

УДК 541.64.542.954

## ПОЛИТРИЦИКЛОХИНАЗОЛИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ТЕРМО- И ТЕПЛОСТОЙКИХ СПЛЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. И. И. Пономарев, М. К. Синичкин

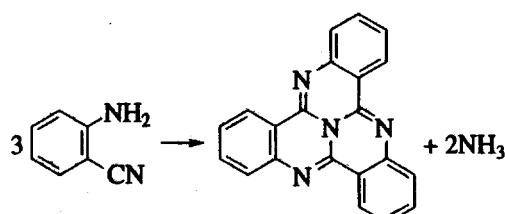
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 31.10.95 г.

Синтезирован новый класс гетероциклических полимеров пространственного строения – политрициклохиназолины. Исследования термо- и термоокислительной деструкции модельных систем показали, что в интервале температур 300–600°C трициклохиназолин является наиболее термостойким среди пяти- и шестичленных конденсированных гетероциклов. Политрициклохиназолины, полученные на основе 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметана обладают исключительно высокой термоокислительной устойчивостью, а изделия на их основе – хорошими прочностными характеристиками.

Поиск новых полимерных структур и достаточно простых реакций для их получения представляет весьма актуальную задачу химии полигетероариленов (ПГА). При этом основные усилия исследователей сосредоточены на синтезе линейных ПГА. В то же время весьма значительными преимуществами с точки зрения практического использования имеют трехмерные полимеры, получаемые из плавких олигомеров или мономеров [1–3].

В основу получения нового класса ПГА – политрициклохиназолинов (ПТЦХ) положена реакция циклопримеризации *o*-аминонитрилов. Так, нами впервые было показано, что модельный трициклохиназолин (ТЦХ) может быть получен с выходом более 75% нагреванием антракалионита в среде 1-хлорнафталина при 270–290°C в присутствии 1–2% мол. AlCl<sub>3</sub> или ZnCl<sub>2</sub> [4].

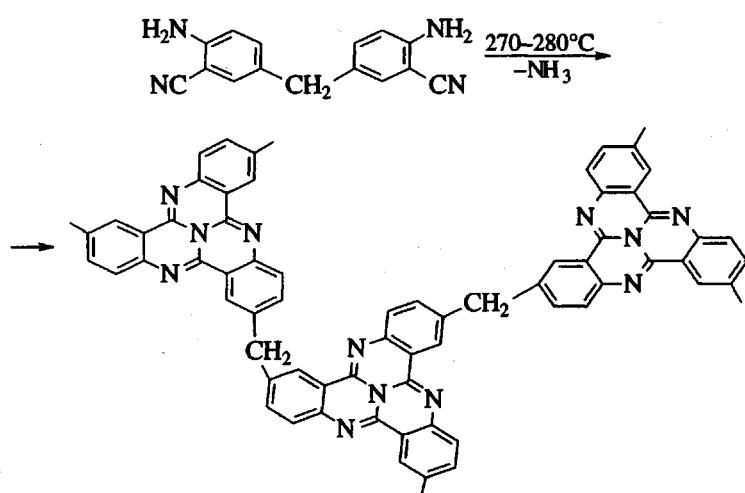


ТЦХ представляет собой высокоплавкое, исключительно термически устойчивое соединение ярко-желтого цвета с интенсивной флуоресценцией, имеющей четко выраженную колебательную структуру (полосы флуоресценции 477, 513, 550, 590 нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 245\text{--}405$  нм).

Нами была также подробно изучена термо- и термоокислительная деструкция ТЦХ и его “неконденсированного гомолога” – 2,4-дифенилхиназолина (ДФХ). Согласно данным масс-спектрометрии в спектре ДФХ наряду с M<sup>+</sup> 282(100%) имеются интенсивные пики осколочных ионов

(M–Ph)<sup>+</sup>, (M–PhCN)<sup>+</sup>, (M–PhCN–HCN)<sup>+</sup>, тогда как в спектре ТЦХ имеется лишь пик M<sup>+</sup> 320(100%) и M<sup>2+</sup> 160, а интенсивность возможных осколочных ионов находится на фоновом уровне. В таблице приведены данные по поглощению кислорода и выделению CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> этими соединениями в условиях “статической” деструкции в интервале 300–600°C. В качестве иллюстрации представлены также и аналогичные данные, полученные ранее для 2-фенилбензимидазохиназолина, который был описан как наиболее термически устойчивый гетероцикл, моделирующий элементарное звено полибензимидазохиназолинов [5]. Как видно, в условиях термоокислительной деструкции ТЦХ поглощает по сравнению с ДФХ несколько большие количества кислорода и выделяет соответственно большие количества окислов углерода. При этом, однако, необходимо отметить, что деструкция ДФХ сопровождается выше 450°C еще и выделением бензола и бензонитрила. Что же касается 2-фенилбензимидазохиназолина, то в условиях термоокисления он значительно уступает как ТЦХ, так и ДФХ. Деструкция этих же соединений в вакууме начинается выше 550°C, и при 600°C определены весьма низкие количества водорода и метана для ТЦХ и значительно большие количества (наряду с бензолом и бензонитрилом) для ДФХ и 2-фенилбензимидазохиназолина. Можно также констатировать, что полученные и исследованные нами ДФХ и ТЦХ намного превосходят по своей термической устойчивости известные гетероциклы (например, имидные, нафтоиленбензимидазольные, хиноксалиновые и др.), входящие в качестве структурных единиц в самые термо- и теплостойкие ПГА [5].

Для синтеза ПТЦХ в качестве мономера использовали 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметан (ДЦАМ)



Ввиду того, что в процессе поликлоконденсации выделяется аммиак, который может приводить к образованию в монолитных изделиях трещин и каверн, мы проводили форконденсацию ДЦАМ до степени завершенности реакции по аммиаку в 30–40%, а затем охлажденный продукт

измельчали и прессовали при 350–400°C и давлении 500–1500 бар. При этом были получены монолитные изделия с  $G_{1c} = 300–500$  Дж/м<sup>2</sup> и твердостью по Бринелю 0.35 ГН/м<sup>2</sup>. На основании зольгель-анализа ПТГХ после прессования представляют собой высокосшитые трехмерные полиме-

Данные по термодеструкции модельных соединений (прогревание в течение 1 ч при каждой температуре)

Вещество	Окисление (в присутствии 2.5 моль кислорода)					Вакуум				
	газ	количество газообразных, моль/осново-моль				газ	количество газообразных, моль/осново-моль			
		300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	450°C	500°C	550°C	600°C
	CO	0.001	0.0015	0.01	0.10	0.22	CO	–	–	Следы
	CO <sub>2</sub>	0.0015	0.0015	0.01	0.13	0.30	CO <sub>2</sub>	–	–	Следы
	Поглощение O <sub>2</sub>	0.10	0.12	0.16	0.43	0.63	CH <sub>4</sub>	–	Следы	0.0014
							H <sub>2</sub>	–	Следы	0.004
	CO	0.001	0.0015	0.01	0.07	0.16	CO	–	–	Следы
	CO <sub>2</sub>	0.001	0.0014	0.01	0.08	0.20	CO <sub>2</sub>	–	–	Следы
	Поглощение O <sub>2</sub>	0.09	0.11	0.13	0.28	0.48	CH <sub>4</sub>	–	Следы	0.007
							H <sub>2</sub>	–	Следы	0.032
	CO			0.63	0.86	CO	–	–	–	–
	CO <sub>2</sub>			1.36	1.53	CO <sub>2</sub>	–	–	–	–
	Поглощение O <sub>2</sub>			0.89	1.10	CH <sub>4</sub>	–	Следы	0.015	
						H <sub>2</sub>	–	–	–	

ры (содержание гель-фракции 95%,  $H_2SO_4$ ), а благодаря наличию в них высокотермостойких ТЦХ-фрагментов и высокой степени завершенности реакции обладают исключительной термоокислительной устойчивостью. Так, согласно данным ДТГА на воздухе (скорость нагревания 5 град/мин), ПТЦХ начинают терять в массе только при  $T > 550^\circ\text{C}$ , 5% — при  $580^\circ\text{C}$ , 10% при  $630^\circ\text{C}$  и при  $700^\circ\text{C}$  сохраняют еще 65% исходной массы. Несмотря на возможность получения пресс-изделий на основе ПТЦХ, представляется весьма дискуссионным их использование для изготовления на их основе истинно монолитных материалов, так как использованные условия переработки весьма жестки и вероятность образования пористых изделий достаточно велика. Поэтому более перспективным, на наш взгляд, является направление по созданию ПТЦХ-пен. При этом порообразователем служит выделяющийся при поликлоконденсации аммиак; изменяя температуру реакции ( $260$ – $290^\circ\text{C}$ ), можно варьировать длительность существования расплава форконденсата и интенсивность выделения аммиака.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3'-Дициано-4,4'-диаминодифенилметан получали по известной методике [6],  $T_{mp} = 160^\circ\text{C}$ . Синтез полимеров проводили следующим образом. В колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и трубкой для отвода выделяющегося в результате реакции аммиака, загружали 2.48 г (0.01 моля) ДЦАМ, 0.013 г (0.0001 моля)  $AlCl_3$  и 5 мл 1-хлорнафталина. Реакционную массу нагревали до  $280^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 3–4 ч. Выделяющийся в результате реакции аммиак улавливали водой и отфильтровывали 0.1 N HCl в присутствии фенолфталеина. Степень завершенности реакции по аммиаку 30–40%. Выпавший в результате поли-

циклоконденсации ПТЦХ отфильтровывали, экстрагировали  $MeOH$  в аппарате Сокслета, сушили и перерабатывали в монолитные изделия.

Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе "KRATOS MS-890" с системой обработки данных DS-90 при ионизирующем напряжении 70 В. Ток эмиссии 100 мкА, температура ионизационной камеры  $250^\circ\text{C}$ .

Термо- и термоокислительная деструкция модельных соединений проведены по методикам, разработанным в ИНЭОС РАН и описанных в ряде работ, например в работе [7].

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.Н. Барашкову за снятие спектров УФ- и флуоресценции, Г.Ф. Зюзиной за исследование физико-механических характеристик блочных образцов ПТЦХ, В.А. Пивеню за проведение масс-спектрометрических экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тепляков М.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 3. С. 344.
2. Дорошенко Ю.Е., Саморядов А.В., Коршак В.В. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1982. Т. 17. С. 3.
3. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1977. Т. 11. С. 84.
4. Пономарев И.И., Виноградова С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 10. С. 2457.
5. Одноралова В.Н., Васильева-Соколова Е.А. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1978. Т. 12. С. 96.
6. Stille D.K. Condensation Monomers. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
7. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Власова И.Н., Русанов А.Л. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 2. С. 359.

## Polytricycloquinazolines—A New Class of Thermostable and Heat-Resistant Cross-Linked Polymers

I. I. Ponomarev and M. K. Sinichkin

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

**Abstract**—A new class of heterocyclic polymers with cross-linked structure, polytricycloquinazolines, was synthesized. A study of both thermal and thermooxidative degradation of model systems testified in the temperature range 300–600°C tricycloquinazoline is the most thermostable among five and six membered condensed heterocycles. The polytricycloquinazolines based on a 3,3'-dicyano-4,4'-diaminodiphenyl methane exhibit extremely high thermooxidative stability, and materials on their basis show good mechanical properties.