

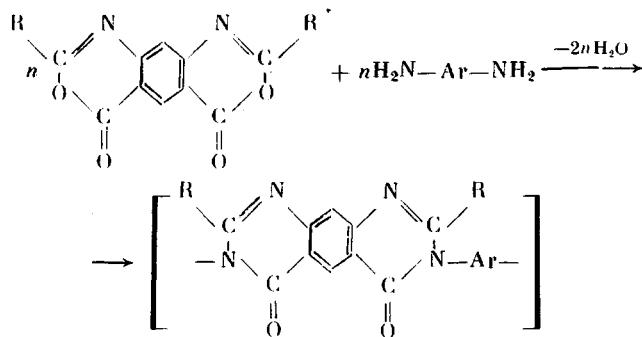
УДК 541.64:542.954

© 1992 г. И. И. Пономарев, Н. А. Скуратова, А. Л. Русанов,
С. В. Виноградова, О. Г. Никольский

ПОЛИХИНАЗОЛОНОБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

Осуществлен синтез нового типа полихиназолонов с бензимидазольными фрагментами в цепи и исследованы закономерности их образования. Полихиназолонобензимидазолы получены с использованием в качестве диамина 5(6)-амино-2(*n*-аминофенил)бензимидазола. Показано, что полимеры большего молекулярного веса образуются при проведении поликонденсации в присутствии в качестве катализатора эквимолярной смеси дифенилfosфиновой кислоты с имидазолом. Полихиназолонобензимидазолы обладают пленкообразующими свойствами; им свойственны повышенные прочностные и термические характеристики по сравнению с обычными полихиназолонами, не содержащими в макромолекуле бензимидазольных фрагментов.

Полихиназолоны (ПХ) являются перспективным классом полигетероариленов (ПГА). Им присущи высокие термо- и теплостойкость, гидролитическая стабильность, а также растворимость в органических растворителях. ПХ получают из диаминов и бис-[2-алкил(фенил)-(4Н)-3,1-бензоксазин-4-он]ов.



Как правило, ПХ синтезируют в среде фенолов при 180—220° в течение 50—200 ч. Из ПХ на основе ароматических диаминов получают прочные и эластичные пленки ($\sigma = 90$ —110 МПа, $\varepsilon = 10$ —50%) с хорошими термическими и диэлектрическими свойствами [1].

Можно было полагать, что дальнейшего увеличения прочностных и термических характеристик ПХ можно добиться путем повышения жесткости полимерных цепей, например за счет использования для их синтеза в качестве исходных не обычных ароматических диаминов, а гетероциклическими и диэлектрическими способами [1].

Некоторые свойства полихиназолонобензимидазолов

| Полимер | Растворимость | $\eta_{\text{пр.}}$, дл/г, (0,5% раствор в H_2SO_4) | Температура ($^{\circ}\text{C}$) потери массы при нагревании на воздухе | | $T_{\text{размл.}}^{**}$, $^{\circ}\text{C}$ |
|---------|------------------------------|---|---|-------------------------|--|
| | | | 5% | 10% | |
| I | Фенол, Фенол/ТХЭ* | 450 | 515 | $T_p > T_{\text{разл}}$ | 0,74 |
| II | То же | 0,88 | 450 | 500 | $T_p > T_{\text{разл}}$ |
| III | Фенол, Фенол/ТХЭ, N-МП | 400 | 430 | 340 | 1,40 |
| IV | Фенол, Фенол/ТХЭ | 480 | 515 | 340 | 0,74 |
| V | То же | 0,50 | 540 | 560 | $T_p > T_{\text{разл}}$ |
| ПХ-1*** | — | 1,00 | 460 | 490 | 296 |
| ПХ-2*** | — | 0,22 | 470 | 480 | 340 |

* Фенол/симмететрахлорэтан (1 : 3, об.).

** Из термомеханических кривых при $P = 0,08$ МПа.

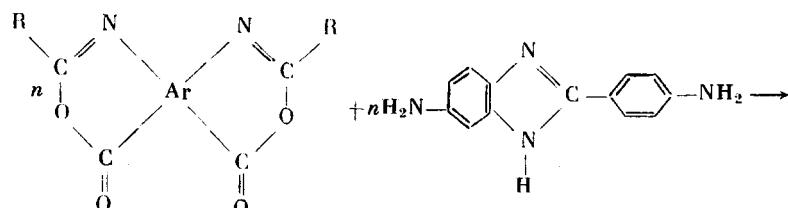
*** Обычные полихиназолоны — приведены для сравнения.

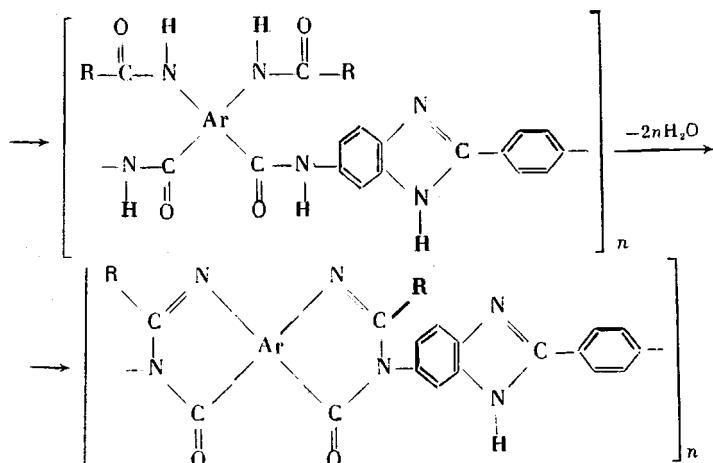
ческих, содержащих в своей молекуле безмостиковые n,n' -замещенные фрагменты.

Введение в цепь различных ПГА таких диаминов в ряде случаев приводит к существенному возрастанию прочности изделий на их основе. Так, жесткоцепной полинафтоиленимидаобензимидазол, полученный на основе 5(б)-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола (ДАБ) и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, образует пленки, обладающие уникальными прочностными свойствами [2, 3].

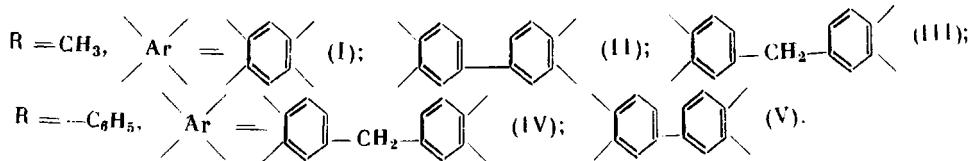
Мы полагали, что и в случае ПХ введение бензимидазольных фрагментов приведет к возрастанию жесткости полимерной цепи по сравнению с наиболее распространенными ПХ, содержащими дифенилоксидные звенья, к появлению помимо диполь-дипольного еще и сильного межмолекулярного взаимодействия (водородной связи) за счет наличия в молекуле карбонильных групп хиназолоновой системы и NH-групп бензимидазольного цикла и, как следствие, — к повышению их прочностных и термических показателей.

Полихиназолонобензимидазолы (ПХБ) получали взаимодействием бис-бензоказинонов различного строения с ДАБ по схеме





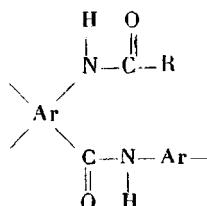
где



Процесс осуществляли в среде фенола, *n*-хлорфенола (*n*-ХФ), *m*-крезола при 200° в течение 50 ч, используя в качестве катализаторов бензойную кислоту и азотсодержащие гетероциклы (бензимидазол, имидазол). Синтез проводили и без катализатора в присутствии водоотнимающего агента (P₂O₅). Однако во всех этих случаях не удалось получить достаточно высокомолекулярные полимеры. Значения η_{np} не превышают 0,5 дл/г (0,5%-ный раствор H₂SO₄, 25°).

Согласно данным ИК-спектроскопии, большинство полученных полимеров после синтеза содержит «дефектные» амидные звенья (полосы при 1620 и 1530 см⁻¹). Термообработка синтезированных ПХБ при 250—350° в вакууме вызывает практически полную их циклизацию, что сопровождается исчезновением в ИК-спектрах полимеров полос поглощения амидных групп при 1620 и 1530 см⁻¹. Одновременно происходит возрастание вязкости полимера на ~60%.

Можно предполагать, что образующиеся на первой стадии синтеза ПХ поли-(*o*-N-ацил)амиды



в среде фенолов при высокой температуре могут подвергаться фенолизу [4]. Это приводит или к невозможности образования хиназолоновой структуры (если фенолизу подвергается *o*-N-ациламидная подвеска), или к обрыву цепи (если фенолизу подвергается амидная связь в основной цепи полимера). Согласно данным ИК-спектроскопии, термообработка полимеров способст-

вует практически полной их циклизации. Это позволяет полагать, что фенолиз протекает в незначительной степени, и количество «дефектных» звеньев невелико.

В дальнейшем при синтезе ПХБ нами была применена в качестве катализатора дифенилfosфиновая кислота (ДФФК), ранее использованная для синтеза циклоалифатических полиимидов [5], а также ее смесь с имидазолом (ИМ).

При проведении реакции в *n*-ХФ при 180° в течение 10–15 ч с использованием эквимолярной смеси ДФФК-ИМ, взятой в количестве 0,02 моль/моль мономеров, нами были синтезированы ПХБ с удовлетворительными вязкостными характеристиками (таблица). На основе ПХБIII были получены пленки, физико-механические свойства которых превосходят аналогичные показатели для известных ПХ. Так, прочность при растяжении пленки ПХБIII составляет 160–170 МПа, относительное удлинение при разрыве — 50–60%.

Оказались выше соответствующих показателей для обычных ПХ и термические свойства ПХБ на основе бис-6,6'-(2-фенил-3,1-бензоксазиона) (для сравнения разработанным в настоящей работе методом были получены ПХ на основе 4,4-диаминодифенилового эфира (ПХ-1) и *n*-фенилендиамина (ПХ-2)).

Приведенные данные (таблица) свидетельствуют о возрастании теплопроводности и термостойкости полимеров при введении в цепь ПХ бензимидазольного цикла. Так, если для ПХБIV температура 10%-ной потери исходной массы на воздухе составляет 515°, то для ПХ-1 и ПХ-2 $T_{10\%} = 480$ –490° (при скорости нагревания 5 град/мин).

Сопоставление полученных нами ПХБ различного строения между собой (таблица) позволяет заключить, что фенилзамещенные ПХБ обладают большей термической устойчивостью, чем метилзамещенные; причем наибольшей термостойкостью отличается фенилзамещенный ПХБ, не содержащий монитиковой группы $-\text{CH}_2-$ (ПХБ-V): 5%-ное уменьшение массы на воздухе наблюдается у этого полимера при 540°.

Приведенное выше позволяет заключить, что замена в цепи ПХ ароматического участка, например дифенилоксидного, на 5(6)-амино-2-(*n*-фенил)бензимидазольный фрагмент приводит к возрастанию термических и деформационно-прочностных показателей пленок на их основе.

Очистка исходных соединений. 5(6)-Амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазол использовали без предварительной очистки; $T_{пл} = 230^\circ$ (по лит. данным [6] $T_{пл} = 230^\circ$). Хлористый бензоиль очищали перегонкой в вакууме при 75° (1,33 кПа), т. кип. 194° (по лит. данным [7] $T_{пл} = 194^\circ$). Бензойную кислоту (ч.д.а.) использовали без предварительной очистки; $T_{пл} = 122^\circ$ (по лит. данным [8] $T_{пл} = 122^\circ$). Имидазол (фирма «Fluka») использовали без предварительной очистки; $T_{пл} = 90^\circ$ (по лит. данным [8] $T_{пл} = 88$ –90°). Дифенилfosфиновую кислоту (фирма «Aldrich») использовали без предварительной очистки; $T_{пл} = 193$ –195° (по лит. данным [7] $T_{пл} = 195^\circ$).

Очистка растворителей. *n*-Хлорфенол (ч.) использовали без предварительной очистки; $T_{пл} = 43^\circ$ (по лит. данным [8] $T_{пл} = 42$ –43°). N,N'-Диметилацетамид выдерживали над молекулярными ситами 4 Å, очищали перегонкой в вакууме; $T_{кип} = 60^\circ/1,33$ кПа; $T_{кип} = 164^\circ$ (по лит. данным [7] $T_{кип} = 164,5^\circ$); N-метил-2-пирролидон сушили в течение 24 ч над CaH₂ и перегоняли в токе Ar над свежей порцией CaH₂; $T_{кип} = 202^\circ$ (по лит. данным [8] $T_{кип} = 202^\circ$).

Получение исходных соединений. Смесь 4,6-диаминоизофталевой и 2,5-диаминотерефталевой кислот получали по методике [6], выход 70%. Вычислено, %: C 48,98; H 4,08; N 14,29. C₈H₈O₄N₂. Найдено, %: C 49,05; H 4,12; N 14,77.

3,3'-Бензидиндикарбоновую кислоту получали по методике [6]; выход 97%. Вычислено, %: C 61,76; H 4,41; N 10,29. C₁₄H₁₂O₄N₂. Найдено, %: C 61,55; H 4,72; N 10,37.

5,5'-Метилендиантраниловую кислоту получали по методике [6], выход 65%. Вычислено, %: С 62,94; Н 4,90; N 9,79. $C_{15}H_{14}O_4N_2$. Найдено, %: С 62,34; Н 4,56; N 9,52.

Синтез бис-бензоксазинонов.

1. Получение 6,6'-метилен-бис-(2-фенил-3,1-бензоксазиона).

В двугорлую колбу, снабженную мешалкой и капилляром для ввода Аг, загружали 8,6 г (0,03 моля) 5,5'-метилендиантраниловой кислоты и 50 мл N-метил-2-пирролидона или ДМАА, содержащего 3 мас.% LiCl. После образования раствора при перемешивании небольшими порциями прибавляли 16,87 г (13,83 мл, 0,12 моля) хлористого бензоила так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 40°. После прибавления всего количества хлорангидрида вели реакцию еще 4 ч при комнатной температуре. Реакционную массу выгружали в воду со льдом, образовывающийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, сушили. Выход 98%, $T_{пл} = 297-299^{\circ}$ (по лит. данным [9] $T_{пл} = 300^{\circ}$).

2. Получение бис-6,6'-(2-фенил-3,1-бензоксазиона). Синтез вели аналогично примеру 1 с той разницей, что использовали 5,3 г (0,019 моля) 3,3'-бензидиндинкарбоновой кислоты и 10,68 г (0,076 моля) бензоилхлорида. Выход 99%, $T_{пл} = 380^{\circ}$ (по лит. данным [9] $T_{пл} = 380^{\circ}$).

3. Получение 6,6'-метилен-бис(2-метил-3,1-бензоксазиона). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, капилляром для ввода Аг и капельной воронкой, загружали 30 г 5,5'-метилендиантраниловой кислоты и постепенно добавляли 100 мл уксусного ангидрида. Реакционную массу нагревали до кипения и выдерживали 30 мин. После охлаждения отфильтровывали выпавший осадок, перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, промывали, сушили. Выход 95%, $T_{пл} = 276-278^{\circ}$ (по лит. данным [10] $T_{пл} = 269-271^{\circ}$).

4. Получение смеси диметил(бис-бензоксазинонов) на основе 2,5-диаминотерефталевой и 4,6-диаминоизофталевой кислот.

Синтез вели аналогично примеру 3 с той разницей, что использовали 5 г смеси 4,6-диаминоизофталевой и 2,5-диаминотерефталевой кислот и 50 мл уксусного ангидрида. Выход 70%. Вычислено для $C_{12}H_8N_2O_4$, %: С 59,00; Н 3,28; N 11,48. Найдено, %: С 59,77; Н 3,67; N 11,87; $T_{пл} = 268^{\circ}$ (с разл.); (по лит. данным [11] $T_{пл} = 269-270^{\circ}$ (с разл.)).

5. Получение 6,6'-бис-(2-метил-3,1-бензоксазиона). Синтез вели аналогично примеру 3 с той разницей, что использовали 5 г 3,3'-бензидиндинкарбоновой кислоты и 50 мл уксусного ангидрида; выход 82%; $T_{пл} = 329-331^{\circ}$ (по лит. данным [9] $T_{пл} = 330-332^{\circ}$).

Синтез полихиназолонобензимидазолов (полимер III). В двугорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором и капилляром для ввода Аг, загружали 0,002 моля (0,669 г) 6,6'-метилен-бис-(2-метил-3,1-бензоксазиона), 0,002 моля (0,449 г) 5(6)-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола, 0,0001 моля (0,022 г) дифенилfosфиновой кислоты, 0,0001 моля (0,0068 г) имидазола и 1 мл предварительно расплавленного *n*-ХФ. Температуру реакционной массы поднимали постепенно от 100 до 180°. По мере загустевания реакционную массу разбавляли 7 мл *n*-ХФ, добавляя по 1 мл растворителя. Реакционный раствор отфильтровывали через пористый фильтр, отливали из него на стеклянную подложку пленку и прогревали ее 2 ч в вакууме при 250°; $\eta_{пр} = 1,40$ дL/g (0,5%-ный раствор, H_2SO_4 , 25°); выход количественный.

Синтез других полимеров, представленных в таблице, проводили аналогично. Во всех случаях выходы были количественные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Одноралова В. Н., Васильева-Соколова Е. А.//Итоги науки. Сер. Химия и технология ВМС. 1978. Т. 12. С. 47.
2. Никольский О. Г., Пономарев И. И., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Левин В. Ю.//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 636.
3. Погодина И. В., Евлампиева Н. П., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
4. Химические реакции полимеров/Под ред. Феттеса. М., 1967. Т. 1. С. 452.
5. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф.//Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 548.
6. Стилл Д. К.//Мономеры для поликонденсации. М., 1976. 683 с.
7. Справочник химика. Л., 1972. Т. 2. 1168 с.

8. Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemikals. 1989—1990.
9. Sillion B., Gaudemaris G.//J. Polym. Sci. 1968. V. 11. № 22. P. 827.
10. Ghafoor A., Still S. H.//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 11. P. 2905.
11. Serlin I., Markhart A.//J. Polym. Sci. 1962. V. 60. № 169. P. 59.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
07.04.92

I. I. Ponomarev, N. A. Skuratova, A. L. Rusanov,
S. V. Vinogradova, O. G. Nikol'skii

POLYQUINAZOLONOBENZIMIDAZOLES

S u m m a r y

The new type of polyquinazolones having benzimidazole fragments in the backbone have been synthesized and the regularities of their formation have been studied. Polyquinazolonobenzimidazoles have been prepared by polycondensation of 5(6)-amino-2-(*p*-aminophenyl)benzimidazole. The polymers of the higher MM are shown to be formed in the presence of the equimolar mixture of diphenylphosphine acid with imidazole as a catalyst. Polyquinazolonobenzimidazoles have the film-forming properties and enhanced strength and thermal characteristics comparing with usual polyquinazolones without benzimidazole fragments in a macromolecule.