

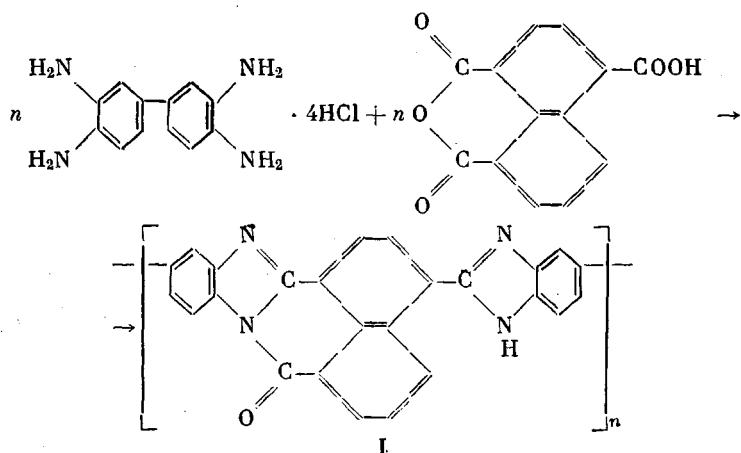
УДК 541.64:547(553.47+657)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
НА ОСНОВЕ 1,4,5-НАФТАЛИНТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРААМИНОВ**

*B. B. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, А. А. Изыннеев,
Д. М. Могнанов*

В настоящее время синтезирован ряд термостойких полимеров, обладающих волокнообразующими и полупроводниковыми свойствами, на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и бис-*o*-фенилендиаминов [1—6]. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность получения термостойких полимеров на основе доступной 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов. Поликонденсацией в растворе полифосфорной кислоты (ПФК) нами были получены такие полимеры, содержащие в макромолекуле имидазольные и ароиленимидазольные структуры.

В качестве основных объектов исследования были использованы хлоргидрат 3,3'-диаминобензидина и 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновая кислота



Синтез полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов (ПБНБ) осуществляли в инертной атмосфере (азот) при 180—200° в ПФК с различным содержанием P₂O₅.

На процесс образования ПБНБ большое влияние оказывает температура синтеза. Повышение температуры приводит к увеличению приведенной вязкости раствора полимера, однако при температурах более 200° происходит значительное ухудшение растворимости образующегося полимера, что, по-видимому, обусловлено сшиванием макромолекул. Так при поликонденсации указанных выше исходных веществ в ПФК, содержащей 85% P₂O₅, при общей концентрации мономеров 0,25 моль/л и продолжительности

синтеза 12 час. $\eta_{\text{пр}}$ (0,5%-ный раствор в 97%-ной H_2SO_4 , 20°) в зависимости от температуры меняется следующим образом:

| $T, ^\circ\text{C}$ | 180 | 200 | 220 |
|---------------------------------|------|------|--------|
| $\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$ | 0,21 | 0,51 | 0,36 * |

Из рис. 1, а видно, что существенное увеличение $\eta_{\text{пр}}$ полимера наблюдается в течение первых 12–15 час., последующее нагревание лишь незначительно повышает ее. Поликонденсация, по-видимому, происходит через образование промежуточных структур, содержащих амидные, аминные и карбоксильные группы, с последующей циклодегидратацией. Процесс по-

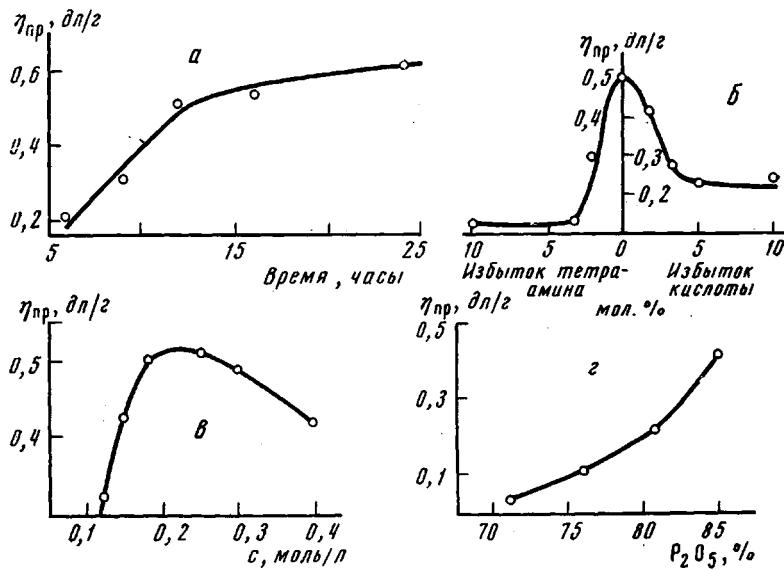


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полимера в зависимости от продолжительности синтеза (а), соотношения (б) и концентрации (в) реагентов и содержания P_2O_5 в ПФК (г). Температура реакции 20°, продолжительность 12 час. (б—г), концентрация исходных реагентов 0,25 моль/л (а, б, г)

лимерообразования, очевидно, является равновесным и подчиняется закономерностям, характерным для равновесной поликонденсации. Об этом свидетельствует, в частности, зависимость вязкости полимера от соотношения реагентов (рис. 1, б). Отклонение от стехиометрического соотношения вызывает обычное для равновесной поликонденсации прекращение роста цепи [7].

Рис. 1, в иллюстрирует влияние концентрации исходных реагентов на $\eta_{\text{пр}}$ полимера. Оптимальная концентрация хлоргидрата 3,3'-диаминобензидина и 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте составляет 0,25 моль/л. Повышение концентрации мономеров до 0,4 моль/л приводит к уменьшению $\eta_{\text{пр}}$ ПБНБ, очевидно, из-за нарушения эквимольного соотношения, вследствие относительно малой растворимости 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в ПФК.

Большое влияние на молекулярный вес полимера оказывает состав ПФК (рис. 1, г). Повышение содержания P_2O_5 до 85% способствует образованию более высокомолекулярных продуктов, однако дальнейшее увеличение его концентрации приводит к сильному возрастанию вязкости ПФК, что препятствует проведению последующих исследований.

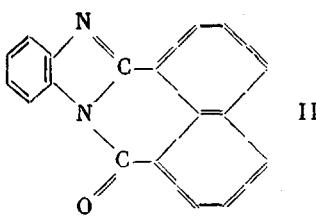
Полученные полимеры представляют собой черные порошки, их растворы в кислотах имеют интенсивную красную окраску, что, по-видимому, указывает на полизелектролитный эффект [3, 6]. Полимеры растворимы

* Полимер растворим частично, вязкость определена для растворимой части.

в концентрированной серной кислоте, 85%-ной фосфорной и полифосфорной кислотах. В органических растворителях, таких как муравьиная кислота, крезол, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон и другие, полимеры не растворяются.

Вязкость растворов полимеров может быть увеличена после вторичного прогревания в твердой фазе. Так, прогревание образца при температуре 300° и остаточном давлении 10^{-3} – 10^{-4} мм в течение 12 час., привело к повышению вязкости от 0,53 до 0,70 дL/g, что вызвано углублением процесса поликонденсации и удалением низкомолекулярных продуктов.

Для более детального исследования структуры ПБНБ были изучены ИК- и УФ-спектры, а также спектры модельных соединений – 1,2-перинафтоиленбензимидазола.



и, по-видимому, смеси 4'-(2-бензимидазоло)-1,2-перинафтоиленбензимидазола (III_a) и 5'-(2-бензимидазоло)-1,2-перинафтоиленбензимидазола (III_b)

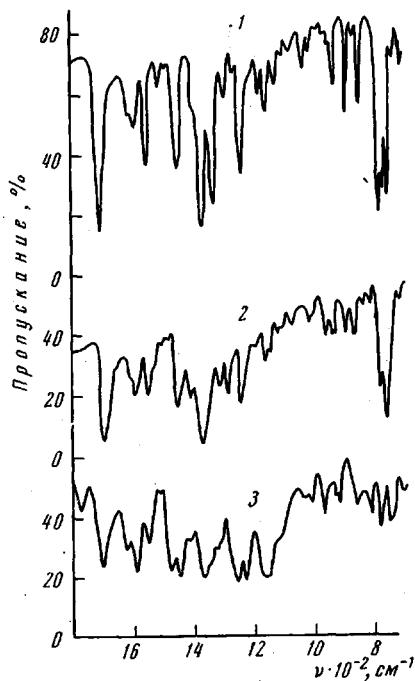
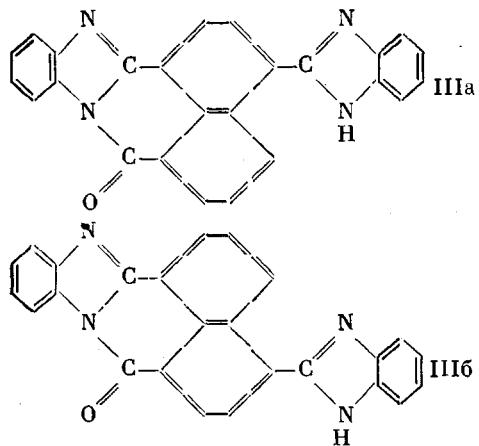


Рис. 2. ИК-спектры модельных соединений 1,2-перинафтоиленбензимидазола (1) и 4'(5')-(2-бензимидазоло)-1,2-перинафтоиленбензимидазола (2) и ПБНБ с $\eta_{\text{пп}} = 0,40$ дL/g (3)

Отсутствие поглощения в области 3220, 3350 и 3340 cm^{-1} , характерного для колебаний карбоксильных OH-групп и NH₂-групп, и наличие интенсивного поглощения при 1700 cm^{-1} , характерного для колебаний третичных амидов в конденсированных циклах (здесь и далее [8]), поглощения при 1550 cm^{-1} , характерного для сопряженной связи $\text{C}=\text{N}$ – в цикле, и полосы поглощения 1310 cm^{-1} третичного атома азота подтверждают образование циклизованных структур типа I (рис. 2). Поглощение CO при 1780 cm^{-1} , отсутствующее в спектре обоих модельных соединений, проявляется в наибольшей мере в спектре низкомолекулярных полимеров ($\eta_{\text{пп}} = 0,5$ дL/g) и объясняется незавершенностью процесса циклизации, либо наличием концевых ангидридных групп. В работах [3, 5, 6], где исследованы полимеры на основе нафтилантракарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов, также наблюдали поглощение в области 1780 cm^{-1} .

В УФ-области спектра (рис. 3) полимер и модельное соединение III имеют λ_{max} в одной и той же области (304 мкм).

Строение полученных полимеров подтверждается результатами элементного анализа ПБНБ.

Найдено, %: C 76,47; 76,84; H 3,75; 3,61; N 15,20; 14,90. $C_{27}H_{12}N_4O$. Вычислено, %: C 78,11; H 3,14; N 14,57.

Как показал рентгеноструктурный анализ, у полимера обнаружены незначительные признаки кристалличности. Согласно данным термомеханических испытаний (рис. 4) полимер не размягчается вплоть до 500° , что

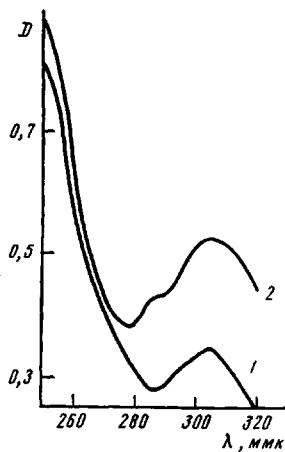


Рис. 3

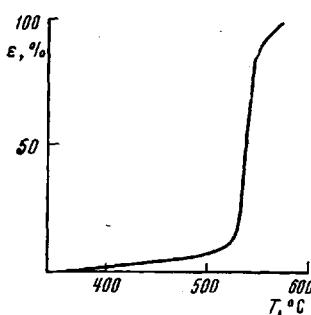


Рис. 4

Рис. 3. УФ-спектры модельного соединения 4'-(5')-(2-бензимидазоло)-1,2-перинафтоиленбензимидазола (1) и ПБНБ с $\eta_{\text{пр}} 0,53 \text{ дЛ/г}$ (2). Растворитель — серная кислота, концентрация $0,208 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, кювета 1 см

Рис. 4. Термомеханическая кривая ПБНБ

характерно для термостабильных полимеров с жесткой цепью. Как видно из данных динамического ТГА (рис. 5), образцы полимера с $\eta_{\text{пр}} 0,53$ и $0,70 \text{ дЛ/г}$ разлагаются выше 500° .

Согласно результатам изотермических испытаний при 355° , потери в весе ПБНБ при нагревании на воздухе в течение 10 час. составляют 6%.

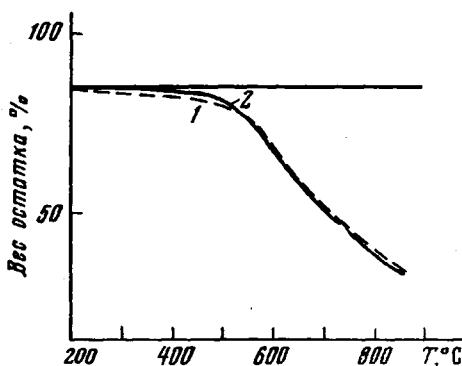


Рис. 5. Динамический термогравиметрический анализ ПБНБ с $\eta_{\text{пр}} 0,53$ (1) и $0,70 \text{ дЛ/г}$ (2). Скорость нагревания в атмосфере воздуха $4,5 \text{ град/мин}$

(рис. 6). Из приведенных данных видно, что по термостойкости эти полимеры не уступают полимерам на основе 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Хлоргидрат 3,3'-диаминобензидина марки ч.д.а. изготовлен в ЧССР. 4,5-Ангидро-1,4,5-нафтилентрикарбоновая кислота получена окислением 4-аценафтоилпропионовой кислоты перманганатом калия. Кислота дважды перекристаллизована из ледяной уксусной кислоты, т. пл. $277-278^\circ$; по литературным дан-

ним т. пл. 274° [9]. Согласно данным потенциометрического титрования 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты стандартным раствором гидроокиси тетрабутиламмония в среде диметилсульфоксида, эквивалентный вес составляет 80,60 (вычислено 80,5).

Полифосфорная кислота приготовлена по методике [10, 11]. Содержание Р₂O₅ контролировали по коэффициенту преломления [12]. 1,2-Перинафтоиленбензимидазол получен конденсацией эквимольных количеств нафталевого ангидрида и *o*-фенилендиамина в ПФК. После двухкратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 205—206°; по литературным данным т. пл. 205,5—206° [6, 13]. 4'(5')-(2-Бензимидазоло)-1,2-перинафтоиленбензимидазол получен конденсацией 4,5-ангид-

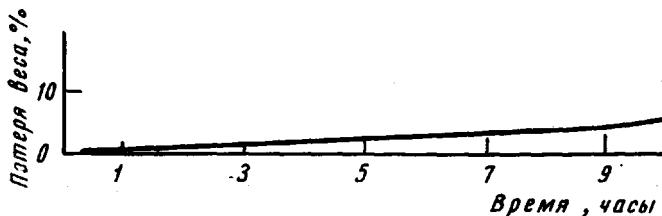


Рис. 6. Изотермическое старение полимера на воздухе, при 355°

ро-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты с 2 молями *o*-фенилендиамина в ПФК при 160° в течение 6 час. По окончании реакции раствор выливали в дистиллированную воду, промывали водой и спиртом. После двойной перекристаллизации из пиридина т. пл. 364—365°.

Найдено, %: С 78,63; Н 3,87; N 14,39. C₂₅H₁₄N₄O. Вычислено, %: С 77,71; Н 3,65; N 14,50.

Синтез полибензимидазолонафтоиленбензимидазола. В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, термометром и трубками для ввода и выхода азота, загружали ПФК и требуемое количество хлоргидрата 3,3'-диаминобензидина. Смесь нагревали до 140° и после прекращения выделения хлористого водорода вносили 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновую кислоту, повышали температуру до требуемой величины, и реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение нескольких часов, после чего охлажденный раствор выливали в дистиллированную воду, полимер отделяли декантацией, многократно промывали 5%-ным раствором соды, водой и этиловым спиртом, экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета и сушили 6 час. при 200°/0,1 мм.

Исследование полимеров. Приведенную вязкость растворов полимеров определяли в концентрированной серной кислоте при 20° и концентрации полимеров 0,5 г/дл.

ИК-спектры полимеров и модельных соединений снимали на спектрофотометре UR-10 с использованием таблеток из KBr. УФ-спектры полимера и модельного соединения снимали на спектрофотометре СФ-4А в концентрированной серной кислоте.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре, УРС-50ИМ с фильтрованным никелем CuK_α-излучением. Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина, при нагрузке 0,8 кГ/см².

Термогравиметрические испытания на воздухе выполнены на дериватографе с постоянной скоростью повышения температуры 4,5 град/мин.

Выводы

1. Синтезированы полибензимидазолонафтоиленбензимидазолы (ПБНБ) на основе хлоргидрата 3,3'-диаминобензидина и 4,5-ангидро-1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте.

2. Выявлено влияние температуры, продолжительности синтеза, концентрации, соотношения исходных реагентов, а также свойств полифосфорной кислоты на приведенную вязкость полимеров.

3. Найдено, что ПБНБ обладают высокой стойкостью к термоокислительной деструкции; температура разложения их на воздухе выше 500°.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211, 1966.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., **A9**, 1967, 1967.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., **B10**, 315, 1968.
5. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, **2**, 497, 1969.
6. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicre, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1277, 1968.
7. В. В. Коршак, Химия, высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 294.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. L. F. Fieser, M. A. Peters, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 4447, 1932.
10. Неорганические синтезы, сб. 3, под редакцией О. И. Воробьевой, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 93.
11. Ф. Улиг, Г. Снайдер, Успехи органической химии, т. I, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 84.
12. R. G. Downing, D. E. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1718, 1961.
13. M. J. Okagaki, J. Soc. Organ. Chem. Japan, **13**, 80, 1955; Chem. Abstrs, **51**, 2745, 1957.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLY(BENZIMIDAZOLE NAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES) BASED ON 1,4,5-NAPHTHALENE TRICARBOXYLIC ACID AND AROMATIC TETRAAMINES

V. V. Korshak, Yu. E. Doroshenko, A. A. Izynneev, D. M. Mogonov

Summary

Thermally stable polymers containing benzimidazole and naphthoylenebenzimidazole rings in the chain have been synthesized on the basis of 1,4,5-naphthalene tricarboxylic acid and 3,3'-diaminobenzidine hydrochloride by polycondensation in polyphosphoric acid. The peculiarities of the process have been studied and the optimum conditions of synthesis have been found. The polymers obtained show high stability towards thermal oxidative degradation: according to the dynamic TGA data, their decomposition temperature in air is above 500°.
