

УДК 678.6:678.7

DOI 10.18101/2306-2363-2018-1-27-31

СИНТЕЗ ЛЕСТНИЧНОГО ПОЛИБЕНЗОИЗОХИНОЛИНА

© Д. М. Могнонов

доктор химических наук, профессор,
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

© О. Ж. Аюрова

кандидат технических наук, научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ
E-mail: chem88@mail.ru

© В. В. Хахинов

доктор химических наук, профессор,
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Известно, что жесткоцепные циклические полимеры, такие как полиимиды, полибензимидазолы, пирроны по термостабильности значительно превосходят полимерные материалы на основе известных термореактивных смол. Реакцией циклополиконденсации 2,3,7,8-тетрааминодibenzo-*p*-диоксина и диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в растворе полифосфорной кислоты получен высокомолекулярный ($\eta_{\text{пр}} 4,76$ дл/г) лестничный полибензоизохинолин. Строение полученного полимера подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Определены растворимость и термостойкость полибензоизохинолина. Полимер отличается высокой стойкостью по отношению к различным реагентам как кислого, так и основного характера.

Ключевые слова: 2,3,7,8-тетрааминодibenzo-*p*-диоксин; диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты; полифосфорная кислота; циклополиконденсация; растворимость; термостойкость.

Современная наука и техника нуждается в новых полимерных материалах, способных эксплуатироваться в условиях воздействия высоких температур, механических нагрузок, радиации, химических реагентов, растворителей и масел. При решении практических задач очень часто приходится учитывать совместное действие некоторых из перечисленных факторов. В последние годы появились новые жесткоцепные циклические полимеры: полиимиды, полибензимидазолы, пирроны и др., по термостабильности значительно превосходящие полимерные материалы на основе известных термореактивных смол [1].

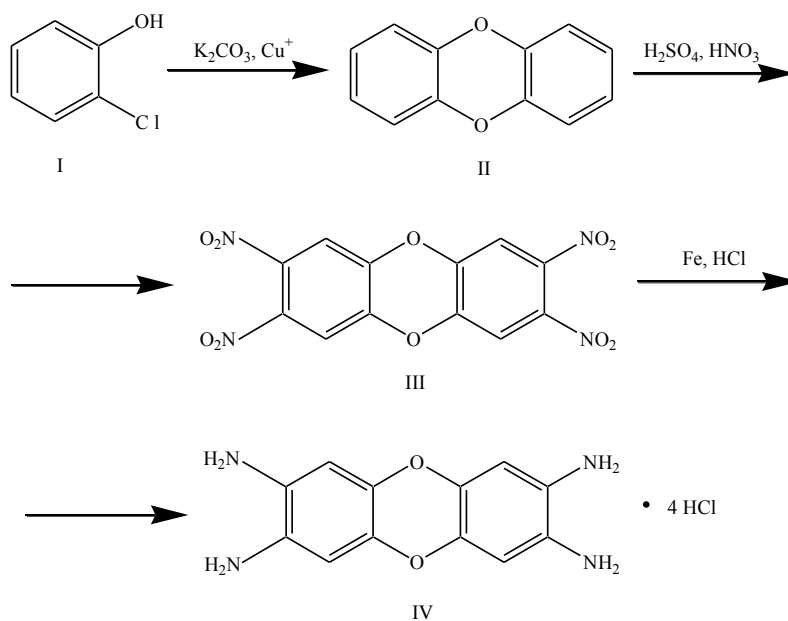
С этих позиций внимание исследователей привлекают полимеры, молекулы которых построены из двух цепей, соединенных друг с другом поперечными связями. Поскольку эта структура напоминает веревочную лестницу, такие полимеры обычно называют лестничными. Интерес, проявляемый к лестничным полимерам не случаен. При воздействии неблагоприятных факторов разрыв одной химической связи в молекуле лестничного полимера еще не приводит к снижению молекулярной массы, как в случае линейного полимера. К уменьшению молекулярной массы приводит лишь разрыв как минимум двух связей, если они

находятся в одном и том же цикле. Кроме того, вероятность рекомбинации радикалов благодаря эффекту клетки, в случае лестничного полимера — выше. Эти предположения находятся в соответствии с результатами прогнозных расчетов модели Монте-Карло [2], согласно которых молекулярная масса линейных полимеров уменьшается значительно быстрее, чем в случае лестничных.

Так как, подавляющее большинство лестничных полимеров содержат в структуре гетероциклические фрагменты, целью настоящей работы является синтез лестничного полибензоизохинолина на основе 2,3,7,8-тетрааминодибензо-*n*-диоксина и диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров: 2,3,7,8-тетрааминодибензо-*p*-диоксин (по номенклатуре IUPAC dibenzo[b,e][1,4]-dioxin-2,3,7,8-tetramine) получали в соответствии со следующей схемой:



Дибензо-*p*-диоксин (II) получен конденсацией *o*-хлорфенола (I) в присутствии поташа и медного катализатора. После перекристаллизации из бензола, белый кристаллический продукт плавится при 118-121°C. Выход около 45% на *o*-хлорфенол. Нитрование дибензо-*p*-диоксина выполняли смесью концентрированных серной и азотной кислоты. Полученный 2,3,7,8-тетранитродибензо-*p*-диоксин (III) перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, выход составил 32%. Восстановлением нитропроизводного железным порошком в соляной кислоте получен хлоргидрат 2,3,7,8-тетрааминодибензо-*p*-диоксин (IV). Выход составил 28%. Очищали кипячением с активированным углем.

Диангирид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты очищен перекристаллизацией из уксусного ангидрида [3].

Полифосфорная кислота (ПФК) приготовлена по методике [4, 5]. Содержание P_2O_5 контролировали по коэффициенту преломления [6].

Синтез полибензоизохинолина. Исходные компоненты в реакцию циклополиконденсации взяты в эквимольных количествах. Синтез выполняли в 116 %-ной полифосфорной кислоте (ПФК) (содержание P_2O_5 85 %) при температуре 200-210°C в течение 7-8 ч, токе инертного газа — аргона, с последующим выделением образующегося полимера водой. Для полного удаления полифосфорной кислоты из полимера его тщательно промывали раствором карбоната аммония, отфильтровывали и подвергали экстракции водой и этанолом в аппарате Сокслета в течение 10 ч. Полимер высушивали 6 ч при 150°/0,1 мм рт.ст.

Исследование полимеров. Приведенную вязкость растворов полимеров определяли по ГОСТ 18249-72 в концентрированной H_2SO_4 при 20°C, концентрация полимера 0,5 г/дл.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Образцы получали прессованием с KBr.

Термографические измерения проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C (Netzsch) при скорости нагревания 5°/мин, на воздухе и в атмосфере инертного газа (аргон).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Bruker ESP-300» при 25°C (эталон 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксидом).

Результаты и обсуждение

Синтез полибензоизохинолина на основе 2,3,7,8-тетрааминодибензо-*n*-диоксина и диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты выполняли в растворе ПФК, т.к. подобный подход позволяет получать высокомолекулярные растворимые продукты даже после завершения процесса циклизации.

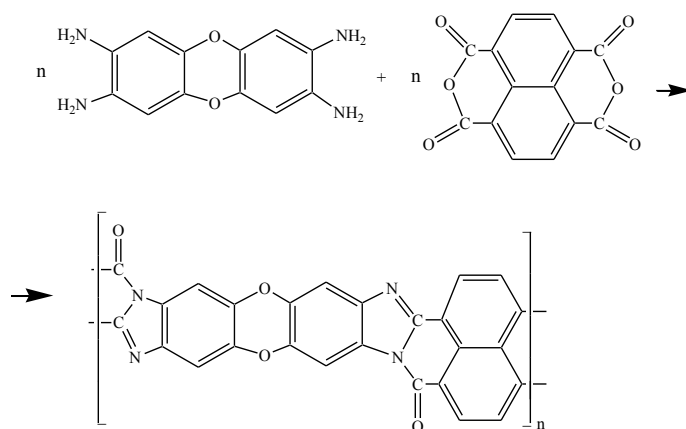
Растворимость полибензоизохинолина объясняется [7]:

- большей легкостью образования конденсированной системы из шести- и пятичленных гетероциклов, что уменьшает вероятность побочных реакций, приводящих к образованию сшивок;
- применением ПФК, являющейся эффективным средством для процессов циклодегидратации;
- гетерогенностью реакционной смеси, вследствие относительно малой растворимости тетракарбоновой кислоты даже при 200 °C, что обеспечивает равномерное ее поступление в зону реакции.

Полученный полимер представляет собой порошок темно-коричневого цвета, растворимый в концентрированной серной кислоте, ПФК, метансульфокислоте и нерастворим в органических растворителях, таких как диметилацетамид, гексаметилфосфорамид, крезол, муравьиная кислота.

Приведенная вязкость в концентрированной H_2SO_4 при 20°C 0,5%-ного раствора полимера равна 4,76 дл/г.

Строение полученного лестничного полибензоизохинолина подтверждено данными элементного анализа для $C_{26}H_8N_4O_4$, вычислено, %: С 70,91; Н 1,83; N 12,72. Найдено, %: С 70,09; Н 1,58; N 12,29.



В ИК-спектре наблюдается интенсивное поглощение в области 1700 см^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{O}$ третичных амидов в конденсированных циклах, поглощение при 1550 см^{-1} , характерное для сопряженной связи $\text{C}=\text{N}$ в цикле, поглощение третичного атома азота при 1310 см^{-1} , поглощение при 870 см^{-1} свидетельствует о неплоских деформационных колебаниях $\text{C}-\text{H}$ ароматических ядер с 1,2,4,5-замещением. Ароматические и гетероциклические конденсированные системы поглощают при 1450 и 1630 см^{-1} .

Согласно данным ЭПР ширина линий между точками максимального наклона ΔH составляет $7,2\text{ эВ}$, а фактор спектроскопического расщепления (g -фактор) — $2,0033$. Это свидетельствует об образовании сопряженной конденсированной системы и о возможности передачи сопряжения по макромолекулярной цепи.

Характерная для сопряженных систем делокализация электронов способствует большему перекрыванию орбиталей и, как следствие, большей устойчивости макромолекулы. Так, по данным динамического термогравиметрического анализа, выполненного на воздухе и в атмосфере инертного газа, при скорости нагревания $5^\circ/\text{мин}$, температура начала разложения выше 570°C . Термоокислительная деструкция полимера интенсивно протекает в интервале температур $570\text{--}850^\circ\text{C}$ и характеризуется сильным экзотермическим эффектом. Общая потеря массы при нагревании на воздухе до 1000°C составляет 50% .

Термическое разложение в инертной атмосфере протекает с заметной скоростью выше 580°C . На кривой ТГ имеется одиночный эффект потери массы (температура, соответствующая максимальной скорости реакции при 688°C). Порядок реакции был рассчитан по методу Горювита-Метцгера, энергия активации по методу Вахушки-Воборжина. Полученные значения $E = 260\text{ кДж/моль}$, $n \approx 1$. Энергия активации процесса термического разложения полимера близка к энергии одинарной связи $\text{C}-\text{N}$. Разрыв последней, наименее прочной связи полимерной системы, возможно и является лимитирующей стадией термического разложения как на воздухе, так и в инертной атмосфере.

Растворы полибензоизохинолина в метансульфокислоте обладают волокнообразующими свойствами. Получено волокно с разрывной прочностью $3,2\text{--}3,5\text{ г/день}$.

Кроме того, полученный полимер отличается высокой стойкостью по отношению к различным реагентам как кислого, так и основного характера.

Лестничный полибензоизохинолин может быть использован в различных областях техники, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН.

Литература

1. Виноградова С. В., Васильев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000. 373 с.
2. Tessler M. M. Theoretical studies on the degradation of Leader Polymers // J. Polym. Sci. A 1. 1966. V. 4, № 10. P. 2521–2532.
3. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
4. Неорганические синтезы / под ред. О. И. Воробьевой. М.: Изд-во ИЛ., 1952. 93 с.
5. Улиг Ф., Снайдер Г. Успехи органической химии. М.: Изд-во ИЛ., 1960. Т. 1. 84 с.
6. Okagaki M. J. Effect of solvation energy on electron reaction rates in hydroxylic solvents. 1955. V.13. P. 80; Chem. Abstrs, 1957. V. 51. P. 2745.
7. Gibbs W. E. Solution properties of poly(N-isopropylacrylamide) // J. Macromol. Sci. 1968. A2. P. 1291–1299.

SYNTHESIS OF LADDER POLYBENZOISOQUINOLINE

D. M. Mogonov

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude
Buryat State University, Ulan-Ude

O. Zh. Ayurova

Candidate of Technical Sciences,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude
Buryat State University, Ulan-Ude
E-mail: chem88@mail.ru

V. V. Khakhinov

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Buryat State University, Ulan-Ude

It is known that rigid-chain cyclic polymers, such as polyimides, polybenzimidazoles, pyrores considerably surpass polymeric materials on thermostability on the basis of known thermosetting resins. The reaction of cyclopolycondensation of 2,3,7,8-tetraaminodibenzo-p-dioxin and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride in a solution of polyphosphoric acid gave a high molecular weight (η_{pr} 4.76 dl/g) ladder polybenzoisoquinoline. The structure of the obtained polymer is confirmed by elemental analysis, IR and EPR spectroscopy. The solubility and thermal stability of polybenzoisoquinoline were determined. The polymer is highly resistant to various reagents, both acidic and basic characters.

Keywords: 2,3,7,8-tetraaminodibenzo-p-dioxin, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride, polyphosphoric acid, cyclopolycondensation, solubility, thermal stability.