

УДК 541.64

ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ

Коршак В. В., Русанов А. Л.

Рассмотрены основные методы синтеза полигетероариленов, содержащих фенильные заместители в гетероциклах, образующихся в ходе процессов поликликлоконденсации. Проанализировано влияние фенильных заместителей на основные характеристики полигетероариленов. Продемонстрирована перспективность введения фенильных заместителей в полигетероарилены в аспекте повышения их растворимости, термопластичности и термоокислительной стабильности.

Библиография — 112 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	812
II. Фенилированные аналоги полиимидов	813
III. Фенилированные полибензазолы, политриазины и полихиноксалины	816
IV. Фенилзамещенные полигетероарилены, получаемые реакцией Фридлендера	819
V. Фенилзамещенные полигетероарилены, получаемые реакцией модифицированной восстановительной полигетероциклизации	821
VI. Фенилированные лестничные полигетероарилены	824

I. ВВЕДЕНИЕ

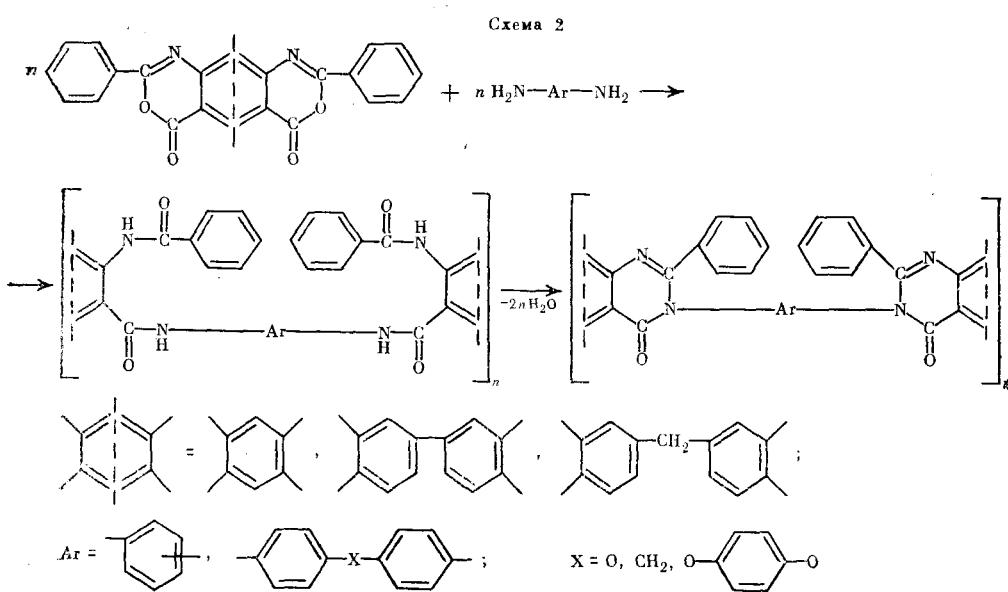
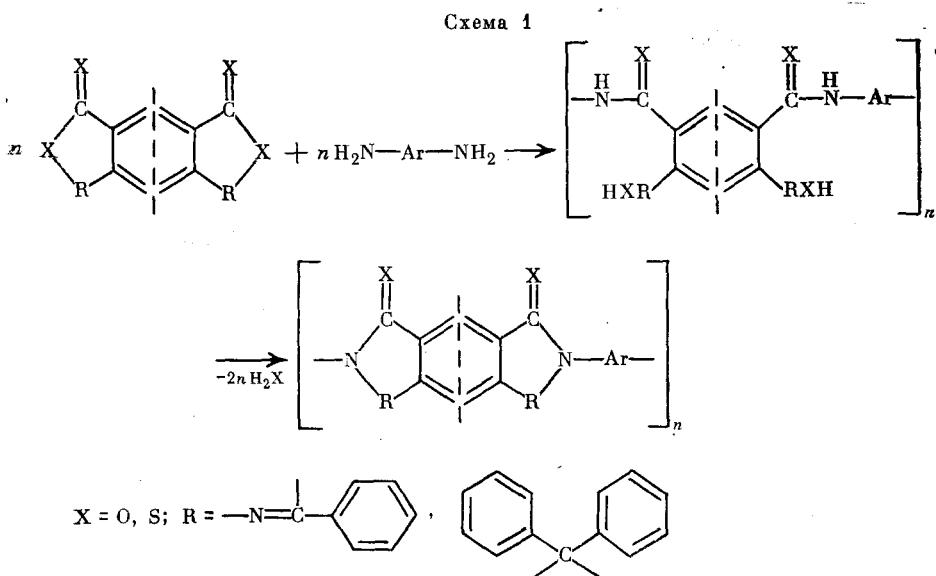
Развитие ряда областей современной техники предопределило необходимость создания термостойких полимерных материалов и соответственно новых термостойких полимеров. Многочисленные исследования, направленные на создание термостойких макромолекулярных соединений, осуществленные в СССР и за рубежом, привели к разработке ряда элементоорганических [1, 2] и ароматических карбоцепных полимеров [1, 3—8], однако наибольшее распространение получили ароматические полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул различные гетероциклы — полигетероарилены [1, 3, 4, 6, 7, 9, 10—12].

Одним из достижений химии полигетероариленов явилась разработка постадийных методов их синтеза, предполагающих осуществление первых стадий процессов в мягких условиях, выделение полученных преполимеров, переработку их в изделия и проведение термической циклизации непосредственно на готовых изделиях [1, 4, 9]. Подобный подход широко и успешно используется в синтезе полиимидов [13, 14], полиазолов и полибензазолов [15—18], а также ряда других полигетероариленов. Наряду с бесспорными достоинствами, постадийному методу получения полигетероариленов присущ ряд существенных недостатков, к которым, в первую очередь, относятся нестабильность преполимеров [13, 14], а также нетехнологичность процессов термической циклизации и невозможность вторичной переработки полигетероариленов. Как следствие, в середине шестидесятых годов в химии полигетероариленов наметилась тенденция сообщения этим системам растворимости в органических растворителях уже на конечной стадии. Растворимость в органических растворителях и, следовательно, улучшенная перерабатываемость в изделия, может сообщаться полигетероариленам различными путями — введением в основную цепь макромолекул «шарнирных» групп, созданием макромолекул как можно более асимметричного строения [3, 19], синтезом полимеров с боковыми объемистыми заместителями — «кардовых» полимеров [20—22]. Однако наибольшее распространение получил такой подход, как введение в полигетероарилены боковых фенильных группировок, т. е. синтез фенилзамещенных полигетероариленов. Введение фенильных заместителей может осущест-

вляться путем использования мономеров, содержащих фенильные группы либо во фрагментах, не изменяющихся в ходе реакции полимеризации [23, 24], либо в функциональных группах или во фрагментах, участвующих в образовании гетероцикла. В данном обзоре будут рассмотрены фенилзамещенные полигетероарилены, полученные вторым из вышеупомянутых путей.

II. ФЕНИЛИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ ПОЛИИМИДОВ

Значительная группа реакций синтеза фенилзамещенных полигетероариленов, получаемых из мономеров, содержащих фенильные заместители в функциональных группах, может быть представлена общей схемой, близкой к схеме синтеза полииimidов [13, 14], т. е. взаимодействием циклических электрофильных мономеров с диаминами, протекающим с раскрытием цикла и последующей циклодегидратацией полученных *o*-замещенных полиамидов (схема 1).

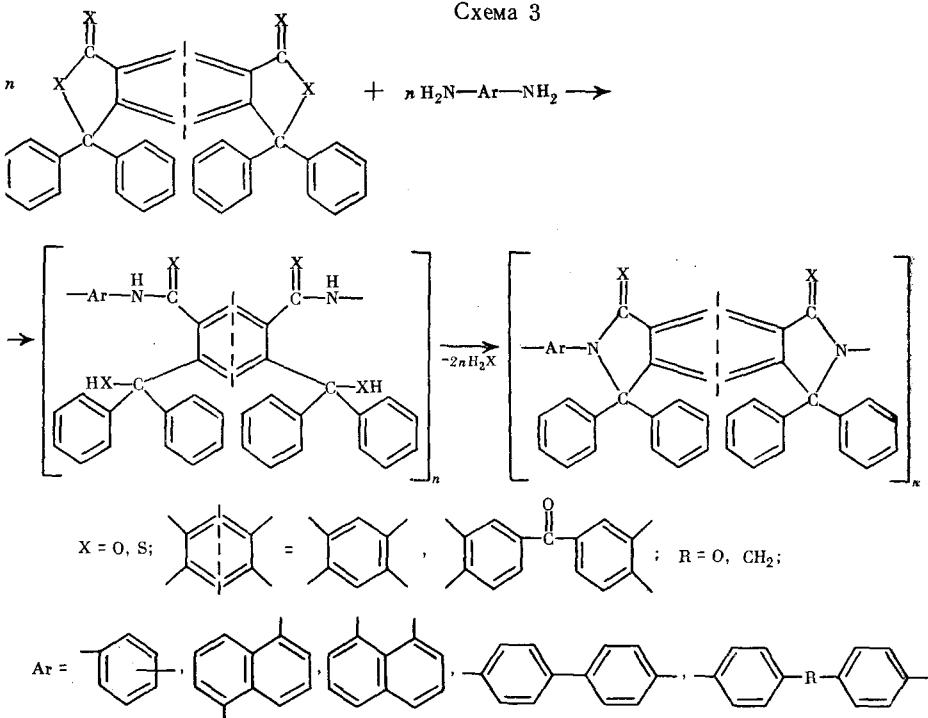


Первыми полигетероариленами, полученными в соответствии со схемой 1, явились фенилзамещенные полихиназолоны, синтез которых был осуществлен взаимодействием бис(2-фенилбензоксазин-4-онов) с ароматическими диаминами [25—29] в соответствии со схемой 2.

Пониженная по сравнению с диангидридами тетракарбоновых кислот электрофильная реакционная способность бис(2-фенилбензоксазин-4-онов) [30] предопределяет необходимость синтеза фенилзамещенных полихиназолонов в условиях высокотемпературной поликлоконденсации в среде полифосфорной кислоты (ПФК) или растворителей фенольного типа [25—29]. Осуществление процессов поликлоконденсации при температурах $200 \pm 20^\circ\text{C}$ в сочетании с легкостью образования шестичленных гетероциклических систем определяет практическую невозможность выделения промежуточных поли-(*o*-бензамида) амидов и протекание реакций циклизации в условиях проведения реакций роста полимерных цепей. В качестве ароматических диаминов наиболее целесообразным представляется использование 4,4'-диаминодифенилметана, обладающих наибольшей основностью в ряду ароматических диаминов [31]. Кроме того, наличие «шарнирных» групп в этих соединениях определяет повышенную гибкость макромолекул, полученных на их основе. Фенилзамещенные полихиназолоны, полученные из этих диаминов, растворимы в кислотных и фенольных растворителях и обладают высокими вязкостными характеристиками, определяющими возможность получения на их основе прочных эластичных пленок. Фенилзамещенные полихиназолоны характеризуются сравнительно высокой термостойкостью — по данным динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) на воздухе полимеры не деструктируются до 420°C .

Фенилированные полиимидины были получены взаимодействием фенилированных фталидов [32—35] или их тиоаналогов [33] с ароматическими диаминами в соответствии со схемой 3.

Схема 3



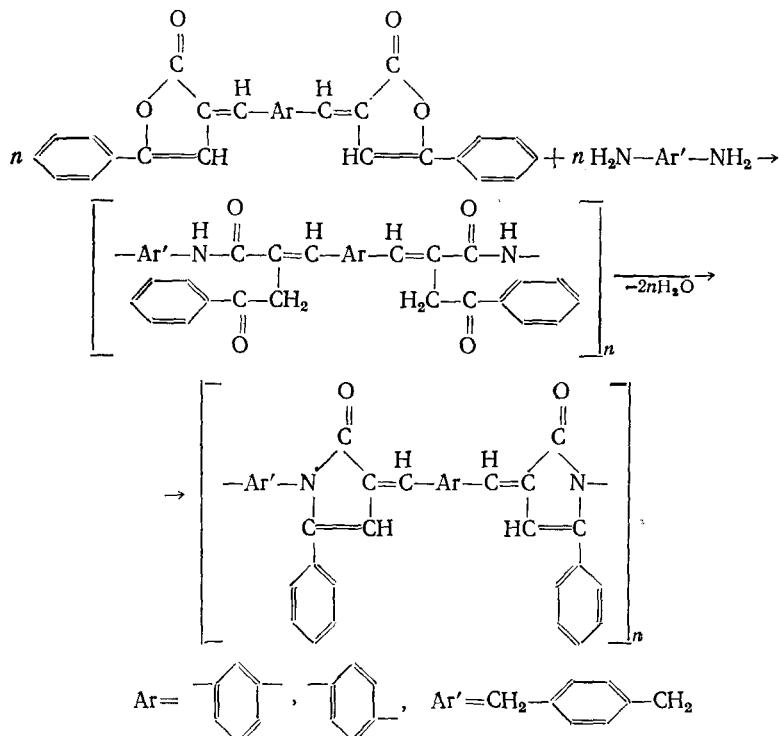
Подобно бензоксазинонам, фталиды характеризуются сравнительно низкой электрофильностью [36, 37] и реагируют с аминами, особенно

ароматическими, весьма медленно даже при наличии двух фенильных заместителей в положение 3 фталидного цикла. Поэтому синтез фенилированных полиимидинов согласно схеме 3 осуществляется при высоких температурах (180—350°C), что в свою очередь не дает возможности выделения промежуточных *o*-замещенных полиамидов и политиоамидов. Независимо от того, осуществлялся синтез полиимидинов в расплаве или в среде растворителей, например, ПФК, нитробензола, дифенила, диксилилэтана, трихлорбензола, *m*-крезола, полученные полимеры обладали сравнительно низкими вязкостными характеристиками (максимальные η_{sp} их растворов не превышали 0,3 дL/g). Вместе с тем, полиимидины были хорошо растворимы в органических растворителях — CHCl₃, диметилформамиде (ДМФА), CCl₄ — и обладали высокой термостойкостью, теряя 10% исходной массы при 400—525°C на воздухе и при 450—560°C в инертной среде [32—35]. Эти достоинства полиимидинов предопределяют интерес к получению высокомолекулярных систем этого типа. Один из возможных путей решения этой проблемы заключается в использовании в качестве мономеров тиоаналогов фталидных соединений, более активных по сравнению с оксосоединениями [33].

Продукты, близкие по строению и свойствам к полимерам, полученным согласно схеме 3, были синтезированы гомоконденсацией 3,3-дифенил-6-аминофталида [38] и 3(*n*-аминофенил)3-фенилфталида [39] в среде ПФК, нитробензола, трихлорбензола или диксилилэтана.

К реакциям, обобщенным схемой 1, довольно близко стоит процесс получения фенилированных полипирролонов путем взаимодействия 2,2-дифенилзамещенных бис(3-бутил-4-олидов) с диаминами [40] (схема 4).

Схема 4



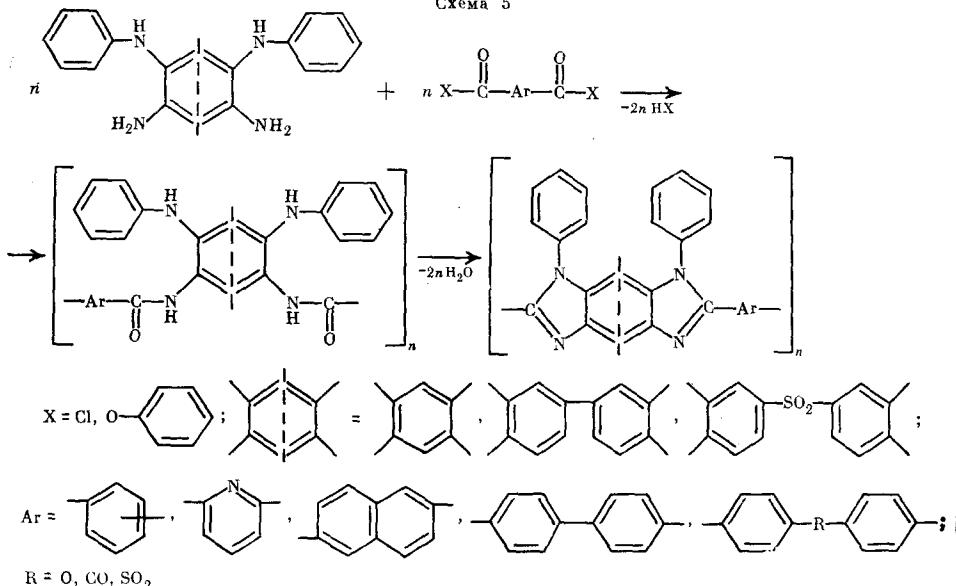
Осуществление первой стадии процесса при низкой температуре в среде *m*-крезола приводило к получению полиамидов с кетонными боковыми группами. Проведение процесса при 80°C в присутствии кислых катализаторов (H₃BO₃, HCl, CH₃COOH) или при 160°C в отсутствие катализаторов приводило к получению фенилзамещенных поли-

пирролонов. Как полиамиды с кетонными заместителями, так и фенилированные полипирролоны растворимы в полярных растворителях — *m*-крезоле, нитробензоле, ДМФА, но обладают низкими вязкостными характеристиками (максимальные значения $\eta_{\text{пл}}$ их растворов не превышают 0,5 дл/г) и низкой термостойкостью, что снижает интерес к этим системам.

III. ФЕНИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИБЕНЗАЗОЛЫ, ПОЛИТРИАЗИНЫ И ПОЛИХИНОКСАЛИНЫ

Наряду с синтезом фенилзамещенных полигетероариленов с применением реакций, аналогичных процессам получения полиимидов, значительное внимание исследователей привлек синтез фенилзамещенных полибензазолов, осуществляемый в соответствии с общей схемой синтеза этих систем [16—18]. В ряду фенилзамещенных полибензазолов наибольшее внимание исследователей привлек синтез поли-(*N*-фенил)бензимидазолов, осуществляемый в соответствии со схемой 5 [28, 41—53].

Схема 5



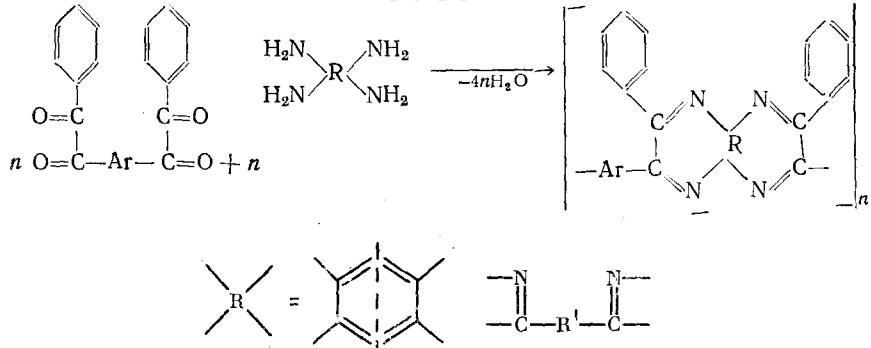
Первые работы по получению поли-(*N*-фенил)бензимидазолов связаны с осуществлением взаимодействия *bis*(*N*-фенил-*o*-фенилендиаминов) с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот с первоначальным проведением процесса в расплаве и последующей высокотемпературной доциклизацией твердой массы в вакууме «реакция Марвела» [41—44]. Полученные поли-(*N*-фенил)бензимидазолы отличались относительно низкими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{прив}} 0,5\%$ -ных растворов в HCOOH при 25°C лежали в пределах 0,64—0,86 дл/г) [44], препятствующими получению на их основе изделий с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

С целью повышения вязкостных характеристик и соответственно молекулярных масс этих полимеров, были предприняты попытки синтеза поли-(*N*-фенил)бензимидазолов с применением двухстадийного процесса. Первая стадия — взаимодействие *bis*(*N*-фенил-*o*-фенилендиаминов) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в диполярных аprotонных растворителях [28, 42—52]; вторая — циклизация поли-(*o*-фениламино)амидов в условиях термической твердофазной поликонденсации [42—52]. Осуществление синтеза поли-(*o*-аминофенил)амидов в амидных растворителях [28, 45—49] приводит к получению высокомолекулярных систем, образующих прочные эластичные пленки; полимеры с еще большими молеку-

лярными массами образуются при проведении поликонденсации в среде сульфолана [51, 52], не вступающего в побочные реакции с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Циклизация поли-(*o*-аминофенил)амидов в поли-(N-фенил)бензимидазолы обычно осуществляется путем твердофазной термообработки этих систем [45–52]; при этом получаются высокомолекулярные пленкообразующие продукты, растворимые в кислотных и фенольных растворителях. Циклизацию можно осуществлять также в среде ПФК [45–47] или, что более перспективно, путем введения хлористого водорода или других кислотных катализаторов в реакционные растворы поли-(*o*-аминофенил)амидов и их последующего нагревания при 160–170°C [28, 45–47]. К сожалению, катализитический процесс полициклизации поли-(*o*-аминофенил)-амидов не получил широкого распространения, хотя перспективность метода не вызывает сомнений.

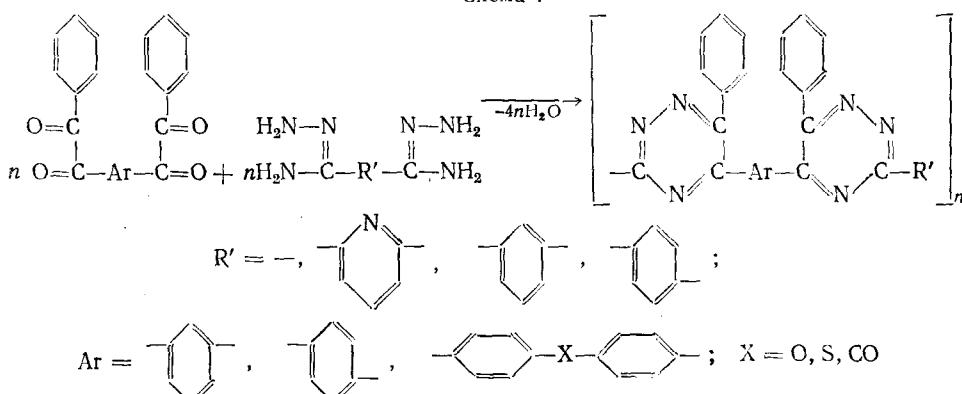
Детальное сопоставление свойств поли-(N-фенил)бензимидазолов и незамещенных полибензимидазолов [42, 53] показало, что введение фенильных заместителей приводит к улучшению растворимости и термоокислительной устойчивости полимеров при одновременном снижении их температур размягчения и термической устойчивости в инертной среде. Последнее обстоятельство обусловлено легкостью отрыва фенильных заместителей от атомов азота бензимидазольных циклов вследствие отсутствия сопряжения между гетероциклом и заместителем [53, 54]. В свете этих данных предпочтительным представляется синтез полигетероариленов, содержащих фенильные заместители у углеродных атомов. Большое семейство подобных полимеров получается в результате взаимодействия тетрафункциональных нуклеофильных соединений — *бис*-*o*-фенилендиаминов [55] и *бис*-амидразонов дикарбоновых кислот [55, 56] — с *бис*-фенилглиоксалилами [55, 57], протекающего в соответствии с общей схемой 6.

Схема 6

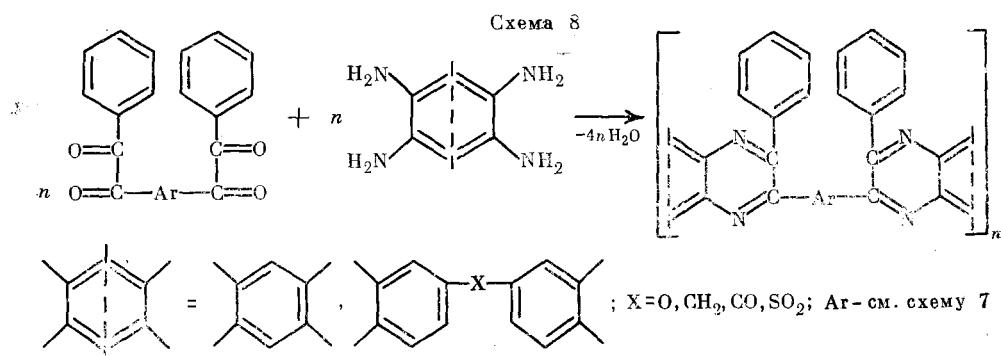


В результате взаимодействия *бис*-амидразонов дикарбоновых кислот с *бис*-фенилглиоксалилами, протекающего согласно реакции (7), образуются поли-*асимм*-триазины [57–70].

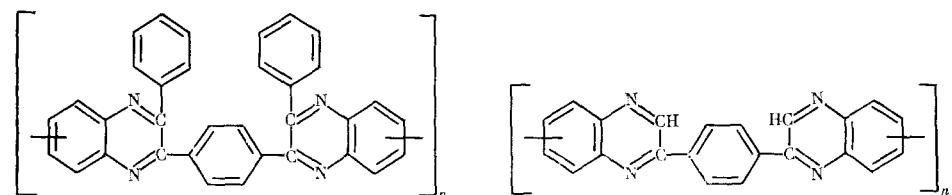
Схема 7



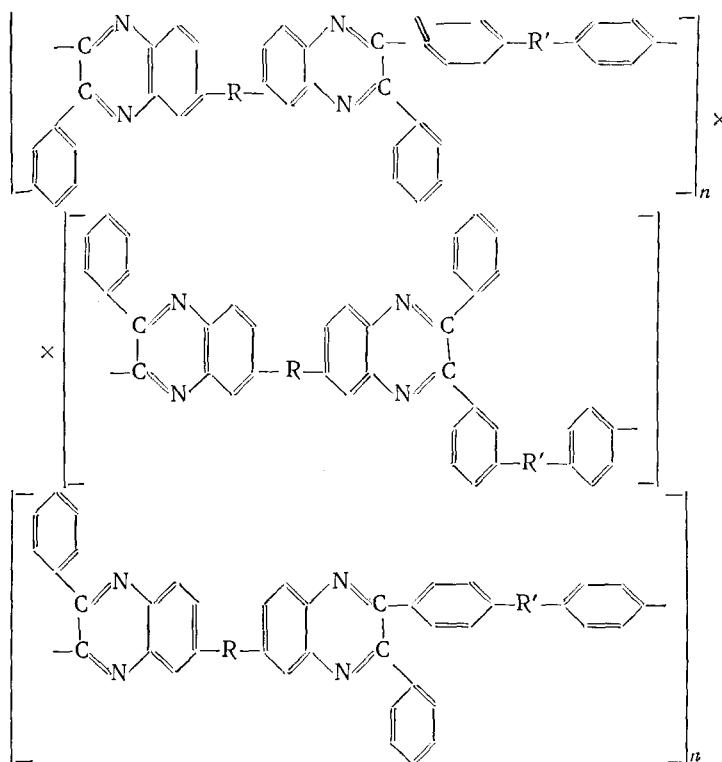
Синтез поли-асимм-триазинов гладко протекает в *m*-крезоле и ряде других растворителей даже при комнатной температуре. Полностью ароматические фенилированные поли-асимм-триазины характеризуются в зависимости от их структуры высокой или ограниченной растворимостью в растворителях кислотного и фенольного типов, а также в хлороформе, ДМСО, DMAA и других диполярных аprotонных растворителях. Эти полимеры обладают высокими вязкостными и соответственно молекулярно-массовыми характеристиками, определяющими возможность получения на их основе пленок, адгезивов и связующих для стеклопластиков [63, 66], способных длительно эксплуатироваться при 260°С. Поли-асимм-триазины размягчаются при 270—330°С и, в отличие от незамещенных поли-1,2,4-триазинов, характеризуются сравнительно высокой устойчивостью к изотермическому термостарению на воздухе, поскольку наиболее термостойкие представители этого класса полигетероариленов теряют за 45 ч при 290°С 20—25% исходной массы. Еще большей термостойкостью характеризуются полифенилхиноксалины, являющиеся продуктами взаимодействия бис(о-фенилендиаминов) с бис-фенилглиоксалилами [57, 71, 72], протекающего в соответствии со схемой 8.



В ряду фенилированных полигетероариленов эти полимеры привлекли наибольшее внимание исследователей. Вопросам их синтеза, изучения свойств и характеристикам материалов на их основе посвящен ряд обстоятельных обзоров [57, 71, 72]. Поэтому мы не будем детально анализировать эти данные. Отметим лишь, что подобно полифенил-асимм-триазинам полифенилхиноксалины получаются в очень мягких условиях. Так, при осуществлении полициклоцендесации в фенольных растворителях или в хлорированных углеводородах процесс проводят при комнатной температуре. Легкость образования хиноксалинового цикла определяет практически полное отсутствие в этих полимерах незализованных фрагментов, что в сочетании с высокой устойчивостью индивидуальных гетероциклических соединений этого типа определяет высокую термо- и хемостойкость полифенилхиноксалинов. Эти свойства рассматриваемых систем в сочетании с высокими молекулярными массами и хорошей растворимостью в фенольных растворителях, N-метил-2-пирролидоне (МП) и хлороформе определяют бесспорную практическую ценность полифенилхиноксалинов, которые могут использоваться в качестве связующих для армированных пластиков [73, 74], адгезивов [73], пленок [72], волокон [72] и других полимерных материалов, способных длительно эксплуатироваться при 320°С. Совершенно аналогично полифенил-асимм-триазинам, полифенилхиноксалины обладают более высокой устойчивостью к термоокислению, чем их незамещенные аналоги. Так, сравнение термоокислительной устойчивости полифенилхиноксалина на основе 3,3'-диаминобензидина и 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензола и его нефенилированного аналога показало [75], что при 400°С в течение 200 ч они теряют соответственно 6 и 50% исходной массы.



Наиболее существенным недостатком полифенилхиноксалинов является их высокая термопластичность, обусловленная «изомерной разнозвенностью» этих систем: в макромолекулах полифенилхиноксалинов содержатся изомерные 2,2'--, 3,3'- и 2,3'-замещенные фенилхиноксалиновые фрагменты:

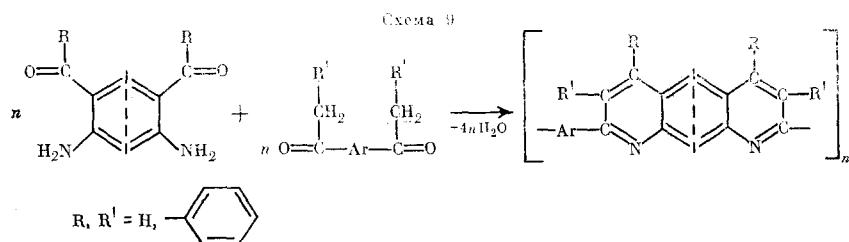


Соотношение этих фрагментов в макромолекулах полифенилхиноксалинов зависит от природы используемых мономеров. Несмотря на то, что более вероятным является взаимодействие наиболее нуклеофильных аминогрупп *бис*(*o*-фенилендиаминов) с наиболее электрофильными карбонильными группами *бис*(α -дикетонов), а наименее нуклеофильных аминогрупп *бис*(*o*-фенилендиаминов) с наименее электрофильными группами *бис*(α -дикетонов), «изомерная разнозвенность» характерна для всех полифенилхиноксалинов без исключения. Как следствие, все известные полифенилхиноксалины оказались аморфными, а попытки синтеза упорядоченных систем этого типа завершились неудачей [72]. В поисках фенилированных полигетероариленов, свободных от «изомерной разнозвенности», ряд исследователей обратился к реакциям полилициклоконденсации, в основу которых положена реакция Фридлендера [76].

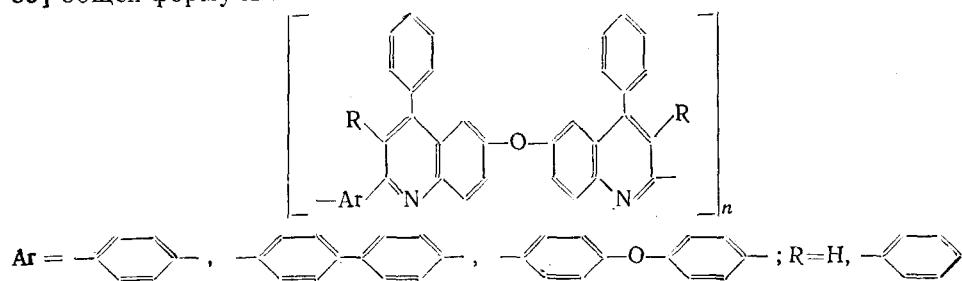
IV. ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ ФРИДЛЕНДЕРА

Классический вариант этой реакции заключается в конденсации *o*-аминокарбонильных соединений с кетометиленовыми продуктами [76].

Ряд фенилзамещенных полимеров, содержащих 2,6-хинолиновые и антразолиновые фрагменты в основных цепях макромолекул, был синтезирован взаимодействием диаминодикарбонильных соединений с диацетилароматическими и *bis*(фенацетилароматическими) (схема 9).



В частности, взаимодействием 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдиоксида с *bis*(α -кетометиленовыми) соединениями в смесях *m*-крезола с ПФК и P_2O_5 при 130—140°С был получен ряд поли-2,6-хинолинов [77—80] общей формулы:



Полимеры растворяются в *m*-крезоле и хлороформе, их характеристические вязкости лежат в пределах 0,6—4,1 дл/г. Температуры стеклования полимеров составляют 260—350°С, а температуры их плавления при степени кристалличности ~20% лежат в интервале 450—480°С. Температуры начала деструкции поли-(2,6-хинолинов) на воздухе составляют по данным ДТГА 530—545°С, а в азоте 530—570°С. В условиях изотермического термостарения полихинолин на основе 4,4'-диацетилдифенилдиоксида, наименее термостойкий из синтезированных полимеров, не деструктировался в течение 100 ч при 300°С, а через 100 ч при 371°С его масса уменьшалась на 48% [81].

В ряду полиантразолинов, получаемых взаимодействием 4,6-диаминоизофталльдегида [80, 82, 83] и 4,6-дифенил-1,3-фенилендиамина [84] с диацетил- и дифенацетилароматическими соединениями, наибольший интерес представляют системы на основе 4,6-дифенил-1,3-фенилендиамина — полимеры, растворимые в *m*-крезоле, НСООН и МП и обладающие $\eta_{\text{Дж}}$ до 1,25 дл/г. Согласно данным ДТГА, эти полиантразолины разлагаются при 500—550°С на воздухе и при 530—600°С в инертной среде.

Поли-(2,4-хинолины), изомерные вышеописанным поли-(2,6-хинолинам), были получены взаимодействием 4,4'-*bis*(2-аминобензоил)дифенилдиоксида с дифенацетильными мономерами [85], в соответствии со схемой 10.

Они были растворимы в *m*-крезоле и обладали характеристическими вязкостями в этом растворителе, равными 0,26—0,57.

При замене диацетил- и дифенацетилароматических соединений на *bis*-фенацильные мономеры типа 4,4'-*bis*-(фенацил)дифенила, 4,4'-*bis*-(фенацил)дифенилдиоксида и 1,4-*bis*-(фенацил)бензола и взаимодействии этих продуктов с 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдиоксидом и 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдиоксилом были получены фенилированные поли-3,6-хинолины [86] (схема 11).

Схема 10

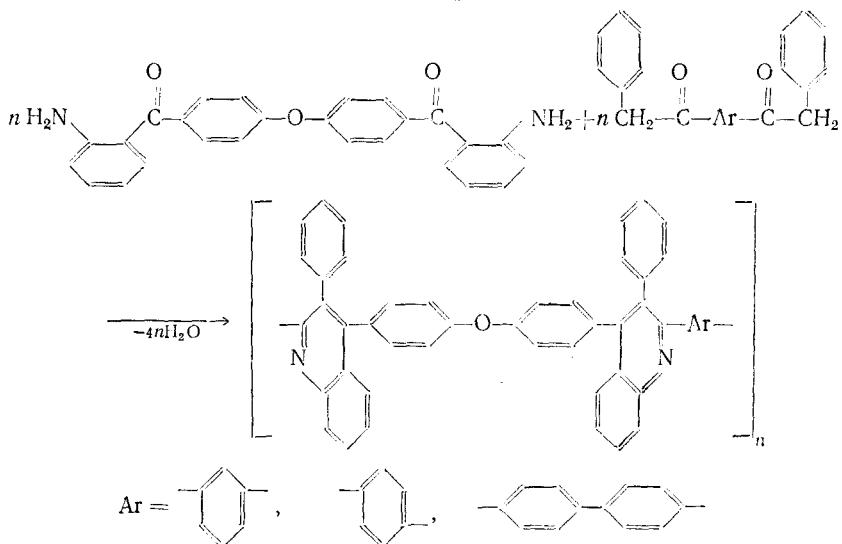
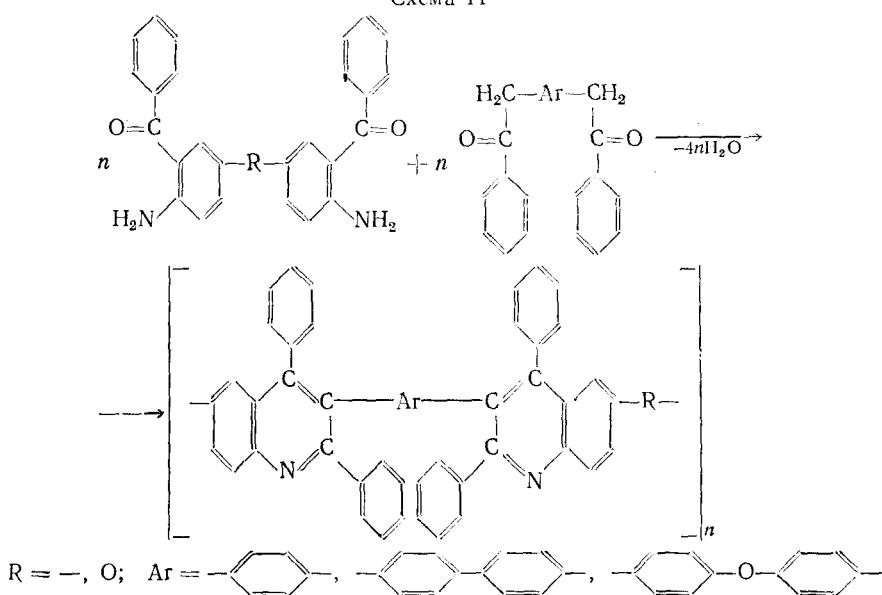


Схема 11



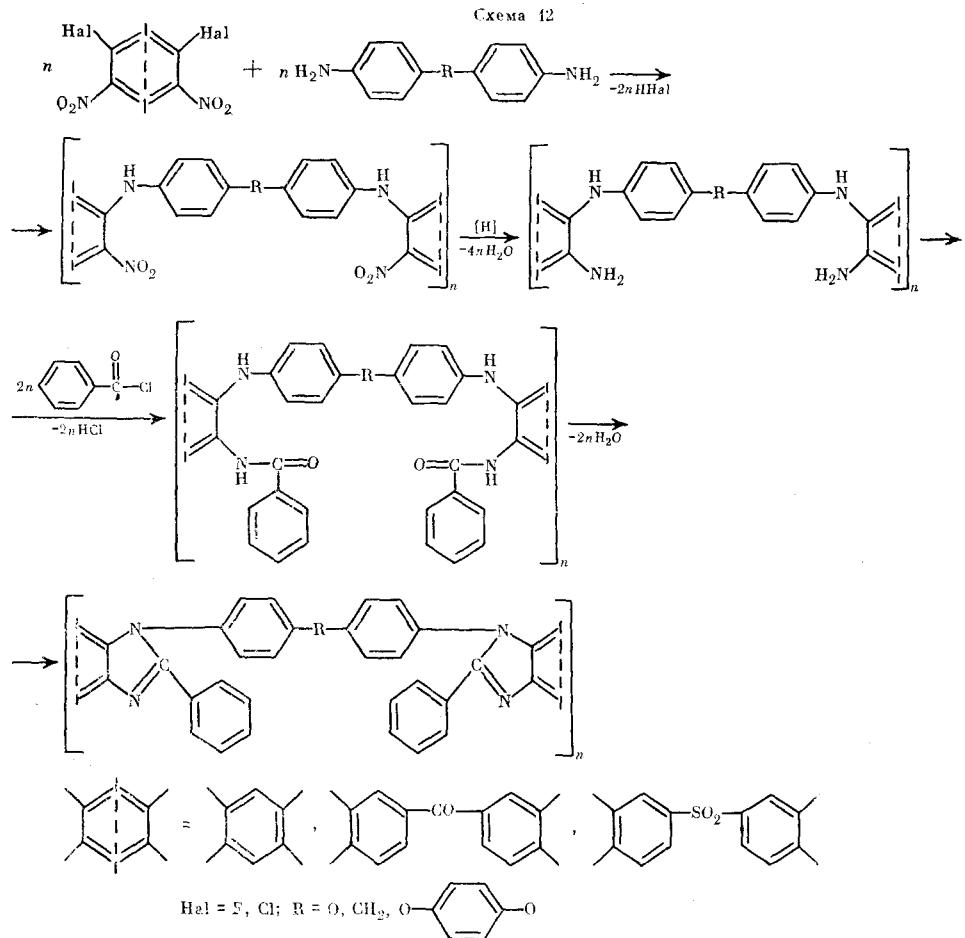
Эти полимеры, подобно выше рассмотренным фенилированным полихинолинам, растворимы в *m*-крезоле, хлороформе, тетрахлорэтане и обладают характеристическими вязкостями, равными 0,5—3,6. Их термические характеристики сравнимы с термическими характеристиками полихинолинов, рассмотренных выше. В целом, фенилзамещенные полихинолины и полиантразолины обладают более высокими температурами размягчения по сравнению с полифенилхиноксалинами, однако и в этом случае введение фенильных группировок существенно увеличивает термопластичность полигетероариленов.

Еще одной группой реакций, открывающих значительные возможности в синтезе фенилзамещенных полигетероариленов, являются процессы модифицированной восстановительной полигетероциклизации [87].

V. ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

Впервые эти процессы были успешно использованы для синтеза С-фенилзамещенных полибензимидазолов, включающего взаимодействие активированных бис-(*o*-нитро)галогенариленов с активными аромати-

ческими диаминами [88—94], восстановление нитрогрупп в полученных **поли-(*o*-нитро) аминах** до аминогрупп [88—92, 95], бензоилирование последних [88—92, 95] и катализическую полициклизацию образовавшихся **поли-(*o*-бензамида) аминов** в **поли-(С-фенил) бензимидазолы** [88—92, 96] (схема 12)



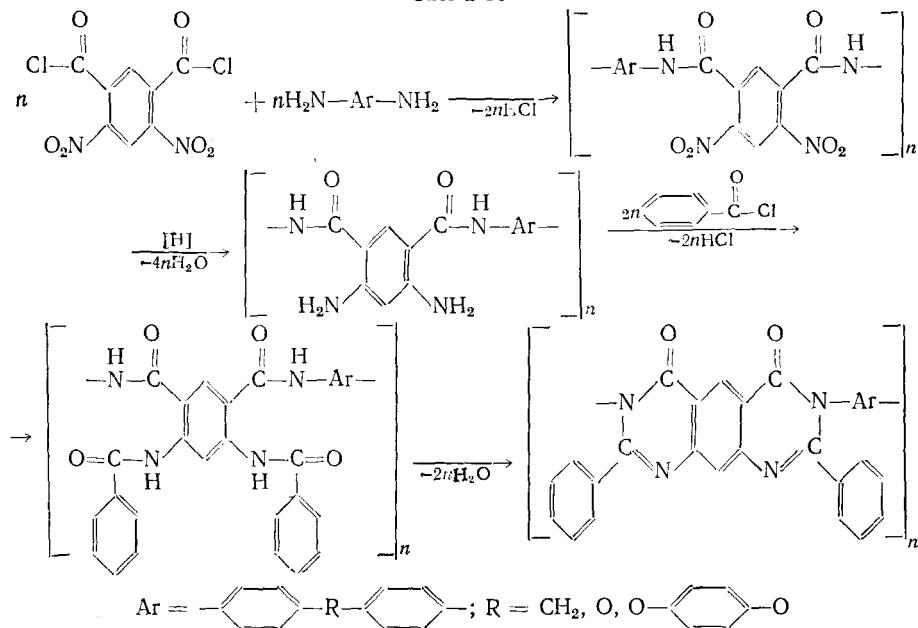
Синтез таких полифенилбензимидазолов наиболее целесообразно осуществлять в виде одностадийного процесса, т. е. без выделения промежуточных полимерных структур [88—92], в среде МП, используя галогеноводород, выделяющийся как побочный продукт в сочетании с металлами, в качестве источника водорода, а также как катализатор полициклизации. Применение катализатора позволяет проводить этот процесс при относительно невысоких температурах (160 — 170°C), снимая тем самым опасность протекания всевозможных вторичных реакций сшивания, деструкции и т. д.

В ряду поли-(С-фенил) бензимидазолов наибольший интерес представляют полимеры на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-диаминодифенилоксида или 4,4'-диаминодифенилметана — доступных и в то же время весьма реакционноспособных соединений. Эти полимеры характеризуются высокими вязкостными характеристиками, хорошей растворимостью в фенолах и амидных растворителях, а также более высокой термостойкостью по сравнению с близкими им по строению поли-(N-фенил) бензимидазолами (см. стр. 816).

На основе этих полимеров получены высококачественные углепластики, способные длительно использоваться при 250 — 300°C [87]. Существенным недостатком этих систем являются их невысокие температуры размягчения (300 — 320°C), определяющие их термопластичность

при повышенных температурах. Несколько более высокие температуры размягчения присущи фенилированным полихиназолонам, получаемым методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации [97, 98], включающем взаимодействие дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты с активированными ароматическими диаминами, восстановление *o*-нитрозаместителей в полученных полиамидах до аминогрупп, бензоилирование последних и каталитическую циклизацию образовавшихся поли-(*o*-бензамидо)амидов (схема 13).

Схема 13



Полученные таким образом поли-(2-фенил)хиназолоны, судя по данным ИК-спектроскопии полимеров и модельных соединений, не содержат невосстановленных нитрогрупп и незациклизованных фрагментов. Синтезированные полимеры были растворимы при комнатной температуре в сильных кислотах и фенолах, а при нагревании в биполярных аprotонных растворителях. Вязкостные характеристики поли-(2-фенил)хиназолонов ($\eta_{\text{прив}}$) составляют 1,02–1,21 дL/g, что позволяет получать на основе этих систем прочные ($\sigma \leq 1200 \text{ кг}/\text{см}^2$) и довольно эластичные ($\varepsilon \geq 12\%$) пленки. Согласно данным ДТГА и изотермического термогравиметрического анализа (ИТГА) термостойкость этих полимеров сравнима с термостойкостью идентичных систем, полученных обычным (см. стр. 814) методом [26].

Сопоставление свойств фенилированных и незамещенных полигетероариленов проводилось далеко не на всех рассмотренных выше системах. Однако анализ имеющихся данных и систематизация содержащихся в литературе разрозненных результатов свидетельствуют о том, что в подавляющем большинстве случаев введение в полигетероарилены фенильных заместителей приводит к следующим результатам:

- 1) улучшению растворимости полигетероариленов в органических растворителях;
- 2) повышению устойчивости полигетероариленов к термоокислительной деструкции;
- 3) уменьшению температур размягчения и соответственно повышению термопластичности полигетероариленов.

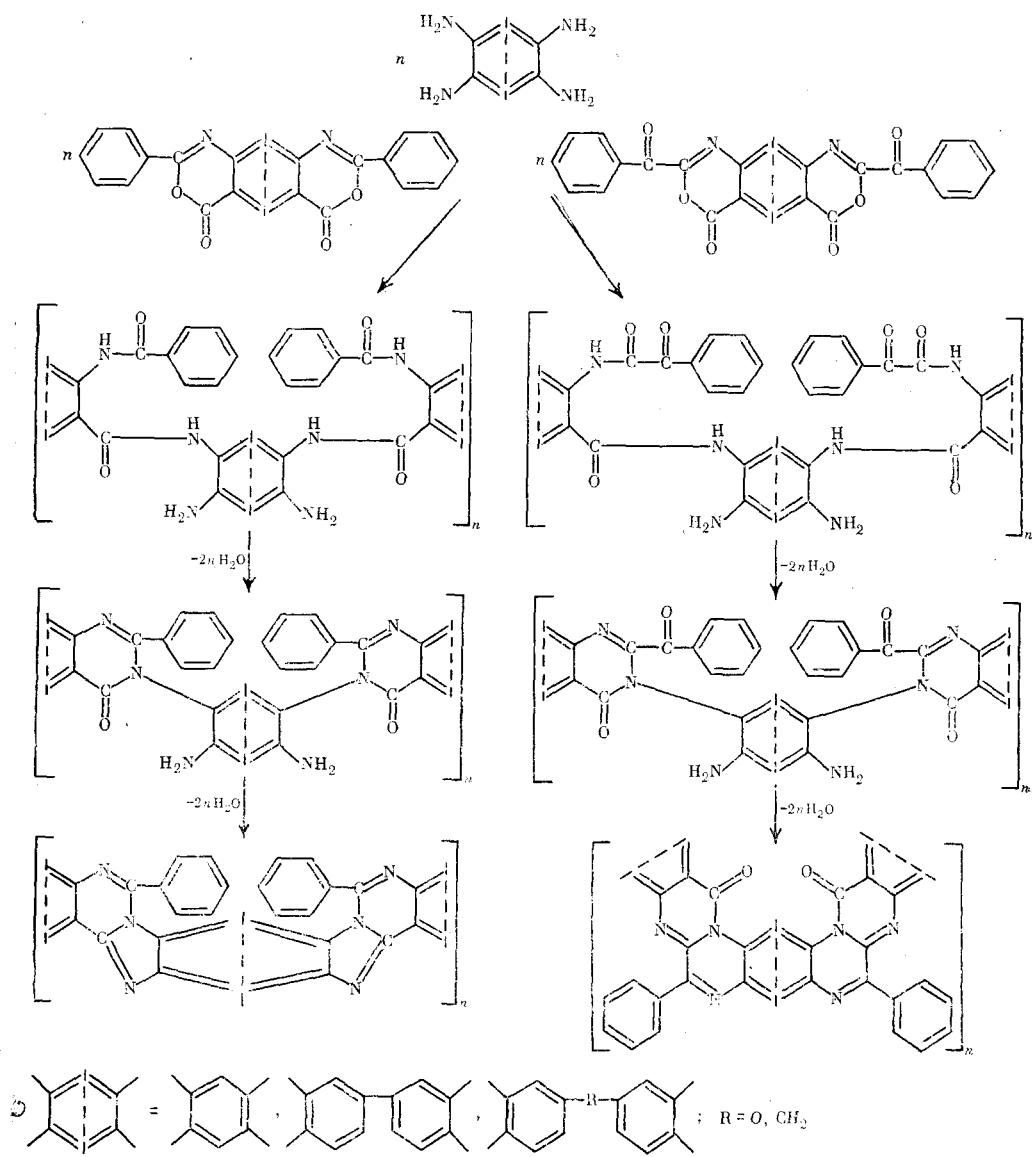
Последнее обстоятельство облегчает переработку полигетероариленов в изделия, однако ограничивает температурный диапазон эксплуатации материалов на основе полигетероариленов. Как следствие, одним из интенсивно развивающихся направлений в химии фенилзамещенных по-

лигетероариленов стало создание фенилированных лестничных полигетероариленов, т. е. систем, содержащих в основных цепях макромолекул высококонденсированные ароматические гетероциклы [99—101].

VI. ФЕНИЛИРОВАННЫЕ ЛЕСТИЧНЫЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ

Использование Хедбергом с соавт. ароматических тетрааминов с конденсированными циклами — 2,3,7,8-тетрааминодибензофурана, 2,3,7,8-тетрааминофеназина, 1,2,5,6-тетрааминоантрахинона, 2,3,11,12-тетрааминодихиноксал[2,3-е: 2',3'-1]пирена и 2,3,8,9-тетрааминоантрахиноксал[2,3-е: 2',3'-1]циклопентантинктона — для синтеза полифенилхиноксалиногидразинов [102] привело к получению полимеров, растворимых в *m*-крезоле, и в то же время обладающих температурами стеклования, превышающими 400° С. Другими примерами синтеза фенилированных лестничных полигетероариленов являются реакции получения полифенилхиноксалиногидразинов [103] и полифенилбензимидазолинов [104—106], осуществленные взаимодействием ароматических *bis*(*o*-фенилдиаминов) с *bis*(2-фенилбензоксазин-4-он)ами и 6,6'-(2-бензоильбензоксазин-4-он)ом в соответствии со схемой 14.

Схема 14

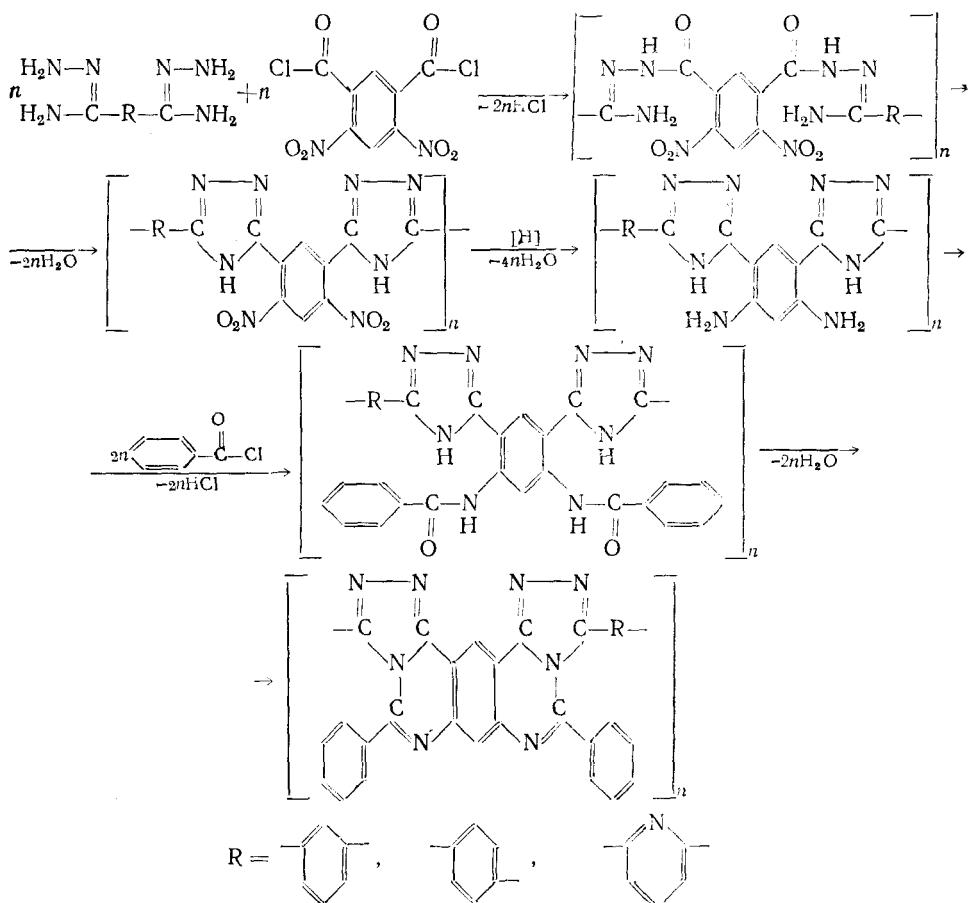


Эти реакции осуществлялись в расплаве, в фенольных растворителях, или в ПФК при повышенных температурах и приводили непосредственно к целевым полимерным структурам без выделения промежуточных систем. Полученные полимеры растворялись в кислотных и фенольных растворителях, обладали сравнительно высокими термо- и теплостойкостью, однако их вязкостные характеристики ($\eta_{\text{сп}}^{\text{ап}}$ до 0,85) были недостаточны для получения на их основе материалов с приемлемыми деформационно-прочностными свойствами.

Ряд фенилированных лестничных полигетероариленов был получен методами модифицированной и комбинированной восстановительной полигетероциклизации [87].

При взаимодействии дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты с *бис*-амидразонами дикарбоновых кислот и последующих превращениях полученных поли-(*o*-нитро)ароиламидразонов были получены фенилированные полибенз[ди(*S*-триазолопиримидины)], изомерные ранее известным полимерам [107, 108, 109, 110] (схема 15)

Схема 15

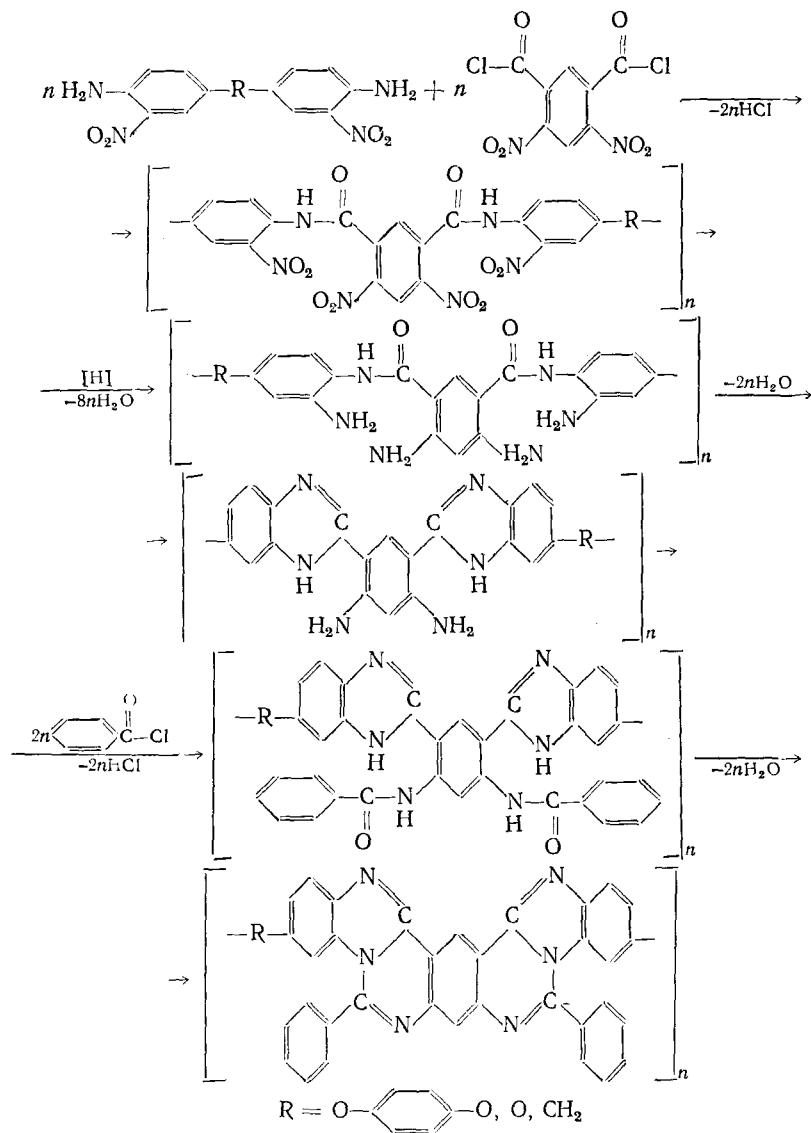


Наличие фенильных боковых групп и относительно мягкие условия осуществления полициклизационных процессов определяют растворимость полученных полимеров в кислотных растворителях (H_2SO_4 , CF_3COOH), смеси ТХЭ : фенол (3 : 1) и частичную растворимость их в горячем МП. Сравнительное изучение термостойкости полибенз[ди(*S*-триазолопиримидинов)], синтезированных методом модифицированной восстановительной полигетероциклизации и двухстадийным методом [109, 110], показало, что эти системы сопоставимы друг с другом.

При использовании в качестве сомономеров дихлорангидрида 4,6-дinitроизофталевой кислоты различных *bis*-(*o*-нитро-анилинов) были по-

лучены фенилзамещенные поли-бенз[ди(пирамидобензимидазолы)] [111, 112] (схема 16)

Схема 16



Фенильные заместители в сочетании с мягкими условиями проведения поликонденсационных процессов определяют растворимость полимеров в смеси ТХЭ: фенол (3 : 1), H_2SO_4 и CF_3COOH . По термостойкости поли-бенз[ди(пирамидобензимидазолы)], получаемые методом восстановительной полигетероциклизации, сопоставимы в условиях ИТГА с полимерами, полученными двухстадийным методом [109, 110].

Температуры размягчения поли-бенз[ди(S -триазолопиримидинов)] и поли-бенз[ди(пирамидобензимидазолов)] лежат, в зависимости от строения полимеров, в интервале 350—420°С.

* * *

Введение фенильных заместителей в полигетероарилены является надежным и эффективным методом повышения растворимости полимеров и их перерабатываемости в изделие в целом. Варьируя строение основных цепей макромолекул, можно получать фенилзамещенные по-

лигетероарилены с температурами размягчения от 250 до 400°С и создавать широкий ассортимент полимеров, представляющих интерес для термостойких полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Андреанов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: АН СССР, 1962.
3. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
4. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971.
5. Коттер Р., Матцнер М. Полициклизация. Часть А, М.: Мир, 1972.
6. Ли Х., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 2024.
8. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева Л. Г. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1842.
9. Cotter R. J., Matzner M. Ring-forming polymerisation. Part B-2, New York — London: Academic Press, 1972.
10. Коршак В. В., Кронгауз Е. С. Успехи химии, 1964, т. 33, с. 1409.
11. Котон М. М. Пластич. массы, 1968, № 11, с. 18.
12. Кронгауз Е. С. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1854.
13. Аброва Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
14. Sroog C. E. J. Polymer Sci., Macromol. Revs, 1976, v. 11, p. 161.
15. Изъинеев А. А., Тепляков М. М., Самсонова В. Г., Максимова А. Д. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2090.
16. Коршак В. В., Тепляков М. М. В сб.: Прогресс полимерной химии, М.: Наука, 1969, с. 198.
17. Korshak V. V., Teplyakov M. M. St. serc. chim., 1970, v. 18, p. 221.
18. Korshak V. V., Teplyakov M. M. J. Macromol. Sci. Revs, 1971, v. C5, № 2, p. 409.
19. Коршак В. В., Русанов А. Л. Пластич. массы, 1978, № 3, с. 14.
20. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1225.
21. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S. J. Macromol. Sci., Revs, 1974, v. C11, № 1, p. 45.
22. Выгодский Я. С., Виноградова С. В. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 7, с. 14.
23. Feld W. A., Genet B. J., Friar L. L., Serico L. Am. Chem. Soc. Polym. Prper., 1978, v. 19, № 1, p. 552.
24. Harris F. W., Reichardt B. A., Case R. D., Feld W. A. Am. Chem. Soc. Polym. Prer., 1978, v. 19, № 1, p. 556.
25. Sillion B., De Gaudemaris G. Франц. пат. № 1523133 (1969); С. А., 1969, v. 71, 81928.
26. Sillion B., De Gaudemaris G. Polymeres Thermostables. VI: Les poly-arylenesaryl-2-quinazolones et polymeres apparentes. J. Polymer. Sci., 1969, v. C22, p. 827.
27. Schlack P., Zuber G. Angew. Makromol. Chem., 1971, B. 15, № 1, S. 25.
28. Lorenz G., Gallus M., Giessler W., Bodesheim F., Wieden H., Nischk G. E. Makromol. Chem., 1969, B. 130, S. 65.
29. Sillion B., De Gaudemaris G. C. R. Acad. Sci., 1967, v. 165, p. 1234.
30. Zentmyer D. T., Wagner E. C. J. Org. Chem., 1959, v. 14, p. 967.
31. Балагинская Л. Н., Миляев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселидзе М. К., Табидзе Р. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 8622.
32. Cassidy P. E., Syrinek A. R. J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1485.
33. Cassidy P. E., Lin J. C., Fawcett N. C. Ibid., 1979, v. 17, p. 1309.
34. Cassidy P. E., Lohr R. A., Cutac A., Doctor S. V. ACS, Div. Polymer. Chem., Polymer Prepr., 1978, v. 19, № 2, p. 46.
35. Cassidy P. E., Doctor S. V. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 69.
36. Bhatt M. V., Kamath K. M., Ravindranathan M. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 1772.
37. Ueda M., Ohkura M., Imai Y. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 719.
38. Fawcett N. C., Lohr R. A., Cassidy P. E. Ibid., 1979, v. 17, p. 3009.
39. Lohr R. A., Cassidy P. E. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 1375.
40. Ueda M., Yabuuchi M., Imai Y. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 264.
41. Marvel C. S., Vogel H. A. Пат. США 3174947 (1964); С. А., 1965, v. 63, 7137.
42. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci., 1963, v. A1, p. 1531.
43. Гитина Р. М., Карадаш И. Е., Браз Г. И., Абрашников А. Я., Праведников А. Н., Якубович А. Я. Высокомолек. соед., 1967, т. Б9, с. 447.
44. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М., Русанов А. Л., Березкина Н. А. Там же, 1969, т. А11, с. 22.
45. Hara S., Senso M., Utida M. Франц. пат. 1577469 (1969); С. А., 1970, v. 72, 112082.
46. Франц. пат. 1522942 (1968); С. А., 1969, v. 71, 234.
47. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S., Cherkasova G. M. Macromolecules, 1972, v. 5, p. 807.
48. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Цейтлин Г. М., Черкасова Г. М. Тр. МХТИ, 1972, т. 70, с. 182.

49. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Данилов В. Г., Черкасова Г. М., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед., 1973, т. А15, с. 969.
50. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Астафьева Т. С., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Там же, 1974, т. Б16, с. 681.
51. Вознесенская Н. Н., Берендейев В. И., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. Там же, 1974, т. Б16, с. 114.
52. Pravednikov A. N., Vosnessenskaja N. N., Berendjaev V. I., Kotov B. V. Plaste Kautschuk, 1975, B. 22, S. 476.
53. Тугуши Д. С. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, с. 114.
54. Пушкина Л. Н., Мазалов С. А., Постовский И. Я. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 2624.
55. Мономеры для поликонденсации. Ред. Дж. К. Стилла и Т. В. Кэмпбелла. М.: Мир, 1976.
56. Русанов А. Л. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1669.
57. Кронгауз Е. С. Там же, 1977, т. 46, с. 112.
58. Пат. США 3594349 (1971); РЖХим., 1972, 7C411.
59. Hergenrother P. M. Пат. США 3778412 (1973); РЖХим., 1974, 18C356.
60. Hergenrother P. M. Англ. пат. 1347962 (1974); РЖХим., 1975, 1C340.
61. Hergenrother P. M. Откр. заявка ФРГ 2241570 (1973); С. А., 81, 106271b (1974).
62. Hergenrother P. M. J. Polymer Sci., 1969, v. A7, p. 945.
63. Hergenrother P. M., Kiyoohara D. K. J. Macromol. Sci., Chem., 1971, v. A5, № 2, p. 365.
64. Hergenrother P. M. J. Macromol. Sci., Chem., 1973, v. A7, № 3, p. 573.
65. Hergenrother P. M. ACS Div. Polymer Chem., 1974, v. 15, № 1, p. 781.
66. Hergenrother P. M. Sci. Advan. Mater. Processes 1974, v. 19, p. 146.
67. Hergenrother P. M. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 575.
68. Hergenrother P. M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 2857.
69. Sahl B., Wohrle D. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 849.
70. Wrasiclo W. J., Hergenrother P. M. Macromolecules, 1970, v. 3, p. 548.
71. Берлин А. М. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 158.
72. Hergenrother P. M. J. Macromol. Sci., Revs, 1971, v. C6, p. 1.
73. Hergenrother P. M. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, p. 1779.
74. Hergenrother P. M. Appl. Polymer Symp., 1973, v. 22, p. 57.
75. Wrasiclo W. J., Augl J. M. J. Polymer. Sci., 1969, v. A7, p. 3393.
76. Русанов А. Л. Пластич. массы, 1979, с. 12.
77. Stille J. K., Wolfe J. F., Norris S. O., Wrasiclo W. J. ACS Div. Polymer Chem., Polymer Prepr., 1976, v. 17, p. 41.
78. Norris S. O., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 496.
79. Garapon J., Beever W. H., Stille J. K. ACS. Div. Polymer Prper., 1977, v. 18, p. 138.
80. Stille J. K., Wolfe J., Norris S., Imai Y., Johnson E. F., Datto T., Kurihara M. In: Advances in the chemistry of thermally stable polymers. Ed. Z. Jedlinski. Warszawa, Polish. Scientific Publishers, 1977.
81. Wrasiclo W., Norris S. O., Wolfe J. F., Katto T., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 512.
82. Stille J. K. Pure. Appl. Chem., 1973, v. 8, p. 373.
83. Bracke W. Macromolecules, 1969, v. 2, p. 286.
84. Imai Y., Johnson E. F., Katto T., Kurihara M., Stille J. K. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 13, p. 2233.
85. Wolfe J. F., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 489.
86. Beever W. H., Stille J. K. Ibid., 1979, v. 12, p. 1033.
87. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 2250.
88. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Русанов А. Л., Воробьев В. Д., Черкасов М. В. Авт. свид. СССР 652193 (1978); Бюл. изобр., 1979, № 10.
89. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 346.
90. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1979, т. А21, с. 1873.
91. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. Сообщения АН Груз. ССР, 1979, т. 96, с. 341.
92. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кипчани Л. Г., Джапаридзе З. Ш., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М. Изв. АН Груз. ССР. Сер. хим., 1980, № 6, с. 122.
93. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4069206 (1977); РЖХим., 1978, 17C382.
94. Imai Y., Ueda M., Otaira K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 1457.
95. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4086209 (1977).
96. Hara S., Senoo M., Mori K., Taketani Yu. Пат. США 4085090 (1977).
97. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В. Авт. свид. СССР 702036 (1979). Бюл. изобр., 1979, № 45, с. 110.
98. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Гвердцители И. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1348.
99. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977 т. 46, с. 151.
100. Korsak V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh. Faserforsch. Textiltechn., 1977, B. 18, S. 371.
101. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 115.

102. Hedberg F. L., Arnold F. E., Kovar R. F. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1925.
103. Rabilloud G., Sillion B. Bull. Soc. chim. France, 1976, p. 1929.
104. Saga M., Hachihama M., Shono T. J. Polymer Sci., 1970, v. A8, p. 2265.
105. Коршак В. В., Русанов А. Л. Авт. свид. СССР 275389 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 22, с. 86.
106. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. Сообщения АН Груз. ССР, 1976, т. 81, с. 357.
107. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Андроникашвили Г. Г., Кереселидзе М. К., Джашашвили Т. К. Авт. свид. СССР 734223 (1980). Бюл. изобр. 1980, № 18, с. 157.
108. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Кереселидзе М. К. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1139.
109. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 626.
110. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашашвили Т. К., Лекае Т. В. Изв. АН Груз. ССР. Сер. хим., 1979, т. 5, с. 27.
111. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В. Авт. свид. СССР № 34224 (1980). Бюл. изобр., 1980, № 18, с. 158.
112. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Цотадзе М. В., Кипиани Л. Г. Сообщ. АН Груз. ССР, 1981, т. 103, с. 86.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР, Москва