

УДК 541.64'678.67

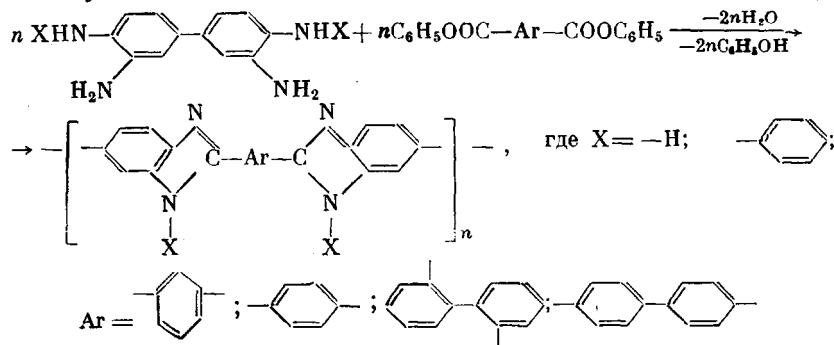
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-(N-ФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова,
А. Л. Русанов, Н. А. Березкина*

Развитие химии и технологии полигетероариленов определило необходимость создания полимерных структур, обладающих растворимостью в различных органических растворителях и, следовательно, перерабатываемых из раствора в различные изделия. Ранее было показано, что наиболее эффективным методом повышения растворимости ароматических гетероциклических полимеров является введение в их макромолекулы объемистых заместителей, находящихся либо у центрального атома углерода в исходных двухъядерных нуклеофилах, либо в гетероцикле. Первый путь был успешно использован для синтеза растворимых ароматических полимида [1] и полибензоксазолов [2]. Второй путь был реализован при синтезе поли-1,2,4-(4-фенил)триазолов [3], обладающих более высокой растворимостью по сравнению с незамещенными поли-1,2,4-триазолами. По аналогии с этими полимерами следовало ожидать, что замена атома водорода в бензимидазольном цикле на фенильный остаток должна привести к значительному повышению растворимости весьма перспективных полигетероариленов — полибензимидазолов. Однако появившиеся ранее в литературе данные [4] Марвелла с сотр. по синтезу и исследованию ароматических поли-(N-фенил)бензимидазолов, полученных на основе дианилинодиаминобензола и производных ароматических дикарбоновых кислот не свидетельствовали об увеличении растворимости указанных полимеров по сравнению с незамещенными полибензимидазолами аналогичных структур.

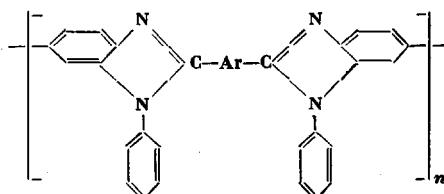
Исходя из этого, мы предприняли попытки сравнительной оценки полибензимидазолов на основе 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила.

Полибензимидазолы и поли-(N-фенил)бензимидазолы были синтезированы взаимодействием указанных нуклеофилов с дифениловыми эфирами изофтальевой, терефталевой, дифеновой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот твердофазной поликонденсацией. Процесс образования полимеров может быть представлен следующей схемой:



Образование полимеров соответствующей структуры подтверждалось данными элементарного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии. Данные о свойствах синтезированных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства поли-(N-фенил) бензимидазолов общей формулы

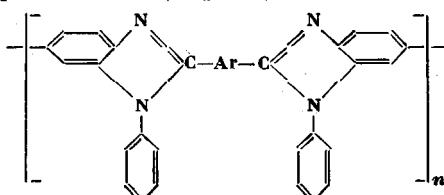


Поли- мер, №	Аг	$\eta_{\text{пр}}^*$ дл г	Элементарный состав, %						
			брутто- Формула	вычислено			найдено		
				C	H	N	C	H	N
1		0,86	C ₃₂ H ₂₀ N ₄	83,47	4,34	12,17	83,35	4,72	11,93
2		0,64	C ₃₂ H ₂₀ N ₄	83,47	4,34	12,17	82,64	4,70	12,25
3		0,78	C ₃₈ H ₂₄ N ₄	85,07	4,47	10,44	84,22	4,59	11,03
4		0,71	C ₃₈ H ₂₄ N ₄	85,07	4,47	10,44	84,17	4,59	11,72

* Вязкость определения для 0,5%-ного раствора полимера в HCOOH при 20°.

Таблица 2

Данные о растворимости поли-(N-фенил) бензимидазолов общей формулы



Поли- мер, №	Аг	Растворители						
		HCOOH	H ₂ SO ₄	DMAA	DМFA	DMSO	цикло- гексанон	бензило- вый спирт
1		p. x	p. x	p. x	p. x	p. x	p. n	p. n
2		p. x	p. x	p. n	p. n	p. n	p. k	n. p
3		p. x	p. x	p. x	p. n	p. x	p. n	ч. р
4		p. x	p. x	p. n	ч. р	ч. р	ч. р	n. p

Условные обозначения: р. x — растворяется на холода; р. н — растворяется при нагревании; ч. р — частично растворяется; н. р — не растворяется.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных полимеров показал, что N-замещенные полибензимидазолы обладают меньшей упорядоченностью по сравнению с незамещенными, что легко объясняется наличием фениль-

ных заместителей в гетероцикле, препятствующих кристаллизации. Кроме того, на фазовое состояние полимеров оказывает существенное влияние и остаток ароматической дикарбоновой кислоты. Так, в случае использования дифенилизофталата и дифенилдиеноата полимеры полностью аморфны, в то время как некоторая степень кристалличности наблюдается при наличии в структуре полибензимидазолов остатков терефталевой и дифенилдикарбоновой кислот.

Сравнение замещенных и незамещенных полибензимидазолов показало, что введение фенильного заместителя приводит к резкому повышению растворимости N-фенилзамещенных полимеров. Так, полибензимидазол на основе 3,3'-диаминобензидина и дифенилтерефталата растворяется только в H_2SO_4 , $HCOOH$ и диметилсульфоксиде (ДМСО), а соответствующий ему по строению N-фенилзамещенный поли-

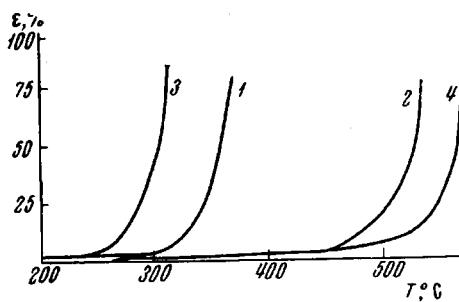
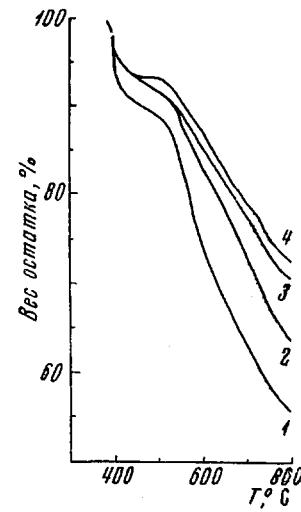


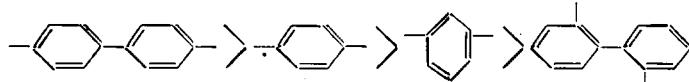
Рис. 1. Термомеханические кривые поли-(N-фенил)бензимидазолов. Номера кривых отвечают номерам полимеров в табл. 1

Рис. 2. Термогравиметрические кривые поли-(N-фенил)бензимидазолов на основе 4,4'-дианалино-3,3'-диаминодифенила и:
1 — дифенилизофталата; 2 — дифенилдиеноата; 3 — дифенилтерефталата; 4 — дифенилового эфира 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты



мер растворяется, кроме того, в диметилформамиде (ДМФА), диметилакетамиде (ДМАА), циклогексаноне. Вероятно, повышение растворимости замещенных полибензимидазолов связано не только с уменьшением плотности упаковки цепей и нарушением симметричности полимеров, но и с исчезновением межмолекулярных водородных связей, характерных для незамещенных полибензимидазолов. Данные о растворимости синтезированных полимеров приведены в табл. 2.

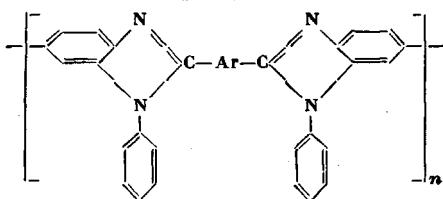
Сравнение термомеханических кривых синтезированных полимеров показало, что введение фенильного заместителя понижает температуру размягчения полибензимидазолов. Так, если поли-(N-фенил)бензимидазолы размягчаются в температурном интервале 270—550°, то температуры размягчения полимеров, содержащих незамещенные циклы, лежат в пределах 490—710°. Термомеханические кривые приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, температуры размягчения убывают в зависимости от структуры остатка кислоты в следующей последовательности:



Данные термогравиметрического анализа указывают, однако, на то, что температуры разложения полибензимидазолов изменяются не симметрично температурам размягчения полимеров при переходе от незамещенных к N-замещенным структурам, оставаясь в тех же пределах.

Таблица 3

Данные динамического термогравиметрического анализа поли-(N-фенил) бензимидазолов общей формулы



Ar	Temperatura, °C				
	400	500	600	700	800
Потеря веса, %					
	7	11	27	36	45
	5,2	8	18	26,5	37
	4	8	15	23,5	30
	4	7	14	21,5	28,5

Таблица 4

Условия синтеза полибензимидазолов

Элементарное звено	Temperatura реакции, °C	Продолжи- тельность, мин.	Остаточное давление, мм
	220—260	30	2
	260	60	
	280	90	
	290	120	
	290	30	
	220—260	30	2
	260	120	
	290	120	
	300	120	
	300	30	
	220—260	30	2
	260	60	
	280	120	
	290	90	
	290	30	
	220—260	30	2
	260	120	
	290	120	
	300	120	
	300	60	

Такое различное влияние введения фенильного заместителя объясняется, на наш взгляд, следующими соображениями: температура размягчения сильно зависит от межмолекулярного взаимодействия, обусловленного наличием межцепных водородных связей. Температура разложения полимеров обусловливается, в первую очередь, прочностью химических связей в макромолекуле полимера. Результаты динамического термогравиметрического анализа ароматических поли-(N-фенил)бензимидазолов приведены на рис. 2 и в табл. 3.

Экспериментальная часть

Синтез 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила проводили по методике, описанной в литературе [5]; т. пл. 202—203°.

Дифениловые эфиры дикарбоновых кислот получали обработкой соответствующих дихлорангидридов феполом. Температуры плавления дифениловых эфиров дикарбоновых кислот соответствовали литературным данным [6, 7].

Синтез поли-(N-фенил)бензимидазолов осуществляли во всех случаях поликонденсацией исходных продуктов в расплаве в токе аргона. Условия синтеза замещенных полибензимидазолов различного строения приведены в табл. 4.

Выводы

1. Синтезированы новые поли-(N-фенил)бензимидазолы на основе 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила и дифениловых эфиров ряда ароматических дикарбоновых кислот.
2. Поли-(N-фенил)бензимидазолы обладают повышенной растворимостью в органических растворителях.
3. Введение фенильного заместителя в гетероцикл понижает температуру размягчения полибензимидазолов, в то время как температуры разложения находятся в тех же пределах, что и для незамещенных полимеров аналогичной структуры.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 5, 809, 1966.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., 8, 1599, 1966.
3. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед. A9, 2231, 1967.
4. H. Vogel, C. Maguel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
5. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш и др., Химия гетероциклических соединений, 1968, 339.
6. H. Vogel, C. Maguel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
7. I. Schleder, Ber., 7, 707, 1874.

SYNTHESIS AND STUDY OF AROMATIC POLY-(N-PHENYL) BENZIMIDAZOLES

V. V. Korshak, G. M. Tseitlin, G. M. Cherkasova, A. L. Rusanov,
N. A. Berezhkina

Summary

Novel poly-(N-phenyl)benzimidazoles based on 4,4'-dianilin-3,3'-diaminodiphenyl and diphenyl esters of isophthalic, terephthalic, diphenic and 4,4'-diphenyldicarboxylic acids have been synthesized by solid state polycondensation. The data of X-ray analysis and about solubility of the polymers in organic solvents are given. Thermomechanical and thermogravimetric behavior of polybenzimidazoles and poly-(N-phelyn)benzimidazoles of similar structure have been compared.