

УДК 541.64:542.952/.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИБЕНЗОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

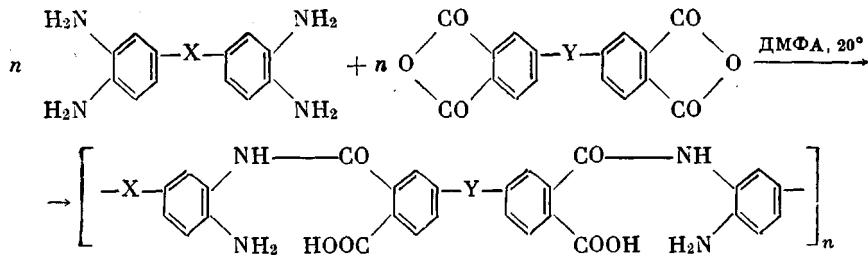
B. B. Коршак, A. L. Рusanov, P. D. Кацарава

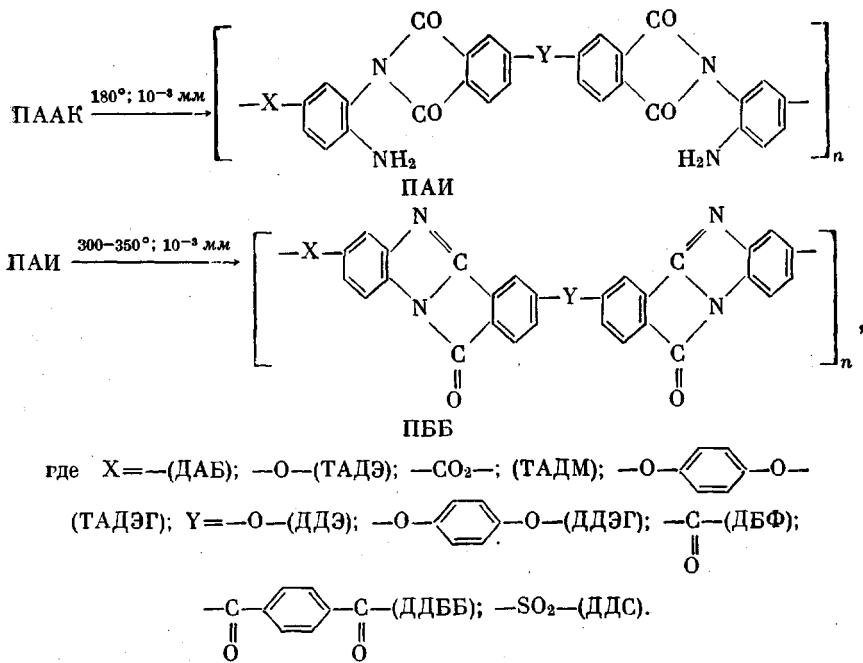
Продолжая ранее начатые работы [1—3] по синтезу ароматических полибензоиленбензимидазолов и изучению их свойств в зависимости от строения элементарного звена, мы синтезировали полибензоиленбензимидазолы на основе диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих в молекулах простые эфирные, кетонные и сульфогруппы: 3,3',4,4'-тетракарбокси(дифенилового эфира) (ДДЭ), 3',3'',4',4''-тетракарбокси(дифенилового эфира гидрохинона) (ДДЭГ), 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона (ДБФ); *n*-бис-(3,4-дикарбоксибензоил)бензола (ДДБ); 3,3',4,4'-тетракарбоксилифенилсульфона (ДС) и следующих тетрааминов: 3,3'-диаминобензидина (ДАБ); 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира) (ТАДЭ); 3',3'',4',4''-тетраамино(дифенилового эфира гидрохинона) (ТАДЭГ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (ТАДМ).

Ранее в литературе на примере других полигетероариленов было показано [4—6], что введение различных «шарнирных» группировок в основные цепи макромолекул приводит к увеличению растворимости и улучшению деформационно-прочностных характеристик полимеров. Кроме того, введение таких группировок часто сообщает полимерам плавкость, что позволяет перерабатывать их литьем под давлением и другими методами.

Данная работа посвящена изучению влияния указанных выше группировок на условия синтеза форполимеров — полиаминоамидокислот (ПААК) на их свойства и на свойства конечных полибензоиленбензимидазолов.

Полимеры получали по описанному ранее трехстадийному методу [3]. На первой стадии при взаимодействии тетрааминов с диангидридами в среде диметилформамида (ДМФА) были получены форполимеры — высокомолекулярные ПААК, которые после выделения из растворов обработкой в вакууме при 180° в течение 4—5 час. были превращены в полиаминоимиды (ПАИ); при дальнейшей циклизации ПАИ в температурном интервале 300—360° в течение 6—8 час. были получены полибензоиленбензимидазолы (ПББ). Схема реакции приведена ниже





Синтез и свойства полиаминоамидокислот. Условия синтеза ПААК на основе использованных в данной работе диангидридов несколько отличаются от условий их синтеза на основе пиromеллитового диангидрида (ПМДА), который во избежание локального гелеобразования добавляется к раствору тетраамина в виде раствора в диметилформамиде [3]. Условия

Таблица 1

**Выход гель-фракции при ацилировании тетрааминов
диангидридами по методу Б**

Диангидрид	Выход гель-фракции, %				Диангидрид	Выход гель-фракции, %			
	ТАДЭ	ТАДГ	ДАБ	ТАДМ		ТАДЭ	ТАДГ	ДАБ	ТАДМ
ПМДА	8,2	8,1	7,9	7,6	ДДЭ	3,6	—	—	—
ДДС	7,1	7,0	7,0	6,9	ДДЭГ	0,0	0,0	0,0	0,0
ДБФ	3,9	—	—	—	ДДББ	0,0	0,0	0,0	0,0

синтеза ПААК во многом зависят от структуры использованного диангидрида. Так, ДДЭГ и ДДББ можно добавлять к раствору тетраамина в твердом виде; при использовании ДДЭ и ДБФ наблюдается образование небольшого количества геля, а в случае ДДС происходит сильное локальное гелеобразование; удовлетворительные результаты получаются только при добавлении этого диангидрида к раствору тетраамина в виде раствора в ДМФА.

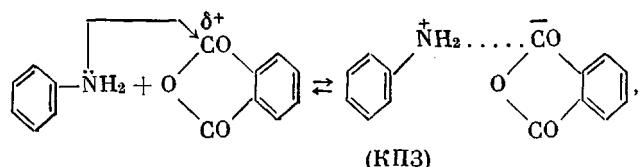
Условия синтеза ПААК зависят и от строения тетрааминов. Как было установлено [7—9], реакционная способность двухъядерных аминов (диаминов, тетрааминов) зависит от типа атомов X, связывающих фенильные радикалы.

Активность тетрааминов в реакциях ацилирования диангидридами можно оценить по выходу гель-фракции, так как склонность к гелеобразованию может определяться реакционной способностью аминогрупп. Нами

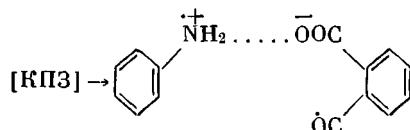
было установлено, что выход гель-фракций практически не зависит от типа тетраамина, и решающим фактором является структура (или реакционная способность) диангидрида (табл. 1). По всей вероятности, после вступления в реакцию двух аминогрупп тетраамина реакционная способность оставшихся двух аминогрупп, ответственных за протекание межмолекулярных реакций гелеобразования [3], практически не зависит от структуры тетраамина. Это становится ясным, если учесть, что на реакционную способность двух не вступивших в реакцию аминогрупп могут влиять не только электронные, но стерические и другие факторы [3], которые, видимо, являются определяющими.

В то же время из табл. 1 видно, что выход локальной гель-фракции в достаточно большой степени зависит от типа использованного диангидрида и его реакционной способности.

Известно, что при взаимодействии первичных ароматических аминов с ангидридами карбоновых кислот образуются комплексы с переносом заряда [10—12].

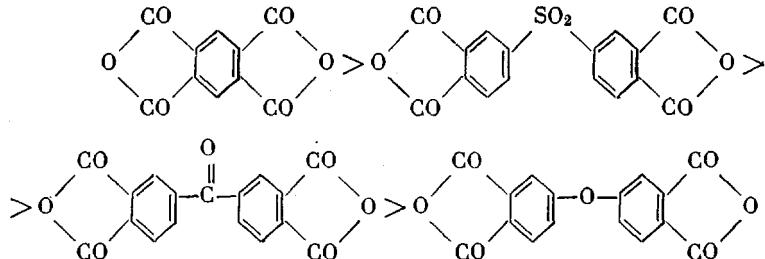


которые в растворителях с высокой диэлектрической постоянной неустойчивы и распадаются на катион-радикал амина и анион-радикал ангидрида



За этой стадией следует быстрый перенос протона и образование амидной связи. Вполне естественно предположить, что реакция тетрааминов с диангидридами протекает по аналогичному механизму [3].

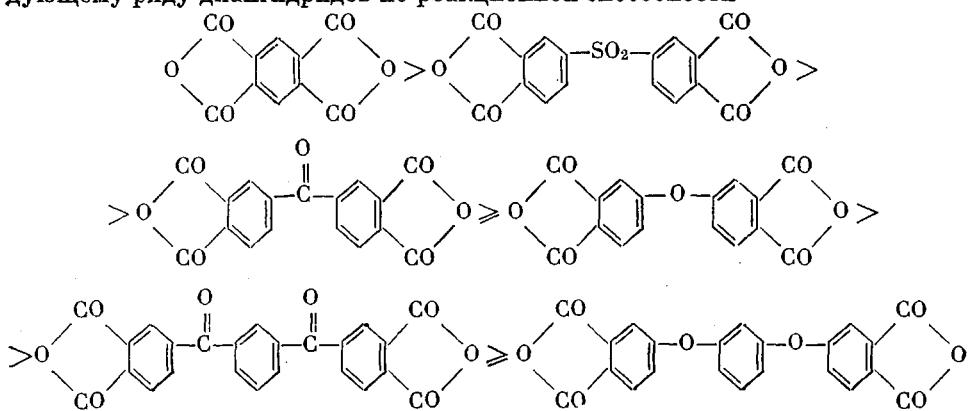
Из приведенных соображений явствует, что лимитирующей стадией при образовании амидной связи является первая стадия реакции, т. е. образование КП3, скорость которой, в свою очередь, зависит как от реакционной способности аминогруппы, так и от реакционной способности ангидрида, определяемой величиной положительного заряда на карбонильной группе ангидридного цикла. Если учесть сильные электроноакцепторные свойства групп $-\text{SO}_2-$, $-\text{COO}-$ и $-\text{CO}$ (так, например, константа Гамметта σ для $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, COOC_2H_5 и $-\text{COCH}_3$ равняется для *пара*-заместителей $+0,728$, $+0,522$ и $+0,516$ соответственно, и $+0,647$, $+0,398$ и $+0,306$ — для *мета*-заместителей [13]), увеличивающих положительный заряд на карбонильных группах ангидридных циклов, электронодонорные свойства кислородного атома простой эфирной связи (для $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\sigma_{\text{пара}} = -0,028$ [13]) и аддитивный характер полярных влияний, то по убыванию электрофильной способности ангидриды можно расположить в следующий ряд:



Этот ряд в целом согласуется с рядом, найденным на основании изучения скоростей гидролиза диангидридов [14].

Если приведенный выше ряд сравнить с результатами табл. 1, то видно, что ряд реакционной способности диангидридов совпадает с рядом их способности к гелеобразованию. Таким образом, использование в ка-

честве критерия реакционной способности диангидридов их склонности к гелеобразованию при взаимодействии с тетрааминами приводят к следующему ряду диангидридов по реакционной способности



Оптимальные условия синтеза полиаминоамидокислот изучали на примере получения ПААК из ТАДЭ и двух ангидридов — ДДЭ и ДДЭГ в ДМФА.

На рис. 1 показаны кривые роста вязкости ПААК во времени при введении ДДЭ в виде раствора в ДМФА (кривая 1) и в твердом виде (кривая 2). Реакцию проводили непосредственно в вискозиметре Уббелоде и измеряли время истечения реакционного раствора после прибавления последних порций ДДЭ, причем диангидриды добавляли к раствору тетраамина в ДМФА в течение 1,5 час. как по методу А (раствор к раствору), так и по методу Б (твердое вещество к раствору). Рост молекулярного веса практически прекращается через 3—4 часа с момента добавления последних порций диангидрида. Вязкость ПААК, полученной по методу А, выше вязкости ПААК, полученной по методу Б, в то время как в случае синтеза полиамидокислот (ПАК) наилучшие результаты

Рис. 1. Изменение во времени вязкости реакционного раствора ПААК на основе ТАДЭ и диангидридов:

1 — ДДЭ, 2 — ДДЭ, 3 — ДДЭГ и 4 —
ДДЭГ; 1, 4 — метод А, 2, 3 — метод Б,
 τ — время истечения реакционного рас-
твора

получаются при проведении реакции по методу Б [15, 16]. Этот факт можно объяснить, учитывая, что при получении ПААК из ТАДЭ и ДДЭ по методу Б наблюдается частичное гелеобразование, которое нарушает соотношение исходных реагентов и приводит к более низкому молекулярному весу полимера.

Если вместо ДДЭ взять ДДЭГ, который при синтезе ПААК по методу Б не приводит к гелеобразованию, то оказывается, что в этом случае остается в силе найденная для ПАК закономерность [15, 16], и полимер более высокого молекулярного веса получается при проведении реакции по методу Б (рис. 1, кривая 3).

При обратном порядке введения (т. е. при добавлении тетраамина к раствору диангидрида) как по методу А, так и по методу Б во всех случаях наблюдалось гелеобразование всей реакционной массы.

Изучение зависимости молекулярного веса от концентрации реакционного раствора показало, что оптимальной концентрацией является 10—15%-ный раствор в расчете на полимер (рис. 2, а). При более низких концентрациях образуется полимер с меньшей вязкостью, а при повышении концентрации реакционная масса становится очень вязкой,

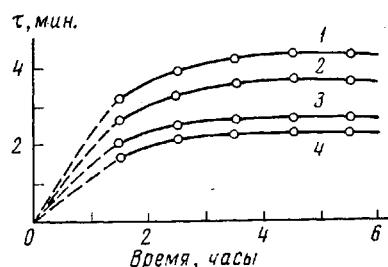


Рис. 1. Изменение во времени вязкости реакционного раствора ПААК на основе ТАДЭ и диангидридов:

1 — ДДЭ, 2 — ДДЭ, 3 — ДДЭГ и 4 —
ДДЭГ; 1, 4 — метод А, 2, 3 — метод Б,
 τ — время истечения реакционного рас-
твора

и добавление последних порций диангидрида приводит к гелеобразованию.

Изучение соотношения исходных веществ показало, что при соотношении диангидрид:тетраамин < 1 молекулярный вес ПААК уменьшается (рис. 2, б). Максимальный молекулярный вес достигается при соотношении диангидрид:тетраамин = 1 : 1. При соотношении диангидрид:тетраамин > 1 почти во всех случаях наблюдается гелеобразование.

При синтезе ПАК было обнаружено, что молекулярный вес полимера зависит от типа использованного растворителя и температуры; так, полимеры с большим молекулярным весом получаются в диметилсульф-

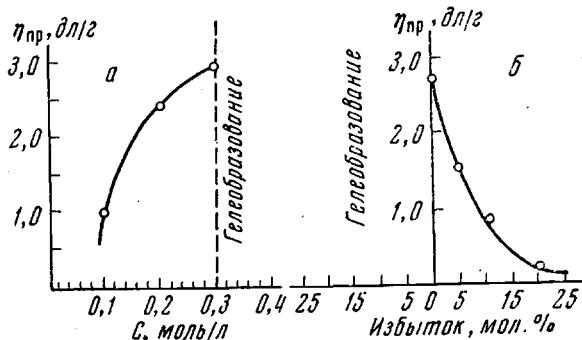


Рис. 2. Влияние концентрации с реакционного раствора (а) и соотношения исходных реагентов (б) на η_{pr} ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ

оксиде при 15–20° [15, 16]. Мы эти условия не подбирали, так как дальнейшее увеличение молекулярного веса приводит к резкому увеличению вязкости реакционной массы, ухудшению перемешивания и гелеобразованию при введении последних порций диангидрида. Оптимальными условиями синтеза ПААК можно считать проведение реакции в ДМФА при концентрации реакционного раствора 10–15 вес.% (из расчета на полимер), продолжительности реакции 3–4 часа после добавления последней порции диангидрида, 20° и порядок введения диангидрида к раствору тетраамина по методу А для ДДС, ДДЭ, ДБФ и по методу Б для ДДЭГ, ДДББ. Удовлетворительные результаты получены при введении ДДЭ и ДБФ по методу Б, но при этом диангидриды следует добавлять в виде мелкоизмельченного порошка очень медленно (в течение 1,5–2 час.) небольшими порциями.

ПААК для дальнейших превращений выделяли из раствора осаждением в сухой ацетон, или нанесением реакционного раствора на стеклянные подложки, где полимер после удаления растворителя в вакууме при комнатной температуре остается в виде гибких прозрачных пленок. Выход полимеров почти во всех случаях превышал 100%, что, вероятно, объясняется образованием комплекса ПААК + ДМФА.

Вязкость полимеров после осаждения в ацетон ниже по сравнению с вязкостью, определенной отбором пробы непосредственно из реакционного раствора (табл. 2). Это, по всей вероятности, связано с деструкцией полимера при высаждении, вызванной гидролизом амидной связи. Протекание последнего катализирует карбоксильная группа, находящаяся в орто-положениях к амидным связям [17].

ПААК, полученные после выделения из раствора в ДМФА, хорошо растворяются в диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфортиамиде, пиридине. При выдерживании при комнатной температуре в течение 7–15 дней все ПААК, независимо от их структуры и молекулярного веса, теряют растворимость в указанных выше растворителях и лишь набухают в них или растворяются частично.

с образованием большого количества набухшего геля. При этом в ИК-спектрах полимеров появляются полосы, характерные для имидных циклов ($1380, 1780 \text{ см}^{-1}$ [3]), что свидетельствует о частичной имидизации *o*-карбоксиамидных фрагментов ПААК при комнатной температуре. Потерю растворимости ПААК можно было бы связать с появлением жестких имидных фрагментов, но нами найдено, что полимеры, полученные химической циклизацией ПААК в растворе в ДМФА, имеющие полностью

Таблица 2

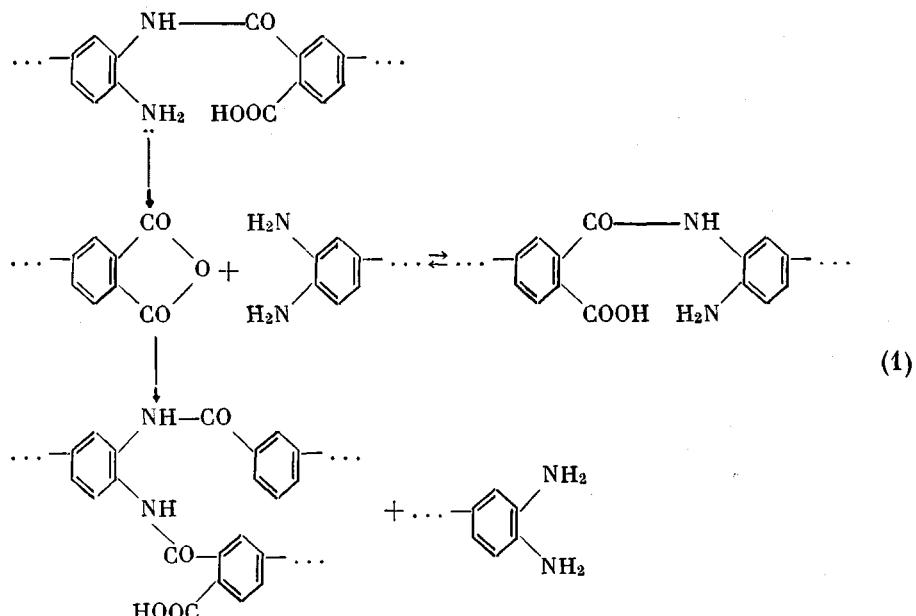
Условия синтеза, выход и некоторые свойства полимеров
 (ПААК получены в ДМФА при 20° ; концентрация реакционного раствора:
 по методу А — 10, по методу Б — 15 вес. %)

Полимер, №	Дигидрид	Тетраамин	Метод прове- дения синтеза	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного рас- твора ПААК в ДМФА при 25°		Выход ПААК, %	Свойства ПЭБ пленок		Т. размягч- я ПААК *, $^\circ\text{C}$
				до выде- ления из реакцион- ного рас- твора	после вы- саждения ПААК в сухой ацетон		Удлинение, %,	Прочность на разрыв, нН/мм ²	
1	ДДЭ	ДАБ	А	1,83	0,84	107,4	10	970	н. р
2		ТАДЭ		2,60	1,17	108,2	10	1100	350
3		ТАДЭГ		1,92	0,92	105,1	10	1030	320
4		ТАДМ		2,14	0,98	109,1	10	1350	н. р
5	ДДЭГ	ДАБ	Б	1,64	0,76	106,3	10	1050	320—330
6		ТАДЭ		1,90	0,81	109,6	10	1300	280—290
7		ТАДЭГ		1,52	0,66	108,4	10—15	720	240
8		ТАДМ		1,70	0,74	110,1	10	890	300
9	ДВФ	ДАБ	А	2,16	1,06	110,6	3—5	1200	н. р
10		ТАДЭ		1,35	0,50	108,3	3—5	1150	н. р
11		ТАДЭГ		1,82	0,88	105,7	10	970	320—330
12		ТАДМ		2,10	0,98	107,1	3—5	960	н. р
13	ДДББ	ДАБ	Б	—	1,20	104,6	3—5	1200	н. р
14		ТАДЭ		—	0,78	106,5	3—5	830	н. р
15		ТАДЭГ		—	1,32	102,7	5	850	320—330
16		ТАДМ		—	1,20	105,8	3—5	760	н. р
17	ДДС	ДАБ	А	—	0,41	110,4	—	—	н. р
18		ТАДЭ		—	0,44	108,3	—	—	н. р
19		ТАДЭГ		—	0,46	105,1	—	—	н. р
20		ТАДМ		—	0,37	106,9	—	—	н. р
21	ЛМДА	ДАБ	А	1,83	0,96	108,1	3	1150	н. р
22		ТАДЭ		2,04	1,14	107,3	3	1000	н. р
23		ТАДЭГ		1,63	0,86	105,7	5—7	1250	н. р
24		ТАДМ		1,38	0,75	106,5	3	960	н. р

* н. р — полимер не размягчается до температуры разложения.

полиаминоимидную структуру и достаточно высокий молекулярный вес, хорошо растворяются в амидных растворителях. Так, ПААК на основе ДДЭ и ТАДЭ после осаждения в сухой ацетон через несколько дней теряет растворимость в амидных растворителях. Полиаминоимид на основе этой же ПААК, полученный химической циклизацией в растворе ДМФА и имеющий $\eta_{\text{пр}} = 0,68 \text{ дL/g}$, хорошо растворяется в этих растворителях. Таким образом, потеря растворимости ПААК не является следствием циклизации и может быть связана с протеканием межмолекулярных реакций в твердой фазе между концевыми ангидридовыми группами, возникающими вследствие равновесного характера реакции между аминогруппой и циклическим ангидридом [17], и свободными аминогруппами по-

лиаминоамидокислоты. Схему реакции можно изобразить следующим образом:



По этой причине для хранения и транспортировки ПААК лучше не выделять и держать в виде концентрированных растворов при низкой температуре (-5 — -10°). При этом,

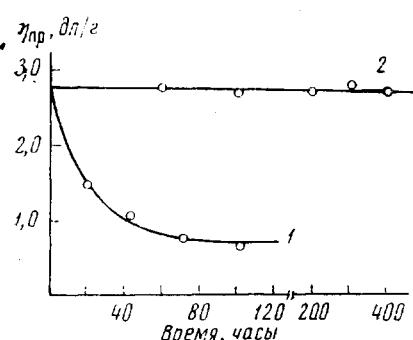
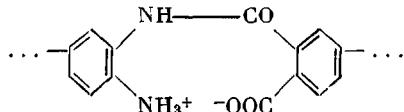


Рис. 3. Изменение во времени η_{pr} ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ при -5 — -10° :

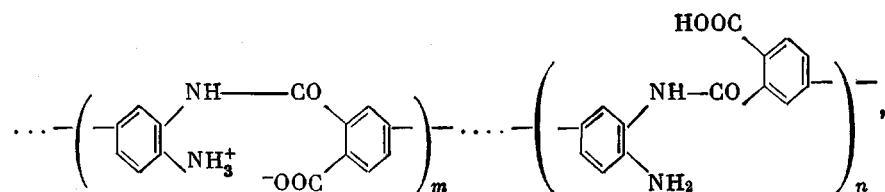
1 — 0,5%-ный раствор в ДМФА, 2 — 10%-ный раствор в ДМФА

мягчаются вплоть до температуры разложения, а ПААК, имеющие наиболее гибкие макромолекулы, размягчаются в температурном интервале 250 — 350° (табл. 2). Однако точное определение температуры размягчения ПААК затруднено тем, что при нагревании они дегидратируются с образованием аминоимидных и бензоиленбензимидазольных структур.

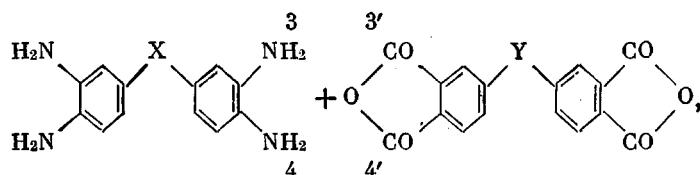
Рентгеноструктурный анализ показал, что все синтезированные ПААК аморфны. Вероятно, высокие температуры размягчения связаны с сильными межмолекулярными взаимодействиями в ПААК между $-\text{COOH}$ и NH_2 -группами, а также между цвиттер-ионными фрагментами [3]



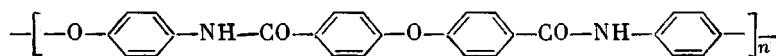
Аморфное фазовое состояние синтезированных ПААК можно объяснить их сополимерной структурой, обусловленной как наличием цвиттерионных и раскрытых фрагментов



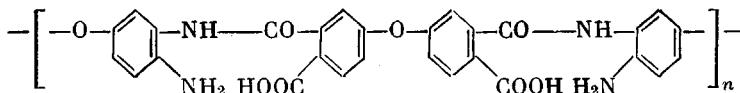
так и самим синтезом ПААК, в процессе которого возможны следующие взаимодействия между тетраамином и диангидридом: 3—3', 3—4', 4—3' и 4—4'



приводящие к амидам различного строения (замещенным в различные положения). Наконец, ПААК могут содержать звенья с комплексно связанным растворителем. Все это объясняет тот факт, что в отличие от полiamидов с подобной структурой элементарного звена, которые хорошо кристаллизуются, ПААК аморфны. Например, полiamид со структурой звена



кристалличен [20], в то время как ПААК со структурой звена



аморфен.

Синтез и свойства ПББ. ПББ синтезировали циклизацией ПААК в твердой фазе в вакууме 10^{-3} мм в температурном интервале 180—350°. За протеканием реакции циклизации следили по ИК-спектрам поглощения (рис. 4). Для изучения процесса циклизации были выбраны ПААК на основе ТАДЭ и двух диангидридов — ДДЭ и ДДЭГ. ИК-спектры которых также приведены на рис. 4 (спектры 1 и 2).

Первую стадию циклизации проводили при 180° в течение 4 час. Как видно из рис. 4 (спектры 3 и 4), в этих условиях в ИК-спектрах полимеров появляются полосы 750, 1725 и 1780 cm^{-1} , характерные для имидных циклов. Одновременно уменьшается интенсивность полосы 1660 cm^{-1} , характерной для амидной связи. В спектрах отсутствуют полосы, характерные для бензимидазольных циклов, что свидетельствует о преимущественном протекании циклодегидратации ПААК с образованием полiamиноимидной структуры, что было найдено ранее [3] при изучении реакции циклодегидратации ПААК на основе указанных выше тетрааминов и ПМДА. Этот вывод подтверждается сравнением ИК-спектров полученных полимеров с ИК-спектрами полiamиноимида, синтезированного в растворе ДМФА химической циклизацией ПААК (рис. 4, спектр 5) и поликарбоксибензимидазола (ПКБИ) на основе ТАДЭ и ДДЭ (рис. 4, спектр 6).

В ИК-спектрах промежуточных полiamиноимидов (ПАИ) наблюдаются также полосы, характерные для бензоиленбензимидазольных циклов

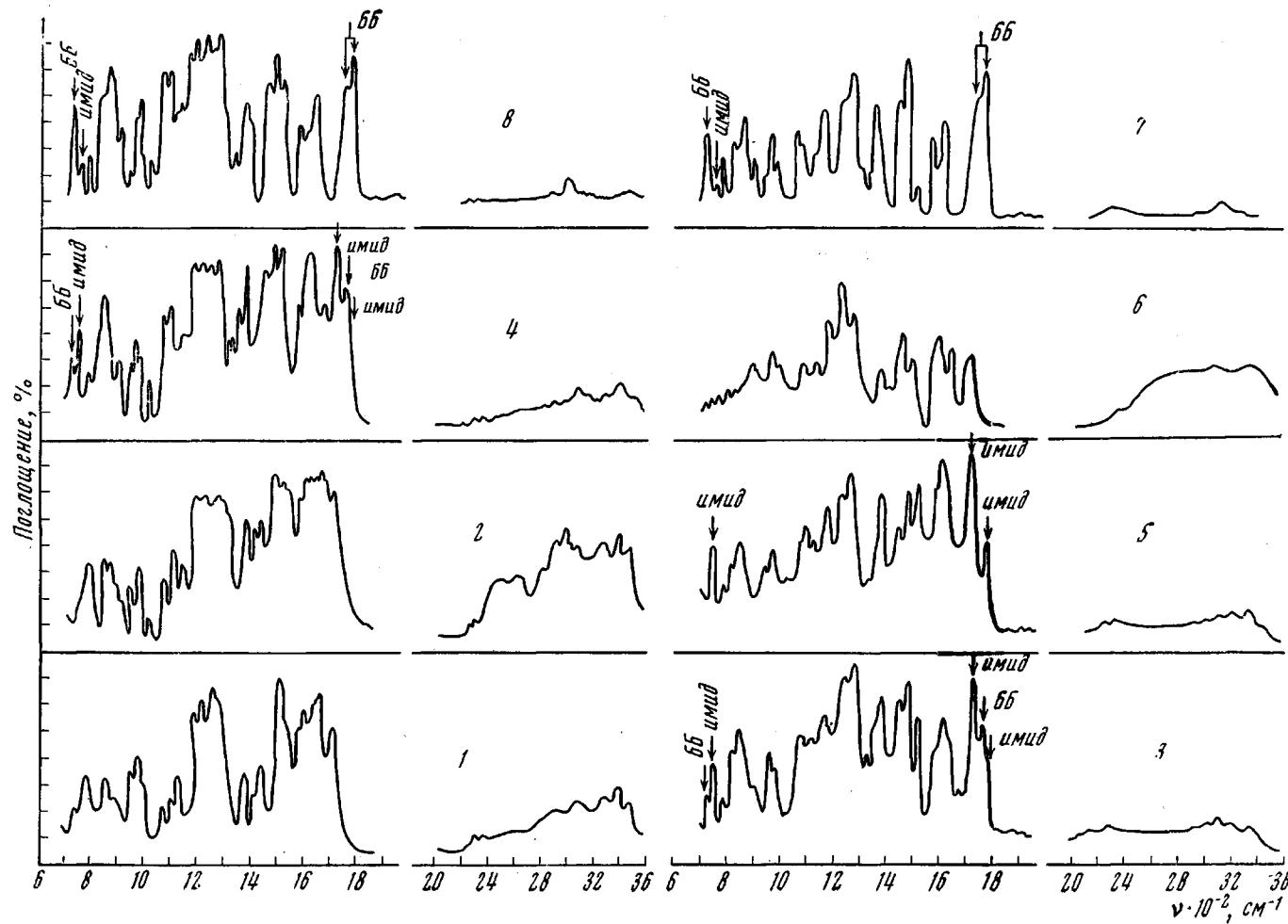


Рис. 4. ИК-спектры полимеров на основе ТАДЕ + ДДЭ (1, 3, 5, 6, 7) и ТАДЕ + ДДЭГ (2, 4, 8); 1, 2 — ПААК, 3, 4 — промежуточные продукты циклизации ПААК при 180°, 5 — полиаминоимид, синтезированный в растворе в ДМФА; 6 — поликарбоксиленбензимидазол, 7, 8 — полибензоиленбензимидазолы, ББ — пики бензоилиленбензимидазолы

(730, 1740, 1770 cm^{-1}), что свидетельствует о наложении двух процессов — циклизации ПААК в ПАИ и циклизации ПАИ в ПББ.

При повышении температуры до 300° и выдерживании ПАИ при этой температуре в течение 6 час. в ИК-спектрах полимеров наблюдается увеличение интенсивности полос, характерных для бензоиленбензимидазольных циклов, уменьшение интенсивности полос, характерных для имидных циклов, и полное исчезновение полосы амидной связи 1660 cm^{-1} .

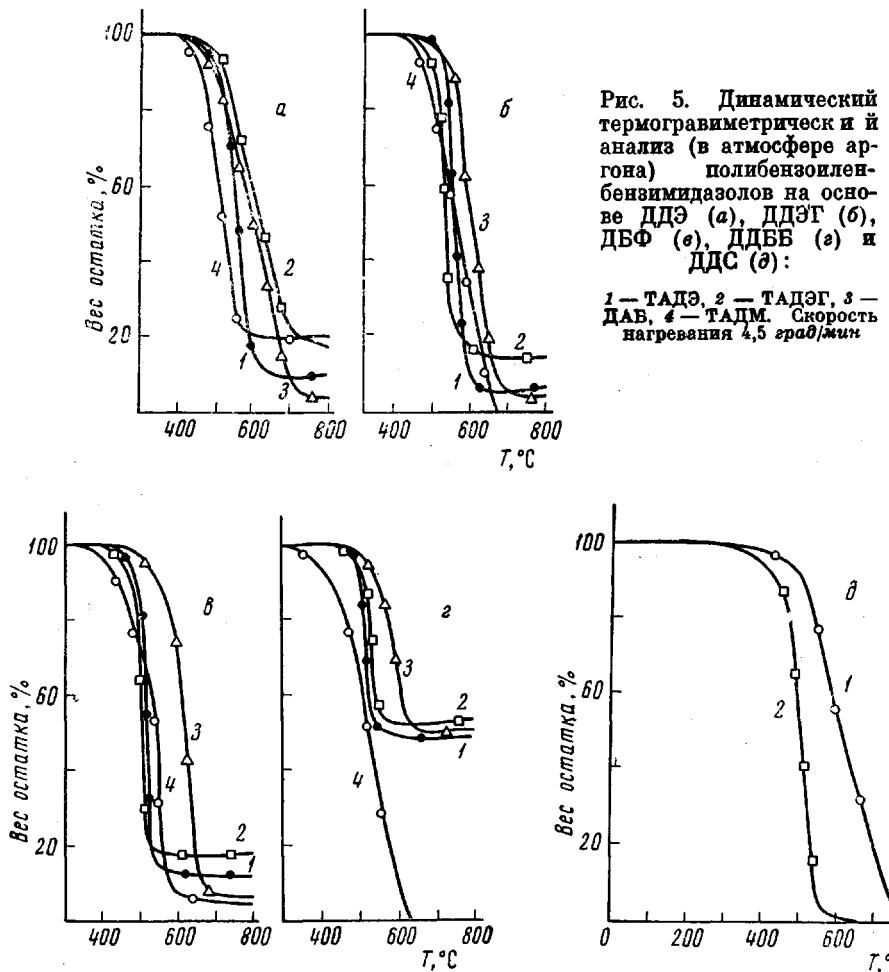


Рис. 5. Динамический термогравиметрический анализ (в атмосфере аргона) полибензоиленбензимидазолов на основе ДДЭ (а), ДДЭГ (б), ДБФ (с), ДДББ (д) и ДДС (е):

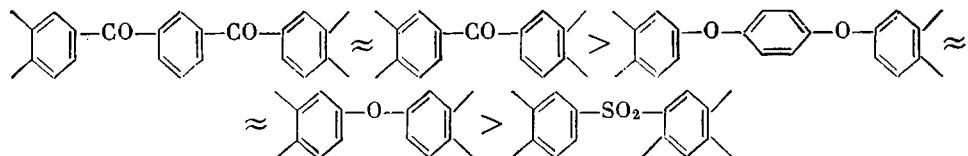
1 — ТАДЭ, 2 — ТАДЭГ, 3 — ДАВ, 4 — ТАДМ. Скорость нагревания 4,5 град/мин

(рис. 4, спектры 7, 8). Однако в этих условиях не происходит полного исчезновения имидных полос, интенсивность которых не меняется при прогревании полимеров в течение 10 час. Это, вероятно, связано с увеличением энергии активации процесса циклизации на больших глубинах превращения за счет образования жестких полибензоиленбензимидазольных структур. Подобное явление ранее было найдено при синтезе полимида циклизацией ПАК в твердой фазе [18]. Для полноты циклизации полимеры необходимо подвергать дополнительной термообработке при 350—360° в течение 1—1,5 час. После такой обработки в ИК-спектрах полимеров полностью исчезают полосы, характерные для имидных циклов, но 100%-ная циклизация, по всей вероятности, не происходит, и ПББ содержат аминоимидные фрагменты в качестве «дефектных» структур в количествах, которые лежат за пределами чувствительности метода ИК-спектроскопии. ПББ получаются и при циклизации в твердой фазе полииаминоимида (синтезированного в растворе в ДМФА) в тем-

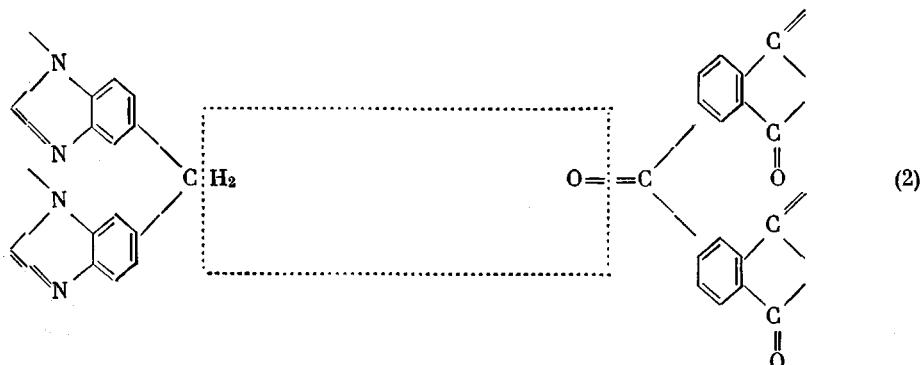
пературном интервале 300—350°. Этот полимер полностью идентичен ПББ, полученному по описанному выше методу.

Большинство синтезированных полибензоиленбензимидазолов обладает высокой термостойкостью и начинает разлагаться в температурном интервале 400—500° (рис. 5). Из данных динамического термогравиметрического анализа, приведенных на рис. 5, следует, что наибольшей термостойкостью обладают ПББ на основе ДАБ и диангидридов, содержащих кетонные группы, т. е. полимеры, содержащие в макромолекулах только карбонильные мостики. Им несколько уступают полимеры, содержащие в макромолекулах простые эфирные связи — ПББ на основе тетрааминов ДАБ, ТАДЭ, ТАДЭГ и диангидридов ДДЭ, ДДЭГ, ДБФ, ДДББ. Еще меньшей термостабильностью обладают полимеры на основе ДДС.

Исходя из данных динамического термогравиметрического анализа, ароматические радикалы диангидридов тетракарбоновых кислот по убыванию их термостойкости можно расположить в следующий ряд:



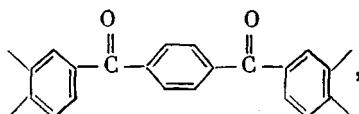
В таком ряду располагаются ПББ на основе ДАБ, ТАДЭ, ТАДЭГ (т. е. полимеры на основе одного из этих тетрааминов и указанных диангидридов будут составлять один ряд). Что касается ПББ на основе ТАДМ, то этот ряд не соблюдается; данные полимеры, как и следовало ожидать [1, 3], обладают низкой термостойкостью и начинают разлагаться при 400°. ПББ на основе ТАДМ и диангидридов, содержащих кетонные карбонильные группировки, показывают аномально низкую термостойкость и начинают разлагаться при температурах 300—350°, в то время как другие ПББ, синтезированные на основе ДБФ, ДДББ и тетрааминов, не содержащих метиленовых группировок, обладают наивысшей термостойкостью среди полимеров, синтезированных и исследованных в данной работе. Начало потери веса ПББ на основе ТАДМ и ДБФ или ДДББ при относительно низких температурах, возможно, связано не с деструктивными процессами, а с выделением воды за счет реакции между метиленовыми группировками тетрааминной компоненты и кетонными группировками диангидридной компоненты



О возможности протекания подобной реакции может свидетельствовать тот факт, что для ПББ, содержащих в цепях макромолекул метиленовые группировки, на кривой ДТА наблюдаются экзотермические пики в области температур 350—500° (на рис. 6, обозначены стрелками)

и 500–600°, в то время как для полибензоиленбензимидазолов, не содержащих метиленовых мостиков, наблюдается один экзотермический пик в области температур 500–600° (рис. 6). Появление экзотермических пиков в области 350–500° может быть вызвано реакцией (2) между метиленовыми и карбонильными группами, а экзотермический пик в области 500–600° соответствует термораспаду полимеров.

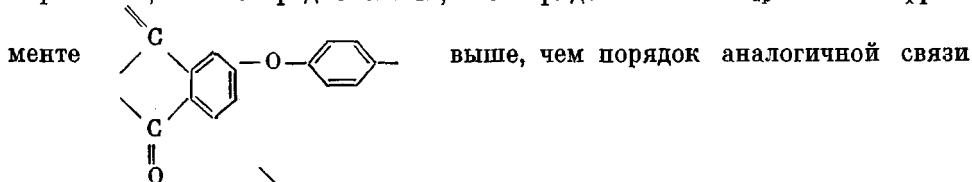
Наличие двух пиков на кривой 5 (рис. 6 (ПББ на основе ТАДМ и ДДББ)), возможно, вызвано тем, что вначале реагирует одна карбонильная группа *n*-дibenzoилбензольной группировки



а при более высоких температурах в реакцию вступает и вторая карбонильная группа.

Анализ термомеханических кривых синтезированных ПББ, показывает, что наибольший вклад в гибкость макромолекул вносит простая эфирная связь, затем СО-группировки, а наименьший — сульфогруппа (рис. 7). Наименьшими температурами размягчения характеризуются полимеры на основе ТАДЭГ, ТАДЭ и ДДЭ, ДДЭГ, наибольшими — ПББ на основе ДДС.

Следует отметить, что при введении простых эфирных связей в макромолекулу температура начала размягчения ПББ зависит не только от общего числа простых эфирных связей в элементарном звене, но и от их распределения между ангидридными и аминными компонентами, что было установлено ранее при изучении свойств полимидов [18]. Так, полимер 3 (табл. 2), содержащий три кислородных мостика в элементарном звене (два в аминной компоненте, один в ангидридной), размягчается при более низкой температуре, чем полимер 6, содержащий тоже три кислородных мостика, но один — в аминной компоненте и два — в ангидридной. Возможно, причина наблюданного явления заключается в различных величинах порядков связей в звеньях сравниваемых полимеров. Так, можно предположить, что порядок связи $-\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-$ во фраг-



кислородом простой эфирной связи и карбонильной группой. Повышение порядка связи увеличивает барьер вращения вокруг связи $-\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-$. Этот эффект будет проявляться в увеличении жесткости цепи и соответственно в увеличении температуры размягчения полимеров. Изменение барьера вращения вокруг одинарной связи в зависимости от ее порядка наблюдалось ранее для амидной связи [21].

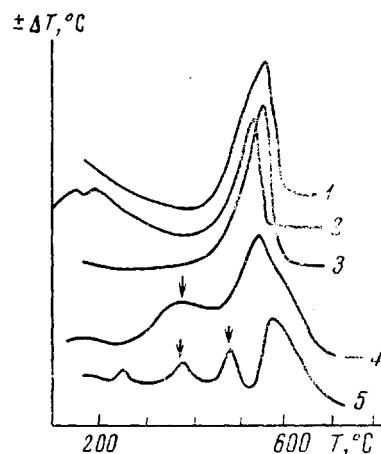


Рис. 6. Кривые дифференциального термического анализа полибензоиленбензимидазолов на основе:

1 — ТАДЭ + ДВФ; 2 — ТАДЭГ + ДДБВ; 3 — ТАДЭ + ДДББ; 4 — ТАДМ + ДБФ; 5 — ТАДМ + ДДБ

В табл. 2 приведены свойства (удлинение и прочность на разрыв) синтезированных пленок ПББ. Там же для сравнения приведены свойства пленок ПББ на основе ПМДА. Как следует из данных табл. 2, введение простых эфирных связей в ангидридную компоненту заметно увеличивает гибкость пленок по сравнению с пленками ПББ на основе ПМДА. Введение других группировок не дает ощутимого эффекта.

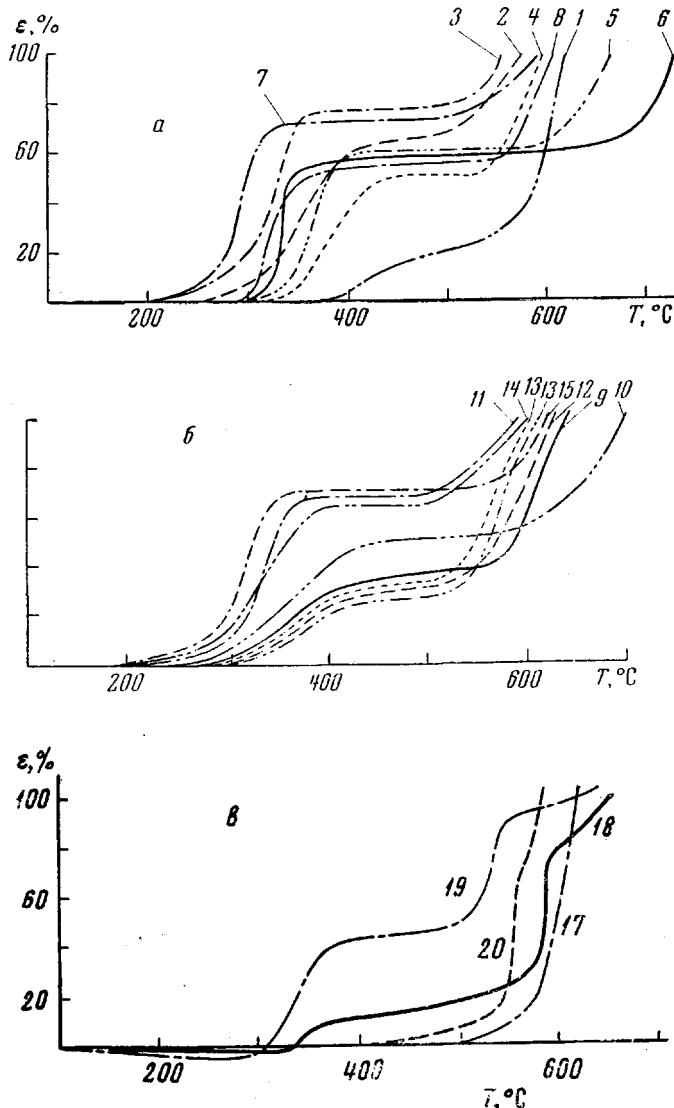


Рис. 7. Термомеханические кривые полибензоиленбензимидазолов на основе тетрааминов ТАДЭ, ТАДЭГ, ДАБ, ТАДМ и диангидридов ДДЭ и ДДЭГ (а); ДВФ и ДДББ (б) и ДДС (в).
Номера кривых соответствуют номеру полимера в табл. 2

Ни один из полимеров, синтезированных циклизацией ПААК в твердой фазе, на стадии ПАИ и на стадии ПББ не растворялся ни в одном из использованных растворителей, включая концентрированную серную, азотную и полифосфорную кислоты. При нагревании полиаминоимида (синтезированного в растворе) в твердой фазе при 200° в течение 3—4 час. полимер, практически не меняя структуры и фазового состояния, теряет растворимость. ПББ, полученный циклизацией этого ПАИ,

также не растворяется ни в одном из использованных растворителей. Полимеры растворялись в горячей серной кислоте, но процесс растворения сопровождался сильной деструкцией. Вероятно, нерастворимость ПББ связана с их трехмерной структурой, вызванной протеканием межмолекулярных реакций типа реакции (1).

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ПББ показал, что все они аморфны.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка исходных веществ. ДДЭ очищали перекристаллизацией из анизола; т. пл. 228—229°; т. пл. по литературным данным 221° [22].

ДДЭГ был любезно предоставлен Г. С. Колесниковым; т. пл. 251—252°, т. пл. по литературным данным 251—252° [4].

ДБФ очищали возгонкой в вакууме; т. пл. 226—227°; т. пл. по литературным данным 226° [23].

ДДББ синтезировали по методике [24] и очищали перекристаллизацией из смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты: т. пл. 287—288°; кислотное число 524,5 мг КОН/г (вычисленное к.ч. 525,8 мг КОН/г).

Найдено, %: С 67,51; Н 2,68, $C_{24}H_{10}O_8$. Вычислено, %: С 67,60; Н 2,35. Константы этого соединения в литературе не описаны [24].

ДДС очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида. Выпавший диангидрид тщательно промывали серным эфиром и сушили; т. пл. 286°, т. пл. по литературным данным 286° [25].

ДАБ выделяли из тетрагидрохлорида и очищали сублимацией в вакууме 10⁻³ мм; т. пл. 179—180°; т. пл. по литературным данным 179—180° [23].

ТАДМ очищали перекристаллизацией из бензола; т. пл. 138—139°, т. пл. по литературным данным 137—138° [26].

ТАДЭГ получали по методике, разработанной в НИОХ СО АН СССР; схема реакции приведена в работе [3]; т. пл. 215—217°.

ТАДЭ очищали сублимацией в вакууме 10⁻³ мм; т. пл. 150—151°; т. пл. по литературным данным 150—151° [23].

N,N -Диметилформамид кипятили в токе аргона над P_2O_5 в течение 4—5 час. и перегоняли над свежей порцией P_2O_5 в вакууме в токе аргона и хранили над молекулярными ситами.

Ацетон сушили над P_2O_5 , перегоняли над свежей порцией P_2O_5 и хранили над молекулярными ситами.

Синтез полимеров. Синтез ПААК. Ниже приведены условия синтеза ПААК на основе ТАДЭ и диангидридов, использованных в данной работе. Поскольку условия синтеза ПААК зависят только от структуры диангидрида, синтезы ПААК на основе других тетрааминов аналогичны приведенным ниже на основе ТАДЭ.

ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом и выводом для аргона и загрузочной воронкой, вносили 0,005 моля тетраамина и колбу тщательно в течении 1—1,5 час. продували аргоном. Затем тетраамин заливали 7 мл сухого, обескислороженного ДМФА. К быстро перемешиваемому раствору в течении 1,5—2 час. порциями добавляли раствор 0,005 моля диангидрида в 20 мл ДМФА; суммарное количество ДМФА брали из расчета на образование 10%-ного раствора полимера, причем скорость добавления постепенно уменьшали и последние порции добавляли очень медленно. После добавления всего количества диангидрида перемешивание продолжали в течение 4—5 час. Часть полученного вязкого раствора поливали в виде пленок на стеклянные подложки, а часть осаждали в сухой ацетон. Выпавший в ацетоне в виде волокон ПААК фильтровали, тщательно промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭГ. В четырехгорлую колбу, снабженную вводом и выводом для аргона и загрузочной воронкой, вносили 0,005 моля тетраамина и колбу тщательно в течении 1—1,5 час. продували аргоном. Тетраамин растворяли в 21 мл сухого, лишенного кислорода ДМФА (из расчета на образование 15%-ного раствора полимера). К быстро перемешиваемому раствору в течение 1 часа порциями добавляли 0,005 моля диангидрида в виде мелкого щорошка. Скорость добавления постепенно уменьшали и последние порции добавляли медленно. После добавления всего количества диангидрида перемешивание продолжали еще в течение 4—5 час. Часть полученного раствора ПААК наносили в виде пленок на стеклянные подложки, а часть осаждали в сухой ацетон. Выпавший в ацетоне в виде волокон ПААК фильтровали, тщательно промывали сухим ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ПААК на основе ТАДЭ и ДБФ. Методика получения ПААК на основе ТАДЭ и ДБФ аналогична методике синтеза ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ. Вместо 0,005 молей ДДЭ брали 0,005 моля ДБФ.

ПААК на основе ТАДЭ и ДДББ, ТАДЭ и ДДС. Получали аналогично ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭГ.

Выходы и вязкостные характеристики синтезированных ПААК приведены в табл. 2.

ИК-спектры ПААК снимали в тонких пленках.

Выход гель-фракции определяли следующим образом: к быстро перемешиваемому раствору тетраамина в ДМФА (растворитель брали из расчета на 10%-ный раствор полимера) в один прием добавляли эквимолярное количество диангидрида в виде мелкоизмельченного порошка. Перемешивание продолжали в течение 5 час., после чего реакционный раствор отфильтровывали, оставшуюся на фильтре гель-фракцию тщательно промывали свежими порциями ДМФА и ацетоном. Затем гель-фракцию циклизовали до полибензоиленбензимидазола в указанных выше условиях. Выход определяли по формуле

$$\text{Гель-фракция, \%} = \frac{\text{циклизованная гель-фракция, г} \cdot 100}{\text{теоретический выход ПББ, г}}$$

Синтез полиаминоимида в растворе диметилформамида. Для синтеза полиаминоимида ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ, полученную по описанной методике, обрабатывали следующим образом: к реакционному раствору ПААК добавляли 0,8 мл пиридина и 0,95 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревали до 140° в течение 2 час. в токе аргона, после чего реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры и полимер осаждали в воду. Выпавший в виде желтых хлопьев полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре. $\eta_{\text{пр}}$ в ДМФА при 25° 0,68 дL/g. Полимер растворим в ДМСО, DMAA, концентрированной серной кислоте, в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1).

Найдено, %: C 66,37; H 3,52; N 10,59. $C_{28}H_{16}N_4O_6$. Вычислено, %: C 66,66; H 3,17; N 11,11.

ИК-спектр полимера снимали в пленке, нанесенной на подложку из NaCl.

Синтез поликарбоксибензимидазола (ПКБИ). ПББ, полученный циклизацией ПААК на основе ТАДЭ и ДДЭ, обрабатывали 10%-ным раствором KOH. При этом, как сообщалось ранее [3], образуется калиевая соль поликарбоксибензимидазола. Полученную таким образом соль ПКБИ обрабатывали 5%-ной соляной кислотой, тщательно промывали сначала водой (до нейтральной реакции), потом ацетоном и сушили.

Для снятия ИК-спектров полимер тщательно измельчали и просеивали.

Циклизацию ПААК в виде волокон или пленок проводили в вакууме 10³ мм при 180° в течение 4 час., причем температуру поднимали со скоростью 100 град/час. Затем с той же скоростью температуру повышали до 300° и при этой температуре полимеры выдерживали в течение 6 час., а при 350—360° — в течение 1—1,5 час. За процессом циклизации следили по ИК-спектрам поглощения, которые снимали в тонких пленках на разных стадиях циклизации.

Выводы

1. При низкотемпературной реакции диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими тетрааминами в среде диметилформамида получен ряд высокомолекулярных полиаминоамидокислот, содержащих «шарнирные» группировки в основных цепях макромолекул.

2. Исследованы закономерности низкотемпературной реакции диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими тетрааминами; предложен ряд реакционной способности диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот.

3. При термической циклодегидратации полученных полиаминоамидокислот в твердой фазе получен ряд не описанных ранее полибензоиленбензимидазолов.

4. Проведено изучение зависимости основных свойств полибензоиленбензимидазолов от строения элементарных звеньев полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
2. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 182, 1327, 1968.
3. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., A11, 2090, 1969.

4. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Хусейн Хамид Мохаммед Али аль-суфи, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., А12, 323, 1970.
 5. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 417, 1965.
 6. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 87, 1967.
 7. Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1737.
 8. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Докл. АН СССР, 181, 885, 1968.
 9. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Докл. АН СССР, 184, 95, 1969.
 10. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
 11. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А10, 657, 1968.
 12. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 169, 876, 1966.
 13. H. H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191, 1953.
 14. С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, И. В. Николаева, Высокомолек. соед., Б11, 483, 1969.
 15. Я. С. Выгодский, Диссертация, 1967.
 16. J. N. Boweг, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
 17. H. L. Vender, J. L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1957.
 18. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
 19. М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., А9, 206, 1967.
 20. В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. А. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
 21. W. P. Purcell, J. A. Singer, J. Phys. Chem., 71, 4316, 1967.
 22. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбаум, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., А9, 612, 1967.
 23. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
 24. S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 1069, 1966.
 25. С. А. Закоцников, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
 26. J. Meyer, M. Rohmегр, Ber., 33, 257, 1900.
-

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYBENZOYLENEBENZIMIDAZOLES

V. V. Korshak, A. L. Rusanov, R. D. Katsarava

Summary

The low-temperature interaction of dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids with aromatic tetraamines in dimethylformamide has yielded a series of high-molecular poly(amine-amido acids) containing «swivel joint» groups in the main macromolecular chains. The regularities of the synthesis of poly(amine-amido acids) have been studied and a series of dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids, arranged according to their reactivity has been proposed. Thermal cyclodehydration of poly(amine-amido acids) in the solid phase has yielded a series of polybenzoylenebenzimidazoles not described previously. The dependence of the main properties of polymers on the structure of the repeating units of macromolecules has been studied in detail.