от концентраций реакционных смесей. Однако в обоих случаях и при гомогенности и при гетерогенности реакционной смеси в процессе синтеза целевые сополимеры образуются в виде высокомолекулярных соединений с высокими степенями циклизации. Строение полученных полигетероариленов было подтверждено данными ИК- и УФ-спектральных анализов. В ИК-спектрах всех полимеров отсутствуют максимумы, характерные для незациклизованных фрагментов или концевых групп. Спектры сополимеров различного состава отличаются друг от друга по интенсивности максимумов поглощения в области 1710 см⁻¹, ответственной за —С=О-группы НБИ-цикла. Основные характеристики сополимеров приведены в таблице.

Изучение сравнительной теплоемкости полимеров, содержащих различное количество НБИ-фрагментов показало, что увеличение доли НБИ-циклов сопровождается монотонным увеличением теплостойкости сополимеров. Это положение было подтверждено сопоставлением термомеханических кривых, кривых текучести, снятых на пластометре (рис. 1, а), а также областей работоспособности (рис. 1, б) сополимеров различного состава. Как видно из рис. 1 и таблицы, меняя соотношение исходных компонентов в реакционной смеси, можно получать системы с температурами размягчения от 573 до 653 К.

Из анализа данных изотермического старения полимеров на воздухе при 623 К следует, что четкая связь между содержанием двух типов гете-

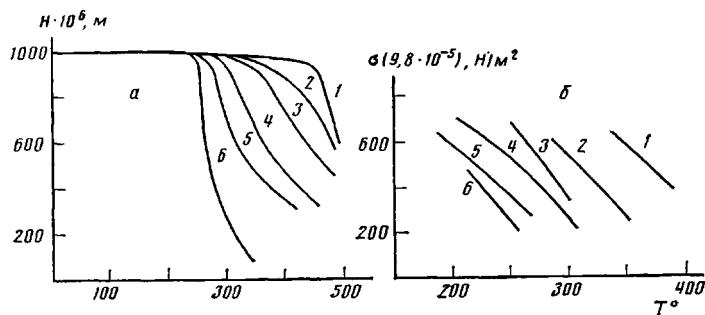


Рис. 1. Кривые текучести, снятые на пластометре (а), и кривые, ограничивающие область работоспособности (б), для сополимеров при соотношении фрагментов ФХ : НБИ = 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3), 60 : 40 (4), 80 : 20 (5) и 100 : 0 (6). $P_{уд} = 10^7 \text{ H/m}^2$

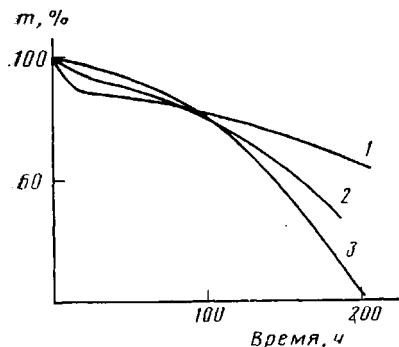


Рис. 2

Рис. 2. Кривые изотермического ТГА на воздухе при 350°. 1 – ПНБИ, 2 – ФХ : НБИ = 60 : 40, 3 – ПФХ; m – остаток массы

Рис. 3. Зависимость кислородного индекса (КИ) сополимера от его состава

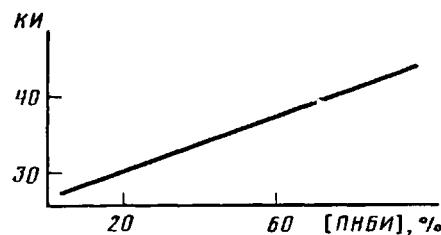


Рис. 3

роциклических фрагментов и термоокислительной стабильностью отсутствует (рис. 2). Идентичные результаты были получены и при изучении состава летучих продуктов термоокислительной деструкции ПФХ, ПНБИ и сополимеров.

В то же время при введении в молекулу ПФХ сравнительно небольшого количества НБИ-циклов значительно повышается термоокислительная устойчивость полимеров [5].

Свойства сополимеров на основе 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты

Соотношение фрагментов		$\eta_{пр}$ (H_2SO_4), m^3/kg	T^* размягч, K	T^{**} разл, K	Растворимость		
ФХ	НБИ				H_2SO_4	ТХЭ : фенол	<i>m</i> -крезол
100	0	0,21	553	773	+	+	+
90	10	0,41 ***	583	793	+	+	+
80	20	0,16 ****	593	813	+	+	+
60	40	0,13	613	803	+	-	-
50	50	0,14	623	813	+	-	-
40	60	0,18	633	813	+	-	-
20	80	0,28	653	823	+	-	-
0	100	0,24	Не размягчается	823	+	-	-

* Определены по данным термомеханического анализа.

** Температура 10%-ной потери в весе при нагревании на воздухе со скоростью 15 град/мин.

*** $\sigma_p = 84,5 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 53\%$.

**** $\sigma_p = 80,0 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 32\%$.

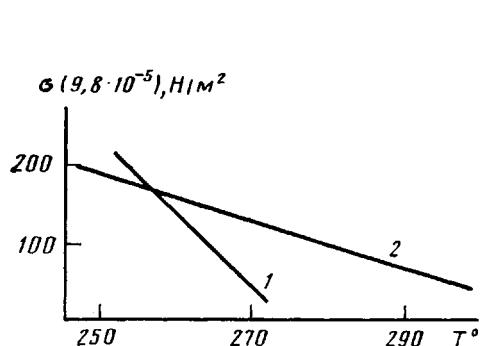


Рис. 4. Кривые падения разрывной прочности пленок с увеличением температуры.
1 – ПФХ, 2 – ФХ : НБИ = 80 : 20

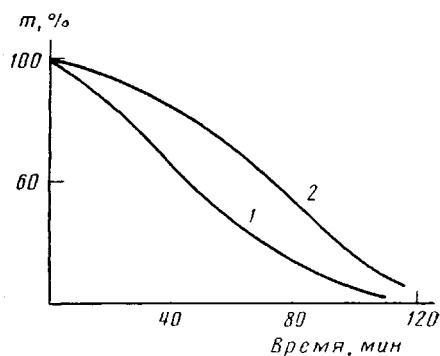


Рис. 5. Изотермический ТГА пленок ПНБИ-Ф (1) и сополимера ФХ : НБИ = 80 : 20 (2). $P_{O_2} = 26,6$ кПа, 743 К

Величина кислородного индекса синтезированных сополимеров линейно возрастает с увеличением содержания НБИ-циклов в цепях макромолекул (рис. 3), что находится в согласии с положением Ван-Кревелена [6].

Анализ свойств сополимеров с различным содержанием тех и других гетероциклических фрагментов показал, что в результате сополициклоконденсации может быть получен набор высокомолекулярных соединений, характеризующихся широкой гаммой свойств. Сополимеры с низким содержанием НБИ-циклов (1–3%) практически не отличаются от чистых ПФХ, они растворимы в хлороформе, бензиловом спирте, N-метил-2-пирролидоне, фенольных растворителях и не отличаются от гомополимера по своим температурам размягчения.

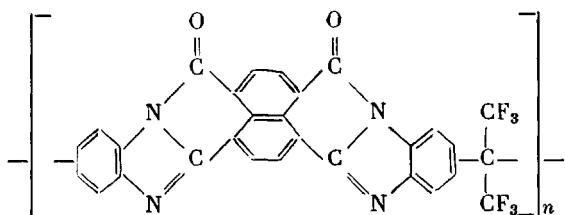
Увеличение содержания НБИ-фрагментов до 3–20 мол. % приводит к образованию сополимеров, не растворимых в хлороформе, бензиловом спирте и N-метил-2-пирролидоне, но сохраняющих растворимость в фенольных и кислотных растворителях, что позволяет перерабатывать их в изделия из растворов. Температуры размягчения наиболее теплостойких из этих сополимеров не превышают 593 К, что в сочетании с высокой термостойкостью определяет возможность переработки их в изделия методом прессования.

Сополимеры с содержанием НБИ-циклов 20–70 мол. % растворимы только в кислотных растворителях, однако обладают достаточно существенным различием в температурах размягчения (593–643 К) и деструкции (813 К), что определяет возможность их переработки в изделия методом прессования. Полимеры с еще более высоким содержанием НБИ-циклов подвергаются переработке прессованием в жестких условиях и по основным своим характеристикам приближаются к гомополимерным ПНБИ. От последних сополимеры отличаются, в частности, тем, что выделяются из реакционных смесей в виде менее тонкодисперсных порошков, что облегчает процесс фильтрования.

Из растворов в фенольных растворителях сополимеров, содержащих до 20% НБИ циклов, получены прочные пленки. Сопоставление термомеханических кривых пленок сополимера с соотношением НБИ : ФХ = 20 : 80 с соответствующими кривыми для чистой ПФХ-пленки, полученной на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилосида и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола, свидетельствует об увеличении теплостойкости сополимера в среднем на 20–25°. На это же указывают и сравнительные кривые падения разрывной прочности этих пленок с увеличением температуры (рис. 4).

Полученные пленки обладают высокой термоокислительной стабильностью (рис. 5), и в условиях кратковременной экспозиции (120 мин) в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 26,6$ кПа) при 743 К превосходят ПНБИ-

пленки, полученные из полимера структурной формулы [7]



ЛИТЕРАТУРА

1. Кронгауз Е. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 112.
2. Рusanов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 151.
3. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Рusanов А. Л., Травникова А. П., Кофман Н. М., Лекае Т. В., Воробьев В. Д., Забельников Н. С. А. с. 677434 СССР.
4. Коршак В. В., Рusanов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырханова Ф. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 68.
5. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Лекае Т. В., Рusanов А. Л., Кронгауз Е. С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 916.
6. Van-Krevelen D. W. // Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers/ Ed. by Edlinski Z. Warzawa, 1974.
7. Коршак В. В., Рusanов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Силютина Л. Н., Блинов В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 657.

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

Поступила в редакцию
4.II.1987

SYNTHESIS AND STUDY OF COPOLYPHENYLQUINOXALINONAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLS

Korshak V. V., Rusanov A. L., Lekae T. V., Bychko K. A.

Summary

The possibility of synthesis of nonregular copolymers containing phenylquinoxaline and naphthoylenebenzimidazol cycles in conditions of high-temperature polycyclocondensation in *m*-cresol medium in the presence of benzoic acid is shown. Thermal and thermooxidative properties have been studied for various copolymer compositions. From copolymers soluble in phenol solvents the films were obtained having the higher heat resistance than polyphenylquinoxaline films and higher thermooxidative stability than polynaphthoylenebenzimidazol films obtained earlier.