

УДК 541.64:547.567.3

## НОВЫЕ ФЕНИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ<sup>1</sup>

© 2001 г. М. Л. Кештов\*, А. Л. Русанов\*, В. В. Киреев\*\*, А. А. Кириллов\*\*,  
С. В. Кештова\*\*\*, F. W. Harris\*\*\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\*\*\*The University of Akron, OH 44325-3909, USA

Поступила в редакцию 14.03.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

Высокотемпературной полициклоконденсацией изомерных диангидридов 4,4'-бис-[тетрафенил-(4,5-дикарбоксинафт-1-ил)фенил]бензофенона и ароматических тетрааминов синтезирована серия новых фенилированных полинафтоиленбензимидазолов, легко растворимых в N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, ТГФ и в хлороформе. Все полученные полимеры аморфны; они показывают превосходную термическую и термоокислительную стабильности. Поливом из раствора получены пленки, обладающие сильными флуоресцентными свойствами.

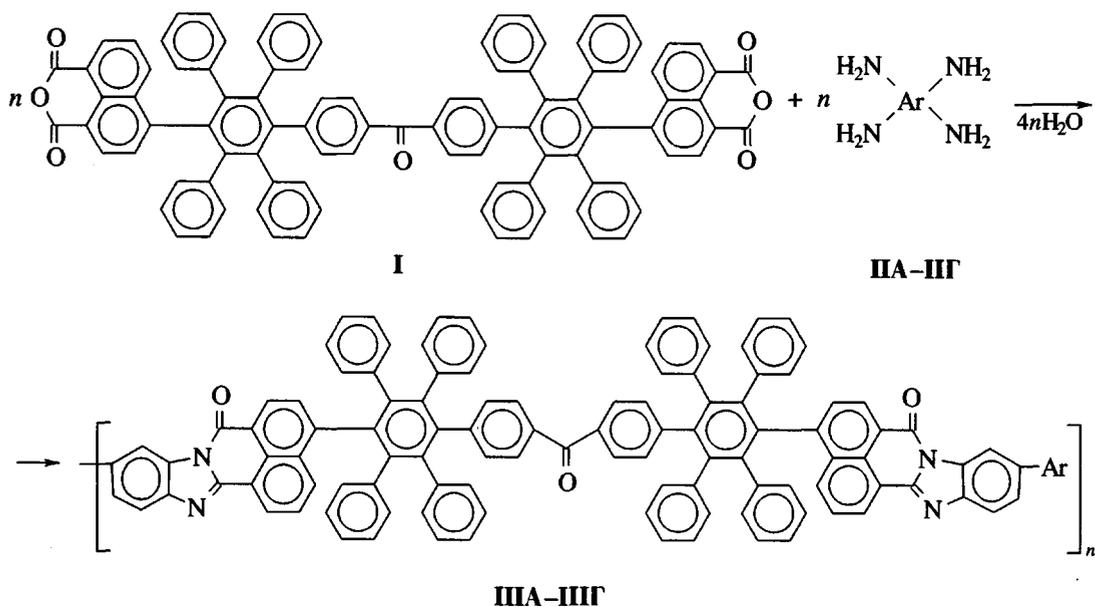
Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) являются одним из важнейших термостойких лестничных полимеров, обладающим комплексом уникальных свойств [1–5]. В последнее время им уделено значительное внимание, ибо нафтоиленбензимидазольный цикл – один из самых устойчивых (термически, радиационно и гидролитически) гетероциклов [6]. Однако применение ПНБИ часто ограничено из-за плохой перерабатываемости в изделия, обусловленной их нерастворимостью в органических растворителях. В связи с этим значительное количество работ было посвящено улучшению растворимости ПНБИ без значительного ущерба их уникальным свойствам [7–9].

В частности, плавкие и растворимые в фенольных растворителях ПНБИ были получены путем введения гибких фрагментов между жесткими ароматическими гетероциклами полимерной цепи [10–13]. Однако большинство из них не растворялись в обычных органических растворителях. Цель настоящего исследования – разработка ПНБИ, растворимых в обычных органических растворителях. Одним из подходов к достижению этой цели является введение объемистых заместителей в полимерные цепи ПНБИ. Для синтеза подобных ПНБИ был использован фенилированный бис-нафталевый ангидрид (БНА), синтезированный нами ранее [14].

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (для независимых государств бывшего Советского Союза) (грант RC2-2203).

E-mail: Kiash@mail.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

Новые фенилированные ПНБИ были получены высокотемпературной одностадийной поликонденсацией БНА с различными ароматическими диаминами, согласно схеме



где Ar = ; X = - (А), О (Б), CH<sub>2</sub> (В), -SO<sub>2</sub>- (Г).

Синтез проводили в *n*-хлорфеноле в присутствии бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализаторов при 140–150°C. Осуществление синтеза фенилированного ПНБИ при более высоких температурах приводило, наряду с возрастанием вязкости полимера, к гелеобразованию.

Все реакции протекали гомогенно с образованием хорошо зациклизованных полимеров, строение которых подтверждено данными спектроскопии Фурье-ИК и ЯМР <sup>13</sup>С. Во всех ИК-спектрах полимеров IIIА–IIIГ наблюдается интенсивная полоса поглощения ~1702 см<sup>-1</sup>, характерная для групп >C=O, и слабые пики при 1660 и 1551 см<sup>-1</sup>, типичные для групп =C=N нафтоиленбензимидазольного цикла. Анализ ИК-спектров полимеров показал, что полициклизация сопровождается практически количественной конверсией нафтилимидных звеньев в нафтоиленбензимидазольные.

Отличительной особенностью полученных фенилированных ПНБИ является их растворимость при комнатной температуре в обычных полярных растворителях таких, как N-метилпирролидон (МП), ДМФА, ДМСО, *m*-крезол, хлороформ. Это, вероятно, обусловлено введением в макромолекулы объемистых боковых заместителей, шарнирных связей и присутствием различных изомерных структур, которые сообщают растворимость полимерам. Исключение составляет полимер IIIГ, растворимый в МП, ДМФА, ДМСО, частично растворимый в *m*-крезоле, ТГФ, пиридине и не растворимый в хлороформе.

Термические характеристики полимеров IIIА–IIIГ исследованы с помощью ТМА и ТГА (табл. 1). Температуры размягчения большей частью находятся в интервале 380–426°C и в зависимости от природы тетрааминного компонента образуют в порядке уменьшения ряд IIIА–IIIГ–IIIБ–IIIВ.

Таблица 1. Термические характеристики полимеров III

Полимер	T <sub>размягч</sub> , °C	T <sub>10%</sub> , °C (ТГА)		T <sub>разл</sub> –T <sub>размягч</sub> , °C	
		воздух	аргон	воздух	аргон
А	425	620	680	195	255
Б	390	590	660	200	270
В	380	550	670	170	290
Г	400	600	660	200	260

По данным динамического ТГА, полимеры IIIА–IIIГ показывают превосходную термостабильность. Температуры 10%-ной потери массы в аргоне и на воздухе находятся в пределах 660–680 и 552–623°C соответственно. Введение гибких фрагментов несколько понижает термостабильность полимеров (табл. 1).

Широкие интервалы между температурами разложения и размягчения фенилированных ПНБИ IIIА–IIIГ (T<sub>разл</sub>–T<sub>размягч</sub>) определяют принципиальную возможность переработки их методом прессования.

Все синтезированные полимеры образуют пленки, пределы прочности при растяжении, модули упругости и относительные удлинения которых лежат в интервале 61.0–68.8 МПа, 2.00–2.25 ГПа, 4.5–5.5% соответственно. Следует заметить, что по прочностным характеристикам эти пленки немного уступают ранее синтезированным ПНБИ [15].

Диэлектрические константы фенилированных ПНБИ, измеренные при относительной влажности, равной 0 и 50% при частоте электрического поля 1 кГц, приведены в табл. 2. Они варьируются в пределах 3.10–3.20 (при влажности 0%); это ниже, чем для обычных ПИ (3.10–3.50) [16]. Диэлектрические постоянные фенилированных ПНБИ при влажности 50% выше, чем при влажности 0% (на ~14%) и достигают значения 3.53–3.61; видимо, это обусловлено влагопоглощением фенилированных ПНБИ.

Пленки на основе фенилированных ПНБИ ША–ШГ обнаруживают сильные флуоресцентные свойства. Максимумы их спектров поглощения и флуоресценции находятся при  $\lambda_{\text{макс}}^a \sim 500$  нм и  $\lambda_{\text{макс}}^f \sim 600$  нм соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фурье-ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 1720X) с КВr. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C снимали на приборе "Bruker-AMX 400" с рабочей частотой 100.61 МГц в CDCl<sub>3</sub> с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Термостойкость полимеров оценивали по данным ТГА на приборе "Perkin-Elmer" (модель TGA-7) при скорости нагревания 20 град/мин. Диэлектрические константы полимерных пленок (30–100 мкм) определяли с помощью цифрового измерителя CRL модели E7-8.

#### Синтез фенилированных полинафтоиленбензимидазолов ША–ШГ

В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 0.6678 г (0.5 ммоль) БНА I, 0.1071 г (0.5 ммоль) тетрамина II, 0.0122 г бензойной кислоты, 0.0118 г бензимидазола в качестве катализаторов, 2.17 г *n*-хлорфенола. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в токе аргона до 60°C до образования гомогенного раствора. Температуру смеси ступенчато поднимали до 140°C и перемешивали ее в течение 10 ч. Раствор охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 3 мл хлороформа и выливали в 50 мл метанола. Осадок отфильтровывали, экс-

Таблица 2. Механические и диэлектрические свойства полимеров III

Полимер	Механические свойства пленок			Диэлектрические постоянные, $\epsilon'$	
	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %	при влажности	
				0%	50%
А	68.8	2.25	5.5	3.10	3.53
Б	61.7	2.10	5.0	3.13	3.54
В	62.4	2.21	4.8	3.16	3.58
Г	61.0	2.00	4.5	3.20	3.61

трагировали метанолом. Полимер сушили в вакууме сначала 1 ч при 100°C, затем 3 ч при 250°C.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gloor W.H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1966. V. 7. № 2. P. 189.
2. Gloor W.H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1967. V. 6. № 1. P. 151.
3. Gloor W.H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1969. V. 9. № 1. P. 159.
4. Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М. // Хим. волокна. 1968. № 6. С. 2.
5. Кудрявцев Г.И., Аскадский А.А., Худошев И.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1879.
6. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Мукадзе А.А., Русанов А.Л., Плиева Л.Х., Лекае Т.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 6. С. 1381.
7. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Едлинский З.Я., Хананашвили Л.М., Булычева Е.Г., Буцхрикидзе Б.А., Кипиани Л.Г., Бочаров С.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 115.
8. Коршак В.В., Русанов А.Л., Пригожина М.П., Булычева Е.Г., Едлинский З.Я., Бекасова Н.И. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 3.
9. Bulycheva E.G., Prigozhina M.P., Ponomarev I.I. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 2/3. P. 63.
10. Yedlinski Z.J., Kowalski B., Gauk U. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 522.

11. Yedlinski Z.J. // *Macromol. Chem. Suppl.* 1984. V. 7. P. 17.
12. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Эйг З.Б., Миронов Г.С., Москвичев Ю.А., Алоев Е.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1984. Т. 26. № 9. С. 713.
13. Кравченко Т.В., Двалишвили Т.И., Романова Т.А., Ткачева Г.Д. // *Высокомолек. соед. Б.* 1982. Т. 24. № 11. С. 852.
14. Кештов М.Л., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Киреев В.В., Кириллов А.А., Петровский П.В., Шеголихин А.Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1999. № 10. С. 1966.
15. Korshak V.V., Rusanov A.L., Yedlinski Z.J. // *Acta Polymerica.* 1991. B. 42. № 2/3. S. 53.
16. Mercer F.W., Goodman T.D. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1991. V. 32. № 2. P. 188.

### New Phenylated Poly(naphthoylenebenzimidazoles)

M. L. Keshtov\*, A. L. Rusanov\*, V. V. Kireev\*\*, A. A. Kirillov\*\*,  
S. V. Keshtova\*\*\*, and F. W. Harris\*\*\*\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miuskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

\*\*\*Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

\*\*\*\*The University of Akron,  
Akron, OH 44325-3909, USA

**Abstract**—A high-temperature polycyclocondensation of isomeric 4,4'-bis[tetraphenyl-(4,5-dicarboxynaphth-1-yl)phenyl]benzophenone dianhydrides and aromatic tetramines produced a series of new phenylated poly(naphthoylenebenzimidazoles) easily soluble in N-methylpyrrolidone, DMF, DMSO, THF, and chloroform. All the synthesized polymers were amorphous; they exhibited excellent thermal and thermooxidative stability. Films possessing pronounced fluorescent properties were cast from polymer solutions.