

УДК 541.64:542.954

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

*Кронгауз Е.С.*

### Обзор

Рассмотрены новые тенденции в развитии химии полигетероариленов, направленные на создание перерабатываемых термореактивных полимеров. Детально проанализирована реакция одностадийной полигетероциклизации тетрафункциональных мономеров в органических растворителях, приводящая к образованию линейных, бездефектных, высокомолекулярных фенилхинооксалиновых полимеров и сополимеров, основные характеристики и области практического использования главных представителей этого класса полимеров.

В последние два десятилетия синтезированы разнообразные термостойкие полигетероарилены, создание которых было обусловлено потребностями новой техники в термостойких материалах [1, 2]. Были разработаны методы определения термостабильности различных полимеров, что привело к установлению между ними определенных корреляций и позволило использовать метод ТГА для быстрой оценки термической и термоокислительной устойчивости полимеров, а также рассматривать термостойкость как функцию их химической структуры [3].

На основании анализа экспериментальных данных о тепло- и термостойкости различных классов высокомолекулярных соединений Коршак [4, 5] показал, что зависимость между химическим строением звена полимера, а также всей макромолекулы и термическими свойствами имеет достаточно сложный характер. Среди ряда особенностей строения, имеющих общее значение и обеспечивающих высокую термостойкость полимеров, важнейшими, по мнению автора, являются высокая энергия межатомных связей и большая жесткость макромолекулы, высокая энергия межмолекулярных взаимодействий, наличие прочных ароматических и гетероциклических группировок и гетероатомов, межмолекулярных связей, лестничных и иных спиральных структур. Кроме того, определяющую роль в формировании надмолекулярной структуры полимеров играет конформация цепи макромолекул, которая чаще всего создается уже в процессе синтеза полимеров, особенно при неравновесной поликонденсации и образовании жестких (например, лестничных) структур [4].

Для повышения термостойкости полимеров рекомендуется введение в макроцепи ароматических карбо- и гетероциклов, карборановых и других устойчивых группировок, способных увеличивать стойкость полимера к окислению или пиролизу (как это реализуется в «самозашитающихся» полимерах), повышение  $T_g$  полимеров, что позволяет реализовать «эффект клетки», переход к лестничным, перекрещенным и спиральным трехмерным структурам. При этом такие неблагоприятные для термостойкости факторы, как наличие в макромолекулах лабильно связанных групп и атомов (галогенов, гидроксильных, алcoxильных и ацильных), аномальных группировок и разветвлений, должны быть исключены [5].

Коршак подчеркивает, что на температурные характеристики полимеров существенное влияние оказывает разнозвездность, обусловленная не только химической дефектностью макроцепей, но и пространственным расположением аномальных звеньев, поскольку присутствие последних, как правило, увеличивает расстояние между полимерными молекулами, затрудняет их упорядочение и образование оптимальной надмолекулярной структуры и, как следствие, уменьшает силы межцепного взаимодействия. Осуществление направленного синтеза и получение полимеров с заданными свойствами (особенно для полимеров с экстремальными свойствами – термостойких, полупроводниковых, высокопрочных) невозможно без учета разнозвездности [6].

Марвел отмечает, что органические полимеры имеют предел термостойкости, и существенное ее повышение может быть реализовано лишь среди неорганических полимеров – области еще мало разработанной. Однако многие органические термостойкие полимеры пригодны для практического использования в качестве покрытий, kleев, пленок, высокопрочных волокон, пластических масс и других материалов. В последние годы появились плавкие, растворимые, перерабатываемые полигетероариле-

ны, причем взаимосвязь термостойкость – перерабатываемость может быть выражена альтернативно: чем выше термостойкость, тем хуже перерабатываемость и наоборот [2, 3].

Главной причиной, лимитирующей широкое практическое использование таких полимеров, является сложность технологических процессов их получения и переработки в изделия.

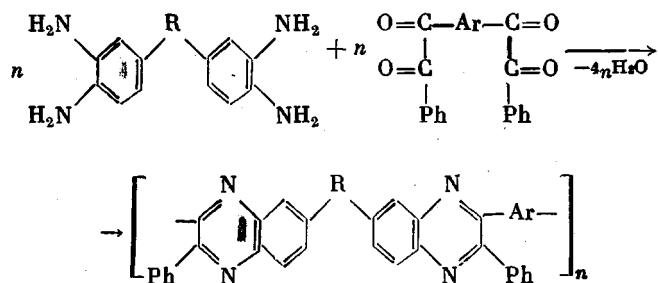
Большинство полигетероариленов получают двухстадийной полигетероциклизацией тетрафункциональных мономеров. Первой стадией обычно является селективное полiamидирование, в результате которого образуются растворимые перерабатываемые преополимеры, содержащие в макроцепях фрагменты, способные далее циклизоваться; вторая стадия – собственно полициклизация. Синтез лестничных полигетероариленов осуществляется главным образом трехстадийно с еще одной дополнительной стадией циклизации, требующей, как правило, особенно высоких температур [7].

Проведение двухстадийного синтеза полигетероариленов, а особенно его усложненного варианта – трехстадийного процесса, сопряжено с рядом технологических трудностей, обусловленных особенностями поликонденсационных реакций тетрафункциональных соединений [7], трудностью достижения высокой степени циклизации и получения бездефектных полимерных структур, что приводит к большой разновидности последних [6]. Кроме того, получение изделий из перерабатываемых преополимеров с последующей термоциклизацией осложнено выделением низкомолекулярных побочных продуктов, ухудшающих их свойства.

Поэтому в последние годы основные усилия исследователей направлены не на создание новых полимерных структур, а на модификацию известных полимеров с целью повышения их термических характеристик как путем придания им способности структурироваться без выделения летучих продуктов, так и путем синтеза сополимеров, превосходящих по теплофизическими свойствам гомополимеры.

В этом плане одной из наиболее перспективных гетероциклических систем, известных в настоящее время, в структуре которой потенциально заложены высокая термическая, термоокислительная, гидролитическая и химическая устойчивость, является фенилированный полихиноксалин, что привлекает к нему особое внимание и способствует всестороннему изучению.

**Полифенилхиноксалины (ПФХ).** ПФХ получаются взаимодействием бис-( $\alpha$ -дикетонов) с бис-( $\omega$ -диаминами) по реакции



и уникально сочетают высокие термические характеристики с растворимостью в обычных органических растворителях уже в циклизованном виде и термопластичностью, обусловливающими их способность перерабатываться в изделия обычными технологическими приемами, а также высокие деформационно-прочностные свойства изделий на их основе, что делает их весьма перспективными для использования в различных областях новой техники [8–32].

Хорошая растворимость ПФХ в обычных органических растворителях позволила провести всестороннее изучение свойств и закономерностей реакции их образования.

Прежде всего обращает на себя внимание чрезвычайная легкость замыкания хиноксалинового цикла, которое в отличие от синтеза других полигетероариленов, протекает одностадийно даже при комнатной температуре и приводит к полностью циклизованным высокомолекулярным полимерам. Ни в одном случае не удалось выделить промежуточные нециклизованные продукты, включающие фрагменты типа оснований Шиффа,

что свидетельствует о высокой степени завершенности циклизации. Очевидно, замыканию шестичленного пиразинового цикла благоприятствуют сравнительно близкие нуклеофильная реакционная способность *o*-аминогрупп в *бис*-(*o*-диаминах) [33] и электрофильность *бис*-( $\alpha$ -дикетонов) [34], а также кинетические и термодинамические факторы [35].

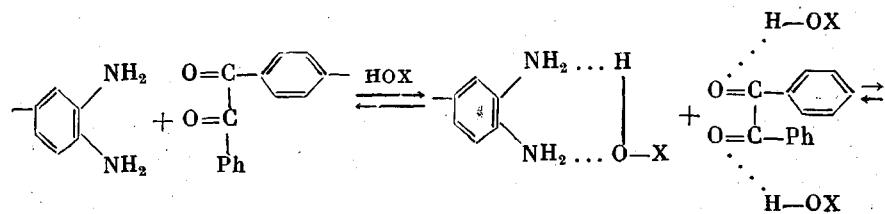
ПФХ могут быть получены с количественным выходом как в расплаве, так и в растворе, причем наиболее подходящим растворителем является *m*-крезол, в котором за 2–3 ч при комнатной температуре образуются высокомолекулярные полимеры; в ДМФ и ДМАА получены лишь низкомолекулярные ПФХ (даже при кипячении), что объясняется плохой растворимостью образующихся ПФХ, которые выпадают из реакционной смеси на начальных стадиях реакции [36].

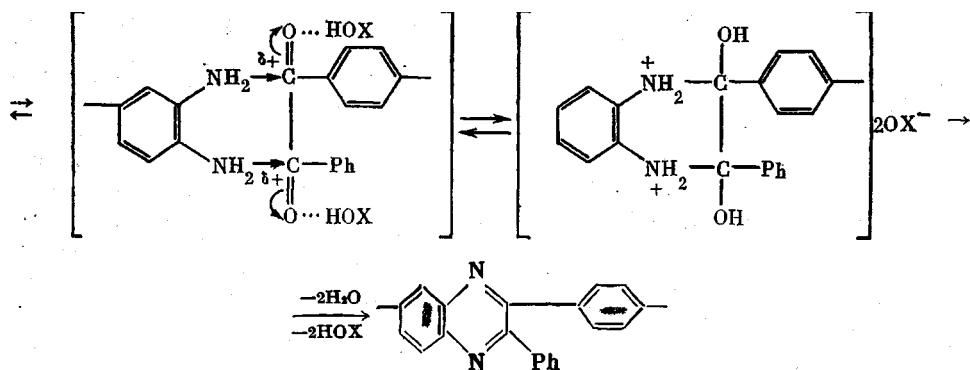
Для ПФХ с  $\eta_{\text{дог}} = 2,16 \text{ дL/g}$  методом светорассеяния была определена молекулярная масса  $M_w = 247\,000$ , найден второй порядок реакции и на основании изучения ММР и гидродинамических свойств разбавленных растворов сделан вывод о том, что ПФХ имеет примерно одно разветвление на  $180 \pm 10$  звеньев [37]. К такому же ошибочному выводу пришел Хергенрозер [8], наблюдавший гелеобразование в процессе синтеза ПФХ и падение вязкости растворов полимера при хранении в серной кислоте. Очевидно, наличие разветвлений, гелеобразование и уменьшение вязкости растворов ПФХ в серной кислоте связаны с присутствием в исходных *бис*-( $\alpha$ -дикетонах) незначительных количеств примесей с функциональностью больше или меньше четырех. Это представляется вполне вероятным, если учесть, что использованный в указанных работах метод синтеза *бис*-( $\alpha$ -дикетонов) включает две стадии — ацилирование в присутствии треххлористого алюминия и окисление промежуточных дезоксибензоинов двуокисью селена, приводящие к трудно отделимым примесям. При использовании для синтеза ПФХ *бис*-( $\alpha$ -дикетонов), полученных через *бис*-этильные соединения, отсутствуют факторы, способствующие гелеобразованию и деструкции [34].

По-видимому, *m*-крезол не только хороший растворитель для ПФХ, но и катализатор реакции их образования. Этот вывод был положен в основу метода получения ПФХ в бескрезольной среде, например в хлорированных углеводородах или в N-метил-2-пирролидоне с применением в качестве катализаторов соединений, являющихся донорами протонов [38]. Реакция легко и быстро протекает при комнатной температуре и приводит к высокомолекулярным ПФХ ( $\eta_{\text{дог}} = 1,5 \text{ дL/g}$ ).

На примере взаимодействия 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом кинетическим методом исследована реакция каталитической полигетероциклизации в хлороформе в присутствии различных доноров протонов: *m*-крезола, метанола, уксусной и бензойной кислот, взятых в различных соотношениях [34]. Изучение каталитического действия использованных доноров протонов показало, что они могут играть двойную роль: реагировать с аминогруппами *бис*-(*o*-диамина), превращая их в сопряженные кислоты, и взаимодействовать с карбонильными группами *бис*-( $\alpha$ -дикетонов), переводя последние в сильные электрофильные катионы, которые в виде карбониевых ионов способны атаковать непосредственно нейтральную молекулу тетраамина за счет координации с неподеленной парой электронов атомов азота.

На основании полученных данных, а также при изучении методом ГПХ реакции замыкания хиноксанового цикла на модельных соединениях [39] высказаны соображения о механизме реакции образования ПФХ, протекающей ступенчато по схеме [34]



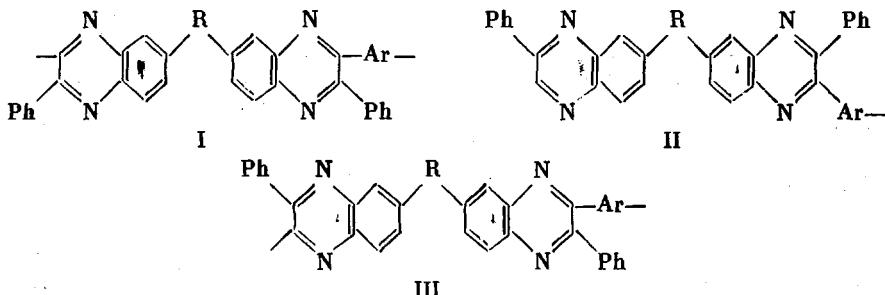


Образование на первой стадии связи между одной СО-группой тетракетона и одной  $\text{NH}_2$ -группой тетраамина обуславливает такую ориентацию соседних  $\text{o}$ -амино- и  $\alpha$ -карбонильных групп соответственно, которая через переходное циклическое состояние настолько быстро и однозначно приводит к циклическому карбинаоламину и после его дегидратации — к ПФХ, что создается полное впечатление синхронности обоих взаимодействий. Это исключает присутствие в конечном ПФХ незациклизованных структур, разветвлений и спивок и обеспечивает их бездефектность (100%-ную циклизацию) [34].

Математическим планированием эксперимента (по симплексному методу) проведена оптимизация синтеза ПФХ в хлороформе с использованием в качестве катализатора метанола и найдены оптимальные условия получения полимеров с заданными вязкостными характеристиками, а следовательно, и с определенной ММ [40].

Изучение гидродинамических свойств и полидисперсности ПФХ, полученных в различных средах, показало, что эти полимеры имеют линейную структуру и по конформационным параметрам не отличаются от других представителей циклоцепочных полимеров. ММР образцов ПФХ с различной степенью завершенности реакции, синтезированных в средах *m*-крезола соответствует наиболее вероятному распределению с коэффициентом полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ ; ПФХ, полученные в хлорированных углеводородах имеют более узкое распределение по сравнению с наиболее вероятным, а именно 1,2–1,5 [41, 42].

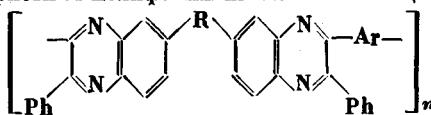
Хорошая растворимость ПФХ и их относительно низкие  $T_c$  (ниже 300°) определяются аморфностью структуры, конфигурационным и конформационным беспорядком, обусловленными в свою очередь разнозвенностью полимеров за счет возможности образования различных геометрических изомеров [43–46].



Разнозвенность и является причиной термопластичности ПФХ и определяет большой диапазон между температурами размягчения (<300°) и разложения (~500°), что выделяет их среди остальных полигетероарилевых и создает преимущества при переработке в изделия. Однако термопластичность ПФХ становится препятствием для использования этих полимеров при температурах выше 300°, несмотря на высокую термическую и термоокислительную стойкость, заложенную в хиноксалиновом цикле (табл. 1) [47–49].

Таблица 1

Характеристики полифенилхиноксалинов общей формулы



R	Ar	T <sub>c</sub> °	T <sub>разл</sub> °	Литература
-	-Ph-	317	540	12, 22, 24–28
	-Ph-	320	540	12, 22, 24, 26
	-Ph-Ph-	—	530	23, 31
	-Ph-O-Ph-	285	520	21, 22, 31
	-Ph-S-Ph-	260	—	22
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	—	445	32
	-Ph-	298	515	12, 22, 24, 26
	-Ph-	253	520	12, 22, 24, 26
	-Ph-Ph-	—	530	23
	-Ph-O-Ph-	268	510	22–26, 31
O	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	—	445	32
	-Ph-	212	490	13, 22
	-Ph-O-Ph-	195	490	13, 22
	-Ph-SO <sub>2</sub> -Ph-	—	490	13
-CO-	-Ph-	258	520	13, 22
	-Ph-O-Ph-	243	510	13, 22
	-Ph-SO <sub>2</sub> -Ph-	—	510	13
O	-Ph-C(=O)-Ph-	320	500	52
	-Ph-C(=O)-Ph-	320	520	52

Совпадение  $T_c$  структуроподобных фенилированных и нефенилированных полимеров привело к выводу о том, что ответственным за стеклование у них является перемещение полимерных цепей друг относительно друга; барьер внутреннего вращения чрезвычайно высок благодаря эффекту орто-замещения и резонансному эффекту и практически мало зависит от структуры звена. Понижение  $T_c$  наблюдается при введении в главную полимерную цепь шарнирных групп — простой эфирной связи, карбонильной и сульфоновой групп (табл. 1) [50, 51].

Разнообразные попытки повышения  $T_c$  ПФХ как путем введения в кетонную [52] или аминную компоненту [53] конденсированных циклов, так и различных полярных групп в *n*-положение бокового фенильного заместителя [54] в общем не дали положительных результатов, причем ПФХ, полученные на основе высокоплавких тетраминов и тетракетонов, хотя имели  $T_c \approx 400^\circ$  и выше, но при этом теряли растворимость, перерабатываемость и механические свойства.

Наиболее простой путь повышения  $T_c$  — получение сплошной структуры полимера при термообработке выше  $T_c$  в инертной атмосфере ( $370$ – $450^\circ$ )

сопровождается трудно регулируемыми процессами деструкции (дефенилирования и дегидрирования) и приводит к ухудшению прочностных свойств и термостабильности этих материалов [55].

Более интересные результаты в повышении  $T_c$  достигнуты путем синтеза термореактивных ПФХ и сополимеров, содержащих в макроцепях различные функциональные группировки; эти полимеры при термообработке или при обработке низкомолекулярными соединениями способны структурироваться [56–62].

В качестве спивающих фрагментов были использованы бифенилены [56, 57], введение которых в главные цепи ПФХ приводит после прогревания при 300–350° к повышению  $T_c$  на 30–60° и модуля Юнга в ~2 раза, а в качестве катализатора спивания — родий [56].

Введением этинильных [58] и фенилэтинильных групп [59] в ПФХ или в олигомеры (в количестве 5–30%) достигается также повышение  $T_c$ ; при этом, однако, отмечено некоторое понижение термоокислительной стойкости и прочностных показателей по сравнению с обычными ПФХ.

Структурирование ПФХ, содержащих функциональные группы (карбонильные, аминогруппы и др.), введением определенного количества низкомолекулярного спивающего агента позволяет регулировать величину межузлового фрагмента спитых макромолекул и тем самым повышать  $T_c$  при сохранении деформационно-прочностных и других ценных свойств полимеров [60–62].

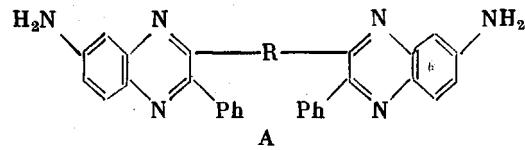
Термореактивные ПФХ рекомендуют в качестве клеев [58], связующих [17], покрытий [63], связующего в АСП-пластинах и т. д. [64, 65].

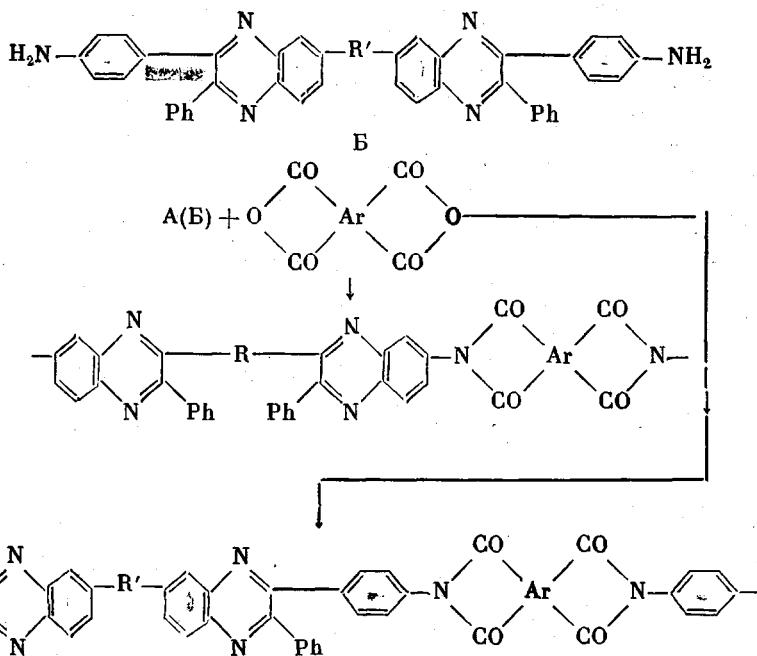
**Полимидафенилхиноксалины (ПИФХ).** Один из перспективных путей, ведущих к повышению термических характеристик полимеров, в частности ПФХ, основан на создании гибридных систем, сочетающих структурные фрагменты различных полигетероариленов и характеризующихся резко отличающимися свойствами. Так, ПИФХ обладают ограниченной теплостойкостью, но при этом характеризуются уникальной растворимостью в органических растворителях и значительной разницей между  $T_c$  и температурой деструкции, что определяет возможность переработки ПФХ в изделия различными методами, а также высокими деформационно-прочностными показателями материалов на их основе. Наиболее распространенные полимииды обладают исключительно высокой теплостойкостью, граничащей с температурой деструкции этих систем и ограниченной растворимостью, что создает большие трудности при переработке их в изделия.

Можно было ожидать, что полимеры, в макромолекулы которых включены структурные фрагменты ПФХ и полимидов, займут по своим свойствам промежуточное положение между этими гомополимерами и будут сочетать наряду с повышенными теплофизическими характеристиками растворимость и перерабатываемость. Расчеты  $T_c$  ПИФХ, проведенные Беккером и Раубахом [66] показали, что такие структуры должны иметь  $T_c > 300^\circ$ .

Аугль [67] описал ПИФХ, полученные взаимодействием ароматических тетраминов с N,N'-бис-(4-бензилил)пиromеллитимидом (тетракетоном, содержащим в структуре имидный цикл), которые имели сравнительно низкие  $T_c$  (186–274°), что не коррелирует с расчетными данными для  $T_c$  этих структур и, по-видимому, скорее могло быть связано с разнозвенностью и дефектностью их макроцепей, чем с сополимер-эффектом.

Коршаком и сотр. [68, 69] осуществлен синтез ПИФХ высокотемпературной одностадийной поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с бис-аминофенилхиноксалинами (ароматическими диаминами, уже содержащими в своей структуре хиноксалиновые циклы) по схеме [70]

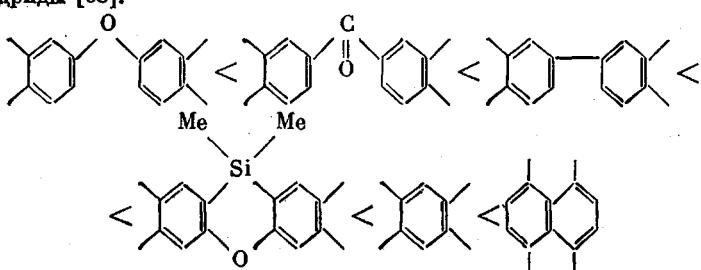




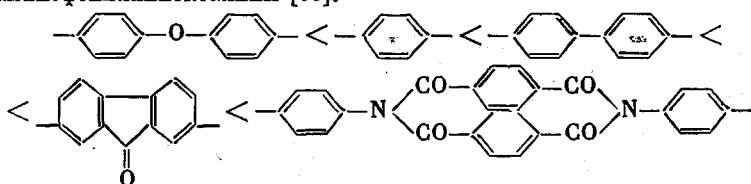
Все синтезированные ПИФХ аморфны, имеют достаточно высокие вязкостные характеристики ( $\eta_{\text{внр}} = 0,6 - 2,2 \text{ дL/g}$ ); их  $T_c$  лежит в области 350–400° (некоторые не плавятся без разложения), большинство из них растворяется в N-метил-2-пирролидоне, хлорированных и фенольных растворителях, температуры разложения ~500° и выше (табл. 2).

По влиянию, оказываемому на повышение  $T_c$ , использованные диангидриды и бис-аминофенилхиноксалины можно расположить в следующие ряды.

#### Диангидриды [68]:



#### Бисаминофенилхиноксалины [68]:

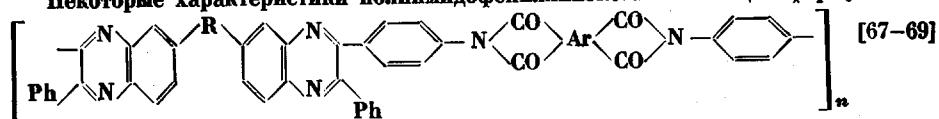


Как можно было ожидать, наибольший эффект в повышении  $T_c$  достигается при введении в макроцепи ПИФХ шестичленных нафтилимидных циклов (в ангидридной компоненте), в то время как наличие в ангидридной компоненте эфирного кислорода обусловливает сравнительно низкие  $T_c$ , близкие к таковым для обычных ПФХ. Введение шарнирных групп в молекулу тетрамина, как и в случае ПФХ, понижает  $T_c$  ПИФХ.

Полинафтилимидофенилхиноксалины (ПНИФХ) обладают несколько большей термостойкостью по сравнению с ПИФХ, содержащими в структуре пятичленные имидные циклы, что обусловлено большей устойчивостью нафтилимидного цикла к окислению, термодеструкции, высокотемператур-

Таблица 2

Некоторые характеристики полнимидофенилхиноксалинов общей формулы



R	Ar	T <sub>c</sub> °	T <sub>разл</sub> на воздухе °
-		217	550 *
		350	520
		260	530 *
		440	550
		230	290
		315	500
		340	535
		295	500
		254	515 *
		315	500
-O-		310	320
		385	530
		310	540
		240	490
		186	495
-SO <sub>2</sub> -		325	510
		415	530
		240	540 *
-CO-			

Таблица 2 (продолжение)

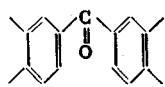
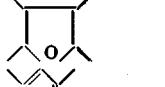
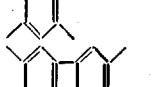
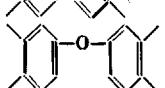
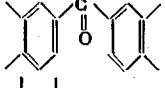
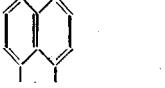
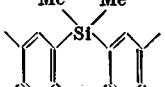
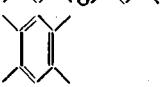
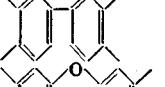
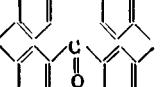
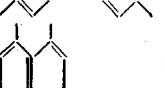
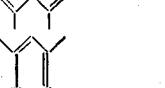
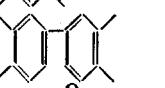
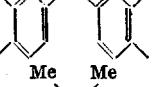
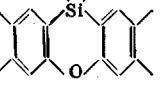
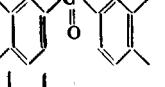
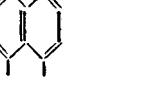
R	Ar	T <sub>c</sub> °	T <sub>разл</sub> на воздухе °
-CO-		255	525 *
		255	340 *
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		330	530
		370	510
		340	500
		305	480
		н.р.	530
		395	470
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		340	520
		290	500
		280	500
		295	470
		385	530
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Biphenyl-		405	520
		345	550
		315	500
		380	460
		325	480
		Не размягчается	550

Таблица 2 (окончание)

R	Ar	T <sub>c</sub>	T <sub>разл</sub> на воздухе
		315	480
		385	500

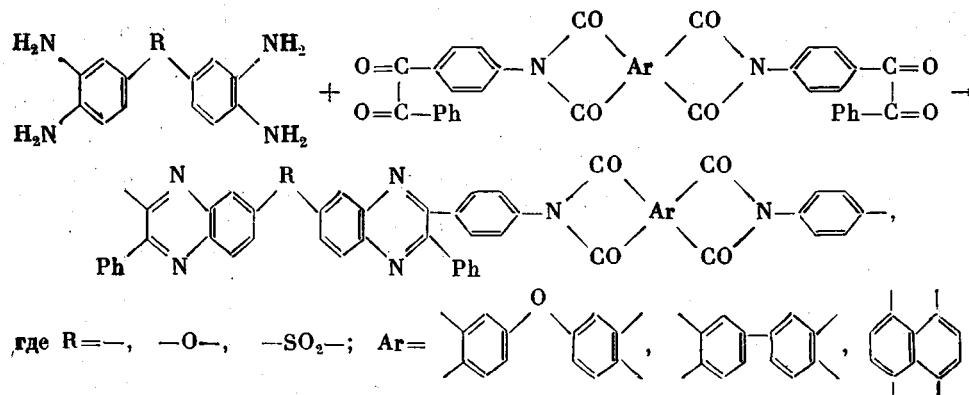
\* В атмосфере азота.

ному гидролизу [71] и хорошо согласуется с расчетными и экспериментальными данными, известными для других классов полимеров [72].

Сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции в широком диапазоне температур (300–600°) ряда ПНИФХ, содержащих различное количество нафтилимидных фрагментов в полимерных цепях, показало, что введение нафтилимидных циклов, не оказывая существенного влияния на термостойкость ПФХ, повышает их термоокислительную устойчивость, причем «эффект стабилизации» зависит от количества введенных нафтилимидных фрагментов [73]. Аналогичный «эффект стабилизации» отмечен при введении в ПФХ нафтоиленбензимида-ольных циклов [74].

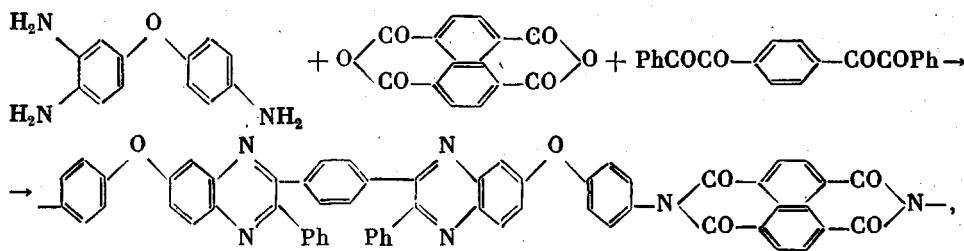
Сравнение структуроподобных ПИФХ на основе *bis*-аминофенилхиноксалинов типа А и Б показало, что структуры, в которых имидные и фенилхиноксалиновые фрагменты связаны между собой через фениленовые ядра, являются более оптимальными для достижения высоких термических и прочностных характеристик, а также растворимости и перерабатываемости. Наиболее перспективными среди рассмотренных структур представляются ПНИФХ, которые также инертны к длительному воздействию конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре и кипящей воды (600 ч.) в отличие от ПИФХ, содержащих пятичленные имидные циклы и быстро теряющих в этих условиях свои вязкостные и прочностные показатели [68].

ПНИФХ были получены встречным синтезом – реакцией полигетероциклизации ароматических тетраминов с N,N'-*bis*-(4-бензилил)нафтилимидом в среде *m*-крезола или хлороформа с добавкой доноров протонов при комнатной температуре [69].



Описаны ПНИФХ-сополимеры, полученные на основе 3,3'4,4'-тетрааминодифенилоксида и смеси тетракетонов [58], на основе триамина (или его смеси с тетраамином), диангидрида нафтилитетракарбоновой кислоты и *bis*-( $\alpha$ -дикетона) в присутствии монокарбоновой кислоты в качестве

катализатора по следующей общей схеме [75]:



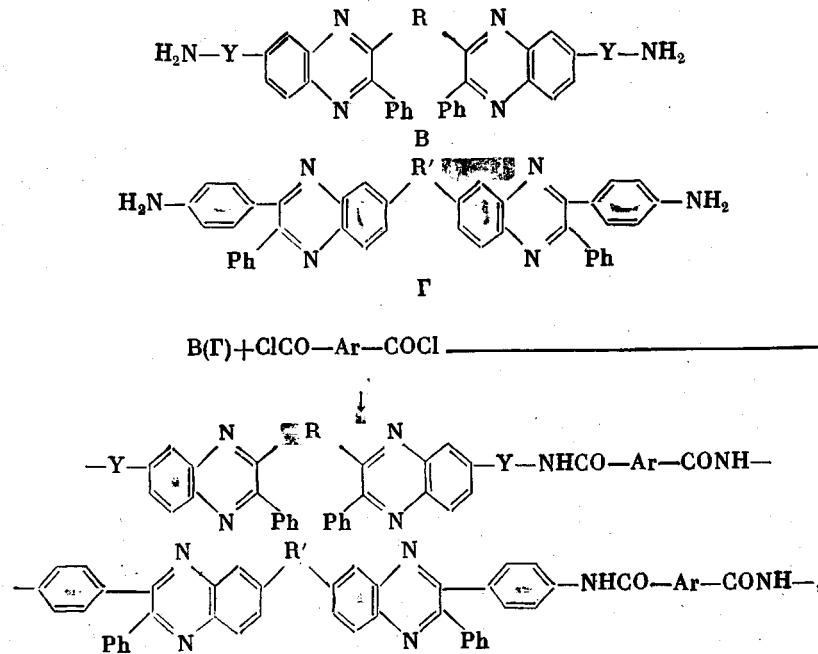
а также хиноксалинофенилхиноксалиновые сополимеры, в том числе содержащие хиноксалиновые циклы в виде кардовых подвесок [76, 77].

Варьируя соотношение сомономеров в реакции, можно получать сополимеры, сочетающие высокие  $T_c$  (до 400°), высокую термо- и термоокислительную стойкость с хорошей растворимостью и перерабатываемостью в циклизованном виде, и целенаправленно регулировать теплостойкость и прочностные свойства, что было использовано для создания электроизоляционных покрытий с повышенной износостойкостью [78].

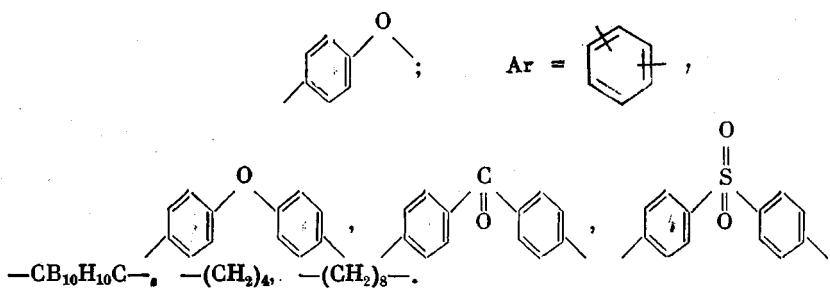
Следует отметить, что в последние годы большое внимание уделяется также получению термореактивных полиимидов на основе мономеров или олигомеров, содержащих реакционноспособные фурановые, эпоксидные, ацетиленовые, этиленовые и малеимидные группы, способные к образованию трехмерной полимерной сетки без выделения побочных продуктов [79–82]. Этот путь с успехом может быть применен и к перерабатываемым ПИФХ.

**Полиамидофенилхиноксалины (ПАФХ).** К числу термостойких перерабатываемых полигетероариленов относятся ПАФХ, содержащие в макрорецепциях наряду с фенилхиноксалиновыми циклами амидные фрагменты, наличие которых усиливает межцепное взаимодействие за счет образования водородных связей при сохранении высокой теплостойкости полиамидов с хорошей растворимостью и перерабатываемостью ПФХ.

Синтез ПАФХ осуществляли в основном поликонденсацией бис-аминофенилхиноксалинов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, в том числе с дихлорангидрилом *o*-карборандикарбоновой кислоты, в среде органического растворителя при умеренных температурах [83, 84]



где

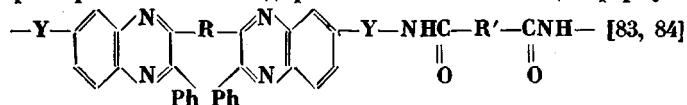


Все синтезированные ПАФХ аморфны, хорошо растворяются в амидных и фенольных растворителях, в смеси тетрахлорэтан — фенол и кислотах, имеют  $T_c$ , сравнимые с таковыми для ПФХ (250–300°, кроме ПАФХ, содержащих остатки алифатических дикарбоновых кислот), что, очевидно, обусловлено их разнозвенностью [83] (табл. 3).  $T_c$  ПАФХ зависят от химического строения звена и определяются теми же факторами, что и  $T_c$  других классов полигетероариленов [72].

ПАФХ, содержащие в структуре фрагменты бис-аминофенилхиноксанов типа В, при одинаковой прочности пленок обладают значительно меньшей (на порядок) эластичностью по сравнению с ПАФХ, полученными

Таблица 3

Характеристики полiamидофенилхиноксанов общей формулы



$Y$	$R$	$R'$	$T_c$	$T_{разл}$
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}O\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	270	470
$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	275	430
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}C(=O)\text{—}C_6H_4\text{—}$	270	450
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}SO_2\text{—}C_6H_4\text{—}$	275	450
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	240	450
$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	225	400
$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	260	430
$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	300	450
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}(CH_2)_4\text{—}$		200	450
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}(CH_2)_8\text{—}$		140	400
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}$	300	470
$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4\text{—}$		300	460
$\text{—}C_6H_4\text{—}$	$\text{—}O\text{—}$	$\text{—}CB_{10}H_{10}\text{C—}$	Не размягчается	*

\* При термоокислительной деструкции образует коксовый остаток 55% (при 800° на воздухе).

ми на основе бис-аминофенилхиноксалинов типа Г. Это явление, наблюдаемое также и у ПИФХ, по-видимому, может быть связано с формированием у пленок различных надмолекулярных структур: глобуллярной и фибриллярной соответственно.

Наличие в ПАФХ карборановых фрагментов обеспечивает образование высоких коксовых остатков при термоокислительной деструкции на воздухе, даже при их содержании 5–10 мол. %. Удачное сочетание у карборан-содержащих ПАФХ свойств карборановых и фенилхиноксалиновых полимеров несомненно привлекает к ним внимание с точки зрения практического использования [84].

В литературе имеются сведения о синтезе ПАФХ-сополимеров, содержащих сложноэфирные группы [81] и хиноксалиновые циклы в виде кардовых подвесок [76, 77].

Резюмируя все вышеизложенное, можно сделать заключение о том, что рассмотренные на примере ПФХ два пути повышения тепло- и термостойкости полигетероариленов — структурирование и синтез сополимеров — являются весьма перспективными и могут найти широкое практическое применение, особенно при дальнейшем усовершенствовании и удешевлении методов синтеза как полимеров, так и мономеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971.
2. Cassidy P. E. J. Macromolec. Sci. A, 1981, v. 15, № 7, p. 1435.
3. Arnold C. Makromolek. Rev., 1979, v. 14, № 2, p. 265.
4. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
5. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
6. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977.
7. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, № 1, с. 151.
8. Hergenrother P. M., Levine H. H. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 3, p. 1037.
9. Augl J. M. J. Polymer Sci., A-1, 1970, v. 8, № 11, p. 3145.
10. Hergenrother P. M. SAMPE Quarterly, 1974, v. 3, № 1, p. 1.
11. Dayksys R. Y. SAMPE, 1973, v. 5, № 1, p. 1.
12. Wrasidlo W. J., Augl J. M. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 3393.
13. Wrasidlo W. J. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 544.
14. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 9, с. 1770.
15. Берлин А. М., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Никитина Р. Л., Кофман Н. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 6, с. 1333.
16. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Кофман Н. М., Новиков А. Н., Москальчук А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 509.
17. Hergenrother P. M. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 7, p. 1779.
18. Stille J. K. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 3, p. 1013.
19. Stille J. K. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3867.
20. Stille J. K. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 3, p. 551.
21. Hergenrother P. M. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 387.
22. Hergenrother P. M. J. Macromolec. Sci. C, 1971, v. 6, № 1, p. 1.
23. Hergenrother P. M. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 6, p. 1453.
24. Wrasidlo W. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. A8, № 5, p. 1107.
25. Wrasidlo W. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 2, p. 69.
26. Wrasidlo W. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 4, p. 281.
27. Sillion B. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 2, p. 203.
28. Lee W. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 2, p. 217.
29. Duffy J. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 4, p. 1123.
30. Duffy J. J. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 1, p. 29.
31. Раубах Х. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 367.
32. Hergenrother P. M. Appl. Polymer Symp., 1973, v. 22, № 1, p. 57.
33. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Коршак В. В., Русанов А. Л. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 1, с. 95.
34. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1450.
35. Калягин Н. В., Рабинович И. Б., Сапожников В. П., Камелева Г. П., Кронгауз Е. С., Коршак В. В., Травникова А. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 457.
36. Hergenrother P. M., Levine H. H. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 6, p. 1453.
37. Hagnauer C. L., Bulligan G. Macromolekules, 1973, v. 6, № 4, p. 477.
38. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Раубах Х. А. с. 483409 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1975, № 33, с. 80.
39. Кузнецов А. И., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Миронцева Г. А., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 396.

40. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 353.
41. Тимофеева Г. И., Кронгауз Е. С., Берлиг А. М., Коршак В. В., Павлова С.-С. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, с. 863.
42. Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Ронова И. А., Павлова С.-С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 60.
43. Цветков В. Н., Коршак В. В., Штенникова И. Н., Раубах Х., Кронгауз Е. С., Павлов Г. М., Колбина Г. Ф., Цепелевич С. О. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 83.
44. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Мамацашили Г. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Беломоина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2214.
45. Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Ронова И. А., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1698.
46. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2236.
47. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2407.
48. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Берлин А. М., Кронгауз Е. С., Кофман Н. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 638.
49. Augl J. M. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 8, p. 2043.
50. Wrasidlo W. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 1, p. 775.
51. Hergenrother P. M., Duffi Y. V., Augl J. M. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 1, p. 419.
52. Korshak V. V., Raubach H., Krongaus E. S., Berlin A. M., Kofman N. M., Travnikova A. P. Faserforsch. und Textiltechnik, 1975, B. 26, № 11, S. 560.
53. Hedberg L. H., Arnold F. E. J. Polymer Sci. A-1, 1974, v. 12, № 9, p. 1925.
54. Hergenrother P. M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 575.
55. Hergenrother P. M. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 2, p. 697, 781.
56. Recca A., Garapon J., Stille J. K. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1344.
57. Swedo R. J., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1, 1977, v. 15, № 3, p. 683; 1979, v. 17, № 9, p. 2815.
58. Hergenrother P. M. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 811, 898.
59. Ishizu K., Prabhu U. D., Draney D., Lee B. H., Marvel C. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 2851.
60. Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С., Краснов А. П., Травникова А. П., Мамацашили Г. В., Беломоина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 627.
61. Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С., Краснов А. П., Мамацашили Г. В., Комарова Л. И. Пласт. массы, 1978, № 2, с. 9.
62. Кочергин Ю. С., Травникова А. П., Аскадский А. А., Кронгауз Е. С., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 839.
63. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Кофман Н. М., Геращенко З. В., Сидорова В. П., Блинов В. Ф. Пласт. массы, 1977, № 4, с. 30.
64. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Кронгауз Е. С., Берлин А. Н., Виноградова О. В., Мамацашили Г. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Воробьев В. Д., Власова И. В., Виноградов А. В. А.с. 556165 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 16, с. 78.
65. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. А.с. 648569 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 7, с. 69.
66. Becker H., Baubach H. Faserforsch und Textilltech., 1975, B. 2, № 1, s. 51.
67. Augl J. M., Buffy J. V. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 11, p. 3145; 1971, v. 9, № 5, p. 1343.
68. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Кофман Н. М., Раубах Х., Фроммельт Х., Хайн Д., Фальк Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 4, с. 890.
69. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Кашутина Л. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2760.
70. Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Раубах Х., Фроммельт Х., Хайн Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 458.
71. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Т. М. Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 513.
72. Коршак В. В., Русанов А. Л. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1334.
73. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 93.
74. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Власова И. В., Лекае Т. В., Русанов А. Л., Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 916.
75. Коршак В. В., Забельников Н. С., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 5, с. 1132.
76. Hergenrother P. M. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 12, p. 2157.
77. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 4, с. 884.
78. Раубах Х., Коршак В. В., Фроммельт Х., Виноградова С. В., Кронгауз Е. С., Хайн Д., Выгодский Я. С., Кофман Н. М. Пат. 134831 (ГДР), 1978.
79. Выгодский Я. С., Адигезалов В. А., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Баги-

- ров Ш. Т., Коршак В. В., Виноградова С. В., Нагиев З. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2672.
80. Коршак В. В., Виноградова С. В., Гурбич Г. С., Давыдовна И. Ф., Киселев Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 52.
81. Коршак В. В., Выгодский Я. С., Гурбич Г. С., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1023.
82. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Адигезалов В. А., Панков В. С., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Багиров Ш. Т., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1761.
83. Korscak V. V., Krongauz E. S., Travnikova A. P., Belomoina N. M., Raubach H., Hein D. Acta Polymérica, 1983, v. 34, № 4, p. 213.
84. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 1, с. 114.
85. Cair A. K. St., Johnson N. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 12, p. 3009.

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

Поступила в редакцию  
1.II.1983

**THE CONTEMPORARY STATE AND PERSPECTIVES  
IN THE DEVELOPMENT OF POLYPHENYLENEQUINOXALINES**

**Krongauz Ye. S.**

**Summary**

New tendencies in development of the chemistry of polyheteroarylenes aimed at the creation of processable thermoreactive polymers are reviewed. A detailed analysis of the reaction of one-step polyheterocyclization of tetrafunctional monomers in organic solvents, leading to the formation of linear, defectless high-molecular phenylquinoxaline polymers and copolymers, is presented. Basic characteristics of major representatives of this class of polymers are listed as well as their probable applications are scoped.