

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИАРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ 2,3-ДИ(3,4-ДИАМИНОФЕНИЛ)ХИНОКСАЛИНА

© 2005 г. А. Л. Русанов\*, Е. Г. Булычева\*, Н. М. Беломоина\*, М. О. Шаликиани\*,  
Л. В. Вахтангишвили\*, Д. Ю. Лихачев\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Materials Research Institute, UNAM, Circuito Exterior s/n, C.U. Apdo Postal 70-360, Coyocan,  
04510 Mexico City, Mexico

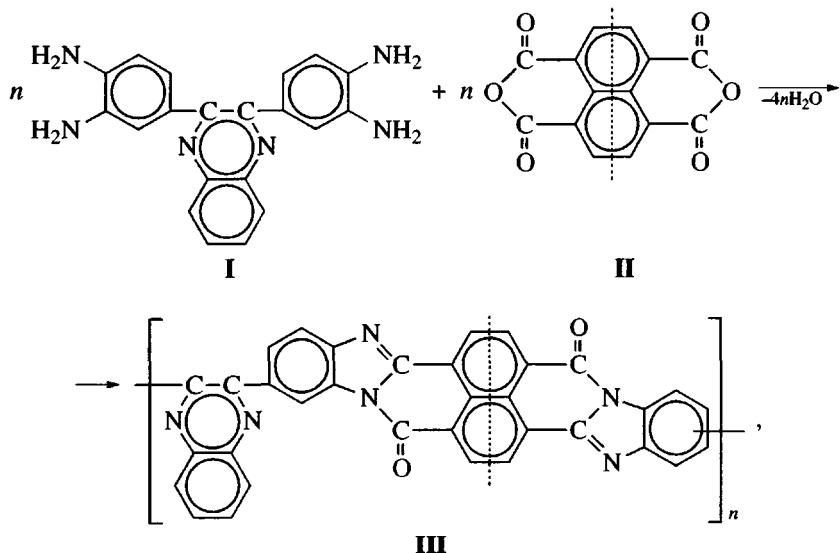
Поступила в редакцию 07.07.2004 г.

Принята в печать 04.09.2004 г.

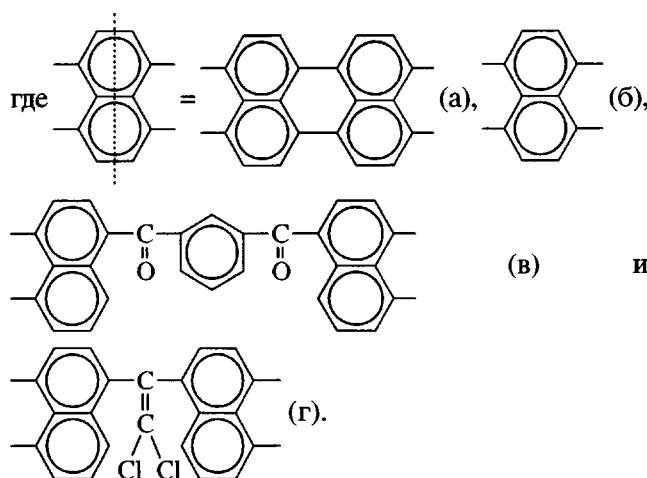
Взаимодействием 2,3-ди(3,4-диаминофенил)хиноксалина с диангидридами 3,4,9,10-перилентетракарбоновой, 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой и ряда биснафталевых кислот получены полиароиленбензимидазолы, содержащие хиноксал-2,3-диильные группы. Показано, что синтезированные полиароиленбензимидазолы сочетают растворимость в фенольных растворителях с высокими термо- и теплостойкостью.

Введение хиноксал-2,3-диильных групп в макромолекулы полигетероариленов (**ПГА**) является эффективным путем улучшения растворимости последних без понижения их термических характеристик. В частности, такой подход был успешно использован для модификации свойств полиимидов [1–3], полибензимидазолов [3] и полифенилхиноксалинов [4–6]. В продолжение исследований [1–6] нами была предпринята попытка модификации свойств, в частности, улучшения растворимости полиароиленбензимидазолов (**ПАБИ**) частично “ле-

стничного” строения [7] путем введения в их макромолекулы хиноксал-2,3-диильных групп. Для достижения этой цели осуществляли взаимодействие 2,3-ди(3,4-диаминофенил)хиноксалина (**I**), являющегося производным ДДТ [4, 5], с диангидридами 3,4,9,10-перилентетракарбоновой (**IIa**), 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой (**IIb**), изофталоил-биснафталевой (**IIc**) [8] и 1,1-дихлор-2,2-[ди(4,5-дикарбокси)нафт-1-ил]а (**IID**) [9]. Реакции синтеза ПАБИ, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы, проводили в соответствии со схемой



E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).



Синтез ПАБИ осуществляли по аналогии с работой [10] в *m*-крезоле при 180–200°C в течение 5 ч с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты. Концентрация каждого из мономеров составляла 0.15 моль/л, тогда как оптимальная концентрация бензойной кислоты достигала 0.35 моль/л, что обусловлено пониженной основностью соединения I вследствие электроакцепторной природы хиноксал-2,3-диильной группы [11].

Все реакции синтеза ПАБИ протекали гомогенно и приводили к образованию с количественными выходами полимеров, ИК-спектрально свободных от незациклизованных фрагментов. В ИК-спектрах всех ПАБИ содержатся максимумы поглощения в области 1710 см<sup>-1</sup>, относящиеся к карбонильным группам полиароиленбензимидазольных циклов [12], и в области 1640 см<sup>-1</sup>, соответствующие группам C=N хиноксал-2,3-диильных фрагментов [13]. Кроме того, в ИК-спектре полимера III<sub>в</sub> содержатся максимумы поглощения в области 1680 см<sup>-1</sup>, относящиеся к карбонильным группам диарилкетонных фрагментов [14], а в ИК-спектре полимера III<sub>г</sub> – максимумы

поглощения в областях 840 и 960 см<sup>-1</sup>, приписываемые 1,1-дихлорэтиленовой группе [15].

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ПАБИ показал, что все они аморфны, это обусловлено “изомерной разнозвездностью” ПАБИ, т.е. содержанием в них большого набора различных изомеров [16], а также несимметричных хиноксал-2,3-диильных заместителей.

Аморфная структура ПАБИ в сочетании с их химическим строением определяет растворимость синтезированных полимеров в органических растворителях. В частности, все синтезированные ПАБИ растворяются в фенольных растворителях – *m*-крезоле, смеси тетрахлорэтан–фенол и *n*-хлорфеноле. Следует, однако, отметить, что ПАБИ III<sub>а</sub> и ПАБИ III<sub>б</sub> хорошо растворимы в перечисленных выше растворителях при нагревании, тогда как ПАБИ III<sub>в</sub> и ПАБИ III<sub>г</sub> – при комнатной температуре. Кроме того, ПАБИ III<sub>г</sub> хорошо растворим в N-метилпирролидоне. Значения приведенной вязкости синтезированных ПАБИ в *m*-крезоле при 25°C составляли 0.45–1.20 дL/g; из растворов в *m*-крезоле полимеров с максимальными вязкостными характеристиками были получены пленки, прочностные характеристики которых указаны в таблице.

По данным термомеханического анализа, температуры размягчения ПАБИ находятся в пределах 415–460°C.

Изучение термостойкости синтезированных ПАБИ осуществлялось с применением метода динамического ТГА на воздухе.

Согласно результатам динамического ТГА (скорость нагревания на воздухе 4.5 град/мин) ПАБИ теряли 10% массы в интервале 480–530°C, причем в случае полимера III<sub>а</sub> температуры размягчения и 10%-ной потери массы весьма близки. Сравнительно низкая температура потери 10% массы полимера III<sub>г</sub> может быть связана с процессом интрамолекулярного дегидрохлорирования 1,1-дихлор-2,2-бифенильных систем.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что введение хиноксал-2,3-диильных групп в макромолекулы ПАБИ сопровождается улучшением растворимости последних при сохранении высоких температур размягчения, что указывает на сравнимость хиноксал-2,3-диильных групп с “кардовыми” фрагментами [17–19].

#### Некоторые характеристики ПАБИ

Поли- мер	$\eta_{\text{прив}}^{\text{(m-крезол, 25°C)}} \text{, дL/g}$	Температура, °C		Свойства пле- нок при 25°C	
		размяг- чения	10%-ной потери массы	$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$
III <sub>а</sub>	0.45	460	480	–	–
III <sub>б</sub>	0.68	430	550	–	–
III <sub>в</sub>	0.94	415	490	79	8
III <sub>г</sub>	1.20	400	530	98	12

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akutsu F., Injki M., Araki K., Kasashima Y., Naruchi K., Miura M. // Polym. J. 1997. V. 29. № 6. P. 529.
2. Akutsu F., Kuze S., Matsuo K.I., Naruchi K., Miura M. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. № 12. P. 673.
3. Вахтангисвили Л.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Тугуши Д.С., Русанов А.Л. // Сообщ. АН ГССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
4. Вахтангисвили Л.В., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Раубах Х., Фальк Б. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 7. С. 540.
5. Belomoina N.M., Vakhtangishvili L.V., Krongauz E.S., Rusanov A.L. // Polyimides and other High Temperature Polymers / Ed. by Abadie M.J.M., Sillion B. Amsterdam; London; New York; Tokyo: Elsevier, 1991. P. 143.
6. Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Кештоз М.Л., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 9. С. 1590.
7. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 815.
8. Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Адырхадеа Ф.И. // Химия гетероцикл. соед. 1979. № 7. С. 968.
9. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Булычева Е.Г., Шакилиани М.О., Смирнов Г. С., Москви-чев Ю. А., Тимошенко Г.Н., Титов В.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 1. С. 131.
10. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Лившиц Б.Р., Дымшиц Т.Х., Силютина Л.Н., Блинов В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 657.
11. Strukelj M., Hedrick J.F., Hedrick J.L., Twieg R.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6277.
12. Коршак В.В., Русанов А.Л., Лекае Т.В., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1459.
13. Korshak V.V., Raubach H., Krongauz E.S., Berlin A.M., Kofman N.M., Travnikova A.P. // Faserforsch. Textiltechn. 1975. B. 26. S. 560.
14. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Brzozowski Z.K., Dubczynski J., Petrus J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 7. P. 875.
16. Berry G.C., Fox T.J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1963. V. 3. P. 1125.
17. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
18. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
19. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1975. Т. 7. С. 14.

**Polyaroylenebenzimidazoles Based on 2,3-Di(3,4-diaminophenyl)quinoxaline**

**A. L. Rusanov\*, E. G. Bulycheva\*, N. M. Belomoina\*, M. O. Shalikiani\*,  
L. V. Vakhtangishvili\*, and D. Yu. Likhachev\*\***

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

\*\*Materials Research Institute, UNAM, Circuito Exterior s/n, C.U. Apdo Postal 70-360, Coyocam,  
04510 Mexico City, Mexico

**Abstract**—Polyaroylenebenzimidazoles containing quinoxal-2,3-diyl groups were synthesized by interaction of 2,3-di(3,4-diaminophenyl)quinoxaline with dianhydrides of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic, and some bisnaphthalic acids. It was shown that polyaroylenebenzimidazoles thus obtained combine solubility in phenolic solvents with high thermal stability and heat resistance.