

УДК 678.675+678.86

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В ЦЕПИ АТОМЫ ФОСФОРА, БОРА
И КИСЛОРОДА *

*Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изыннеев,
В. В. Курашев*

Описанные нами ранее [1—3] полибензимидазолы представляли собой продукты поликонденсации тетраминов и эфиров дикарбоновых кислот, не содержащих гетероатомов.

Целью настоящей работы было получение некоторых полибензимидазолов, содержащих в основной цепи гетероатомы (фосфор, бор, кислород), для выяснения влияния, оказываемого ими на свойства полибензимидазолов.

В качестве исходных реагентов были использованы: 3,3'-диаминобензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан, дифениловые эфиры, 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и окись *бис*-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, а также тетрабутиловый эфир 1,4-фенилендигорной кислоты. Константы исходных реагентов приведены в экспериментальной части.

Синтез полимеров проводили по методике, описанной ранее [2], нагревая смесь исходных реагентов 0,5 часа при 220—260°, а затем 5 час. при постепенном повышении температуры от 260 до 320—350° и остаточном давлении 10⁻³ мм. В случае тетрабутилового эфира 1,4-фенилендигорной кислоты температуру поднимали до 420°.

Для полученных полимеров определяли вязкость их 0,5%-ных растворов в концентрированной муравьиной кислоте, снимали рентгенограммы, определяли температуру размягчения под слоем парафина, растворимость в различных растворителях, термостойкость. Полученные данные приведены в табл. 1.

Полимеры представляют собой желто-коричневые порошки. Элементарный состав их близок к составу звена полибензимидазола. Небольшие отклонения объясняются, очевидно, некоторым содержанием аминоамидных звеньев, как это было показано нами ранее для полибензимидазолов, не содержащих гетероатомов [1—3].

Рентгенографические исследования показали, что поли-2,2'-(*n*-дифениленоксид)-5,5'-дibenзимидазол и полибензоборимидазолины являются кристаллическими продуктами. Полимеры, полученные из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и окиси *бис*-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, являются аморфными продуктами.

Из данных табл. 1 видно также, что все полученные полимеры являются весьма термостойкими продуктами, не разлагающимися до 490—500°. Полимер, получаемый при взаимодействии 3,3',4,4'-тетрааминоди-

* 10-е сообщение из серии «Получение полимеров реакцией поликлизации».

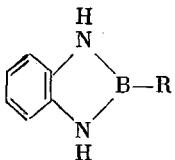
Таблица 1

Некоторые свойства полученных полибензимидазолов

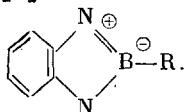
№№ п/п.	Структурное звено полимера	Приведен- ная вяз- кость 0,5%-ного раствора полимера в HCOOH	Temperatura, °C		Элементарный состав, в %						
			размягче- ния *	начала разложе- ния ***	С		Н		Э****		
					вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	
1		1,14	460—470 *	500	78,11 76,42	76,60 4,02 4,27	4,07 13,96	12,70 12,60	—	—	
2		1,58	350—370 *	500	78,20	76,84 76,62	4,38 4,41 4,53	13,52	12,96 12,83	—	—
3		1,00	380—400 **	490	72,95 69,45	69,45 4,62 4,99	4,95 12,18	11,26 11,14	6,72	6,64 6,80	
4		0,16	500 **	500	70,90 69,35	69,11 5,01 5,17	5,16 17,40	17,80 17,72	6,72	6,39 6,30	

* Из термомеханических кривых. ** На приборе по определению температуры липкости. *** Результаты термогравиметрического исследования. **** Э = О, В или Р соответственно.

фенилметана и тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты, не разлагается даже при 500°. Как известно, циклическая система с атомом бора



легко образуется и имеет УФ-спектр, сходный со спектром бензимидазола [4—6]. На основании этого Летзингер и Гамильтон предположили, что такая система обладает системой π-электронов и может быть представлена резонансной формой [6]:



Ароматическим характером такой системы и объясняется высокая термостойкость полимеров, содержащих повторяющиеся бензборимидазолиновые звенья. Так, полученный нами полибензборимидазолин теряет лишь ~7% веса при нагревании его в токе азота до 550°. Следует отметить, что этот полимер обладает низкой приведенной вязкостью 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте.

Наибольшим молекулярным весом обладает полибензимидазол, полученный из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида ($\eta_{\text{пр}} = 1,58$).

Таблица 2

Растворимость полученных полимеров в различных растворителях

№ № п/п *	Серная кислота	Муравьи- ная кислота	Трикре- зол	Диметил- формамид	Диметил- сульфо- ксид	Уксусная кислота	Бензило- вый спирт	Относи- тельная раствори- мость
1	3	3	1	2	3	1	0	13
2	3	3	2	3	3	1	0	15
3	3	3	1	2	3	1	0	13
4	3	2	1	3	3	1	0	13

* Соответствуют порядковым номерам в табл. 1.

Приятые обозначения: 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворяется частично в кипящем растворителе; на холоду осаждается; 2 — растворяется в кипящем растворителе; 3 — растворяется при комнатной температуре.

Данные о растворимости полимеров приведены в табл. 2. Полибензимидазолы, содержащие в основной цепи атом кислорода, растворяются на холodu в серной и муравьиной кислотах, диметилсульфоксиде, а при нагревании — в диметилформамиде и трикрезоле. Аналогичный полимер, не содержащий атома кислорода в основной цепи, был получен Фогелем и Марвелом [3] из 3,3'-диаминобензидина и дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксидифенила. Этот полимер растворялся только в серной кислоте и частично в концентрированной муравьиной кислоте. Полибензимидазол, полученный из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида, обладает относительно лучшей растворимостью, чем полибензимидазол, не содержащий $-\text{CH}_2-$ -группы между бензимидазольными ядрами и имеющий почти такое же строение.

Полибензимидазол, полученный из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифенилового эфира окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, обладает лучшей растворимостью, чем полибензимидазол, полученный из

ми ранее [7] из 3,3'-диаминобензидина и не имеющий метиленовой группы между бензимидазольными ядрами. Интересным и важным свойством фосфорсодержащего полимера является его негорючность. При внесении полимера в пламя горелки он тлеет и обугливается, но при вынесении из пламени сразу гаснет. Самозатухаемость этого полимера связана с присутствием в нем фосфорильной группы (содержание Р 6,80%). Аналогичное явление наблюдается и в случае фосфорсодержащих полиамидов (содержание Р 6–12%) [8].

Таким образом, можно видеть, что введение эфирного кислорода и фосфорильной группы не снижает термостойкости полимеров, но несколько увеличивает их растворимость.

Полибензборимидазолин также является весьма термостойким полимером.

Более подробно результаты изучения термостойкости полученных полимеров будут приведены в следующем сообщении.

Экспериментальная часть

Дифениловый эфир 4,4'-дикарбоксифенилоксида получен сплавлением фенола с дихлорангидридом 4,4-дикарбоксифенилоксида; т. пл. 186–188°.

Найдено, %: С 75,48; 75,39; Н 4,33, 4,53.
C₂₆H₁₈O₅. Вычислено, %: С 76,04; Н 4,40.

Тетрабутиловый эфир 1,4-фенилендиборной кислоты синтезирован по методу Нильсона и Мак Ивена [9]; т. кип. 212°/2 мм, n_D²⁵ 1,4670 (по литературным данным [9]), т. кип. 152–162°/0,1 мм, n_D²⁵ 1,4680.

Дифениловый эфир окиси бис-(n-карбоксифенил)метилфосфина получали из соответствующего хлорангидрида [10] и фенолята натрия. Температура плавления перекристаллизованного (из метанола, а затем из толуола) эфира — 244–246°.

Найдено, %: С 70,73; 70,74; Н 4,75, 4,60; Р 6,72, 6,75.
C₂₇H₂₁O₅P. Вычислено, %: С 71,05; Н 4,64; Р 6,79.

Характеристики использованных тетраминов см. в [2, 3].

Выводы

- Синтезированы и изучены полибензимидазолы, содержащие в основной цепи атомы кислорода и фосфора.
- Получен полибензборимидазолин из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты.
- Показано, что все синтезированные полимеры являются весьма термостойкими соединениями, причем растворимость их лучше, чем аналогичных полибензимидазолов, не содержащих таких гетероатомов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
- А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 1828.
- Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., 7, 280, 1965.
- E. Nyilas, A. H. Soloway, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2681, 1959.
- R. L. Letsinger, S. B. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5411, 1958.
- I. E. Mulvamby, I. I. Bloomfield, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 62, 59, 1962.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. С. Лопатина, Высокомолек. соед., 6, 1251, 1964.

8. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 1, 670, 1959.
9. D. R. Nielsen, W. E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3081, 1957.
10. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 2, 633, 1960.

**SYNTHESIS OF POLYBENZIMIDAZOLES CONTAINING PHOSPHORUS,
BORON AND OXYGEN ATOMS IN THE CHAIN**

T. M. Frunze, V. V. Korshak, A. A. Izynneev, V. V. Kurashev

S u m m a r y

Polybenzimidazoles containing oxygen, phosphorus and boron atoms in the main chain have been synthesized. It has been shown that the polymers are highly thermostable, whereas their solubility is much better than the analogous compounds without the heteroatoms.