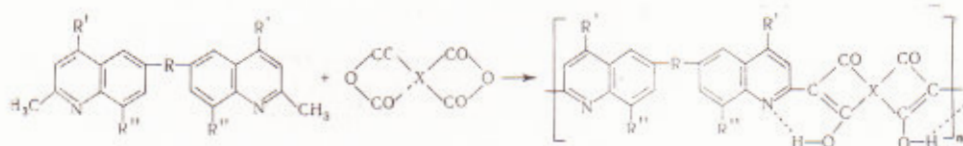


А. М. БЕРЛИН, Н. М. КОФМАН, Е. С. КРОНГАУЗ,  
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

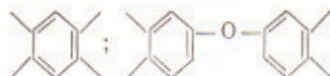
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИХИНОФТАЛОНОВ

Сфера использования новых термостойких полимеров — полигетероариленов, так же как и потребность в них, неуклонно возрастает, что обусловило чрезвычайно широкий и интенсивный поиск в этой области. Среди различных полигетероциклов особый интерес вызывают полимеры, содержащие хинолиновые ядра, ибо, по данным американских исследователей (1), хинолин отличается исключительной устойчивостью к действию высоких температур и окислителей, превосходя в этом отношении даже бензол. До настоящего времени все известные полихинолины получали реакцией полигетероциклизации, для которой характерно одновременное протекание процессов роста полимерной цепи и замыкания хинолинового кольца (2). Существующие методы анализа не позволяют судить о достигаемой степени циклизации в полихинолинах, а данные о их термостойкости (ниже предполагаемой) говорят о наличии в полимерах незациклизованных звеньев.

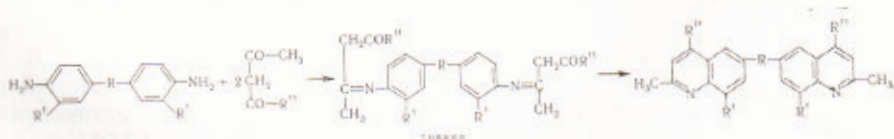
В настоящей работе синтезирован новый класс полимеров — полихинофталоны, также содержащие в макромолекуле хинолиновые циклы, которые вводятся в полимерную цепь уже в готовом виде. Основываясь на высокой реакционной способности метильной группы, расположенной рядом с азотом хинолинового кольца, было осуществлено взаимодействие бисхинолинов с диангидами тетракарбоновых кислот, приводящее к образованию полихинофталонов (ПХ) по реакции:



R = —; O; CH<sub>2</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'' = H; CH<sub>3</sub>; X =



Исходные бисхинолины получали с высокими выходами (80—90%) по реакции Комба (3) из ароматических диаминов и ацетил- или бензоил-ацетона при температурах 100 и 185°С соответственно, с последующей циклизацией образовавшихся промежуточных продуктов — дианилов в концентрированной серной кислоте, по общей схеме:



R = —; O; CH<sub>2</sub>; R' = H; CH<sub>3</sub>; R'' = CH<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Синтез полимеров проводили нагреванием стехиометрических количеств исходных соединений (бисхинолинов и диангидридов) как в твердом состоянии в присутствии безводного  $ZnCl_2$  при температурах  $180-240^\circ$ ,

так и в высококипящих растворителях с добавкой  $ZnCl_2$  и без него. Изучение влияния различных растворителей (нитробензола,  $\alpha$ -хлорнафталина, *m*-крезола и *N*-метилпирролидона), соотношения исходных компонентов, концентрации, продолжительности реакции, температуры и добавок  $ZnCl_2$  на реакцию образования полихинофталонов позволило установить оптимальные условия процесса. Показано, что лучшими растворителями в этой реакции являются *m*-крезол и *N*-метилпирролидон, благодаря частичной растворимости в них образующегося полимера, что способствует повышению его молекулярного веса; оптимальная концент-

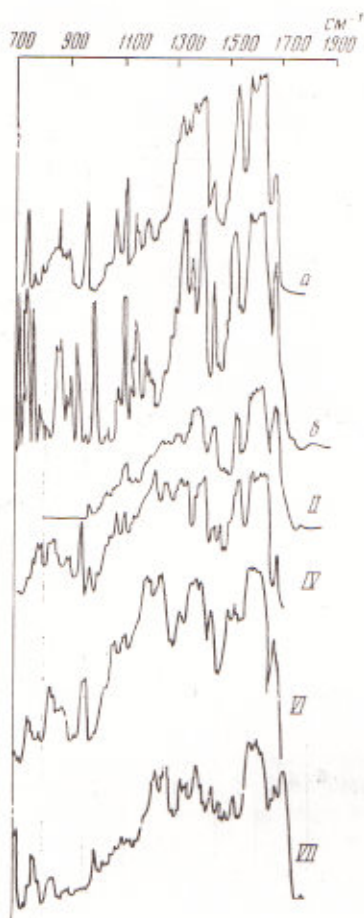


Рис. 1. И.-к. спектры модельных соединений (*a* и *б*) и полимеров II, III, IV и VII (табл. 1)

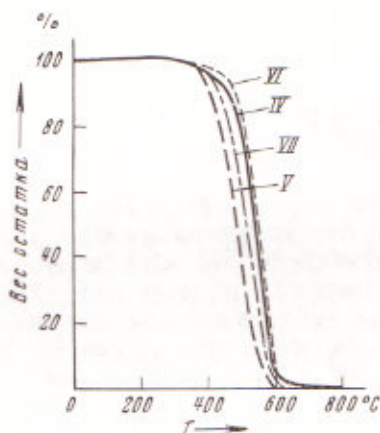
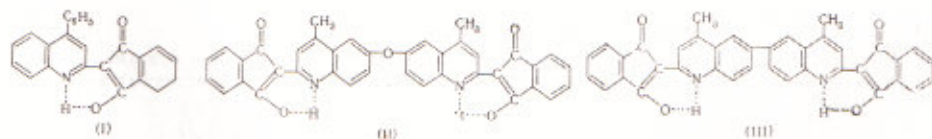


Рис. 2. Кривые динамического термографического анализа на воздухе полихинофталонов IV, V, VI и VII (табл. 1)

рация реагентов 0,02 мол/л; продолжительность реакции 40–80 час. Установлено, что добавление в реакционную смесь  $ZnCl_2$ , как правило, приводит к нерастворимым полимерам. Некоторые свойства синтезированных ПХ приведены в табл. 1.

Структура ПХ подтверждена идентичностью и.-к. спектров (рис. 1) полимеров и приведенных ниже модельных соединений специально синтезированных для этой цели:



Доказательством правильности приписываемой полимерам структуры служит также полоса поглощения при  $1680 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , которая является характеристической частотой пятичленного хинофталонового кольца (1).

Таблица 1

## Свойства полихинофталонов

Элементарное звено полимеров	$\eta_{\text{пр}}^{\text{a}}$ , дл/г	Т. разл., °C	Растворимость					Структура
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	m-крезол	N-метилпирролидон	смесь фенол ТХЭ	CHCl <sub>3</sub>	
	— <sup>b</sup>	400	пр	пр	пр	пр	пр	Аморфная
	0,33 <sup>b</sup>	420	р	мр	пр	пр	пр	То же
	0,12	380	р	р	р	р	пр	*
	0,16	400	р	мр	р	р	пр	*
	0,46 <sup>b</sup>	420	р	мр	р	мр	пр	*
	0,10	380	р	р	р	р	пр	*
	0,11	380	р	р	р		р	*
	0,16	380	р	р	р	р	пр	*

<sup>a</sup>  $\eta_{\text{пр}}$  0,5% раствора полимера в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25°.

<sup>b</sup> Даны свойства основной части полимера, выпавшей в осадок в процессе реакции.

<sup>в</sup> Полимер получен без растворителя при использовании 75% от веса исходных безводного ZnCl<sub>2</sub>.

Сравнение полимеров I, III, и IV (табл. 1) показало, что введение кислородного мостика в цепь (как в ангидридной компоненте, так и в хинолиновой) резко увеличивает их растворимость, которая повышается также при введении в хинолиновый цикл дополнительных (положения 8 и 8') метильных групп (полимеры II и V) и, особенно, объемистого фенильного за-



Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые полихифталонов I, III, IV и VII табл. 1

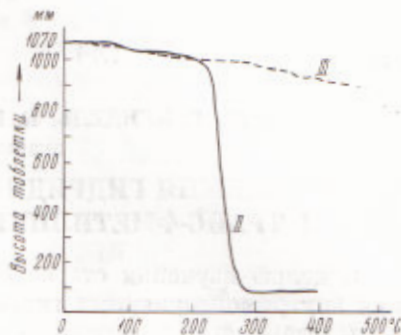


Рис. 4

Рис. 4. Кривые текучести полихифталонов III и IV (табл. 1), определенные на плоскостном пластометре ПП-1 при нагрузке 25 кг/см<sup>2</sup>

местителя (полимер VII). По данным рентгеноструктурного анализа все полученные полихифталоны аморфны; следовательно, различия в растворимости полимеров не связаны с кристаллизацией, а обусловлены влиянием боковых заместителей в хинолиновом цикле. Повышенная растворимость полимера на основе бис-(2-метил-4-фенил)-хинолил-6,6'-метана (растворим в хлороформе и других хлорированных углеводородах) связана с наличием объемистого фенильного заместителя, что ранее было отмечено у фенилированных полихиноксалинов<sup>(5)</sup>.

Полихифталоны представляют собой жесткоцепные тепло- и термостойкие полимеры. На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые ряда полимеров, из которых видно, что потери веса у них начинаются при нагревании на воздухе (скорость подъема температуры 4,5°/мин) выше 400°, причем предварительное прогревание полимеров в вакууме при 300° 20 час. или при 400° 10 час. повышает температуру начала разложения на 40—50°. Изотермический анализ полимеров I и IV в вакууме при 300° в течение 10 час. не обнаружил различия в их поведении.

Температуры размягчения у большинства полихифталонов лежат выше их температур разложения (рис. 3). Введение одного кислородного мостика в полимерную цепь сказывается на приведенных термических характеристиках, и только наличие двух эфирных связей в одном звене макромолекулы сообщает цепи достаточную гибкость и полимер размягчается при 270° (рис. 3, III).

Растворимый полимер, на основе 2,2',4,4'-тетраметил-6,6'-бихинолина и дянгирида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (полимер IV) обладает достаточной текучестью и может быть переработан в изделия прессованием при температуре 250° (рис. 4), в отличие от нерастворимости и неплавкого полимера III.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. S. Hirsch, M. R. Lilyquist, J. Appl. Polym. Sci., 2, 305 (1967). <sup>2</sup> В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз и др., Высокомолек. соед., В9, 171 (1967). <sup>3</sup> A. Combes, Bull. Soc. Chem., 49, 89 (1888). <sup>4</sup> В. К. Манукян, А. Мангини, Chimia, 24, 328 (1970). <sup>5</sup> W. Wrasidlo, J. M. Angl, J. Polym. Sci., A, 1—7, 3393 (1969).