

УДК 541.64.542.954

ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Д. Ю. Лихачев**, П. В. Костоглодов***, Н. М. Беломоина*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмейнова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексики
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика

***Общество с ограниченной ответственностью
“Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

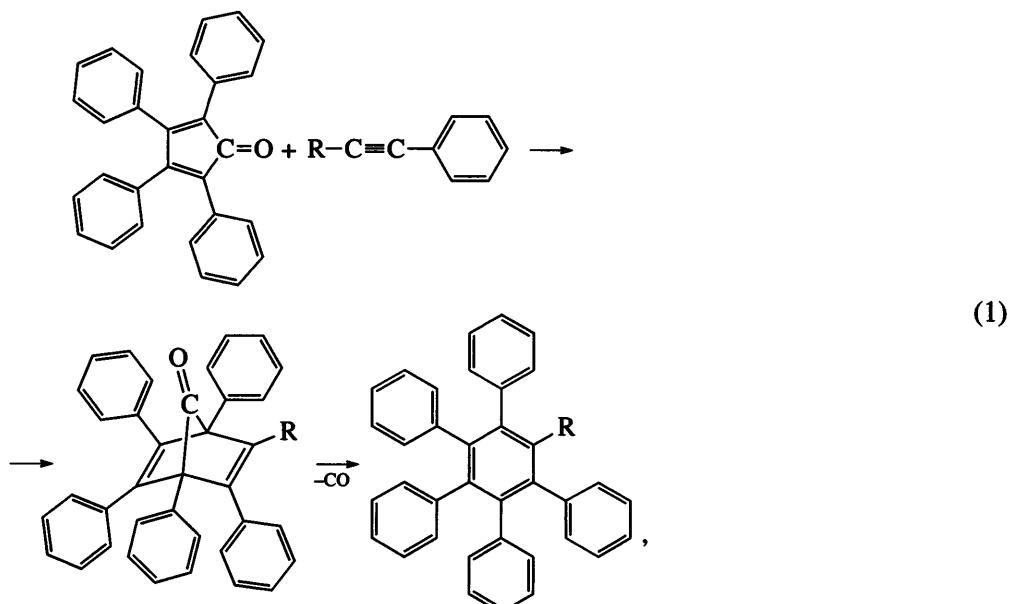
Рассмотрены реакции синтеза высокофенилированных полиариленов (полифениленов, полиалкилфениленов, полифениленоксидов, полифениленсульфидов, полифениленкетонов, полифениленэтиниленов и т.д.), базирующиеся на взаимодействии гексафенилизамещенных бис-цикlopентадиенов соответствующего строения с диэтинилариленами по реакции Дильса–Альдера. Полимеры, содержащие не менее шести фенильных заместителей на элементарное звено и характеризующиеся изомерией основных цепей макромолекул, сочетают уникальную растворимость в обычных органических растворителях с высокими термическими характеристиками. Высокофенилированные полиарилены представляют интерес в качестве материалов для электроники, микроэлектроники, мембранный техники, топливных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

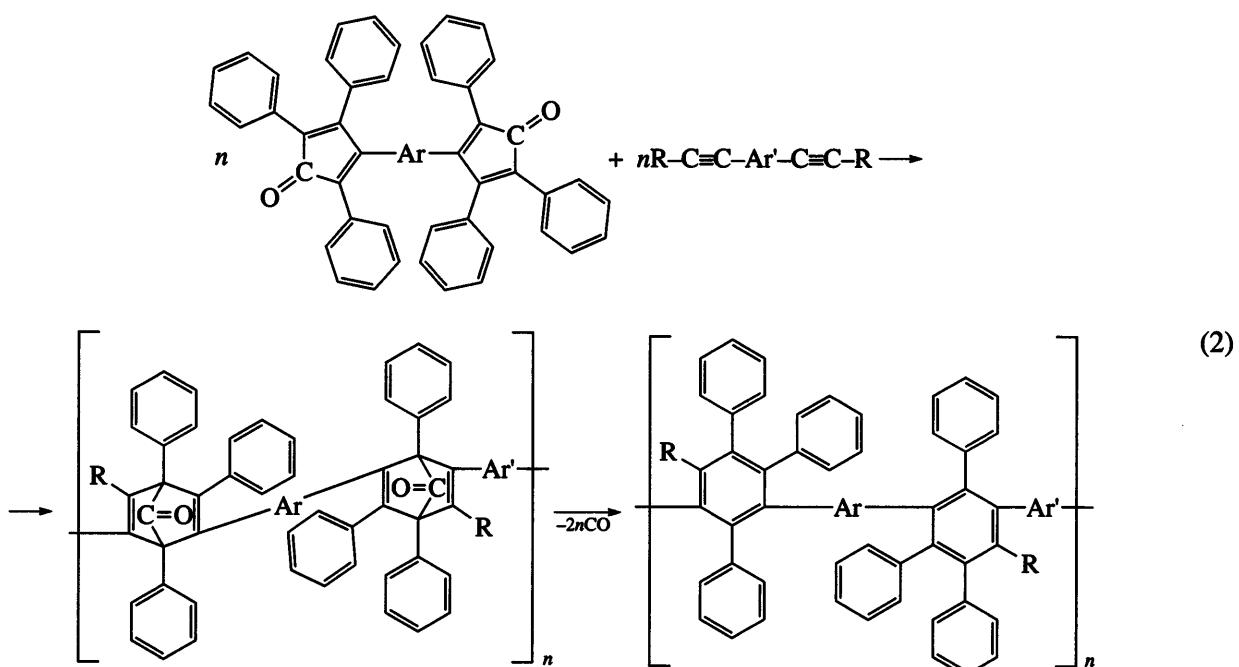
Полиарилены – большой класс полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул ароматические циклы или различные сочетания ароматических циклов с другими фрагментами [1, 2]. Эти полимеры обычно обладают высокими термо-, тепло- и хемостойкостью, зачастую сочетающимися с другими привлекательными свойствами, однако переработка их в изделия бывает со пряжена со значительными трудностями, обусловленными нерастворимостью данных полимеров в органических растворителях, а также близостью их температур размягчения и деструкции [1, 2]. Разработан целый ряд подходов, направленных на улучшение растворимости полимеров [3], но наиболее эффективным путем достижения этой цели является введение в полимеры фенильных заместителей [4]. Было по-

казано, что введение фенильных заместителей в количестве не более двух на элементарное звено полимера благотворно отражается на растворимости таких полимеров, как полиимиды [5], полихиноксалины [6], полибензимидазолы [7] и т.д. Однако введение небольшого количества фенильных заместителей сообщает полимерам растворимость лишь в фенольных и хлорированных растворителях, что накладывает существенные ограничения на их переработку. Логичным выходом из сложившейся ситуации представляется увеличение количества фенильных заместителей на элементарное звено полимера; на сегодняшний день наиболее перспективным представляется распространение на синтез полимеров взаимодействия 2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиенона с фенилацетиленом или толаном [8], осуществляемого по реакции Дильса–Альдера [9–11] в соответствии со схемой

E-mail: alrus@ineos.ac.ru (Русанов Александр Львович).



где $-R = -H, -\text{Ph}$. Синтез полиариленов по этой реакции представлен ниже общей схемой



Здесь $-R = -H; -\text{Ph}$.

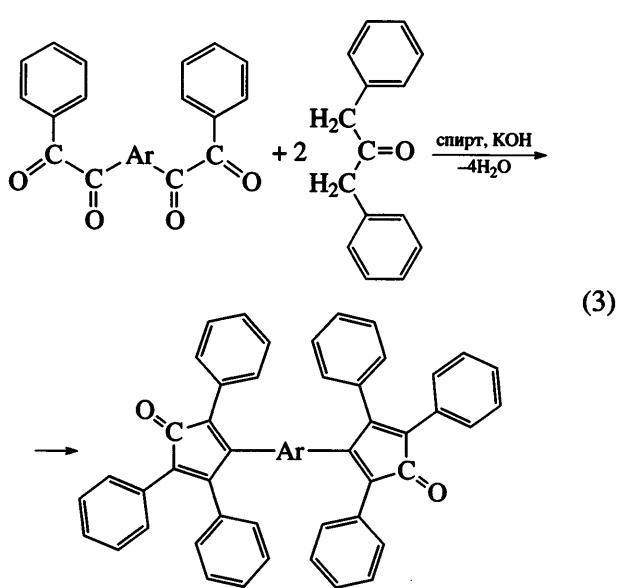
Таким путем удалось получить целый ряд высокофенилированных полиариленов (**ВФПА**), относящихся в зависимости от структуры $-Ar-$ и

$-Ar'$ к различным классам полимеров. Анализ основных достижений в этой области и посвящен настоящий обзор.

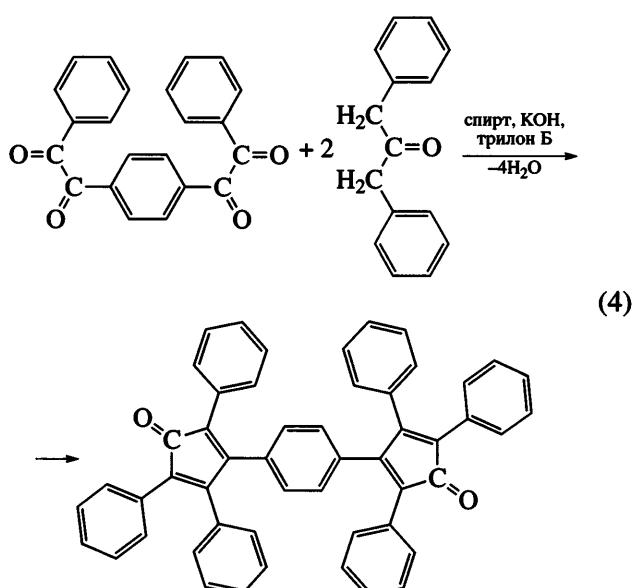
**МОНОМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОФЕНИЛИЗАМЕЩЕННЫХ
ПОЛИАРИЛЕНОВ**

Как следует из схемы (2), для синтеза ВФПА используют гексафенилзамещенные *бис*-цикло-пентадиеноны (**ГФЦД**), а в качестве их сомономеров – диэтиниларилены и *бис*-(фенилэтинилен)арилены.

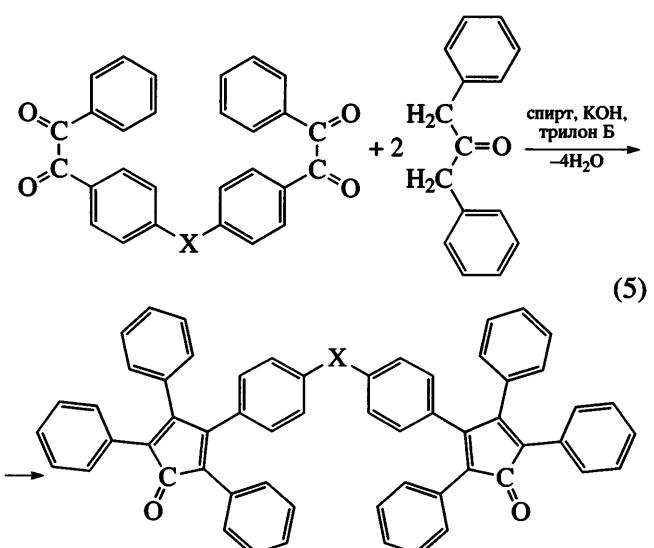
Общим методом синтеза ГФЦД является катализируемая основаниями конденсация *бис*-(фенилглиоксалил)ариленов [*бис*-(α -дикетонов), *бис*-бензилов] [12] с двукратными мольными количествами 1,3-дифенилацетона (бензилкетона), осуществляя следующим образом [13, 14]:



Простейший представитель ГФЦД – 1,4-*бис*-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)бензол был синтезирован [14, 15] взаимодействием 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензола с двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона:



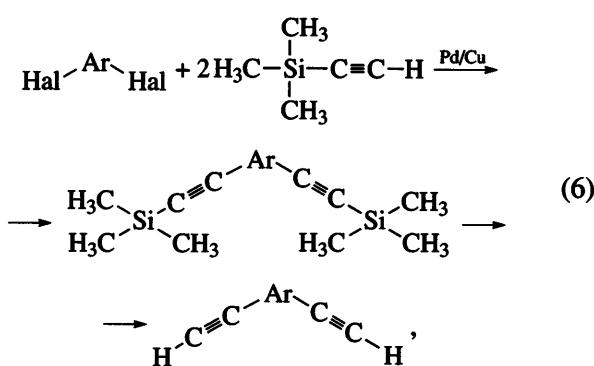
Взаимодействие ди- и триядерных *бис*-(фенилглиоксалил)ариленов с 1,3-дифенилацетоном приводит к образованию ряда ГФЦД более сложного строения:



где $-X- = -, -S-, -O-, \begin{array}{c} H_2 \\ | \\ C \end{array}$ [13], $\left(\begin{array}{c} H_2 \\ | \\ C \end{array}\right)_n$ ($n = 3, 4, 6$, 10, 14) [14, 17], $\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array}$ [17], $-O-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-$ [16], $\begin{array}{c} F_3C \\ | \\ C-C \\ | \\ CF_3 \end{array}$ [18], $\begin{array}{c} C \equiv C \\ | \\ C \end{array}$ [19], $\begin{array}{c} N \\ || \\ C-C \\ || \\ N \\ | \\ C_6\text{H}_4 \end{array}$ [20].

Сомономеры ГФЦД – диэтиниларилены (арилен-бис-ацетилены) – могут быть получены различными методами. Так, изомерные диэтинилбензолы синтезированы классическими методами из соответствующих бис-метилкетонов [21].

Новые реакции синтеза ароматических диацетиленов [22–26], основанные на Pd/Cu-катализируемом купелировании дигалоидариленов с trimetilsililaцтиленом, протекающие в соответствии со схемой

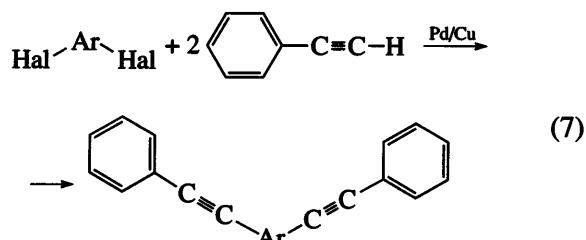


были использованы для получения *m*-диэтинилбензола [27], 1-триметилсилил-3,5-диэтинилбензола [28], 1,3-диэтинил-2,4,5,6-тетрафторбензола [29], 4,4'-диэтинилбензофенона [30], 2,5-диэтинилтиофена [28], 4,4'-диэтинилтолана [19] и 4,4'-диэтинилазобензола [31].

Ряд гетероциклических диэтинилариленов – 2-(3-этинилфенил)-5-этинилбензотиазол [32], 2-(3-этинилфенил)-6-этинилбензотиазол [32], N-3-этинил-4-(3-этинилфенокси)-N-(3-этинилфенил)фталимид [32], 2,2-бис-[4-(3-этинилфенил-N-фталимид)]гексафтторпропан [32], 1,3-бис-(этинил-N-фталимидо)бензол [33], 3,3'-бис-(этинил-N-фталимидо)дифенилсульфон [33], 3',3"-бис-(этинил-N-фталимидо)дифениловый эфир резорцина [33] – синтезированы реакцией конденсации этинилсодержащих соединений.

Наряду с терминалными диацетиленами в синтезе высокофенилированных полиариленов были использованы бис-(фенилэтинилен)арилены, и в первую очередь 1,4-бис-(фенилэтинилен)бензол [15, 34] и 4,4'-бис-(фенилэтинилен)бензофенон [35]. Эти соединения с высоким выходом образуются в результате Pd/Cu-катализируемого купелирования дигалоидароматиче-

ских соединений с двукратными мольными количествами фенилацетиlena:



Следует, однако, отметить, что их активность в реакциях Дильса–Адлера ниже, чем в случае терминалных диэтинилариленов, что обусловлено стерическими факторами.

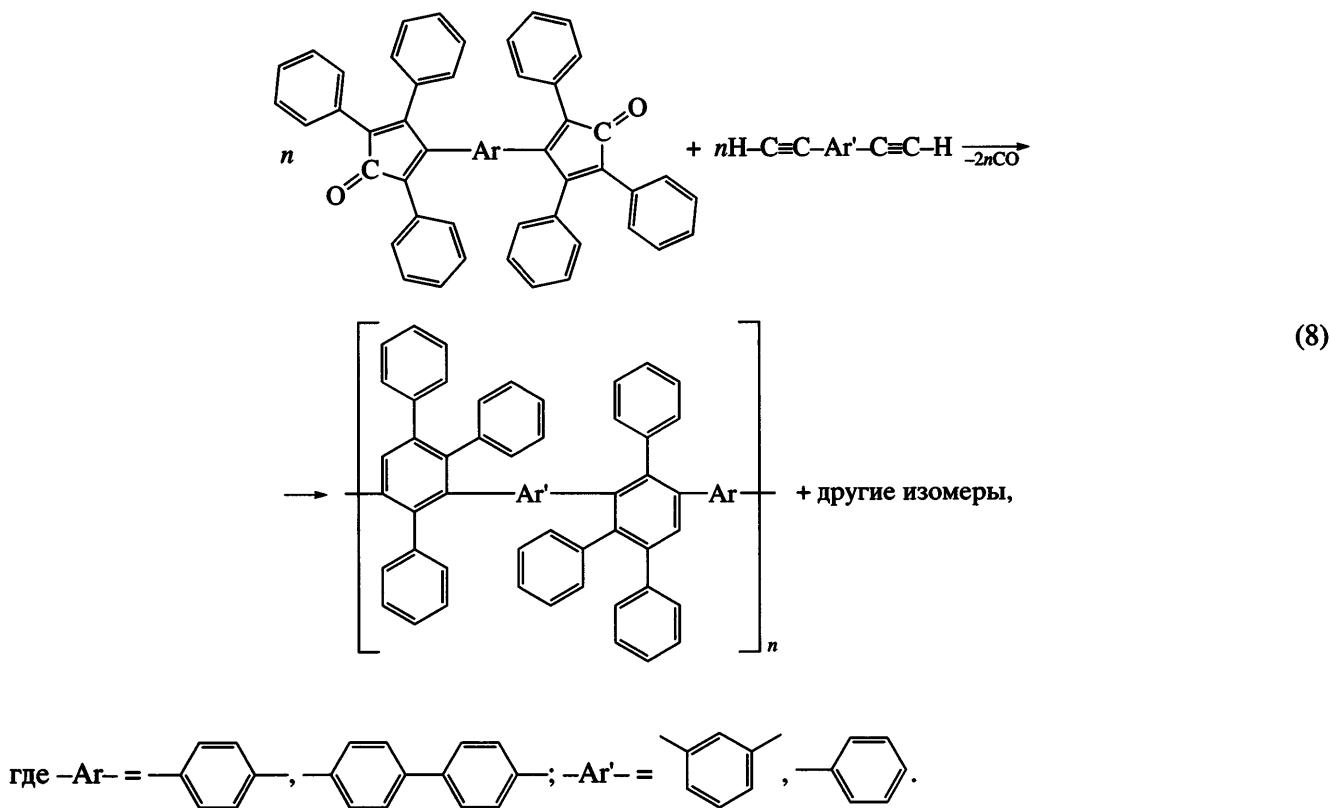
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

Несмотря на то, что полимерообразующей реакцией при синтезе ВФПА является образование замещенных бензольных циклов, в макромолекулах целевых полимеров могут в зависимости от используемых мономеров содержаться фрагменты, отличные от ароматических циклов. Поскольку эти фрагменты зачастую определяют характерные свойства тех или иных ВФПА, в рамках данного обзора ВФПА подразделены на группы от строения основных цепей их макромолекул.

Высокофенилированные полифенилены

Высокофенилированные полифенилены (ВФПФ) были впервые описаны в работе [34], авторы которой осуществили взаимодействие 4,4'-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)дифенила с 1,4-диэтинилбензолом в β -декалоле; следует, однако, отметить, что детали синтеза, как и свойства целевых полимеров, в работе [34] освещены не были.

Практически одновременно с работой [34] Stille с сотрудниками [36–39] синтезировали ВФПФ путем взаимодействия различных ГФЦД с *m*- и *n*-диэтинилбензолами в соответствии со схемой



Синтез полимеров был проведен в запаянных ампулах при 200–300°C в течение 24–50 ч с использованием толуола в качестве растворителя. Изучение влияния условий синтеза полимеров на их вязкостные характеристики показало, что максимальные значения ММ достигаются при использовании 10%-ного избытка ГФЦД. Это указывает на протекание возможных побочных процессов, нарушающих стехиометрию. Возможной побочной реакцией является деструкция ГФЦД, что находится в согласии с работой [8]; в пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что проведение синтеза в жестких условиях (350°C, 48 ч) способствовало образованию низкомолекулярного продукта ($[\eta] = 0.1$ дL/g) и небольшого количества черного нерастворимого остатка – вероятного продукта деструкции.

Было отмечено, что при повышении концентрации мономеров в реакционной смеси улучшаются вязкостные характеристики полимеров. Синтез полимеров по схеме (8) приводит к соеди-

нениям, содержащим только высокофенилированные и дизамещенные фениленовые фрагменты. В отличие от большинства полиариленов ВФПФ практически бесцветны и хорошо растворимы в обычных органических растворителях типа бензола, толуола и т.д. Хорошая растворимость рассматриваемых полимеров обусловлена, с одной стороны, присутствием в них большого числа фенильных заместителей [4, 9], а с другой, – наличием в основных цепях макромолекул большого числа *m*-фениленовых звеньев, образующихся в ходе полициклизационного процесса [40–42]. Образование *m*-фениленовых фрагментов было показано на модельных реакциях [41, 42] и полимерах [42]; косвенным подтверждением наличия в макромолекулах большого числа *m*-фениленовых звеньев являются сравнительно низкие значения сегмента Куна (20–265 Å), найденные для этих полимеров [43–45]. Кроме того, согласно данным РСА, все синтезированные

полимеры аморфны. Основные характеристики ВФПФ приведены в табл. 1.

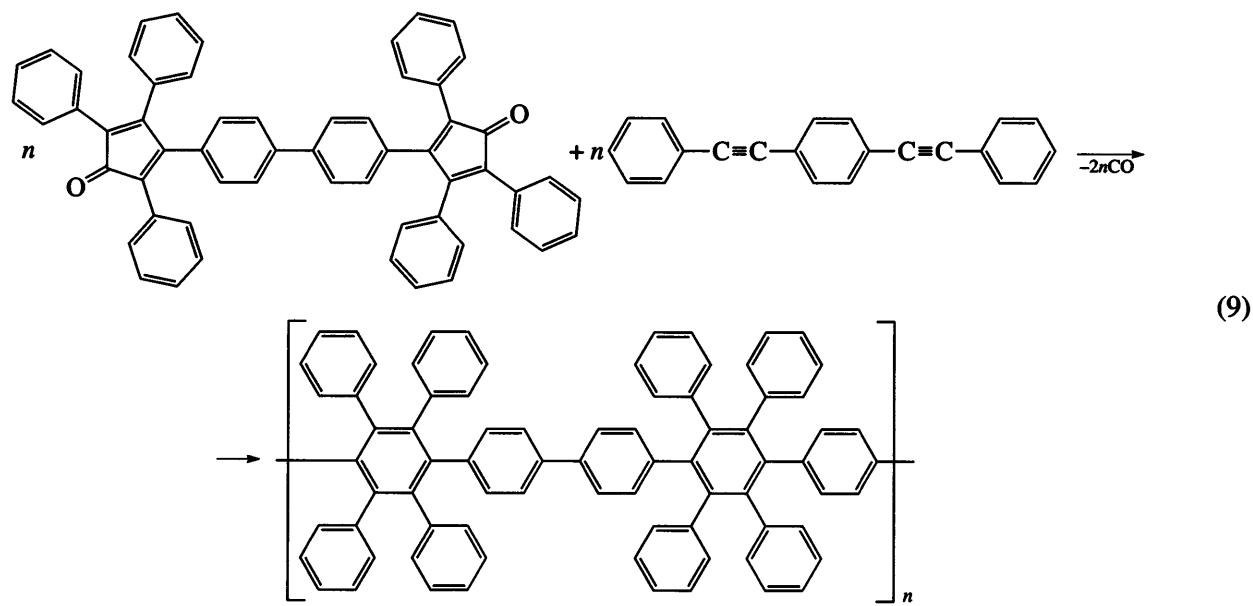
Изучение термических характеристик ВФПФ с применением ДТА и ДТГА показало, что все полимеры характеризуются высокими тепло- и термостойкостью. На кривых ДТА отмечены минимальные изменения, что не позволило судить о температуре стеклования полимеров.

При нагревании на воздухе все полимеры начинали быстро терять массу при 550°C; в атмосфере азота все они теряли ~30% массы при 575°C; при этом начиналась быстрая деструкция,

а выше 650°C деструктивный процесс замедлялся.

Сопоставимые температуры деструкции полимеров свидетельствуют о наличии идентичных "слабых мест", а именно высокофенилированных фениленовых групп во всех полимерах.

Значительно меньшее внимание было уделено ВФПФ на основе *bis*-(фенилэтиенил)ариленов. Так, в работе [34] упоминается о синтезе полимеров на основе 4,4'-*bis*-(2,3,5-трифенилцикlopентадиен-1-он-4-ил)дифенила и 1,4-*bis*-(фенилэтиенил)бензола:



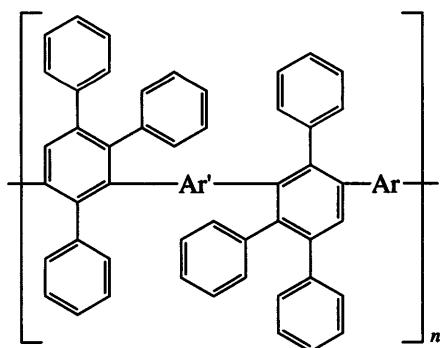
Упоминается о проведении синтеза в β-декалоле, однако детали синтеза и характеристики полимеров не приведены.

Более подробно такие процессы были исследованы в рамках работы [15], авторы которой синтезировали поли(октафенилтетрафенилен) путем взаимодействия 3,3'-(1,4-фенилен)-*bis*-(2,4,5-трифенилцикlopентадиенона) с 1,4-*bis*-(фенилэтиенил)бензолом.

Изучение влияния условий синтеза на вязкостные характеристики полимеров выявило, что

ВФПФ с наивысшей вязкостью ($[\eta] = 0.34 \text{ дL/g}$) был получен постадийной реакцией, включающей нагревание исходных соединений в открытом реакторе в β-декалоле при 240°C в течение 2 ч с последующим нагреванием при 330°C в течение 4 ч, а затем при 400°C в течение 2 ч. Синтезированный таким образом полимер растворялся в толуоле, но не плавился. Динамический ТГА полимера в вакууме ($\Delta T = 5 \text{ K/min}$) показал, что начальная потеря массы начиналась при 550°C, а выход кокса при 800°C составлял 62%.

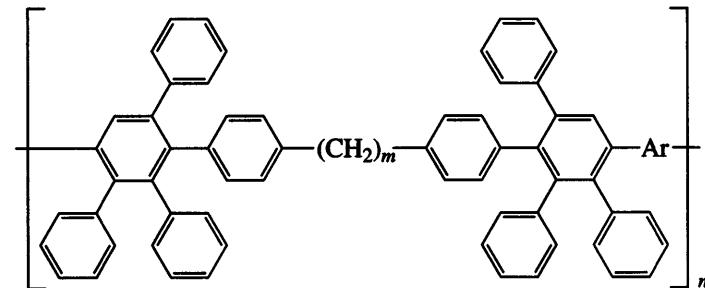
Таблица 1. Некоторые характеристики ВФПФ общей формулы [37]



$-Ar-$	$-Ar'-$	η_{sp} (толуол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-4}$	T_{destr}^* , °C (воздух)
		0.32	1.73	—
		0.26	—	550
		0.73	3.25	—
		0.46	—	550

* Здесь в табл. 2 и 3 T_{destr} определяли по точкам пересечения касательных на кривых динамического ТГА.

Таблица 2. Некоторые характеристики ВФПАФ общей формулы [17, 36]

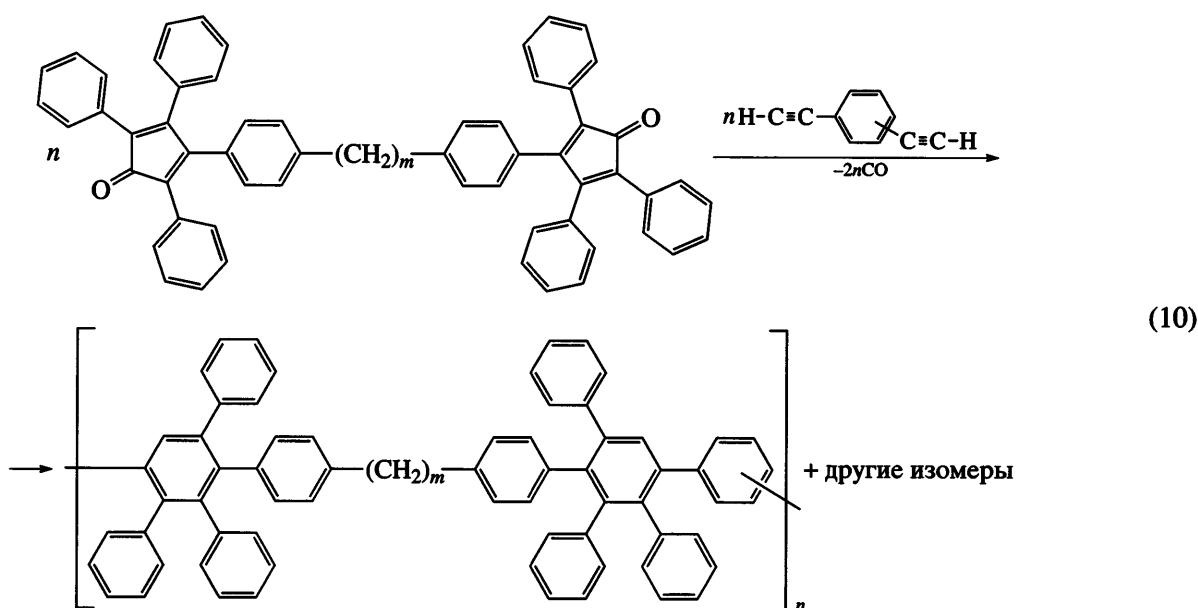


$-Ar-$	m	η_{sp} (толуол, 25°C), дл/г	Выход, %	$M_n \times 10^{-4}$	T_{destr} , °C	
					азот	воздух
	3	0.36	79	46.5	470	520
	4	0.61	90	58.4	485	520
	6	0.71	98	45.1	485	470
	10	0.60	91	48.5	480	470
	14	0.48	83	31.3	465	430
	3	0.52	77	59.0	470	500
	4	0.59	91	42.6	485	515
	6	1.51	75	63.4	485	520
	10	1.30	96	50.5	480	475
	14	0.77	88	32.7	465	440

Высокофенилированные полиалкиленфенилены

Ряд полимеров с фрагментами ВФПФ, соединенных между собой алкиленовыми цепочками, был получен взаимодействием *m*- и *n*-ди-

этинилбензолов с ГФЦД, содержащими 3, 4, 6, 10 и 14 метиленовых групп [17, 35, 36]. Синтез полимеров был осуществлен следующим образом:



(*m* = 3, 4, 6, 10, 14).

Все реакции синтеза высокофенилированных полиалкиленфениленов (**ВФПАФ**) проводили в запаянных ампулах при 225°C в течение 24 ч и при 250°C в течение 12 ч с использованием толуола в качестве растворителя.

В результате реакций были с высоким выходом (табл. 2) получены слегка окрашенные ВФПАФ, хорошо растворимые в органических растворителях; с увеличением метиленовых сегментов макромолекул растворимость полимеров улучшалась. Молекулярная масса ВФПАФ находилась в пределах 31300–63400 (табл. 2), а характеристическая вязкость – в интервале 0.36–1.51 дL/g.

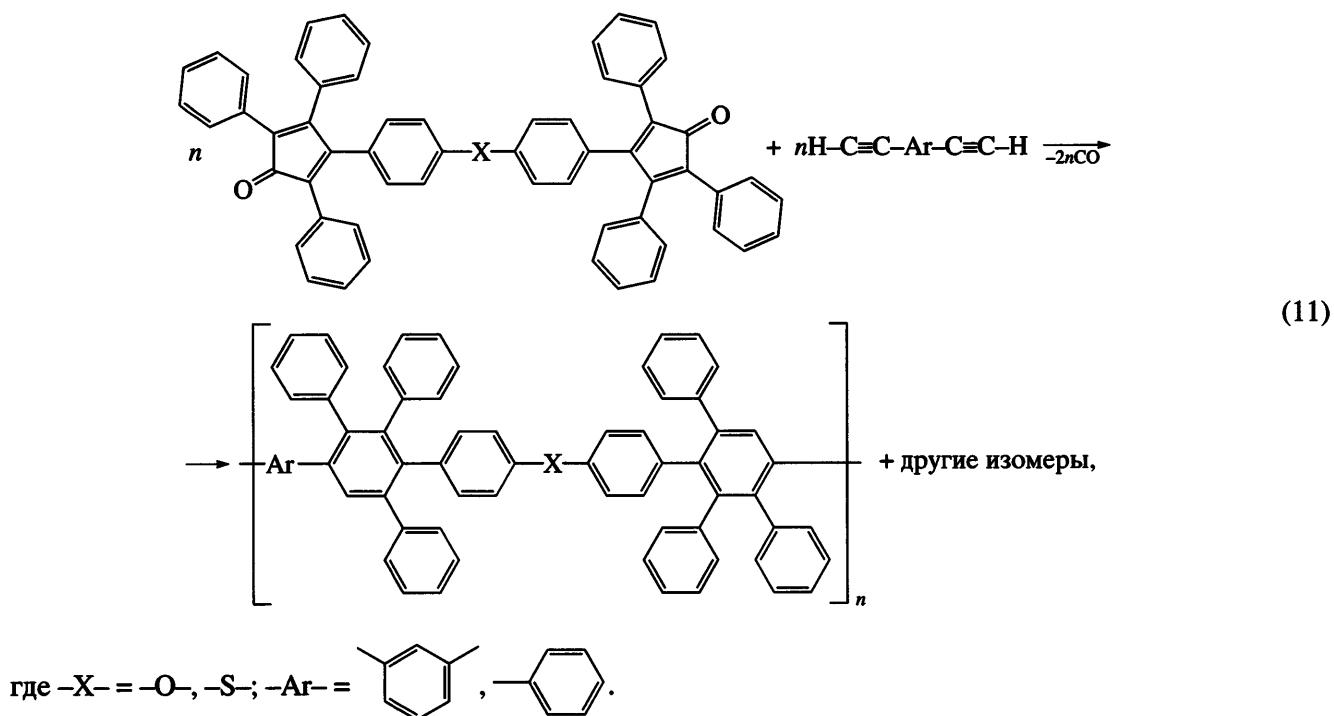
Согласно данным РСА все полимеры аморфны. На кривых ДТА наблюдался ряд плохо разрешенных переходов. Температура переходов второго порядка уменьшалась с ростом длины метиленовых цепочек, а полимеры с *m*-фениленовыми циклами имели меньшую температуру перехода

по сравнению с полимерами, содержащими *n*-фениленовые группы.

Согласно данным динамического ТГА в азоте полимеры начинали деструктироваться при 465–485°C. Некоторые полимеры были более термостойки на воздухе, чем в азоте (табл. 2), что, вероятно, связано с окислением метиленовых групп с образованием карбонильных групп.

Высокофенилированные полифениленоксиды и полифениленсульфиды

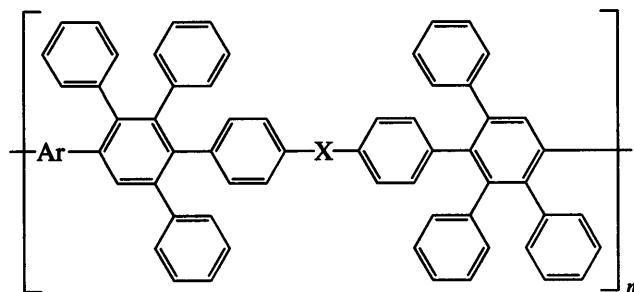
То обстоятельство, что введение электронодонорных групп в ГФЦД повышает их реакционную способность в реакции Дильса–Альдера, определило использование соответствующих бис-тетрациклонов в реакциях синтеза полимеров [35, 41]. Взаимодействие 3,3'-(оксида-*n*-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона) и 3,3'-(тиооксида-*n*-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона) с 1,3- и 1,4-диэтилбензолами было осуществлено в соответствии со схемой



Исследование кинетики полиприсоединения на примере взаимодействия 1,4-диэтилбензола с 3,3'-(оксида-*n*-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенил-

цикlopентадиеноном) [41] показало, что реакция подчиняется уравнению второго порядка, а константы скорости при 175, 200 и 225°C составляют

Таблица 3. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленоксидов и полифениленсульфидов общей формулы [35]



$-X-$	$-Ar-$	η_{sp} (толуол, 25°C), дL/g	$T_{дестр}$, °C (воздух)	Температура переходов, °C (ДТА)
$-O-$		0.32	550	145
$-S-$		0.26	550	—
$-O-$		0.61	550	195
$-S-$		0.40	550	150

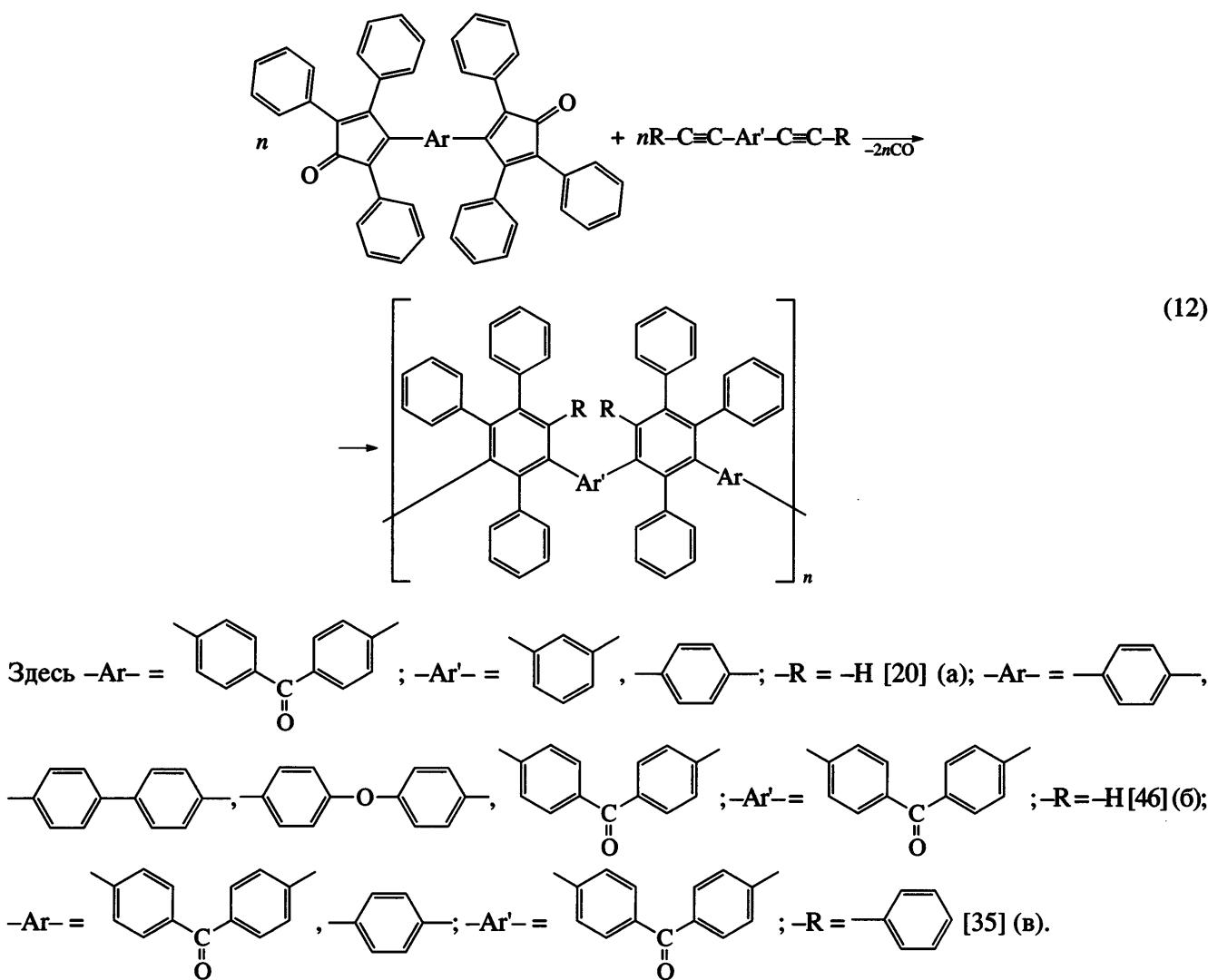
2.6×10^{-4} , 4.6×10^{-4} и 1.14×10^{-3} г/моль с соответственно. Параметры активации процессов, вычисленные из констант скоростей реакций, составляют $\Delta H = 52$ кДж/моль и $\Delta S = -48$ энтропийных единиц, что соответствует кинетическим характеристикам реакций Дильса–Альдера, которые имеют низкие значения ΔH и большие отрицательные значения ΔS [41].

Высокофенилированные полифениленоксиды и полифениленсульфины, отдельные свойства которых приведены в табл. 3, мало отличаются от ВФПФ, – для них свойственны та же термостойкость и столь же хорошая растворимость в

обычных органических растворителях. Кроме того, введение оксидных и сульфидных “мостиков” несомненно приводит к некоторому снижению теплостойкости полимеров.

Высокофенилированные полифениленкетоны

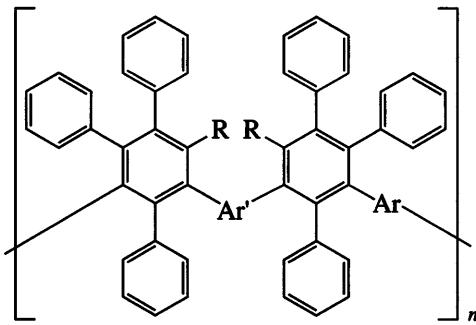
Высокофенилированные полифениленкетоны (ВФПФК) были получены на основе 3,3'-кетоди[*n*-фенилен-бис-(2,4,5-трифенилцикlopентадиенона)] [20], 4,4'-диэтинилбензофенона [46] и 4,4'-ди(фенилэтинилен)бензофенона [35] по схеме



Синтез ВФПФК согласно схеме (12а) был осуществлен в открытом реакторе в кипящем 1,2,4-

трихлоробензоле в течение 40 ч в токе аргона [20]. Реакции протекали гомогенно и приводили к

Таблица 4. Некоторые характеристики ПФПФК общей формулы [20, 35, 46]



-Ar-	-Ar'-	R	Temperatura, °C			Свойства пленок, 25°C	
			η_{sp} (m-крезол, 25°C), дЛ/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа
		H	0.82	592	306	635	80.4
		H	0.52	271	282	610	70.7
		H	0.88	692	340	600	79.8
		H	0.62	200	305	610	91.9
		H	0.73	309	258	598	76.7
		H	0.48	483	295	643	74.2
		C_6H_5	0.44	243	365	565	—
		C_6H_5	0.51	226	310	558	—

целевым полимерам, полностью растворимым в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и N-метилпирролидоне (МП). Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров равна 0.52 и 0.82 дл/г, а M_n полимеров (ГПХ) лежали в пределах $(271\text{--}692)\times 10^2$ (табл. 4).

Вязкостные характеристики полимеров на основе 1,4-диэтилбензола значительно превышали соответствующие характеристики полимеров на основе 1,3-диэтилбензола (табл. 4), что связано не только с большей ММ, но и с большей жесткостью их макромолекул.

Оба полимера показывают молекулярно-массовое распределение по Флори, т.е. некоторое увеличение полидисперсности по сравнению с наиболее вероятным, что может быть следствием образования в процессе синтеза макроциклов.

Растворимость и высокие молекулярные массы ВФПФК предопределили хорошие пленкообразующие свойства этих полимеров (табл. 4).

Температура стеклования полимеров составляла 306°C (полимер на основе 1,4-диэтилбензола) и 282°C (полимер на основе 1,3-диэтилбензола) (табл. 4). Согласно данным динамического ТГА, полимеры теряли 10% массы на воздухе при 610–635°C.

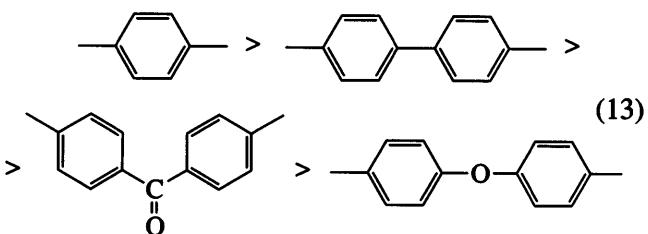
Синтез ВФПФК по схеме (12б) был проведен в 1,2,4-трихлорбензole при 130–140°C в течение 7 ч [46], т.е. в значительно более мягких условиях, чем синтез на основе диэтинилариленов, свободных от электроноакцепторных групп [35–38]. Это согласуется с существующими представлениями об активации диенофилов, участвующих в реакции Дильса–Альдера, электроноакцепторными группами [9–11]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с приведенной вязкостью 0.5%-ных растворов 0.48–0.88 дL/g (табл. 4), которой соответствовали $M_n = (200\text{--}692)\times 10^2$.

Подобно рассмотренным выше полимерам, ВФПФК на основе 4,4'-диэтилбензофенона

растворимы в толуоле, ДМФА, ДМСО, МП и других растворителях.

Сочетание хорошей растворимости и высокой ММ полимеров предопределило возможность получения на их основе высококачественных пленок (табл. 4).

Температура стеклования ВФПФК, определенная термомеханическим методом, составляет 258–340°C; в зависимости от природы центральных фрагментов использованных ГФЦД они образуют ряд



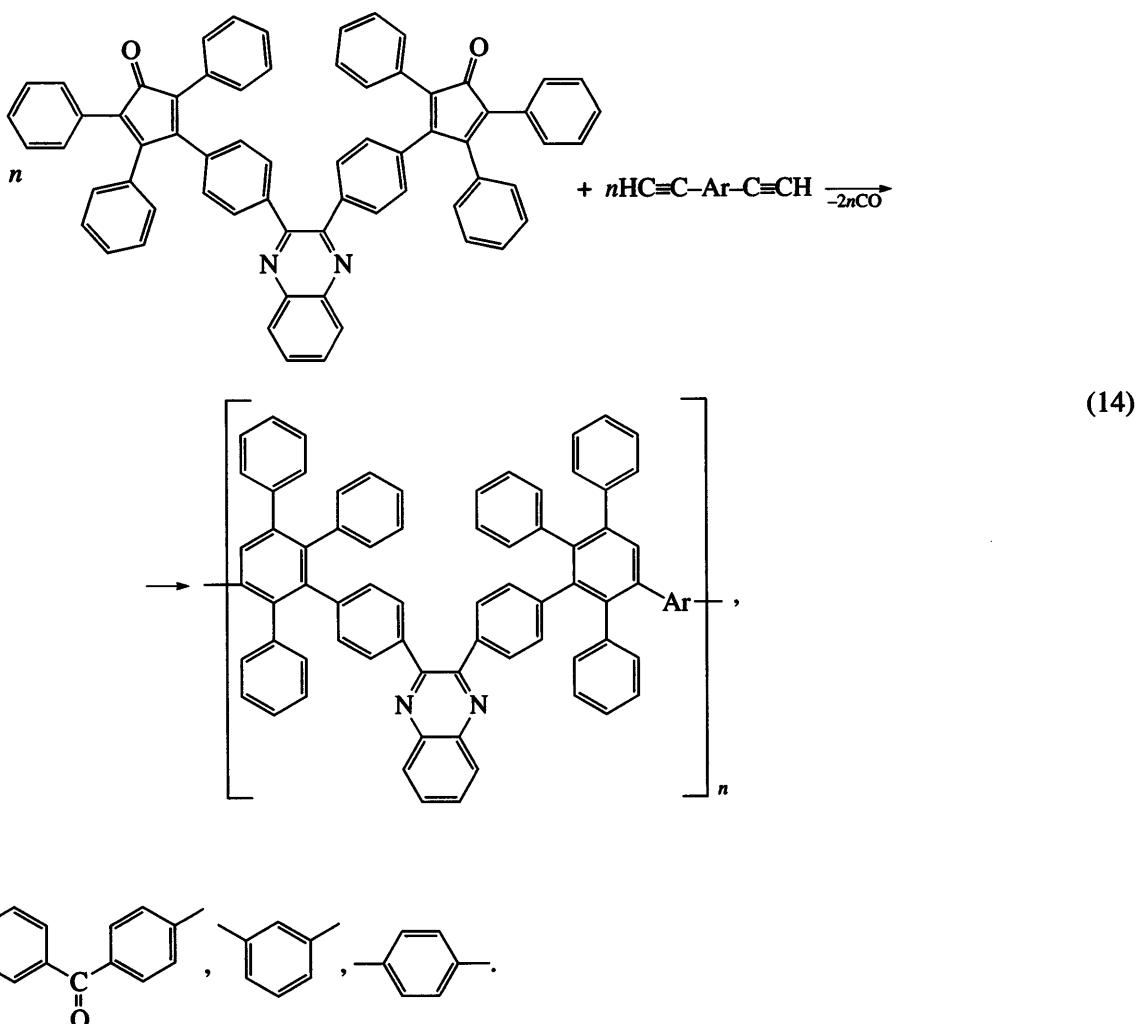
При нагревании на воздухе полимеры теряли 10% массы при 598–643°C, а в аргоне – при 630–658°C.

Синтез ВФПФК (схема 12в) был проведен в кипящем 1,2,4-трихлорбензole [35]; реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, растворимых в толуоле, ксиоле, хлороформе и других органических растворителях. Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров составляла 0.44–0.51 дL/g, что соответствует $M_n = (226\text{--}243)\times 10^2$ (табл. 4).

Температура стеклования полимеров равна 310–365°C, а температура потери 10% массы при нагревании на воздухе – 558–565°C.

Высокофенилированные полифенилены, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты

Высокофенилированные полифенилены, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты, были получены взаимодействием хиноксал-2,3-ди[*n*-фенилен-бис-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона)] с 1,3-диэтилбензолом [20], 1,4-диэтилбензолом [21] и 4,4'-диэтилбензофеноном [46]:



По аналогии с описанным выше синтезом ВФПФК, получение этих полимеров было осуществлено в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона (при использовании 1,3- и 1,4-диэтинилбензолов) [21] и при 130–140°C в течение 7 ч (при использовании 4,4'-диэтинилбензофенона) [46]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых представлены в табл. 5.

Сравнение свойств ВФПФ, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы (табл. 5), со свойствами ВФПФК (табл. 4) свидетельствует о том, что первые обладают существенно меньшими вязкостными характеристиками и M_n , что может быть связано с меньшей реакционной способностью хиноксал-2,3-диилсодержащего ГФЦД. С

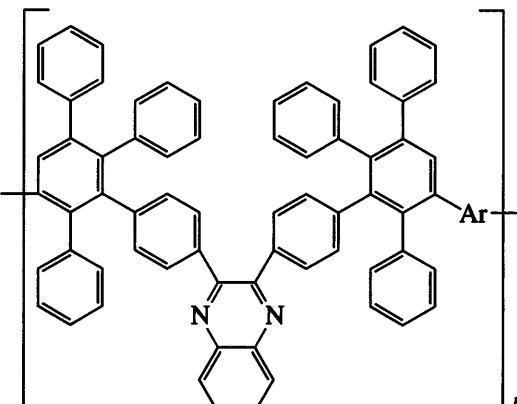
другой стороны, полимеры с хиноксал-2,3-диильными группами характеризуются более высокой температурой стеклования по сравнению с ВФПФК.

Подобно рассмотренным полимерам, содержащим высокофенилированные фениленовые группы, хиноксал-2,3-диилсодержащие полимеры легко растворимы в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП. Несмотря на их растворимость, полимеры не являются хорошими пленкообразователями, что, вероятно, обусловлено их невысокой ММ.

Высокофенилированные полифенилены, содержащие имидные циклы

Высокофенилированные полифенилены, содержащие имидные циклы и простые эфирные

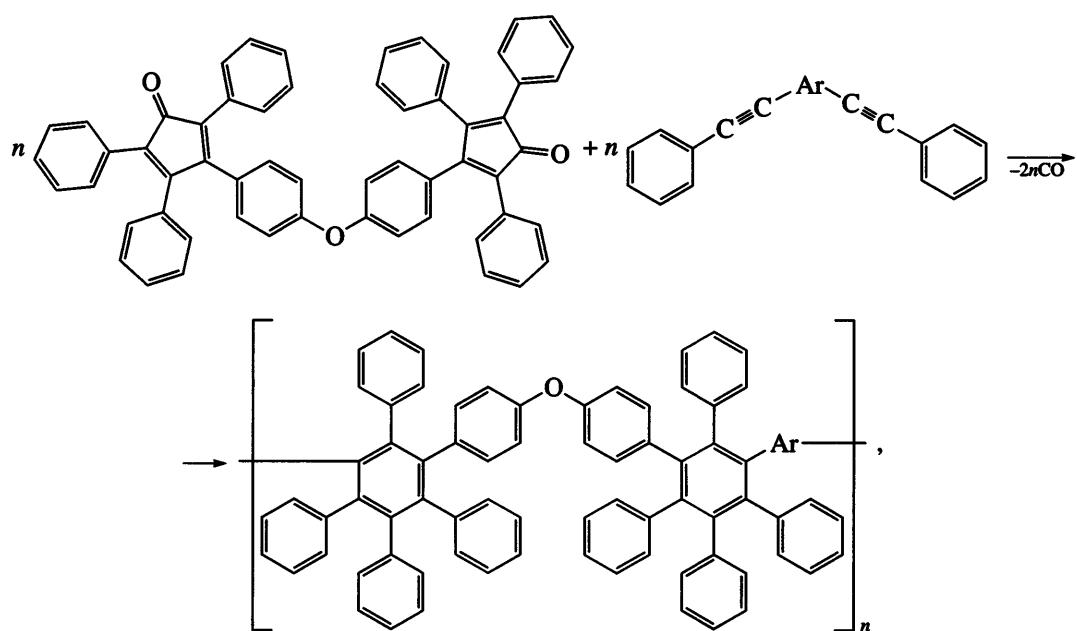
Таблица 5. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы и отвечающих общей формуле [20, 46]

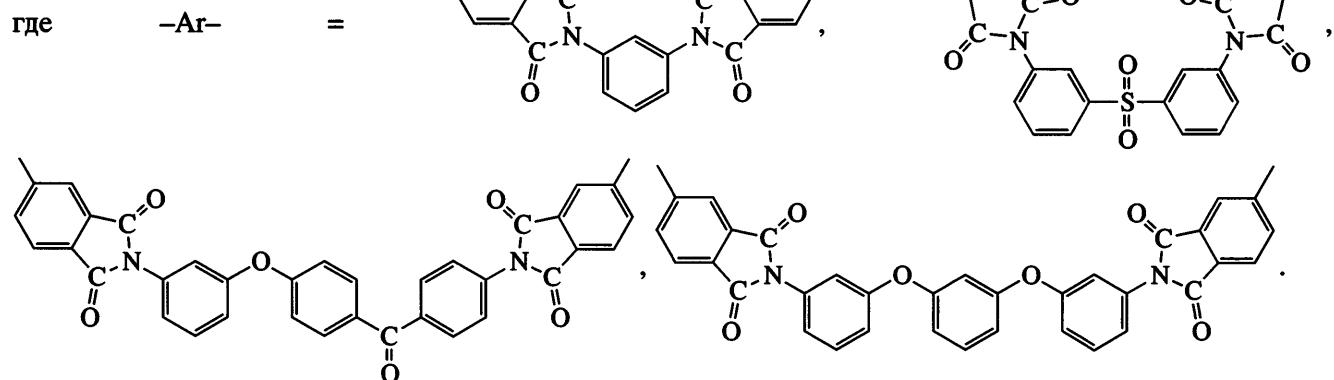


-Ar-	$\eta_{\text{пр}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	Temperatura, °C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)
	0.19	73	315	625
	0.18	64	308	628
	0.29	80	301	630

связи, синтезированы взаимодействием 3,3'-окси-ди-(*n*-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенилцикlopента-

диенона) с рядом бис-(фенилэтиенил)ариленов с имидными циклами [33] следующим образом:



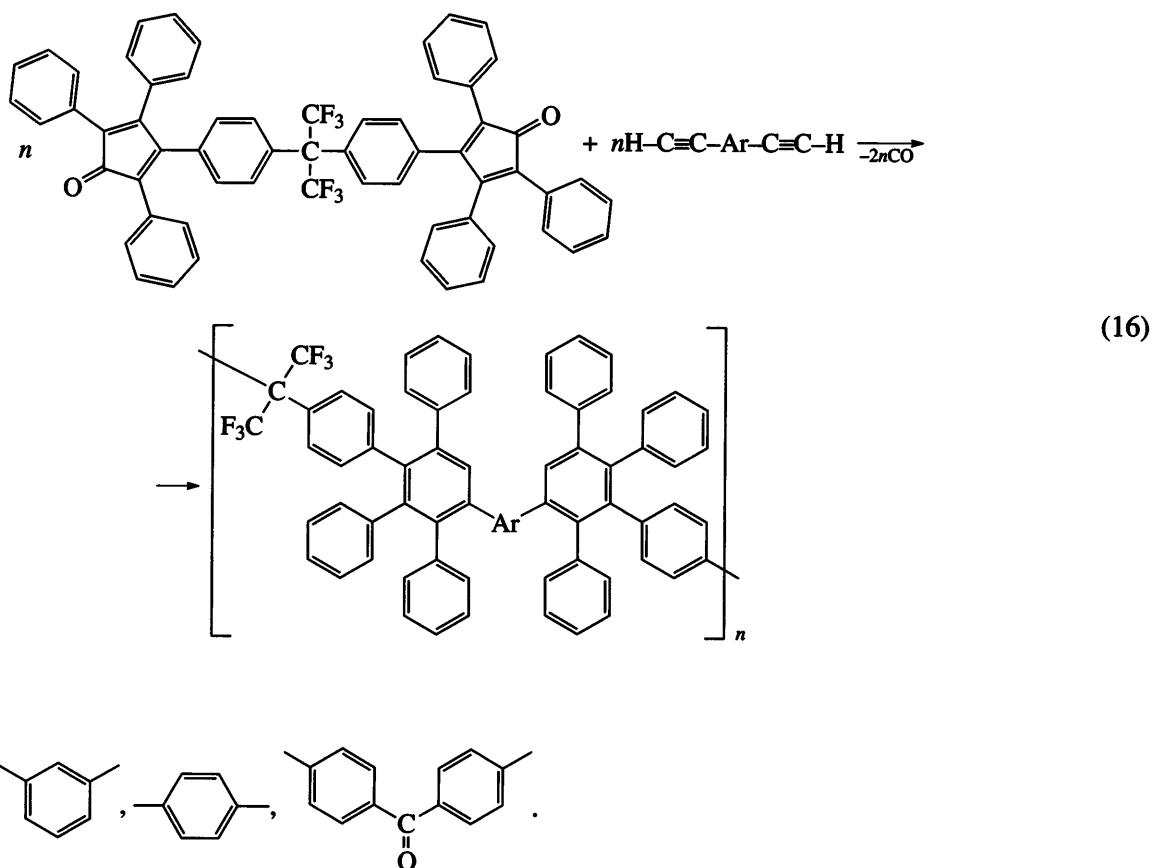


Синтез полимеров был осуществлен в кипящем α -хлорнафталине; реакции протекали гомогенно и приводили к полимерам, растворимым в хлороформе, ДМСО, МП и ДММА. Логарифмическая вязкость 0.5%-ных растворов полимеров в хлороформе составляла 0.43–1.08 дL/g (табл. 6), что позволило получить поливом из растворов в хлороформе прозрачные эластичные пленки. Температура стеклования полимеров составляет 260–334°C (табл. 6), причем между температурой стеклования и жесткостью макромолекул наблюдается четкая зависимость. В частности, температура стеклования наиболее жесткого полимера равна 334°C, а наименее жесткого 260°C. Температура 10%-ной потери массы для различных полимеров составляла 499–521°C на воздухе и 523–561°C в гелии (табл. 6).

Высокофенилированные полифенилены, содержащие гексафторизопропилиденовые группы

ВФПФ характеризуются большим свободным объемом, обусловленным наличием

многочисленных фенильных заместителей и структурной изомерии. Эти факторы, как известно [47, 48], определяют пониженную диэлектрическую проницаемость полимерных систем. С целью достижения возможно меньшей диэлектрической проницаемости в ВФПФ были введены гексафторизопропилиденовые группы [18, 46, 49], для чего было осуществлено взаимодействие 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[2,4,5-трифенил-3-(*n*-фенилен)цикlopентадиен-1-он]пропана [18] с 1,3-, 1,4-диэтилбензолом и 4,4'-диэтилбензофеноном [46]. Синтез ВФПФ, содержащих гексафторизопропилиденовые группы, был проведен в



Здесь $-Ar-$ =

Реакции синтеза полимеров с применением *m*- и *n*-диэтилбензолов осуществляли в кипящем 1,2,4-трихлорбензole в течение 40 ч в токе аргона [18, 49], тогда как реакции с применением более реакционноспособного 4,4'-диэтилбензофенона проводили в том же растворителе, но при 130–140°C в течение 7 ч [46]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию целевых продуктов, полностью растворимых в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП.

Как видно из табл. 7, полимеры на основе 1,4-диэтилбензола и 4,4'-диэтилбензофенона обладали M_n , достаточными для проявления пленкообразующих свойств. Температура стеклования

полимеров равна 280–290°C, а температуры, соответствующие 10%-ной потере массы, составляли 593–610°C в аргоне.

Изучение диэлектрических характеристик синтезированных полимеров показало, что введение гексафтторизопропилиденовых групп способствует уменьшению диэлектрических постоянных на 0.2–0.3.

Высокофенилированные полифениленэтинилены

Высокофенилированные полифениленэтиллены (ВФПФЭ) были получены при ис-

Таблица 6. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов, содержащих имидные циклы и отвечающих общей формуле [33]

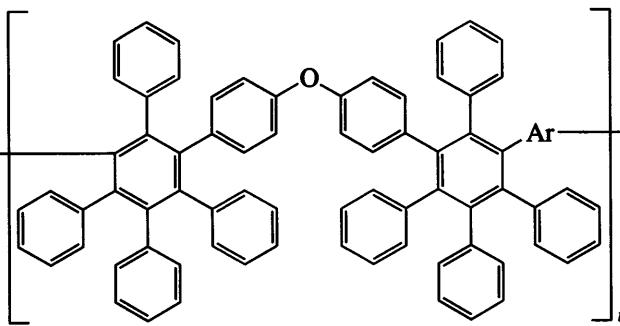
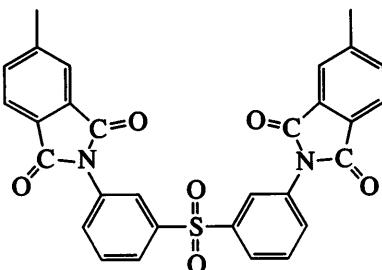
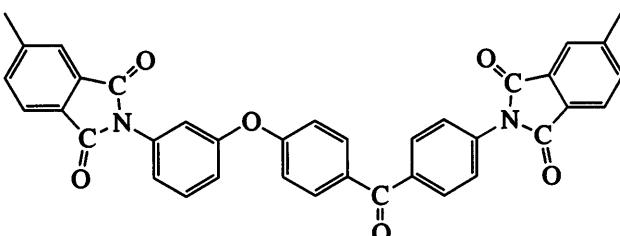
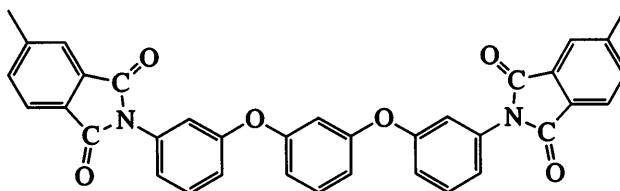
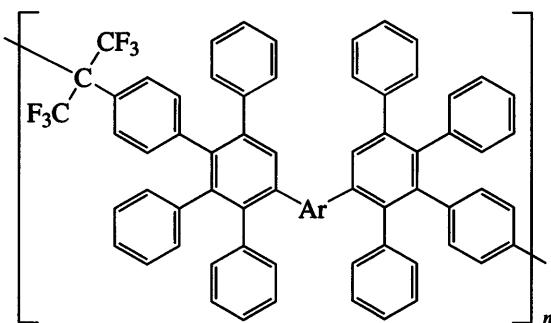
--Ar--	$\eta_{\text{дл}} (\text{CHCl}_3, 25^\circ\text{C}), \text{ дL/g}$	Temperatura, $^\circ\text{C}$	
		стеклования	10%-ной потери массы (воздух)
	0.70	334	521
	0.43	297	520
	1.08	287	499
	0.57	260	513

Таблица 7. Некоторые характеристики ВФПФ, содержащих гексафтторизопропиленовые группы и отвечающих общей формуле [18, 46, 49]



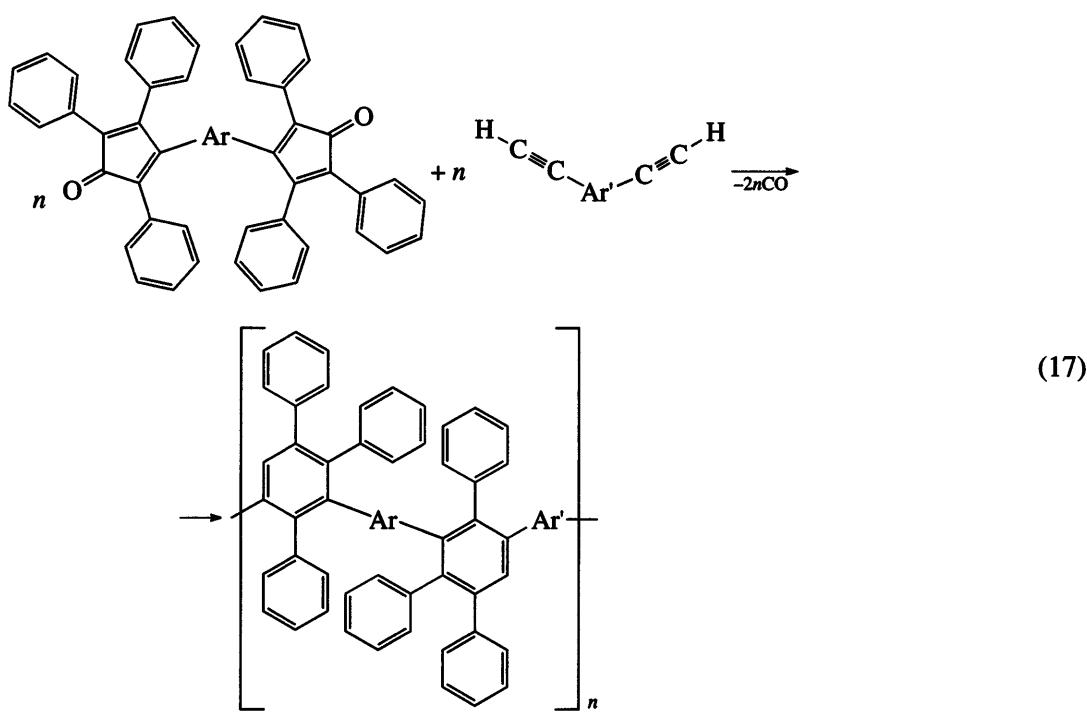
-Ar-	η_{sp} (толуол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-2}$	Температура, °C		Свойства пленок при 25°C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %
-	0.98	43.40	290	580	50.1	3.4
-	0.57	10.80	280	578	-	-
-	0.89	36.68	258	570	78.0	6.6

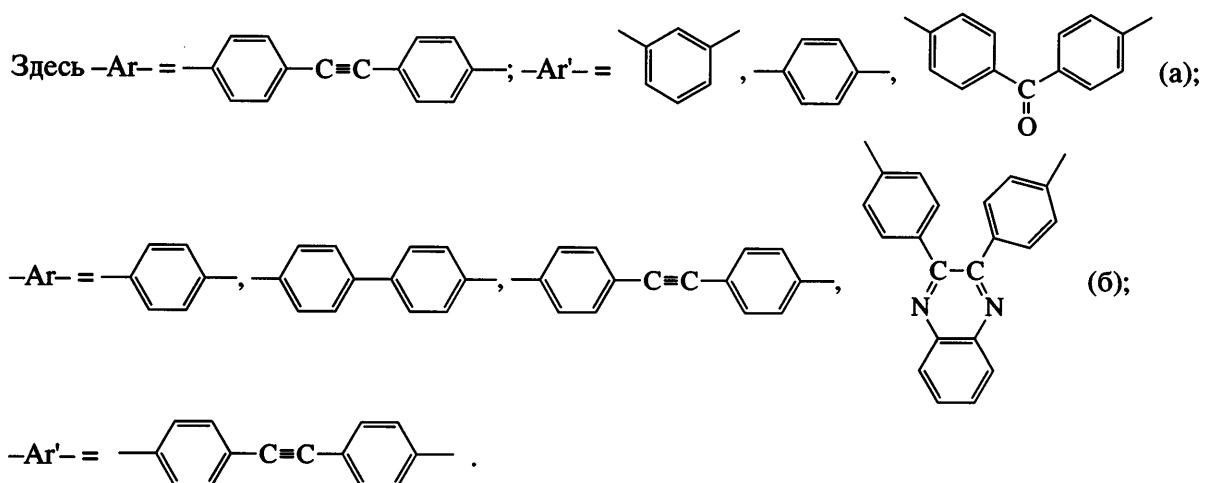
пользовании в качестве исходных соединений

4,4'-бис-(2,3,5-трифенилцикlopентадиен-1-

он-4-ил)толана [19, 50] или 4,4'-диэтилтол-

ана [19, 46]:





ВФПФЭ на основе 1,3- и 1,4-диэтинилбензола (схема (17)) синтезированы в 1,2,4-трихлорбензоле при повышении температуры от 120 до 220°C в течение 4 ч и последующем нагревании при 220°C в течение 40 ч. При быстром подъеме температуры наблюдалось образование геля, обусловленное, вероятно, реакциями “сшивания” по тройным связям $-C\equiv C-$ [51–54].

ВФПФЭ, синтезированные в оптимальных условиях, растворялись в аprotонных растворителях (ДМФА, ДМСО, DMAA, МП) и обладали умеренными вязкостными характеристиками (табл. 8). Полимеры с наибольшими вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками образуют пленки.

На кривых ДСК всех полимеров наблюдаются широкие экзотермы, достигающие максимума при 342–380°C, связанные, вероятно, с “сшиванием” полимеров за счет реакций тройных связей $-C\equiv C-$ [51–54].

Согласно данным термомеханического анализа и динамического ТГА, полимеры имеют температуру стеклования 318–345°C и теряют 10% массы на воздухе при 564–591°C (табл. 8).

Легко протекающие реакции синтеза ВФПФЭ можно рассматривать как новый метод синтеза полиариленэтиленов – полимеров с многообещающими электрооптическими свойствами [55–58].

Высокофенилированные полифениленазобензолы

Высокофенилированные полифениленазобензолы получены взаимодействием 4,4'-диэтинилазобензола с различными бис-(триарилцикlopентадиенонами) [31]:

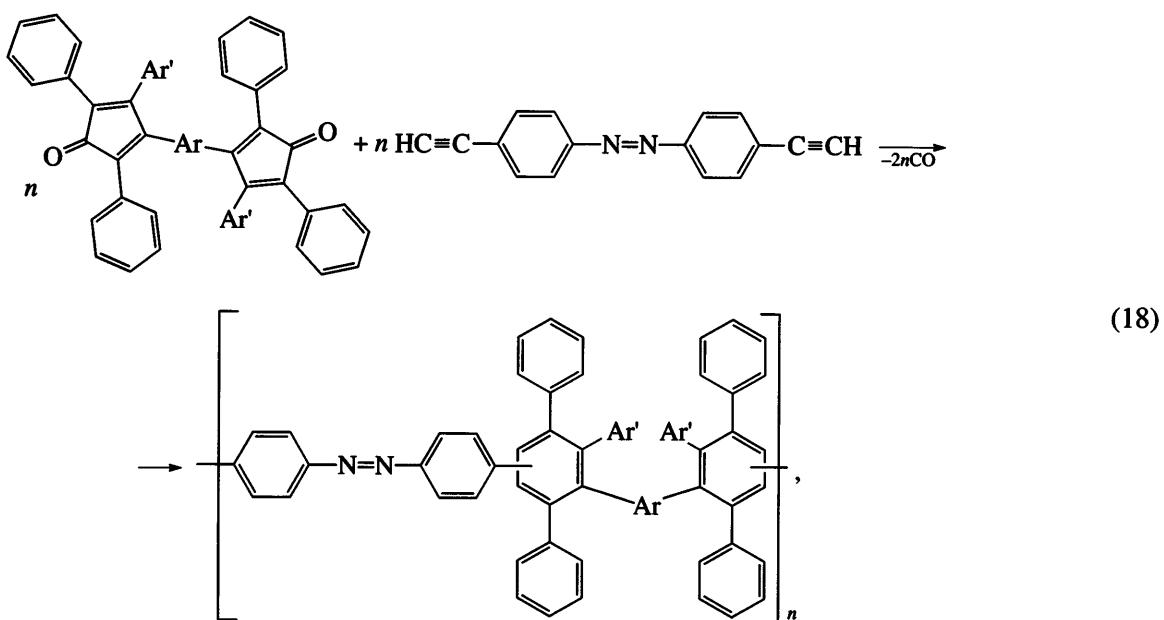
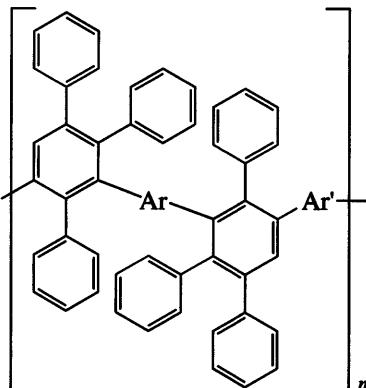


Таблица 8. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленэтиниленов общей формулы [19, 46, 50]



$-Ar-$	$-Ar'-$	η_{sp} (ДМФА, 25°C), дл/г	Temperatura, °C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)
		0.62	345	590
		0.41	328	570
		0.51	330	591
		0.91	340	564
		0.86	335	575
		0.41	318	569
		0.68	329	580

Таблица 9. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленазобензолов общих формул [31]

-Ar-	-Ar'-	η_{sp} (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Temperatura, °C		Механические свойства пленок при 25°C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %
		0.52	310	520	40	6
		0.71	275	500	50	5
		0.65	290	510	40	8
		0.60	300	490	45	8

где $-Ar-$ = , , ; $-Ar'$ = , .

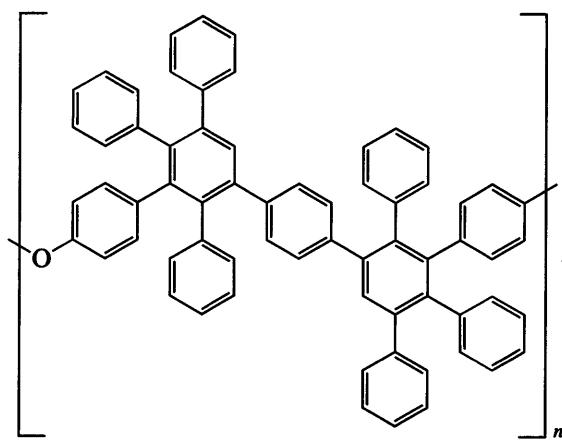
Полимеры синтезированы в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C в течение 10 ч. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с выходом, близким к количественному.

Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленазобензолов приведены в табл. 9. Подобно другим ВФПА, синтезированные полимеры хорошо растворяются при комнатной температуре в таких растворителях, как МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, *m*-крезол, хлороформ, метиленхлорид, толуол, *n*-ксилол.

Фотохромные свойства полученных полимеров зависят как от их структуры и вязкости, так и от межмолекулярного взаимодействия.

Применение высокофенилированных полиариленов

Наличие у высокофенилированных полиариленов таких свойств, как высокие термо- и теплостойкость, высокие ММ и растворимость в органических растворителях, определяют возможность их использования в качестве термостойких пленочных материалов; следует, однако, отметить, что пленки на основе высокофенилированного полифениленоксида

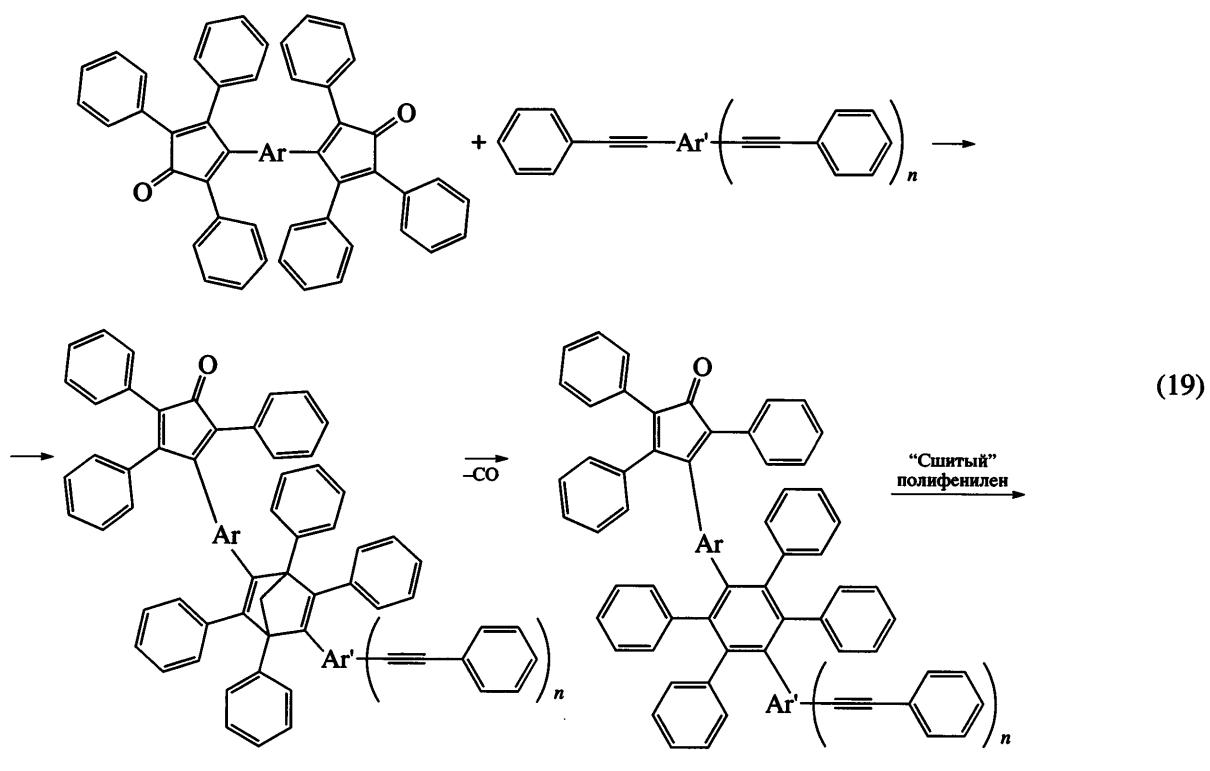


политые из бензола, были достаточно хрупкими [59].

Электрофизические свойства данного полимера в температурном интервале 23–280°C при частоте 100–100000 Гц представляются весьма интересными в силу сохранения фактора низких ди-

электрических потерь вплоть до очень высоких температур. Диэлектрические постоянные мало зависят от частоты при любой температуре и медленно изменяются с ростом температуры при постоянной частоте; высокофенилированный полифениленоксид является хорошим изолятором при комнатной температуре [59].

Высокофенилированные полиарилены имеют меньшие значения диэлектрических постоянных (2.65–3.00 при 0%-ной влажности) [46], чем типичные полиимиды [47, 48], что может быть обусловлено высоким свободным объемом, гидрофобностью высокофенилированных полиариленов и отсутствием или малым количеством в них полярных групп. Эти достоинства высокофенилированных полиариленов были использованы в рамках создания высококачественных диэлектрических материалов SILK, базирующихся на “сшитых” полифениленах [60, 61], синтезируемых согласно схеме



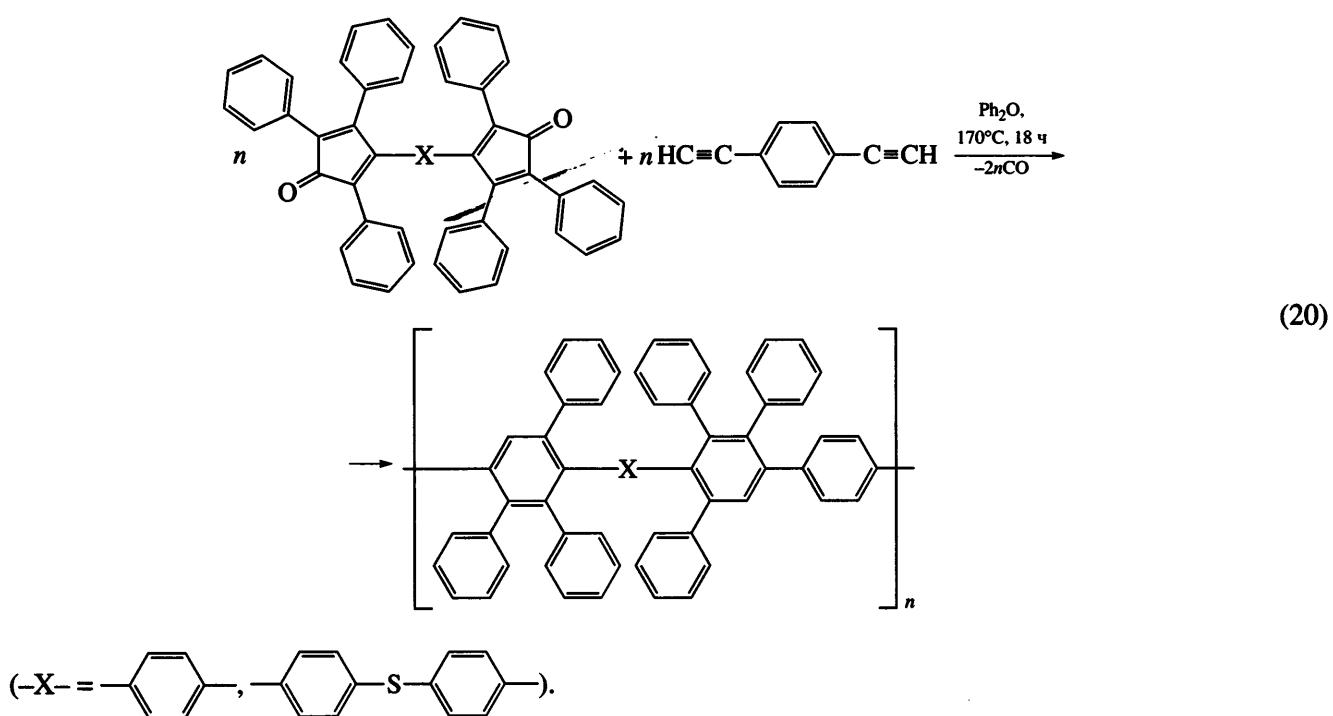
При получении высокофенилированных “сшитых” полиариленов из ГФЦД и ацетиленсодержащих мономеров, образующиеся вначале олигомеры растворимы в органических растворителях и могут быть переработаны; дальнейшие превращения их приводят к “сшитым” полимерам, обла-

дающим свойствами, необходимыми для межслойных диэлектриков [60, 61].

Высокофенилированные полиарилены являются перспективными для использования в качестве газоразделительных мембран [62]. В силу стерических факторов фенильные циклы прояв-

ляют тенденцию к ортогональной ориентации, что ведет к увеличению свободного объема полимера и повышению проницаемости мембран [63], а также к снижению сегментальной подвижности

и росту селективности. Высокофенилированные полиарилены, используемые для газоразделительных мембран, были получены следующим образом:



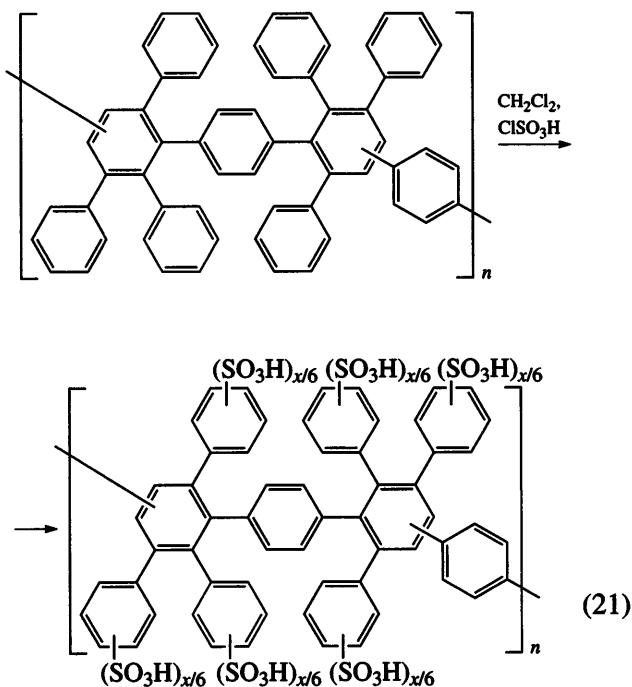
Исследования газоразделительных свойств мембран на таких объектах, как кислород, азот, метан, водород, двуокись углерода и гелий, показало, что простейший высокофенилированный полифенилен с $X = n\text{-C}_6\text{H}_4$ в схеме (20) характеризуется селективностью в паре $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 4.1 : 1$ и проницаемостью $P_{\text{O}_2} = 1.9$ и $P_{\text{N}_2} = 0.47$ баррер.

Введение “мостиковых” (например, сульфидных) групп приводит к уменьшению плотности упаковки и увеличению свободного объема, что сопровождается уменьшением селективности ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.1 : 1$) и увеличением проницаемости ($P_{\text{O}_2} = 2$ и $P_{\text{N}_2} = 7.2$ баррер).

Весьма многообещающим представляется применение функционализированных и в первую очередь сульфированных ВФПФ [64] в качестве протонопроводящих мембран для топливных элементов – материалов, привлекших в последние годы значительное внимание исследователей [65–70].

В рамках работы [64] сульфированный высокофенилированный полиарилен синтезирован

путем обработки соответствующего нефункционализированного полимера хлорсульфоновой кислотой в среде метиленхлорида:



В принципе сульфирование может привести к полимерам, содержащим шесть сульфокислотных групп, однако в реальности в зависимости от условий сульфирования образуются полимеры, содержащие 0.8–2.1 сульфокислотных групп на элементарное звено.

Высокомолекулярные ($M_n = (5.5\text{--}8.9) \times 10^4$; $M_w = (12.0\text{--}17.2) \times 10^4$) полимеры, растворимые в DMAA и МП, были использованы для получения мембран с протонной проводимостью, равной 13–123 мС/см, обладающих высокими деформационно-прочностными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция Дильса–Альдера с использованием гексафенилзамещенных бисцикlopентадиенонов в качестве бисдиенов и диэтинильных ароматических соединений в качестве бисдиенофилов является эффективным методом синтеза высокофенилированных полиариленов, характеризующихся рядом привлекательных свойств. Реакция открывает возможность получения уникальных ароматических полимеров, обладающих высокими молекулярно-массовыми характеристиками, растворимостью в органических растворителях, выдающимися термическими характеристиками. Материалы на основе высокофенилированных полиариленов имеют низкую диэлектрическую проницаемость и представляют интерес для электроники и микроэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassidy P.E. // Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Critchley J.P., Wright W.W. // Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
3. Structure and Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.R. New York: Academic, 1977.
4. Коршак В.В., Рusanov А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 459.
5. Harris F.W., Hsu S.L.C. // High Perform. Polym. 1989. V. 1. № 1. P. 3.
6. Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci. Revs. 1971. V. 6. № 1. P. 1.
7. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S., Cherkasova G.M. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 807.
8. Ogliaruso M.A., Romanelli M.G., Becker E.I. // Chem. Revs. 1965. V. 65. № 3. P. 261.
9. Fringuelli F., Taticchi A. // The Diels-Alder Reaction. Selected Practical Methods. New York: Wiley, 2002.
10. Kobayashi S., Jorgensen K.A. // Cycloaddition Reactions. Organic Synthesis. New York: Wiley, 2001.
11. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 279.
12. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 59.
13. Ogliaruso M.A., Shadoff L.A., Becker E.I. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2725.
14. Ogliaruso M.A., Becker E.I. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 3354.
15. Wrasiclo W.J., Augl J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1969. V. 7. № 7. P. 519.
16. Рusanov А.Л., Кештов М.А., Кештова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кирилов А.А., Киреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 2. С. 318.
17. Stille J.K., Rakutis R.O., Mukamal H., Harris F.W. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 5. P. 431.
18. Рusanov А.Л., Кештов М.А., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Хохлов А.Р., Благодатских И.В., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 404.
19. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. № 2. P. 153.
20. Рusanov А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кештова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
21. Hay A.S. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 637.
22. Sonogashira K., Tohda Y., Hagiwara N. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 16. № 50. P. 4467.
23. Takanashi S., Sonogashira K., Yagiwara N. // Synthesis. 1980. V. 8. P. 627.
24. Austin W.B., Bilow N., Kellaghan W.J., Law K.S.Y. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 2280.
25. Royles B.J.L., Smith D.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1994. № 4. P. 355.

26. Heck R.F. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2323.
27. Neenan T.X., Whitesides G.W. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 2489.
28. Pocard N.L., Alsmeyer D.C., McCreery R.L., Neenan T.X., Callstrom M.R. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 771.
29. Hutton H.D., Huang W., Alsmeyer D.C., Kometani J., McCreery R.L., Neenan T.X., Callstrom M.R. // J. Mater. Chem. 1993. V. 5. P. 1110.
30. Kwock E.W., Baird Jr.T., Miller T.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2935.
31. Кеитов М.Л., Венидиктова О.В., Барачевский В.А., Васнев В.А., Петровский П.В., Ходлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 288.
32. Reinhardt B.A., Arnold F.E., Tsai T.T. // New Monomers and Polymers / Ed. by Culbertson B.W., Pittman C.U. New York: Plenum Press, 1983. P. 41.
33. Mehta R.M., Bass R.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 1. P. 505.
34. Ried W., Freitag D. // Naturwissenschaften. 1966. V. 53. P. 505.
35. Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Меньшов В.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 20.
36. Mukamal H., Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1967. V. 8. № 1. P. 496.
37. Mukamal H., Stille J.K., Harris F.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 11. P. 2721.
38. Stille J.K., Noren G.K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1969. V. 7. № 7. P. 525.
39. Stille J.K., Gilliams Y. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 515.
40. Ried W., Freitag D. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1968. V. 7. № 11. P. 835.
41. Stille J.K., Noren G.K. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 1. P. 49.
42. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3523.
43. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова Н.А., Аверина М.С., Кеитов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
44. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кеитов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 297.
45. Цветков Н.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Кузьмина О.А., Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Аверина М.С., Булычева Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1695.
46. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.
47. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
48. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 3.
49. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Askadskii A.A., Shchegolikhin A.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 2. P. 794.
50. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 399.
51. Gao Ch., Paventi M., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 3. P. 413.
52. Jayaraman S., Srinivasan R., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 10. P. 1551.
53. Delfort B., Lucotte G., Cormier L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 9. P. 2451.
54. Lindley P.M., Reinhardt B.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 7. P. 1061.
55. Giesa R. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 36. № 4. P. 631.
56. Weder Ch., Wrighton M.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 15. P. 5157.
57. Steiger D., Smith P., Weder Ch. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 643.
58. Weder Ch., Sarwa C., Montali A., Bastiaansen C., Smith P. // Science. 1998. V. 279. № 5349. P. 835.
59. Stille J.K. // Makromol. Chem. 1972. B. 154. S. 49.
60. Godschalx J.P., Romer D.R., So Y.H., Lysenko Z., Mills M.E., Buske G.R., Townsend III P.H., Smith Jr.D.W., Martin S.J., DeVries R.A. Pat. 5965679 USA. 1999.

61. Martin S.J., Godschalk J.P., Mills M.E., Shaffer E.O., Townsend P.H. // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. № 23. P. 1769.
62. Fujimoto Cy.H., Loy D.A., Wheeler D.R., Jamison G.M., Cornelius C.J. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 2002. V. 43. № 2. P. 1376.
63. Park J.Y., Paul D.R. // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 125. № 1. P. 23.
64. Fujimoto Cy.H., Hickner M.A., Cornelius C.J., Loy D.A. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 12. P. 5010.
65. Kerres J.A. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 185. № 1. P. 3.
66. Jannasch P. // *Curr. Opin. Coll., Interface Sci.* 2003. V. 8. № 1. P. 96.
67. Hickner A.M., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
68. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M. // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 179. P. 83.
69. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Рusanов А.Л. // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
70. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Рusanов А.Л., Лихачев Д.Ю. // *Электрохимия.* 2007. Т. 43. № 5. С. 515.

Highly Phenylated Polyarylenes: Synthesis, Properties, and Applications

A. L. Rusanov^a, D. Yu. Likhachev^b, N. V. Kostoglodov^c, and N. M. Belomoina^a

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

^b *Materials Research Institute, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

^c *United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, str. 2, Moscow, 119333 Russia*

e-mail: alrus@ineos.ac.ru

Abstract—The syntheses of highly phenylated polyarylenes (polyphenylenes, polyalkylenephenylenes, poly(phenylene oxides), poly(phenylene sulfides), poly(phenylene ketones), and poly(phenylene ethynylbenes)) based on the interaction of hexaphenyl-substituted bis(cyclopentadienes) of the appropriate structure with diethynylarylenes via the Dields–Alder reaction are considered. Alternating polymers containing no less than six phenyl substituents per repeating unit and characterized by the isomerism of backbone chains combine unique solubility in common organic solvents with excellent thermal characteristics. Highly phenylated polyarylenes are of interest as materials for electronics, microelectronics, membrane techniques, and fuel cells.