

УДК 678.01:53:678.675

**О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СМЕШАННЫХ
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

**Г. Л. Берестнева, В. В. Коршак, М. М. Тепляков,
Р. Д. Федорова**

В процессе исследования полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (ТАДФМ) нами было замечено [1], что при одинаковых молекулярных весах гомо- и смешанных полимеров последние способны образовывать прочные пленки. При этом в зависимости от соотношения исходных кислотных компонентов значительно улучшается растворимость, снижается температура размягчения, в то время как термостойкость существенно не изменяется.

В настоящей работе проведено более детальное исследование смешанных полибензимидазолов и сделана попытка выяснить основные причины, обусловливающие значительное улучшение таких ценных свойств, как способность к пленкообразованию, растворимость и др.

С этой целью изучена серия смешанных полибензимидазолов на основе ТАДФМ и дифениловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот и 4,4'-дикарбоксицифенилоксида, взятых в различных соотношениях.

Свойства смешанных полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и ароматических дикарбоновых кислот

Полимер, №	Соотношение исходных кислотных компонентов, моль *	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г		Растворимость в диметилформамиде, $\varepsilon/\text{л}$	Фазовое состояние **	Свойства пленок
		H_2SO_4	диметилсульфоксид			
I	Д : И = 1,0 : 0,0	1,94	1,65	30	к	Хрупкая
2	Д : И = 0,85 : 0,15	1,62	1,60	50	а	То же
3	Д : И = 0,7 : 0,3	1,44	1,32	90	а	$\sigma_{\text{разр.}} = 1000 \text{ кГ/см}^2$ $\varepsilon = 30\%$
4	Д : И = 0,5 : 0,5	1,66	1,56	160	а	Хрупкая
5	Д : И = 0,3 : 0,7	1,98	1,95	280	а	То же
6	Д : И = 0,15 : 0,85	1,84	1,62	220	а	» »
7	Д : И = 0,0 : 1,0	1,86	1,75	30	а	» »
8	Т : И = 1,0 : 0,0	1,52	1,25	20	к	» »
9	Т : И = 0,7 : 0,3	1,22	1,05	60	а	$\sigma_{\text{разр.}} = 900 \text{ кГ/см}^2$ $\varepsilon = 20\%$
10	Т : И = 0,5 : 0,5	1,10	0,92	130	а	Хрупкая
11	Т : И = 0,3 : 0,7	1,28	1,12	250	а	То же
12	Т : И = 0,0 : 0,1	1,86	1,75	30	а	» »

* Д — дифениловый эфир 4,4'-дикарбоксицифенилоксида;

Т — дифениловый эфир терефталевой кислоты;

И — дифениловый эфир изофталевой кислоты.

** к — кристаллический; а — аморфный.

В таблице приведены свойства синтезированных смешанных полибензимидазолов. Все полимеры обладают достаточно высоким молекулярным весом, о чем свидетельствуют данные по определению приведенной вязкости в различных растворителях.

Прежде чем перейти к изучению полученных полибензимидазолов, необходимо было убедиться, что в результате реакции полигетероциклизации при наличии в реакционной массе смеси дифениловых эфиров образуются сополимеры, а не смесь гомополимеров. Это было подтверждено данными турбидиметрического титрования, представленными на рис. 1.

Рентгеноструктурные исследования порошков полимеров показали, что гомополимеры на основе терефталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксифенилоксида (таблица) являются кристаллическими веществами, в то время как гомополимер на основе изофталевой кислоты, а также все сополимеры аморфны. Таким образом, введение небольшой части второго кислотного компонента, по-видимому, приводит к разупорядочению структуры и получению аморфных полимеров.

Из таблицы видно, что изменение соотношения кислотных компонентов приводит к существенному увеличению растворимости полимеров в диметилформамиде, причем наибольшей растворимостью обладают сополимеры, содержащие 0,7 моль изофталевой кислоты на 1 моль кислотного составляющего. Эти же полимеры характе-

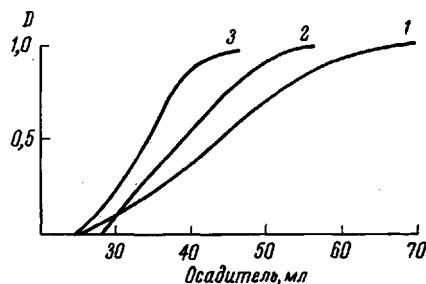


Рис. 1. Интегральные кривые турбидиметрического титрования полибензимидазолов:

1, 2 — гомополибензимидазолы на основе изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксифенилоксида соответственно; 3 — смешанный полибензимидазол на основе вышеизложенных кислот (полимер 3, таблица). D — Относительная оптическая плотность

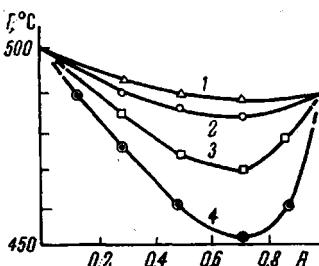


Рис. 2

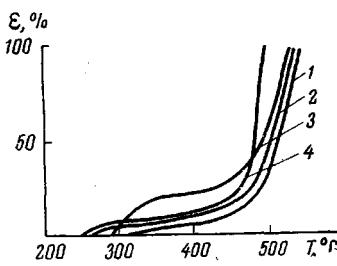


Рис. 3

Рис. 2. Изменение температуры начала интенсивного разложения (кривые 1 и 2) и температуры размягчения (кривые 3 и 4) полибензимидазолов в зависимости от соотношения исходных кислотных компонентов:

1 и 3 — полимеры на основе изофталевой и терефталевой кислот; 2 и 4 — полимеры на основе изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксифенилоксида.
A — Мольная доля дифенилизофталата

Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров 7 (1); 1 (2); 3 (3) и 5 (4)

ризуются наименьшей температурой размягчения (рис. 2). Однако лучшими пленкообразующими свойствами обладают сополимеры, содержащие 0,3 моля изофталевой кислоты. Из сополимеров этого состава были получены прочные эластичные пленки, обладающие высокой термостойкостью.

Как видно из термомеханических кривых (рис. 3), получение смешанных полибензимидазолов приводит к появлению на кривой зоны высокоэластичности. Общий характер изменения температуры размягчения (определен из термомеханических кривых) и температуры начала интенсивного

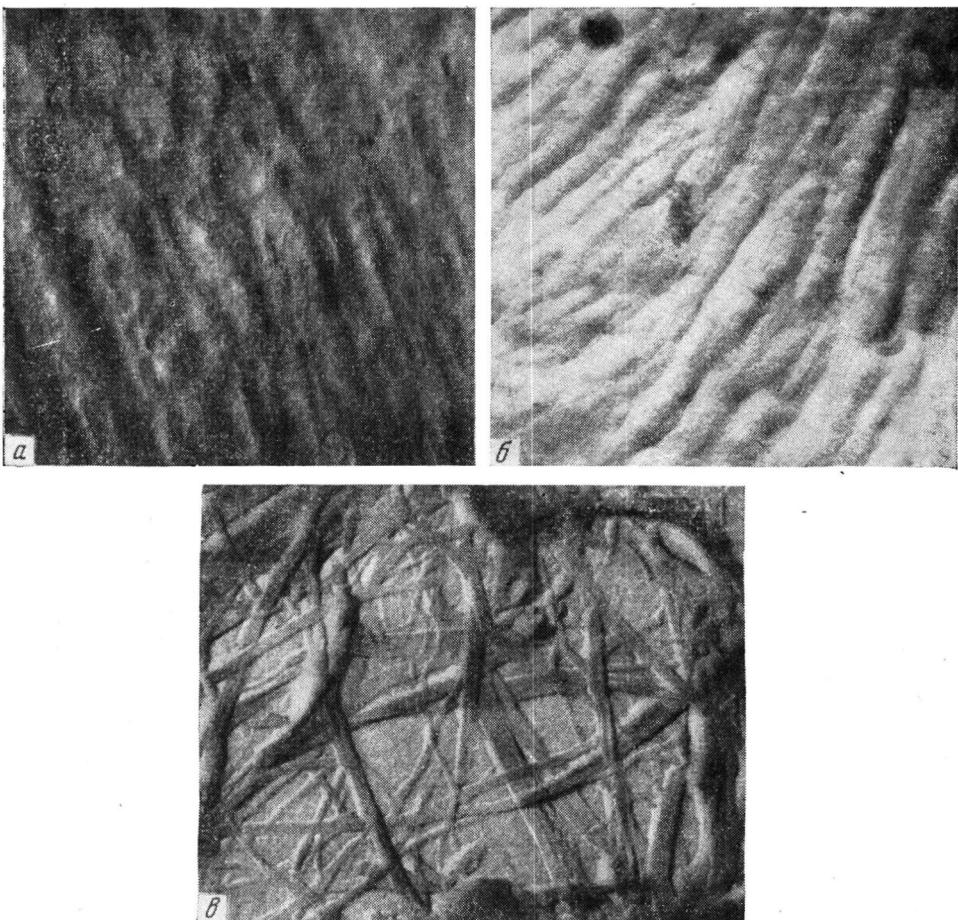


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии:
 а — гомополибензимидазол на основе изофталевой кислоты; б — смешанный полибензимидазол (полимер 3); в — полимер 8 после ультразвукового диспергирования ($\times 15\,000$)

разложения (определенна из термогравиметрических кривых) приведен на рис. 2, из которого видно, что наименьшее значение температуры размягчения соответствует смешанным полибензимидазолам определенного состава.

Наблюдаемые качественные изменения в склонности к образованию прочных пленок мы попытались связать либо с изменением в надмолекулярной структуре полимеров, либо с изменением плотности упаковки полимерных цепей в зависимости от состава. Однако полученные электронно-микроскопические фотографии показали, что всем синтезированным полибензимидазолам свойствен фибрillярный тип надмолекулярной структуры, обусловленный, по-видимому, скелетной жесткостью самих полибензимидазольных цепей. Такие структуры наблюдались нами на тонких (100—200 Å) пленках полимера, помещенных на электронно-микроскопические сетки и при ультразвуковом диспергировании сколов, возникающих при хрупком разрушении блоков полибензимидазолов (рис. 4). Из рис. 4, в видно, что структура этих полимеров представляет собой пластины, построенные из фибрillярных образований и аналогична структурам, наблюдавшимся на поли-1,3,4-оксадиазолах [2].

Изменение плотности упаковки полученных полимеров оценивали по изменению плотности полибензимидазолов в зависимости от состава; изучение плотности проводили методом градиентных труб [3]. Было показано,

что плотность смешанных полимеров меньше плотности гомополимеров и зависит от соотношения исходных кислотных компонентов (рис. 5).

Исходя из анализа полученных результатов, можно объяснить лучшую способность смешанных полибензимидазолов к образованию пленок и воло-

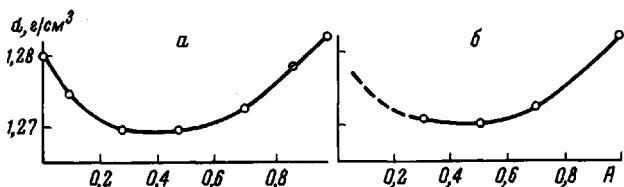


Рис. 5. Изменение плотности смешанных полибензимидазолов в зависимости от мольного соотношения дифениловых эфиров изофталевой кислоты (A) и 4,4'-ди карбоксицифенилоксида (а) и дифениловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот (б)

кон по сравнению с гомополимерами созданием более рыхлой структуры сополимеров, что по-видимому, связано, в первую очередь, с изменением межцепочечного взаимодействия и плотности упаковки и возникновением эффекта, подобного внутренней пластификации.

Экспериментальная часть

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан был получен по методике Мейера и Ромера [4]; т. пл. 138—139° (по данным [4] 137—138°).

Дифениловые эфиры терефталевой, изофталевой кислот и 4,4'-ди карбоксицифенилоксида получали сплавлением фенола с дихлорангидридами соответствующих кислот. Температуры плавления соответствуют литературным данным [5, 6].

Все описанные полибензимидазолы получали методом твердофазной полигетероциклизации нагреванием дифениловых эфиров кислот с тетраамином, взятым в виде основания, по методике, описанной нами ранее [7].

Рентгеноструктурные исследования полимеров были проведены на приборе УРС-60.

Изучение плотности смешанных и гомополибензимидазолов в зависимости от соотношения исходных компонентов проводили на колонне градиента плотности [2].

Электронно-микроскопические исследования полибензимидазолов осуществляли с помощью электронного микроскопа типа УЭМБ-100В. С холодных сколов блоков полибензимидазолов были сняты кварцевые реплики, оттененные сплавом Au + Pd (60 : 40).

Термогравиметрические кривые снимали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей на воздухе при скорости подъема температуры 5°/мин. Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина при действующей нагрузке 0,2 kG/cm^2 .

Вязкость и растворимость полимеров определяли по ранее описанной методике [1].

Выводы

1. Получена серия смешанных полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и ароматических дикарбоновых кислот: терефталевой, изофталевой и 4,4'-ди карбоксицифенилоксида, взятых в различных соотношениях.

2. Установлено, что получение смешанных полибензимидазолов приводит к разрыхлению структуры и внутренней пластификации полимеров.

3. Методом электронной микроскопии изучена надмолекулярная структура полибензимидазолов и установлено, что им свойствен фибриллярный тип надмолекулярных образований.

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

Поступила в редакцию
20 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 193, 1969.
 2. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., Б9, 2805, 1967.
 3. L. H. Tung, W. C. Taylor, J. Polymer Sci., 21, 144, 1956.
 4. J. Meyer, M. Rohmer, Ber., 33, 250, 1900.
 5. L. Sheder, Ber., 7, 707, 1874.
 6. R. Foster, C. S. Mervel, J. Polymer Sci., A3, 420, 1965.
 7. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Высокомолек. соед., Б9, 767, 1967.
-

SOME PROPERTIES OF MIXED POLYBENZIMIDAZOLES

G. L. Berestneva, V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, R. D. Fedorova

Summary

Variation in behavior of mixed polybenzimidazoles based on 3,3',4,4'-tetraamino-diphenylmethane and diphenyl esters of isophthalic and terephthalic acids and 4, 4'-dicarboxydiphenyloxide has been studied in dependence on the composition. Preparation of the mixed polybenzimidazoles results in loosening of the structure and acts in similar way to internal phasticizing.