

УДК 541.64:678.675:678-13

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
ИМИДАРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию полимеров, полученных конденсацией ароматических диангидридов с ароматическими ди- и тетрааминами. Создание сополимеров, включающих в макромолекулярную цепь как имидные, так и ароиленбензимидазольные звенья, позволило получить новые высокотермостабильные материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами. Сополиконденсация дала возможность за счет целенаправленного изменения соотношения между ди- и тетрааминами регулировать физико-химические свойства сополимеров. В работе проведено сравнение свойств сополимеров с гомополимерами, представляющими собой поли(арилен-бис-бензимидазолы) и поли(арилен-бис-бензимиды), синтез и свойства которых описаны нами ранее [1–3].

Обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) с 3,3-диаминобензидином (ДАБ) и бензидином, а также сополимеры первых двух с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ).

Получение сополимеров осуществляли методом двухстадийной поликонденсации или одностадийным синтезом в полифосфорной кислоте (ПФК). Первую стадию двухстадийного синтеза проводили при нагревании смеси диангидрида, ди- и тетраамина в течение 4–8 час. при 75–85° в среде N,N'-диметилацетамида (DMAA), диметилсульфоксида (ДМСО) или N-метил-2-пирролидона (МП). Полученные форполимеры представляли собой светло-коричневые порошки, растворимые в апротонных раствор-

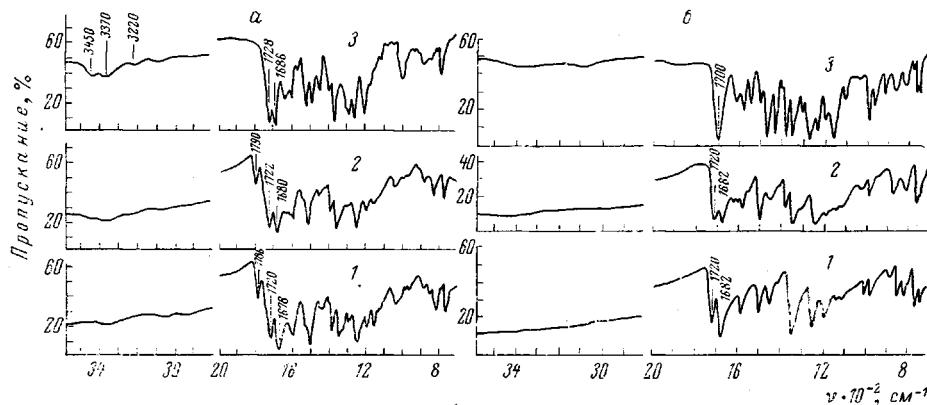
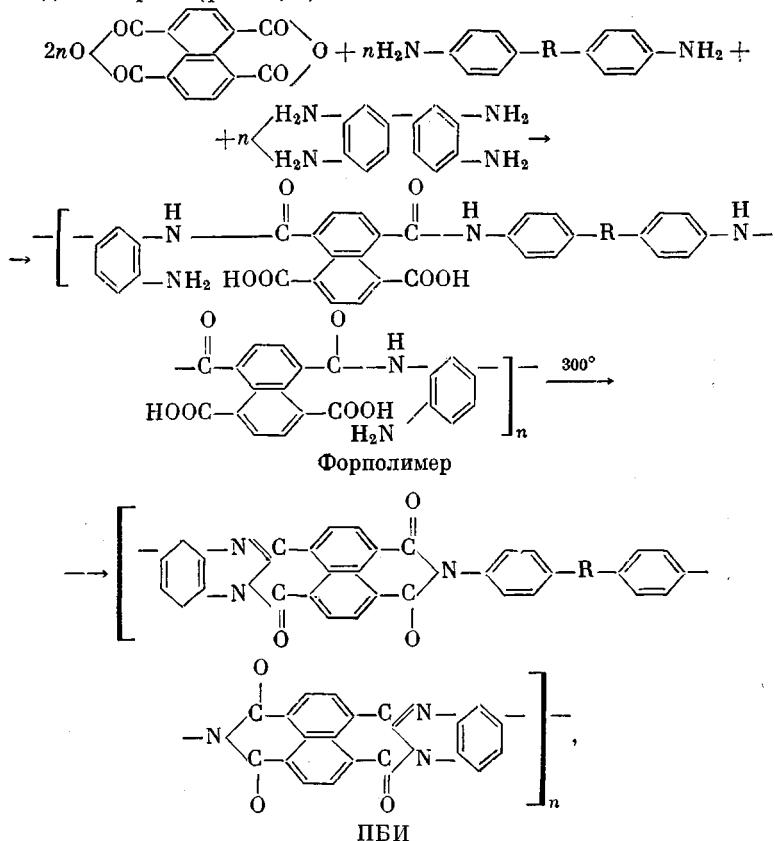


Рис. 1. ИК-спектры форполимеров (а) и сополимеров конечной структуры (б): на основе ДНТК + ДАБ (1), ДНТК + бензидин (2), ДНТК + ДАБ + бензидин (3)

рителях. Сравнение ИК-спектров форполимеров с соответствующими полиаминоамидокислотами и полиамидокислотами гомополимеров показало, что их спектры содержат полосы поглощения, характерные как для первых, так и для вторых (рис. 1, а).



где R — отсутствует или —O—.

Термическая циклизация при $200-300^\circ$ приводит к превращению форполимеров в полимеры блок-лестничной имидароilenбензимидазольной структуры (ПБИ). При этом в ИК-спектрах сополимеров наблюдается уменьшение, а затем и исчезновение полосы поглощения 1790 см^{-1} , характеризующей наличие карбоксильной группы в форполимере, и 3380 см^{-1} , относимой к аминогруппам. Увеличивается поглощение полос 1720 , 1682 , 1352 см^{-1} , ответственных за поглощение имидной группы (рис. 1, б). Возрастание интенсивности карбонильного поглощения при 1700 см^{-1} , которое замаскировано сильным поглощением имидных групп при 1720 см^{-1} , указывает на наличие ароilenбензимидазольной структуры. Результаты элементарного анализа сополимеров, приведенные в табл. 1, близки к рассчитанному для данных структур.

При одностадийном методе синтеза сополимеров конечной структуры поликонденсацию диангидрида, ди- и тетрааминов осуществляли в ПФК при $180-220^\circ$. Синтезированные таким способом сополимеры аналогичны по свойствам сополимерам, полученным двухстадийно. Это вещества, представляющие собой черные порошки, растворимые в ПФК и конц. H_2SO_4 и нерастворимые в органических растворителях.

Исследование термоокислительной и термической деструкции сополимеров показало, что они представляют собой вещества, устойчивые при нагревании на воздухе и в вакууме до $500-550^\circ$. Как видно из рис. 2, сополимеры не теряют в весе при нагревании их на воздухе до $400-450^\circ$, повышение температуры до $500-550^\circ$ вызывает 10—20%-ные потери веса;

скорость деструкции увеличивается, и сополимер полностью разрушается при нагревании до 600—650°. Сравнение кривых V—VII показывает, что термостабильность сополимеров уменьшается при увеличении в составе макромолекул полиимидных звеньев и уменьшении ароиленбензимидазольных фрагментов (соотношение этих звеньев определяется соотношением при синтезе ди- и тетрааминов). По стойкости к термоокислительной деструкции они занимают промежуточное положение между соответствующими гомополимерами (кривые VIII, X и V—VII; II, VIII, IX).

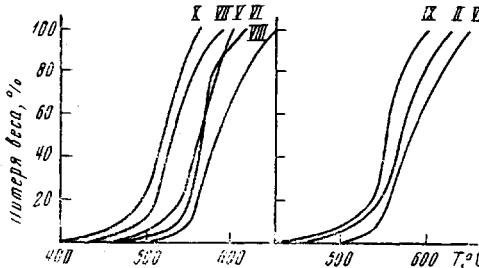


Рис. 2

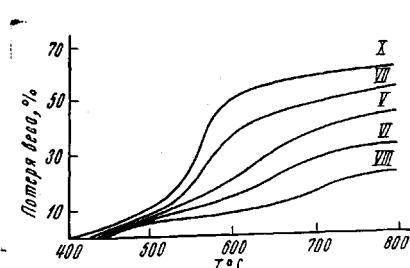


Рис. 3

Рис. 2. Кривые термоокислительной деструкции сополимеров и гомополимеров. Скорость повышения температуры 2 град/мин. Здесь и на рис. 3 — цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

Рис. 3. Кривые термической деструкции сополимеров в вакууме

В вакууме сополимеры не подвергаются прогрессирующему распаду при нагревании их до 800°. Как видно из рис. 3, основные потери веса относятся к начальному периоду деструкции. В дальнейшем вес остатка образца стремится к некоторому предельному значению, не одинаковому для разных сополимеров. Скорость термодеструкции резко падает, когда общая потеря веса достигает 30—40%.

Исследование электрических свойств сополимеров показало, что они относятся к полупроводниковым материалам. Большое влияние на величи-

Таблица 1

Условия получения и некоторые характеристики сополимеров и гомополимеров

Полимер №	Полимер на основе (I, III — форполимер)	Соотношение компонентов, моляр	Условия синтеза			Выход, %	[η] в конц. H_2SO_4 , dl/g	Найдено, %			Вычислено, %		
			темпер- атура, °C	время, часы	раство- ритель			C	H	N	C	H	N
I	ДНТК + ДАБ + бензи- дин	1 : 0,5 : 0,5	75	6	ДМАА	87	0,23*	68,02	3,67	9,22	66,70	3,64	9,00
II	ДНТК + ДАБ + бензи- дин **	1 : 0,5 : 0,5	300	6		87	0,43	74,24	2,99	10,10	75,53	2,66	10,17
III	ДНТК + ДАБ + ДАДФЭ	1 : 0,5 : 0,5	75	6		79	0,25*	66,05	3,61	9,12	65,68	3,58	8,84
IV	ДНТК + ДАБ + ДАДФЭ **	1 : 0,5 : 0,5	300	6		79	0,32	73,27	2,91	10,11	74,10	2,61	9,97
V	ДНТК + ДАБ + ДАДФЭ	1 : 0,5 : 0,5	200	8	ПФК	72	0,18	73,58	3,05	10,21	74,10	2,61	9,97
VI	ДНТК + ДАБ + ДАДФЭ	1 : 0,8 : 0,2	200	8		81	0,28	74,04	2,82	12,05	76,25	2,54	12,32
VII	ДНТК + ДАБ + ДАДФЭ	1 : 0,2 : 0,8	200	8		73	0,59	71,95	3,62	8,90	73,01	2,68	7,92
VIII	ДНК + ДАБ	1:1	200	8		87	1,1	75,37	2,69	13,23	76,09	2,44	13,66
IX	ДНК + бензидин	1:1	210	8		68		73,50	3,07	6,78	75,00	2,88	6,73
X	ДНК + ДАДФЭ	1:1	210	8		76	0,67	71,29	3,23	7,27	72,22	2,78	6,48

* Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в ДМФА при 25°.

** Полимеры получены нагреванием порошка форполимера в вакууме при 300°. Полимеры, полученные в ПФК, подвергали дополнительной термообработке в вакууме при 300° в течение 6 час.

ну электропроводности сополимеров оказывает химическое строение. В качестве объекта исследования были взяты сополимеры, полученные на основе 3,3'-диамиnobензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Из табл. 2 видно, что по мере увеличения содержания имидных звеньев энергия ак-

тивации проводимости и сопротивление увеличиваются. Причиной такого ухудшения электрических свойств являются кислородные мостики, уменьшающие сопряжение вдоль цепи. Что касается сопоставления проводимости гомополимеров, то здесь нельзя обнаружить существенных различий. Возможно, это обусловлено образованием в макромолекулах полиимида звеньев с изоамидной структурой [4, 5], в которой осуществляется непре-

Таблица 2

Электрические свойства сополимеров и гомополимеров

Полимер на основе	Соотношение компонентов, моли	Интервал измерения электропроводности до 200°	
		$E_0, \text{ э} \cdot \text{см}$	$-\lg \sigma_{150}, \text{ ом} \cdot \text{см}$
ДНТК + ДАВ	1 : 1	0,47	5,7
ДНТК + ДАВ + ДАДФЭ	1 : 0,8 : 0,2	0,60	6,7
	1 : 0,5 : 0,5	0,61	7,8
	1 : 0,2 ; 0,8	0,76	9,8
ДНТК + ДАДФЭ	1 : 1	0,79	9,6

рывное сопряжение, как и в структуре поли(нафтоилен-бис-бензимида-зола).

Исследование магнитных свойств сополимеров показало, что они дают характерный для полимеров с системой сопряжения узкий сигнал ЭПР с шириной между точками максимального наклона 3,8—5,9 э и интенсивностью, соответствующей $(3,2\text{--}7,8) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Менее интенсивный — $(0,8\text{--}6,2) \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ и более широкий сигнал ЭПР — 9,0—14,3 э дают фортополимеры.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получен путем дегидратации 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты при 160° в течение 12 час.

Бензидин очищали сублимацией в вакууме при 125—128°/0,1 мм, т. пл. 127,5—128,5°, по литературным данным т. пл. 127,5° [6].

4,4'-Диаминодифениловый эфир очищали сублимацией в вакууме при 190—192°/0,1 мм, т. пл. 191—191,5°, по литературным данным т. пл. 190—191° [7]. 3,3'-Диаминобензидин получен из тетрагидрохлорида по методике [8], т. пл. 179—180°. 116%-ная полифосфорная кислота получена по видоизмененной методике Гилмора и Хортон [9]. Растворители очищали по общепринятым методикам.

Сополимер из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира. а. В четырехгорлую колбу, снабженную вводом для аргона, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и загрузочным отверстием, вводили 0,53 г 3,3'-диаминобензидина, 0,50 г 4,4'-диаминодифенилового эфира; 23,7 мл DMAA и реакционную смесь нагревали в атмосфере аргона до 75°, после чего вносили 1,34 г ДНТК. При этой температуре нагревание вели в течение 6 час. при интенсивном перемешивании в токе аргона. Полученный раствор фортополимера осаждали в 10-кратный избыток метанола. Сополимер отделяли на фильтре, промывали метанолом и ацетоном, сушили в вакууме 10^{-1} мм при 35—40° в течение 8 час. Выход фортополимера 79%. Характеристическая вязкость в N,N-диметилформамиде при 25°—0,25. Циклогидратацию фортополимеров проводили в вакууме (10^{-4} мм) при 300° в течение 6 час. Сополимер растворяли в конц. H_2SO_4 и ПФК. Характеристическая вязкость, измеренная в конц. H_2SO_4 , равна 0,32 д.л./г.

б. В четырехгорлую колбу, снабженную вводом для аргона, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и загрузочным отверстием, вводили в атмосфере аргона 0,90 г тетрагидрохлорида, 3,3'-диаминобензидина и 125 г ПФК. Смесь нагревали до 140° и после окончания выделения HCl раствор охлаждали до 20°. Затем добавляли 1,34 г ДНТК и смесь за 8 час. нагревали до 200°, после чего выдерживали при этой температуре 8 час. Из раствора в ПФК полимер осаждали в воду, отделяли на фильтре, промывали горячей водой, сушили и растворяли в конц. H_2SO_4 . Из профильтрованного раствора полимер осаждали в воду со льдом, отделяли на фильтре и многократно промывали водой. Высушенный полимер экстрагировали метанолом. После экстракции полимер сушили в вакууме (10^{-1} мм) при 60° в течение 6 час., а затем обрабатывали при 300° в течение 6 час. Выход полимера 72%. Характеристическая вязкость, измеренная в конц. H_2SO_4 , равна 0,18 д.л./г.

Синтез сополимеров из диангидрида 1,4,5,8-нафталинитетракарбоновой кислоты, 3,3'-диаминобензидина и бензидина проводили аналогично описанным для сополимеров на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинитетракарбоновой кислоты, 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

Считаем своим долгом выразить благодарность А. А. Дулову и Г. В. Беловой за исследование электрических свойств сополимеров и снятие термогравиметрических кривых.

Выводы

1. Получены сополимеры на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинитетракарбоновой кислоты, 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира, а также первых двух с бензидином.

2. Исследована структура, электрические и магнитные свойства, а также термостабильность полученных полимеров.

3. Проведено сравнение свойств полученных сополимеров с поли(нафтилен-бис-бензимидами) и поли(нафтоилен-бис-бензимидазолами).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
3. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б10, 574, 1968.
4. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
5. F. D. Gay, C. E. Beerg, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.
6. В. А. Палаузов. Химические реагенты, их свойства, получение, методы испытаний и применение, ОНТИ, 1935, стр. 315.
7. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бенбери, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 644.
8. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
9. Успехи органической химии, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1966.

THE SYNTHESIS OF IMIDAROYLENBENZIMIDAZOLE COPOLYMERS AND AN INVESTIGATION OF ITS STRUCTURE

B. I. Liogon'ky, G. M. Shamraev, A. A. Berlin

Summary

Copolymers were synthesized from 1,4,5,8-naphthalenetetracarbonic anhydride, 3,3-diaminobenzidine and 4,4-diaminodiphenylate and also from the former two reagents with benzidine. The structure, electric and magnetic and thermostability of these synthesized polymers were studied. The properties of these prepared copolymers were compared with those of poly(naphthilene-*bis*-benzimides) and poly(naphthoilen-*bis*-benzimidazoles).