Оригинальная статья / Original article

УДК 541.64:542.954

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-376-385>

Синтез и исследование олигобензотриазолилимидов

© И.А. Фарин*, Д.М. Могнонов***, В.В. Хахинов**, М.А. Литвинова***,
О.В. Ильина*, О.Ж. Аюрова*

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Российская Федерация,

***Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Резюме: Миграционная сополимеризация бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с нуклеофилами, такими как диамины, бис-фенолы, бис-меркаптаны, позволяет достаточно легко получать трехмерные гетероциклические полимеры. Такие азотсодержащие термостойкие полимеры представляют практический интерес, поскольку имеют высокие эксплуатационные показатели, а также ввиду доступности исходного сырья. Для получения термостойких полимерных материалов предложен синтез олигобензотриазолилимидов взаимодействием бис-малеимидов с бензотриазолами. Одностадийный синтез в расплаве без выделения побочных продуктов в отсутствие органических растворителей является наиболее приемлемым с технологической и экологической точек зрения. Для поиска оптимальных условий синтеза полимеров был использован метод композиционного ортогонального планирования, где параметром оптимизации была выбрана приведенная вязкость, переменными факторами, влияющими на параметр оптимизации, были исходная концентрация мономеров, продолжительность и температура синтеза. Исследовано строение, свойства и механические характеристики полимеров. Строение олигомеров и полимеров подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Проведены эксперименты по использованию экструзионно-прокатной технологии литья для получения композитных материалов на основе олигобензотриазолилимидов. Данная технология получения композиционных материалов увеличивает время нахождения исходных веществ в текучем состоянии. Меньшая скорость отверждения олигомеров способствует тому, что теплота, выделяемая при структурировании, успевает рассеиваться, не вызывая локальных перегревов материала и возникающих вследствие этого механических напряжений. Это улучшает технологические и физико-механические характеристики композитов на основе данных олигомеров. Выявлены оптимальные условия получения полимерных композиций, изучены физико-механические свойства, разработана технология получения материалов, устойчивых к действию агрессивных сред и перепадам температуры.

Ключевые слова: 1Н-бензотриазол, олигомеры, полимеры, N-фенилмалеимид, метилен-бис-(бензотриазолилсукцинимид), нуклеофильное присоединение

Благодарность: Исследование выполнено в рамках государственного задания РАН, проект № 0339-2019-0006.

Информация о статье: Дата поступления 26 июля 2020 г.; дата принятия к печати 31 августа 2020 г.; дата онлайн-размещения 30 сентября 2020 г.

Для цитирования: Фарин И.А., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Литвинова М.А., Ильина О.В., Аюрова О.Ж. Синтез и исследование олигобензотриазолилимидов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 3. С. 376–385. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-376-385>

Synthesis and study of oligobenzotriazolylimides

Ivan A. Farion*, Dmitry M. Mogonov***, Vyacheslav V. Khakhinov**,
Marianna A. Litvinova***, Olga V. Il'ina*, Oksana Zh. Ayurova*

*Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

**Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

***East Siberian State University of Technology and Management,
Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract: Three-dimensional heterocyclic polymers can be obtained by the migration copolymerization of bis-imides of unsaturated dicarboxylic acids and such nucleophiles as diamines, bisphenols and bismercaptans. As-obtained nitrogen-containing heat-resistant polymers are of practical interest due to their high per-

formance and the availability of the feedstock. In this work, we propose to obtain heat-resistant polymeric materials through the synthesis of oligobenzotriazolylimides by interaction of bis-maleimides with benzotriazoles. One-stage melt synthesis producing no by-products and requiring no organic solvents seems to be the most suitable method from the technological and environmental standpoint. Optimal conditions for the synthesis of polymers were determined using the method of compositional orthogonal planning. Reduced viscosity was chosen as the optimization parameter; the initial concentration of monomers, as well the duration and temperature of synthesis, were the variable factors affecting the optimization parameter. The structure, properties and mechanical characteristics of the obtained polymers were studied. The structure of oligomers and polymers was confirmed by IR and NMR spectroscopy data. A series of experiments was carried out to investigate the potential of extrusion-rolling casting technology for obtaining composite materials based on oligobenzotriazolylimides. This technology maintains initial substances in a fluid state for an extended period of time. The slower curing rate of oligomers facilitates the dissipation of the heat released during structuring, thus causing no local overheating of the material and resulting mechanical stresses. This improves the technological and physical-mechanical characteristics of the composites based on these oligomers. Optimal conditions for the production of polymer composites were identified, and their physical and mechanical properties were studied. A technology was proposed for obtaining materials resistant to aggressive media and temperature drops.

Keywords: 1H-benzotriazole, oligomers, polymers, N-phenylmaleimide, methylene bis- (benzotriazolylsuccinium imide), nucleophilic addition

Acknowledgments: The study was carried out under the State task of the Russian Academy of Sciences (project no. 0339-2019-0006).

Information about the article: Received July 26, 2020; accepted for publication August 31, 2020; available online September 30, 2020.

For citation: Farion IA, Mogonov DM, Khakhinov VV, Litvinova MA, Il'ina OV, Ayurova OZh. Synthesis and study of oligobenzotriazolylimides. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):376–385. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-376-385>

ВВЕДЕНИЕ

Миграционная сополимеризация бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с нуклеофилами, такими как диамины, бис-фенолы, бис-меркаптаны, позволяет достаточно легко получать трехмерные гетероциклические полимеры. Такие азотсодержащие термостойкие полимеры представляют практический интерес, поскольку имеют высокие эксплуатационные показатели, а также ввиду доступности исходного сырья. [1–8]. Одностадийный синтез в расплаве без выделения побочных продуктов в отсутствие органических растворителей является наиболее приемлемым с технологической и экологической точек зрения. Тем не менее синтез олигомалеимидов, содержащих несимметричные триазольные циклы, в литературе почти не встречается, за исключением способов получения полибензотриазолимидов (ПБТИ) методом окислительной циклополиконденсации [9, 10]. Основными причинами малочисленных публикаций являются трудности, связанные с синтезом исходных поли-бис-о-аминоазобензолов, загрязнение конечных продуктов соединениями, используемыми для окислительной циклизации на конечной стадии, неполнота циклизации, приводящая к разноразмерности макромолекулы [11–16].

Во избежание перечисленных недостатков в настоящем сообщении предлагается использовать мономеры с заранее сформированными,

устойчивыми к окислению триазольными циклами. 1Н-Бензотриазол (БТ) легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения по электронодефицитной олефиновой связи, что дает возможность вводить бензотриазольные фрагменты миграционной сополимеризацией в олигомерную цепь малеимидов. Учитывая стойкость БТ к термическим и химическим воздействиям, возможно получение термостойких реактопластов с комплексом важных эксплуатационных свойств.

Цель настоящей работы – синтез терморезистивных олигобензотриазолимидов с концевыми малеимидными группами путем взаимодействия мольных избытков бис-малеимидов (БМИ) с бензотриазолами по реакции Михаэля в расплаве, а также исследование строения, свойств и механических характеристик материалов, полученных на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты и растворители. Все растворители и реагенты, используемые в работе, очищали в соответствии с известными методиками [17].

N-фенилмалеимид (N-ФМИ) – ярко-желтый кристаллический порошок, синтезировали из малеинового ангидрида и анилина с последующей циклизацией полученной амидокислоты уксусным ангидридом в присутствии уксуснокислого натрия. Очищали перекристаллизацией из изопропилового

спирта. $T_{пл} = 89-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 85-87\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹).

БТ перекристаллизовывали из бензола. $T_{пл} = 88-89\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $T_{пл} = 90-99\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4,4'-дифенилметан-бис-малеимид и гексаметилен-бис-малеимид производства КНПО «Карболит» использовали без дополнительной очистки.

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид (ТАДО) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон (ТАДС) производства опытного цеха Новосибирского института органической химии перекристаллизовывали из водно-спиртовой смеси. Температура плавления ТАДО – $149,5-150,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан (ТАДМ) получали и очищали по известной методике [4].

Стеклопластик получен пропиткой стеклоткани ТС-8/3-250 20–30%-м раствором олигомера в ДМАА. После пропитки стеклоткани ее сушили при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание связующего в композите – 25–30%. Полученные препреги собирали в пакет и прессовали при температуре $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,4 МПа.

Синтез исходных соединений 5,5'-бис-бензотриазолметана и 5,5'-бис-бензотриазолоксида. В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружали 22 г ТАДМ (ТАДО), ледяную CH_3COOH (110 мл), воду (55 мл). Перемешивали при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного растворения, а затем охлаждали до $13-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого в реакционную колбу добавляли при интенсивном перемешивании раствор нитрита натрия (18 г) в 40 мл дистиллированной воды. Температура повышалась до $65-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом выделялись азотные газы. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, образовавшуюся суспензию выливали в 500 мл холодной дистиллированной воды, отделяли осадок фильтрованием, промывали и сушили до постоянной массы. После перекристаллизации из смеси CH_3COOH и H_2O в присутствии активированного угля и мочевины выход конечных продуктов составил 90–97%. Температура плавления 5,5'-бис-бензотриазолметана – $230-231\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5,5'-бис-бензотриазолоксида – $252-254\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Элементный анализ для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6$, вычислено, %: С – 62,39; Н – 4,03; N – 33,06; найдено, %: С – 62,15; Н – 3,90; N – 33,01.

Элементный анализ для $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$, вычислено, %: С – 57,14; Н – 3,20; N – 33,22; найдено, %: С – 57,03; Н – 3,58; N – 33,16.

Синтез 5,5'-бис-бензотриазолсульфона. В трехгорлую колбу объемом 1,5 л, снабженную мешалкой и термометром, помещали 10 г (4,5 ммоль) ТАДС, ледяную CH_3COOH (82 мл), нагревали при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного растворения ТАДС, добавляли раствор нитрита натрия 4 г (10,15 ммоль) в 40 мл дистиллированной воды.

Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 1,5 ч, при этом температура смеси повышалась до $90-110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакция сопровождалась выделением азотных газов. Выпавший осадок фиолетового цвета разбавляли 1 л дистиллированной воды, отфильтровывали и сушили до постоянной массы. После перекристаллизации концентрированной CH_3COOH (с мочевиной и активированным углем) выход конечного продукта составил 90–97%. Температура плавления – $292-294\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Элементный анализ для $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$, вычислено, %: С – 48,00; Н – 2,68; N – 27,98; найдено, %: С – 47,50; Н – 3,05; N – 27,60.

Синтез модельного соединения (N-фенил-3-(1-бензотриазолил) пирролидин-2,5-дион). В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом инертного газа, загружали 1,1913 г (1 ммоль) БТ и 1,7937 г (0,01 ммоль) N-ФМИ в 10 мл N-МП. Затем в реакционную массу прибавляли раствор 0,3956 г (0,3243 ммоль) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 0,07 мл (0,054 ммоль) триэтиламина в 10 мл N-МП. После полного растворения компонентов систему в течение 10 мин продували аргоном при интенсивном перемешивании. После завершения синтеза реакционную массу осаждали в 500 мл охлажденной до $5-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ дистиллированной воде и выдерживали 24 ч. Затем осадок отделяли фильтрованием, сушили до постоянной массы и перекристаллизовывали из водного раствора CH_3COOH . Температура плавления – $258-260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Элементный анализ для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$, вычислено, %: С – 65,75; Н – 4,14; N – 19,17; найдено, %: С – 65,05; Н – 3,85; N – 18,90. ПМР (ДМСО- d_6) ppm: 7,00–7,60 (ароматические), 4,12–4,22 (метилен), 3,94 (метин).

Синтез полимеров. Реакция 5,5'-бис-бензотриазолметана и 4,4'-дифенилметан-бис-малеимида является типичным примером синтеза исследуемых полимеров. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом инертного газа, загружали 0,6256 г (0,25 ммоль) 5,5'-бис-бензотриазолметана, 0,8959 г (0,25 ммоль) 4,4'-дифенилметан-бис-малеимида и 10 мл N-МП. Затем в реакционную массу прибавляли раствор 0,3956 г (0,3243 ммоль) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и 0,3956 г (0,054 ммоль) триэтиламина в 10 мл N-МП. После полного растворения компонентов систему в течение 10 мин продували аргоном. После этого колбу помещали в предварительно термостатированную до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ баню и выдерживали в течение 24 ч. После этого осадок отделяли, экстрагировали изопропанолом в аппарате Сокслета и сушили до постоянной массы.

Инфракрасный спектр, cm^{-1} : 1375–1630 (бензотриазольный цикл), 1725, 1730 (C=O).

¹Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich, 1992–1993.

Синтез полимеров на основе 5,5'-бис-бензотриазолоксида и 4,4'-дифенилметан-бис-малеимида осуществляли аналогично. При синтезе полимера на основе 5,5'-бис-бензотриазолсульфона и 4,4'-дифенилметан-бис-малеимида в качестве катализатора использовали C_6H_5COOH . Инфракрасный спектр, cm^{-1} : 1500–1620 (ароматическая система), 1700, 1755 ($C=O$), 1400 ($-CH_2-CO-$), 1370, 1310, 1160 ($-SO_2$), 1180 ($-C-N-C$ сукцинимидного цикла).

При синтезе полимера на основе 5,5'-бис-бензотриазолсульфона и гексаметилен-бис-малеимида в качестве катализатора использовали C_6H_5COOH и бензоат лития. Инфракрасный спектр, cm^{-1} : 1500–1620 (конденсированная ароматическая система), 1700, 1755 ($C=O$), 1435 ($-CH_2-CO-$), 1400 ($-CH_2-$), 1160 (1,2,4 бензольное кольцо), серия полос поглощения при 1200–1350 ($-(CH_2)_5$).

Методы исследования. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EA-3028 (Eurovector).

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

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре DRX-500 при частоте 400 МГц в растворе $DMCO-d_6$. Внутренний стандарт – TMC.

Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C «NETZSCH» при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе.

Температуру плавления определяли на приборе IA 9100 или по данным ДСК.

Механические показатели материалов определяли на электромеханической разрывной машине Instron-3367 при скорости движения траверсов 10 мм/мин в соответствии с ГОСТ 14236-81.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее была рассмотрена реакция БТ с малеимидами по реакции Михаэля в расплаве, которую можно рассматривать как модельную для нуклеофильного присоединения 1,2,3-бензотриазола по электронодефицитной кратной связи N-ФМИ [16]. Была показана вероятность преимущественного протекания нуклеофильной атаки БТ на кратную связь малеимидов при их взаимодействии в расплаве при повышенной температуре по направлению 1 в сравнении с направлением 2 атакой на атомы азота 1,2,3-бензотриазола на карбонильный углерод N-ФМИ (2) (рис. 1).

Выход N-фенил-3-(1-бензотриазолил)пирролидин-2,5-диона (I) в присутствии таких катализаторов, как триэтиламин (Et_3N) или карбоновая кислота, составил только 50%, а в присутствии каталитической системы $Et_3N-C_6H_5COOH$ (мольное соотношение 1:6) он достиг 90%. Высокий

выход в последнем случае можно объяснить положительным взаимным влиянием кислотного и основного компонентов каталитической системы. Было отмечено, что при добавлении в реакционную массу Et_3N цвет раствора изменялся от зеленовато-желтого до вишнево-красного. Это связано с образованием комплекса с переносом заряда между бензотриазолят-анионом N-ФМИ. В присутствии одного Et_3N высокий выход не был достигнут, по-видимому, из-за конкурирующей гомополимеризации N-ФМИ по анионному механизму.

Рис. 1. Схема возможных направлений взаимодействия 1Н-бензотриазола с N-фенилмалеимидом

Fig. 1. Possible directions of 1H-benzotriazole and N-phenylmaleimide interaction

Информацию, полученную при синтезе модельного соединения, использовали при изучении процесса полимерообразования бис-бензотриазолов с ароматическими бис-малеимидами на примере реакции 1 моль 5,5'-бис-бензотриазолметана и 4 моль гексаметилен-бис-малеимида (рис. 2).

Рис. 2. Синтез модельного соединения N-фенил-3-(1-бензотриазолил)пирролидин-2,5-диона

Fig. 2. Synthesis of a model compound N-phenyl-3-(1-benzotriazolyl)pyrrolidine-2,5-dione

Для поиска оптимальных условий синтеза полимеров был использован метод композиционного ортогонального планирования (метод Бокса – Уилсона) [19]. Параметром оптимизации выбрана приведенная вязкость, а переменными факторами, влияющими на параметр оптимизации, были: исходная концентрация мономеров,

продолжительность и температура синтеза [5].

Синтез выполнялся согласно матрице планирования, содержащей 15 экспериментальных точек. Дисперсию воспроизводимости вычисляли по 5 дублированным значениям. Верхние пределы переменных факторов ограничиваются растворимостью мономеров, летучестью растворителя и временными затратами. В результате обработки экспериментальных данных по алгоритму метода была получена математическая модель процесса образования олигомера, выраженная полиномом второй степени в кодированных переменных.

Согласно расчетам композиционного планирования, наибольшее влияние на параметр оптимизации оказывает исходная концентрация мономеров. Исходя из частных зависимостей определены следующие оптимальные значения процесса синтеза олигомера: температура синтеза – 110–115 °С, продолжительность синтеза – 1,0–1,5 ч, исходная концентрация каждого мономера – 0,25–0,27 моль/л, при параметре оптимизации $\eta_{пр} = 0,50–0,55$ дл/г. Превышение оптимальных значений переменных факторов увеличивает вероятность гелеобразования.

В присутствии каталитической системы C_6H_5COOH и Et_3N приведенная вязкость полученного полимера была очень низкой ($\eta_{пр} = 0,05$ дл/г), что можно объяснить +I-эффектом метиленовых групп гексаметилен-бис-малеимида. После замены Et_3N на $C_6H_5COO^-Li^+$ (молярное соотношение $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-Li^+$, равное 1:2) была достигнута $\eta_{пр}$ порядка 1,00 дл/г. Высокая активность этой каталитической системы скорее всего обусловлена образованием координационной связи между катионом Li^+ и карбонильным кислородом малеимидного цикла, что облегчает нуклеофильную атаку на олефиновые атомы углерода. Помимо этого бензоат-анионы, обладая сравнимой с третичными

аминами основностью в апротонных средах, способствуют ионизации 5,5'-бис-бензотриазолов. Присутствие в системе донора протонов и низкая нуклеофильность $C_6H_5COO^-$ из-за делокализации заряда в карбоксилат-анионе благоприятствует подавлению конкурирующих реакций гомополимеризации гексаметилен-бис-малеимида по анионному механизму. К тому же бензоат лития в отличие от третичных аминов – нелетучее соединение и не удаляется из реакционной зоны.

Строение олигомера подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре (рис. 3) интенсивная полоса поглощения карбонила $C=O$ при 1717 см^{-1} смещена в сторону меньших длин волн по сравнению с поглощением $C=O$ исходного N-ФМИ на $17,5\text{ см}^{-1}$ из-за увеличения порядка связи карбонила при раскрытии олефиновой связи. Вторая полоса поглощения с плечом при 1717 см^{-1} принадлежит второму карбонилу. Поглощение при $1187,5\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о деформационных колебаниях $C-N-C$, а малоинтенсивные полосы при 2930 и 2979 соответствуют валентным $C-H$ сукцинимидного цикла.

В спектре ПМР ($CHCl_3-d$) протоны групп CH_2 и CH олигомера – хорошо разрешенные квартеты при 3,59–3,65 и 3,82–3,87 м.д. (рис. 4).

В спектре ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$) наблюдаются сигналы алифатических атомов углерода при 35,43 и 56,34 м.д. и два сигнала карбонильных углеродов при 172,33 и 173,19. Сигналы всех шести углеродов бензотриазолильного фрагмента при 110,71; 119,72; 124,78; 128,38; 133,09 и 145,43 м.д. подтверждают образование сукцинимида с несимметричным 1-бензотриазолильным заместителем. Пики при 127,17 и 129,29 м.д. соответствуют атомам углерода в орто- и мета-положениях N-фенильного фрагмента (рис. 5).

Рис. 3. ИК-спектр области «отпечатков пальцев» олигомера
Fig. 3. IR spectrum of area of oligomer "fingerprints"

Рис. 4. Спектр ПМР. Алифатические метиленовые протоны олигомера ($\text{CHCl}_3\text{-d}$)

Fig. 4. NMR- ^1H spectrum. Aliphatic methylene protons of oligomer ($\text{CHCl}_3\text{-d}$)

Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C олигомера

Fig. 5. NMR ^{13}C spectrum of an oligomer

На основании полученных результатов были синтезированы олигобензотриазолимиды, выход, приведенная вязкость и температура разложения которых представлены в таблице.

Полученные олигомеры после затвердевания представляют собой непрозрачную хрупкую массу, хорошо растворимую в полярных апротонных растворителях и в смеси CHCl_3 + ацетон. В растворах щелочей они окрашиваются в малиновый цвет, что является одной из характерных реакций на малеимидный гетероцикл.

Динамический термогравиметрический анализ полученных олигомеров свидетельствует, что при 350–360 °С начинается процесс интенсивной термоокислительной деструкции. Наиболее термостойкими являются олигомеры с группой SO_2 между бензольными ядрами. Подобное характерно и для других полигетероариленов с группами SO_2 .

Согласно данным дифференциально-скани-

рующей калориметрии эндотермический эффект (эндотерма) фазового перехода первого рода (плавление) наблюдается при 130–135 °С. Экзотермический эффект соответствует гомополимеризации олигомеров по кратным связям, очень сильно уширен и проявляется при температуре выше 180 °С. С точки зрения технологии получения композиционных материалов данное явление можно считать благоприятным, так как увеличивается время нахождения олигомеров в текучем состоянии (жизнеспособность расплава). Меньшая скорость отверждения олигомеров должна способствовать тому, что теплота, выделяемая при структурировании, успевает рассеиваться, не вызывая локальных перегревов материала и возникающих вследствие этого механических напряжений. Все это должно улучшить технологические и физико-механические характеристики композитов на основе данных олигомеров [20].

Свойства олигобензотриазолилимидов общей формулы

Properties of oligobenzotriazolyimides of the general formula

R	R'	Выход, %	$\eta_{пр}$ в N-МП, дл/г	$T_{разл.}$, °C на воздухе*
	CH ₂	85	0,55	350
	SO ₂	91	0,60**	350
	SO ₂	95	0,66**	355
	O	88	0,40***	370
	O	92	1,00	350
	CH ₂	86	0,90	350

* – температура пересечения касательных в области перегиба кривой;

** – вязкость определена в ДМФА;

*** – вязкость определена в N-МП + 2% LiCl.

С использованием полученного олигомера были изготовлены стеклопластики (см. табл.). Ортогональное расположение волокон в исходных препрегах обеспечило анизотропию физико-механических свойств (ГОСТ 11262-80). Предел прочности при растяжении составляет 174,40 МПа, относительном удлинении при разрыве – 15,6%. Модуль упругости (ТМА, трехточечный изгиб, 1 Гц) при 250 °С составляет 18,6 МПа.

Проведены экспериментальные работы по получению термостойких полимерных покрытий на основе синтезированных олигомеров. Композиционные материалы получены с помощью автоматизированной установки экструзионного литья [21]. Температура экструдера соответствовала 250–300 °С, что позволило полностью расплавить исходный олигомер и получить пленочные покрытия на подложках различной поверхности. Преимуществом данной установки является равномерное прогревание исходного вещества. Прочность клеевых соединений на основе данного олигомера, согласно ГОСТ 14759-69, составляет $\sigma_p = 2,7$ МПа (металлические пластины Ст-3 внахлест, сдвигающая нагрузка параллельна плоскости клеевого соединения).

Исследована возможность получения композиционного материала. В качестве наполнителя использовали деревянные опилки, угольный шлак, песок. Композиционные материалы наносили на кровельную металлическую черепицу в виде пленочных покрытий. Эксперименты показали, что адгезионная прочность полимера к черепице на основе алюминия и оцинкованного железа при комнатной температуре достаточно велика и при повышении температуры не изменяется. При температуре выше 500 °С пленки на поверхности быстро коксуются, обеспечивая пониженную горючесть и огнестойкость, что позволяет отнести их к самозатухающим и трудногорючим.

Испытания показали, что покрытия имеют защитные свойства, обеспечивающие их длительную сохранность в различных условиях эксплуатации. Они не подвержены гидролизу, устойчивы к действию агрессивных сред в широком диапазоне температур. Продукция соответствует всем эксплуатационным и экологическим требованиям.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что технология экструзионно-прокатно-формовочного литья является перспективной. Показана возможность применения данной технологии для получения новых композиционных материалов в качестве термо- и огнестойких покрытий. Оптимизированы составы и условия получения полимерных композиций, изучены физико-механические свойства, разработана технология получения материалов, устойчивых к действию агрессивных сред и перепадам температуры.

ВЫВОДЫ

Взаимодействием 1Н-бензотриазола с четырехкратным избытком бис-малеимида в расплаве синтезированы термореактивные олигобензотриазолилимиды. Согласно данным термогравиметрического анализа, термоокислительная деструкция у полученных олигомеров начинается при 350–360 °С, что свидетельствует об их высокой термостойкости. Экзотермы, соответствующие гомополимеризации по кратным связям олигомеров, существенно уширены, что увеличивает время их нахождения в текучем состоянии (жизнеспособность расплава), позволяя улучшить технологические и физико-механические свойства материалов, полученных на основе синтезированных олигомеров. Показана перспективность использования олигомеров в качестве связующих для слоистых пластиков и клеевых композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.
2. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000. 373 с.
3. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / пер с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. М.: Химия, 1984. 1056 с.
4. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Дорошенко Ю.И. Синтез и исследование полибензотриазолиминов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2000. Т. 42. N 5. С. 734–739.
5. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю.Е. Полигетероарилены на основе бисмалеимидов и 2,2'-бис-бензимидазолов, синтезируемых через дихлорангидриды бис-аминоамидов дикарбоновых кислот // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2002. Т. 44. N 3. С. 516–519.
6. Lin R.-H., Liu Y.-H., Chen Y.-H., Lee A.C., Ho T.H. Morphology controls of the melt blending in a novel highly crosslinked bismaleimide system // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. Issue 10. P. 4197–4209. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.004>
7. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. // Progress in Polymer Science. 2017. Vol. 69. P. 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002>
8. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis // Chemical Reviews. 2009. Vol. 109. Issue 11. P. 4963–5050. <https://doi.org/10.1021/cr900234b>
9. Gall V.G. Benzo-bis-triazole polymers. Patent USA, no. 3376233. 1968.
10. Пат. № 2136705, Российская Федерация. Способ получения термостойких полимеров / И.А. Фарион, Д.М. Могнонов, В.В. Хахинов, Е.В. Ленская, О.В. Ту-Ши-Ин; патентообладатель Байкальский институт природопользования СО РАН, Бурятский государственный университет; заявл. 11.06.1997, опубл. 10.09.1999.
11. Katritzky A.R. The continuing magic of benzotriazole: An overview of some recent advances in synthetic methodology // Journal of Heterocyclic Chemistry. 1999. Vol. 36. Issue 6. P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570360611>
12. Li Zh., Li T., Fu R., Yang J. Regioselective 1,4-conjugate aza-Michael addition of dienones with benzotriazole // Heterocyclic Communications. 2017. Vol. 23. Issue 4. P. 287–291. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0182>
13. Lv J., Wu H., Wang Y.M. Organocatalytic enantioselective aza-Michael additions of N-heterocycles to α,β -unsaturated enones // European Journal of Organic Chemistry. 2010. Vol. 41. Issue 36. P. 2073–2083. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200901227>
14. Hou X., Hemit H., Yong J., Nie L., Aisa H.A. Mild and Efficient Procedure for Michael Addition of N-Heterocycles to α,β -Unsaturated Compounds Using Anhydrous K_3PO_4 as Catalyst // An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. 2010, Vol. 40. Issue 7. P. 973–979. <https://doi.org/10.1080/00397910903029867>
15. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза: в 5 т.; пер. с англ. Н.С. Зефинова и др. Т. 4. М.: Мир, 1971. 446 с.
16. Hopewell J.L., Hill D.J.T., Pomery P.J. Electron spin resonance study of the homopolymerization of aromatic bismaleimides // Polymer. 1998. Vol. 39. Issue 23. P. 5601–5607. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00023-8)
17. Farion I.A., Mogonov D.M., Il'ina O.V., Bal'zhinov S.A. Crosslinking benzotriazolyimides and polymeric materials on base of them. // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 126. Issue 6. P. 1797–1807. <https://doi.org/10.1002/app.34475>
18. Могнонов Д.М., Фарион И.А., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Заяханов М.Е., Битуев А.В. О нуклеофильном присоединении 1Н-бензотриазола к малеидам // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 1. С. 6–12. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-6-12>
19. Ninan K.N., Krishnan K., Mathew J. Addition polyimides. I. Kinetics of cure reaction and thermal decomposition of bismaleimides // Journal of Applied Polymer Science. 1986. Vol. 32. Issue 7. P. 6033–6042. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320731>
20. Пат. РФ № 2284214, Российская Федерация. Протонпроводящие композиционные полимерные мембраны и способ их получения / Б.А. Трофимов, Д.М. Могнонов, Т.Г. Ермакова, Н.П. Кузнецова, Г.Ф. Мячина, Л.И. Волкова [и др.]; патентообладатели Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Байкальский институт природопользования СО РАН; заявл. 04.07.2005, опубл. 27.09.2006.
21. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы (армированные пластики, ВКПМ). 2-е изд., испр. и доп. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 822 с.

REFERENCES

1. Korshak VV. *Heat-resistant polymers*. Moscow: Nauka; 1969. 411 p. (In Russian)
2. Vinogradova SV, Vasnev VA. *Polycondensation processes and polymers*. Moscow: Nauka; 2000. 373 p. (In Russian)
3. Buhler K-U. *Spezialplaste*. Berlin: Akademie Verlag; 1978. 1015 p. (Russ. ed.: Byuller K-U. *Тепло- и термостойкие полимеры*. Moscow: Khimiya; 1984. 1056 p.)
4. Farion IA, Mogonov DM, Khakhinov VV, Doroshenko YuE. Synthesis and Investigation of Poly(benzotriazolyimides). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2000;42(5):734–739. (In Russian)

5. Farion IA, Magnonov DM, Radnaeva LD, Doroshenko YuE. Poly(heteroarylenes) based on bis(maleimides) and 2,2'-bis(benzimidazoles) synthesized through dichlorhydrates of dicarboxylic acid bis(o-aminoanilides). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B.* 2002;44(3):516–519. (In Russian)
6. Lin RH, Liu YH, Chen Y-H, Lee AC, Ho TH. Morphology controls of the melt blending in a novel highly crosslinked bismaleimide system. *European Polymer Journal.* 2007;43(10):4197–4209. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.004>
7. Iredale RJ, Ward C, Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Progress in Polymer Science.* 2017;69:1–21. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002>
8. Ouchi M, Terashima T, Sawamoto M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis. *Chemical Reviews.* 2009;109(11):4963–5050. <https://doi.org/10.1021/cr900234b>
9. Gall VG. *Benzo-bis-triazole polymers*. Patent USA, no. 3376233; 1968.
10. Farion IA, Mogonov DM, Khakhinov VV, Lenskaya EV, Tu-Shi-In OV. *Heat-resistant polymer production process*. Patent RF, no. 2136705; 1997. (In Russian)
11. Katritzky AR. The continuing magic of benzotriazole: An overview of some recent advances in synthetic methodology. *Journal of Heterocyclic Chemistry.* 1999;36(6):1501–1522. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570360611>
12. Li Zh, Li T, Fu R, Yang J. Regioselective 1,4-conjugate aza-Michael addition of dienones with benzotriazole. *Heterocyclic Communications.* 2017;23(4):287–291. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0182>
13. Lv J, Wu H, Wang YM. Organocatalytic enantioselective aza-Michael additions of N-heterocycles to α,β -unsaturated enones. *European Journal of Organic Chemistry.* 2010;41(36):2073–2083. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200901227>
14. Hou X, Hemit H, Yong J, Nie L, Aisa HA. Mild and Efficient Procedure for Michael Addition of N-Heterocycles to α,β -Unsaturated Compounds Using Anhydrous K₃PO₄ as Catalyst. *An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry.* 2010;40(7):973–979. <https://doi.org/10.1080/00397910903029867>
15. Fieser L, Fieser M. *Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley and Sons Inc., NY-London-Sydney-Toronto. 1969. (Russ. ed.: Fieser L, Fieser M. *Reagents for Organic Synthesis*. Moscow: Mir; 1971. 446 p.)
16. Hopewell JL, Hill DJT, Pomery PJ. Electron spin resonance study of the homopolymerization of aromatic bismaleimides. *Polymer.* 1998;39(23):5601–5607. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00023-8)
17. Farion IA, Mogonov DM, Il'ina OV, Bal'zhinov SA. Crosslinking benzotriazolyimides and polymeric materials on base of them. *Journal of Applied Polymer Science.* 2012;(126):1797–1807. <https://doi.org/10.1002/app.34475>
18. Mogonov DM, Farion IA, Ayurova OZh, Ilina OV, Zayakhanov ME, Bituev AV. On nucleophilic addition of 1H-benzotriazole to maleimides. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2018;9(1):6–12. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-6-12>
19. Ninan KN, Krishnan K, Mathew J. Addition polyimides. I. Kinetics of cure reaction and thermal decomposition of bismaleimides. *Journal of Applied Polymer Science.* 1986;32(7):6033–6042. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320731>
20. Trofimov BA, Mogonov DM, Ermakova TG, Kuznetsova NP, Myachina GF, Volkova LI, et al. *Proton-conducting composite polymer membranes and a method for their production*. Patent RF, no. 2284214; 2005. (In Russian)
21. Mikhailin YuA. *Structural polymer composite materials* (reinforced plastics, VKPM). St. Petersburg: Nauchnye osnovy iologii; 2010. 822 p. (In Russian)

Критерии авторства

Фарион И.А., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Литвинова М.А., Ильина О.В., Аюрова О.Ж. выполнили экспериментальную работу. Авторы совместно обобщили результаты, написали рукопись, имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

Ivan A. Farion, Dmitry M. Mogonov, Vyacheslav V. Khakhinov, Marianna A. Litvinova, Olga V. Il'ina, Oksana Zh. Ayurova carried out the experimental work. The authors on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. All authors have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фарион Иван Александрович,

к.х.н., научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
e-mail: fariv@mail.ru

Могнонов Дмитрий Маркович

д.х.н., профессор, главный научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
e-mail: dmog@binm.ru

Хахинов Вячеслав Викторович,

д.х.н., профессор,
Бурятский государственный университет,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Российская Федерация,
✉ e-mail: khakhinov@mail.ru

Литвинова Марианна Андреевна,

Инженер,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в,
Российская Федерация

Ильина Ольга Васильевна,

к.т.н., ведущий инженер,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
e-mail: olil2@yandex.ru

Аюрова Оксана Жимбиевна,

к.т.н., научный сотрудник,
Байкальский институт природопользования
СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
e-mail: chem88@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ivan A. Farion,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
e-mail: fariv@mail.ru

Dmitry M. Mogonov,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
e-mail: dmog@binm.ru

Vyacheslav V. Khakhinov,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
✉ e-mail: khakhinov@mail.ru

Marianna A. Litvinova,

Engineer,
East Siberian State University
of Technology and Management
40v, Klyuchevskaya St., Ulan-Ude, 670013,
Russian Federation

Olga V. Il'ina,

Cand. Sci. (Engineering), Leading Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
e-mail: olil2@yandex.ru

Oksana Zh. Ayurova,

Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
e-mail: chem88@mail.ru