

УДК 541.64 + 678.675

ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов

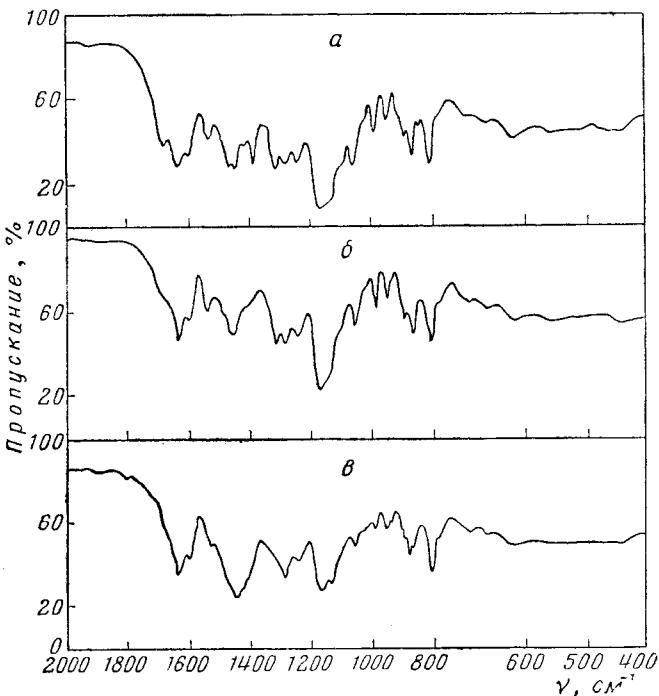
В течение последних 10—15 лет исследователи особенно много внимания уделяют поиску термостойких полимеров.

В 1959 г. появился патент Бринкера и Робинсона [1], в котором описан синтез относительно термостабильных полибензимидазолов конденсацией в автоклаве соединений, содержащих бис-*o*-диаминофенильные группы, с алифатическими дикарбоновыми кислотами. Такие полибензимидазолы претерпевают полное разложение при 470° в атмосфере азота. С целью повышения термостабильности Марвел с сотрудниками синтезировали полимеры, в которых бензимидазольные циклы соединены не метиленовыми цепочками, а фениленовыми [2] или дисилоксановыми звеньями [3]. Эти полимеры получены конденсацией в расплаве дифениловых эфиров соответствующих дикарбоновых кислот с 3,3'-диаминобензидином в атмосфере азота. Полностью ароматические полибензимидазолы оказались действительно более термостойкими, чем полимеры Бринкера и Робинсона, но они также отличаются от последних высокой жесткостью, кристалличностью и плохой растворимостью в обычных органических растворителях. Высокую термостойкость таких полимеров некоторые исследователи [4] объясняют тем, что термической деструкции в них противостоит «клетка», т. е. совокупность цепных молекул с очень сильным межмолекулярным взаимодействием и поэтому при воздействии высоких температур часто быстрее рвутся межатомные связи, нежели связи межмолекулярные. Два описанных Марвелом и сотр. дисилоксанбензимидазольных полимера обладают более высокой растворимостью, более низкими температурами размягчения и меньшей термостойкостью, нежели полностью ароматические полибензимидазолы.

Учитывая сказанное, мы задались целью синтезировать полибензимидазолы, в которых сочетались бы гибкость молекул и термостойкость полимера одновременно, т. е. поставили перед собой задачу получить каучукоподобный полимер с термостойкостью, обусловленной не эффектом «клетки», а прочностью отдельных молекул. Наиболее реальным представлялось это сделать, соединив бензимидазольные циклы перфторметиленовыми звеньями, как это имеет место у термостойких полимеров ряда триазина [5].

Прежде всего мы повторили синтез описанного Марвелом поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дibenзимидазола: эквимолекулярную смесь 3,3'-диаминобензидина с дифениловым эфиром изофтальевой кислоты нагревали при 260° в течение 30 мин. в атмосфере азота при обычном давлении, а затем при остаточном давлении 0,1 мм (первая стадия). При этом отгонялась основная масса фенола и воды, и в реакционной колбе образовалась стекловидная пена, которую измельчали в порошок. Последний вновь подвергали нагреванию в вакууме в течение 9 час. (вторая стадия), поднимая температуру от 280 до 400°. Мы обнаружили, что при проведении второй стадии этого синтеза в атмосфере азота, не содержащего кислорода, с равномерным подъемом температуры на 12—13° в час получается сшитый полимер. Это происходит, по-видимому, вследствие растирания стекловидной пены.

полученной после первой стадии, на воздухе. Вероятно, уже того незначительного количества кислорода, которое адсорбируется веществом во время измельчения на воздухе, достаточно для инициирования на второй стадии свободно-радикальных реакций, приводящих к сшиванию полимера. В дальнейшем мы растирали низкомолекулярный продукт первой стадии в герметичной камере, наполненной чистым аргоном, и лишь в таких условиях получали линейные полимеры. Мы установили также, что линейный полимер Марвела претерпевает ацидогенез при нагревании с ледяной муравьиной кислотой. Так, раствор полимера, нагревавшегося с этой кислотой (100° , 6 час.) и затем осажденного эфирем, имел $\eta_{\text{пл,ог}} = 0,51$ (0,5 г переосажденного полимера в 100 мл ледяной муравьиной кислоты, 20°). Раствор 0,5 г непереосажденного полимера, выдержанного в течение недели при $\sim 20^\circ$ в 100 мл ледяной муравьиной кислоты, имел $\eta_{\text{пл,ог}} = 0,85$.



ИК-спектры: *а* — полимерное вещество II; *б* — полимерное вещество III; *в* — полимерное вещество I.

Для всех трех веществ спектры получены с павеской ~ 1 мг
в таблетках КВг

Прежде чем перейти к синтезу фторированного полибензимидазола, в качестве которого был намечен поли-2,2'-(перфортриметилен)-5,5'-дибензимидазол, мы решили подтвердить возможность получения полибензимидазола конденсацией в расплаве 3,3'-диаминобензидина с дифениловым эфирем глутаровой кислоты, так как такого рода конденсация была описана только на примере конденсации дифенилового эфира адипиновой кислоты с 3,3'-диаминобензидином [2]*.

В опытах с дифениловым эфирем глутаровой кислоты реакцию проводили в атмосфере чистого аргона, который содержит всего $\sim 0,005\%$ кислорода и не требует дополнительной очистки. Максимальная температура на первой стадии реакции составляла 250 — 252° . На второй стадии температуру поднимали от 252 до 294° со скоростью 12 — 13° в час. При нагревании лизкомолекулярного полимера на второй стадии в течение 5,5 час. последний заметно темнеет, по-видимому, вследствие происходящей термической деструкции, на что указывает понижение вязкости полимера, а при 7-часовом нагревании в реакционной колбе получается темно-коричневая тягучая блестящая смола, ближе не исследованная.

* Когда настоящая работа была закончена, Коршак с сотр. опубликовали сообщение об исследовании реакции образования поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'дибензимидазола [6].

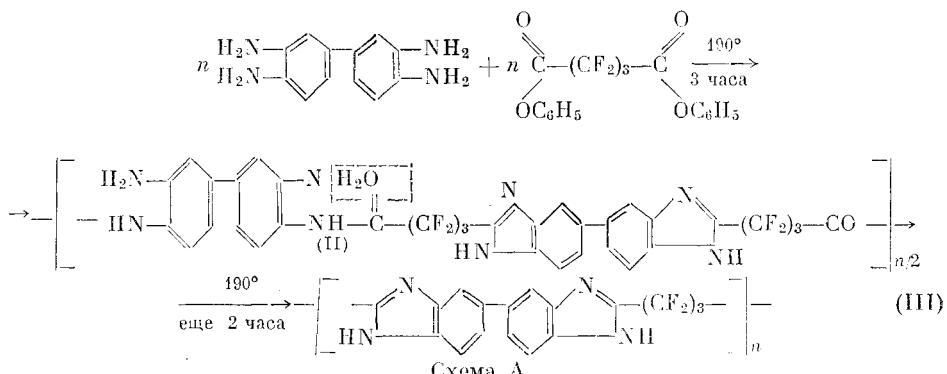
Уже в процессе синтеза в сходных условиях фторированного полибензимидазола из дифенилового эфира перфторглутаровой кислоты и 3,3'-диамиnobензидина выяснилось, что получаемый полимер не термостоек. Так, при нагревании его на второй стадии в течение 3 час. от 220 до 230° (полимерное вещество I) в атмосфере аргона происходит частичное обугливание с выделением фтористого водорода. О выделении последнего можно судить по очень резкому запаху из ловушки и травлению стекла прибора. Полученный полимер имеет $\eta_{\text{доп}} = 0,472$ (0,2 г полимера в 100 мл *m*-крезола, 20°).

При нагревании продукта первой стадии в течение 3 час. в атмосфере аргона при 190° образуется вещество II, не обладающее заметной вязкостью, а если нагревание при этой же температуре длится 5 час., то $\eta_{\text{доп}}$ повышается до 0,267 (0,2 г полимера в 100 мл *m*-крезола, 20°; полимерное вещество III).

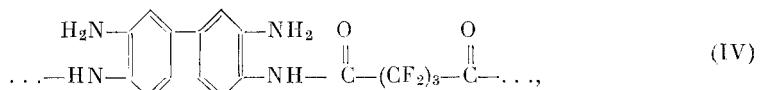
Проведение аналогичной поликонденсации 3,3'-диамиnobензидина с самой перфторглутаровой кислотой приводит к полному обугливанию реакционной смеси при нагревании в атмосфере аргона в течение 30 мин. от 220 до 250°. Если нагревать 3,3'-диамиnobензидин с диэтиловым эфиром перфторглутаровой кислоты, то последний отгоняется раньше, чем начинается поликонденсация.

Образцы веществ I, II и III были исследованы спектроскопически, причем оказалось, что ИК-спектры веществ II и III сходны (рисунок, *a* и *b*).

Различие их состоит лишь в том, что интенсивность полосы 1680 cm^{-1} (полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы во вторичных амивах) у вещества II заметно выше, чем у вещества III; в то же время в спектре последнего исчезает полоса 1390 cm^{-1} (С—N-колебания первичных ароматических аминов), имеющаяся в спектре вещества II. Эти различия, судя еще по данным элементарного анализа, связаны с тем, что при нагревании реакционной смеси в течение 3 час. при 190° происходит образование подиамидобензимидазола, который при более длительном нагревании отщепляет воду с замыканием в имидольные циклы, как показано на схеме А:



Полимерные вещества I, по данным элементарного анализа, не имеют ни аминоамидной структуры IV, ни какой-либо из структур



указанных в схеме А. По-видимому, полимерное вещество I претерпело глубокую деструкцию, причем выделившийся в процессе деструкции фтористый водород (H_2F_2), взаимодействуя с имеющимися в полимере атомами азота, образовал ионные пары типа $\text{N}^+ : \text{H}\text{F}_2^-$. Об этом говорит, в частности, увеличение интенсивности полос 1450 и 1280 cm^{-1} в ИК-спектре вещества I (рисунок, *c*), что можно приписать колебаниям иона HF_2^- .

Отщепление фтористого водорода при нагревании реакционной смеси в интервале 220—230°, как показывает сравнение ИК-спектров вещества I с ИК-спектрами веществ II и III, приводит к уменьшению интенсивности полос в области 1100—1200 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям C—F. Следует также отметить, что в ИК-спектре вещества I полностью отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям амидных CO-групп.

ИК-спектры веществ II и III содержат полосы поглощения 1635, 1530, 1450, 1290 и 810 cm^{-1} , совпадающие или очень близкие к полосам поглощения, имеющимся в ИК-спектре поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дibenзимидазола, а именно: 1620, 1530, 1445, 1285 и 800 cm^{-1} [2]. Отличия в ИК-спектрах веществ II и III, по сравнению с ИК-спектром поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дibenзимидазола, очевидно, вызвано тем, что бензимидазольные остатки связаны в обоих типах полимеров различными звеньями.

Представлялось интересным проверить претерпевает ли фторированный полибензимидазол деструкцию в указанных выше температурных интервалах только в реакционной смеси или же он при таких температурах деструктируется и в чистом виде в атмосфере инертного газа. После пересаждения из *m*-крезола эфиrom и высушивания, вещества I, II, III были испытаны ализаринцирковым лаком [7]. Как оказалось, только вещество I дало положительную реакцию на ион F[−], что находится в полном согласии с данными ИК-спектрами для этого вещества. Вещества II и III дали такую реакцию после нагревания их в атмосфере аргона в интервале 200—250° (изменение окраски лака от фиолетовой до желтой).

Таким образом, полученный нами фторированный полибензимидазол действительно не термостоек, что, вероятно, обусловлено протекающими при высоких температурах реакциями конденсации за счет подвижных атомов водорода иминогрупп имидазольных циклов и атомов фтора перфторуглеродных цепей.

Экспериментальная часть

Поликонденсация дифенилового эфира глутаровой кислоты с 3,3'-диаминобензидипом. Смесь 0,53 г (0,00248 моля) 3,3'-диаминобензидина и 0,71 г (0,00248 моля) дифенилового эфира глутаровой кислоты нагревают в атмосфере чистого аргона от 193° (температура начала реакции) до 220° в течение 30 мин. При этом расплыв пузирится, и стеки холодильника покрываются палем фенола и капельками воды. Затем образовавшуюся жесткую желтоватую пленку нагревают в течение 1 часа до 250—252° при максимальном остаточном давлении 0,1 мм. Реакционный сосуд охлаждают, пленку растирают в тонкий порошок в атмосфере аргона, поднимая температуру до 292—294° в течение нескольких часов со скоростью 12° в час. Выходы продуктов поликонденсации составляют ~55%. Полученные полимеры пересаживают из раствора в *m*-крезоле эфиrom. Значения вязкости пересаженных полимеров, высущенных при 180—190° (термометр в бане) и остаточном давлении 6—10 мм, приведены в табл. 1. Для определения вязкости получают растворы 0,5 г полимера в 100 мл *m*-крезола (20°).

Поликонденсация дифенилового эфира перфторглутаровой кислоты с 3,3'-диаминобензидипом. Смесь 0,5 г (0,00234 моля) 3,3'-диаминобензидина и 0,92 г (0,00234 моля) дифенилового эфира перфторглутаровой кислоты* распределяют в атмосфере чистого аргона при 180°. За 30 мин. температуру доводят до 190° (термометр в бане), выдерживают при 190° 15 мин., затем, не изменяя температуры, нагревают при остаточном давлении 1,5 мм еще 15 мин. Содержимое реакционного сосуда растирают в порошок в камере, заполненной аргоном, и вновь нагревают в атмосфере аргона при остаточном давлении 1,5 мм в течение 3 час. до 220°, поднимая температуру на 3° в час, и получают полимерное вещество I. В другом опыте полученное в первой стадии вещество, растворенное в порошке, после нагревания в течение 3 час. при 190° (0,3 мм) дало полимерное вещество II. В третьем опыте после нагревания порошка из первой стадии в течение 5 час. при 190° (0,04 мм) об-

Значения вязкости поли-2,2'-(триметилен)-5,5'-дibenзимидазолов

Продолжительность нагревания на второй стадии реакции, часы	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{лог}$
3,0	1,34	0,34	0,58
5,0	1,49	0,49	0,80
5,5	1,30	0,30	0,52

* Синтез и свойства этого соединения будут описаны позднее.

разовалось полимерное вещество III. Выходы продуктов поликонденсации составляют ~59%. Вещества I, II и III переосаждают из раствора в *m*-крезоле эфиrom, промывают бензолом и эфиrom и высушивают до постоянного веса. Данные элементарного анализа и значения вязкостей полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Элементарный состав и значения вязкости растворов поли-2,2'-(перфтор trimetilen)-5,5'-дibenзимидазолов

Вещество	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{лог}}$
	C	H	N		C	H	N			
I	21,54	1,64	11,9					1,035	0,035	0,172
II	50,96	3,39	14,02	(C ₃₀ H ₂₀ F ₆ N ₈ O) _n	51,0	2,52	13,99			
III	54,64	3,49	13,36	(C ₁₇ H ₈ F ₆ N ₄) _n	53,42	2,11	14,66	1,055	0,055	0,267

* Для определения вязкости взяты растворы 0,2 г полимера в 100 мл *m*-крезола, 20°.

Если сплавить эквимолекулярную смесь 3,3'-диаминобензидина и дифениловым эфиром перфторглутаровой кислоты в атмосфере аргона при 180°, быстро довести температуру до 250°, выдержать при этой температуре 15 мин. при обычном давлении, затем в вакууме с повышением температуры за 30 мин. до 280°, продукт реакции полностью обугливается.

ИК-спектры записаны на спектрометре UR-10.

Выводы

1. При поликонденсации в расплаве 3,3'-диаминобензидина с дифениловым эфиром перфторглутаровой кислоты образуется низкомолекулярный линейный поли-2,2'-(перфтор trimetilen)-5,5'-дibenзимидазол, который уже при 220—230° в атмосфере аргона начинает деструктироваться с выделением фтористого водорода.

2. Аналогичным путем из 3,3'-диаминобензидина и дифенилового эфира глутаровой кислоты получен не описанный в литературе линейный поли-2,2'-trimetilen-5,5'-дibenзимидазол.

3. Отмечено, что поли-2,2'-*m*-фенилен-5,5'-дibenзимидазол при наличии даже следов кислорода в интервале температур 300—400°шивается, а при нагревании в ледяной муравьиной кислоте претерпевает ацидолиз.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

- K. Brinker, I. Robinson, Пат. США 2895948, 1958; Chem. Abstrs, 53, 18552, 1959.
- H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
- J. Mulvaney, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 541, 1961.
- Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. И. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
- H. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынцев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
- И. П. Алимарин, Минеральное сырье и цветные металлы, 4, 1012, 1929.

FLUORINATED POLYBENZIMIDAZOLES

A. Ya. Yakubovich, G. G. Rozantsev, G. I. Braz, V. P. Bazov

Summary

It has been shown that polycondensation in the melt of 3,3'-diaminobenzidine with diphenyl perfluoroglutarate leads to the formation of low-molecular poly-2,2'-(perfluorotrimethylene)-5,5'-dibenzimidazol, which begins to break down in argon already at 220—230° with liberation of hydrogen fluoride. The hitherto undescribed linear poly-2,2'-(trimethylene)-5,5'-dibenzimidazole has been synthesized from 3,3'-diaminobenzidine and diphenyl glutarate. It has been found that poly-2,2'-(*m*-phenylene)-5,5'-dibenzimidazole undergoes crosslinking at temperatures of 300—400° even in the presence of traces of oxygen and acidolysis on heating in glacial formic acid.

О П Е Ч А Т К И

В статье А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцева, Г. И. Браз, В. П. Базова (т. VI, вып. 5, 1964 г.) на стр. 839 (8-я строка снизу) вместо «от 252 до 294°» следует читать «от 292—294°»; на стр. 841 (27-я строка снизу) вместо «в атмосфере аргона, поднимая температуру до 292—294° в течение нескольких ча-» следует читать «в атмосфере аргона и вновь нагревают в вакууме в атмосфере аргона, поднимая температуру от 292—294° в течение нескольких ча-»; на стр. 841 (6-я строка снизу) вместо «до 220°» следует читать «от 220°».