

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1974

УДК 541.64 : 542,954

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БЕНЗИМИДАЗОЛИЛЬНЫЕ БОКОВЫЕ ГРУППЫ

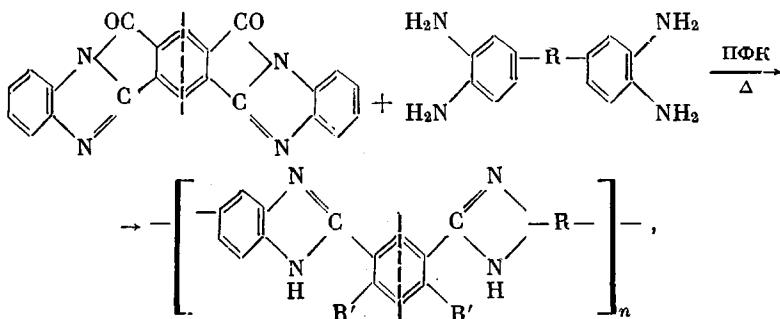
*B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов,
А. И. Травникова*

Взаимодействием бисбензоилбензимидазолов с тетрааминами в ПФК получены полибензимидазолы с бензимидазолильными подвесками, содержащие шарнирные группы ($-O-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CH_2-$) в одной или в обеих компонентах. Изучена взаимосвязь между химической структурой этих полимеров и их физико-химическими свойствами. Показано, что введение бензимидазолильного заместителя приводит к аморфности полимеров, вызывая понижение их теплостойкости, не отражаясь заметным образом на термической устойчивости к окислению. Растворимость полимеров в обычных органических растворителях несколько повышается.

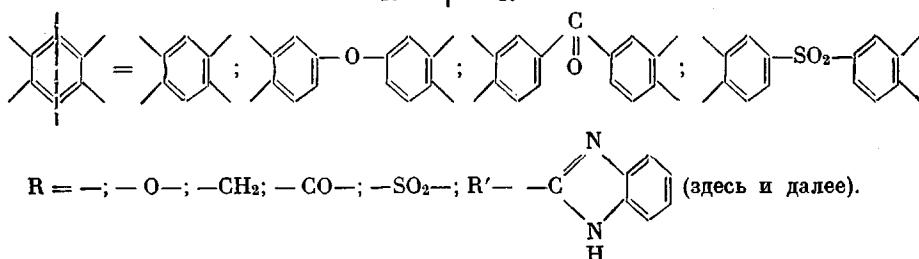
Основной трудностью, возникающей при исследовании и переработке ароматических полибензимидазолов, является их неплавкость и нерастворимость в обычных органических растворителях [1].

Нами получены полибензимидазолы, содержащие в макромолекулах объемистые бензимидазолильные заместители, поскольку можно было ожидать, что такие полимеры будут обладать лучшей растворимостью и плавкостью при сохранении термостойкости и других ценных качеств.

Синтез таких полимеров был осуществлен взаимодействием бисбензоилбензимидазолов с тетрааминами в полифосфорной кислоте (ПФК) по реакции [2]

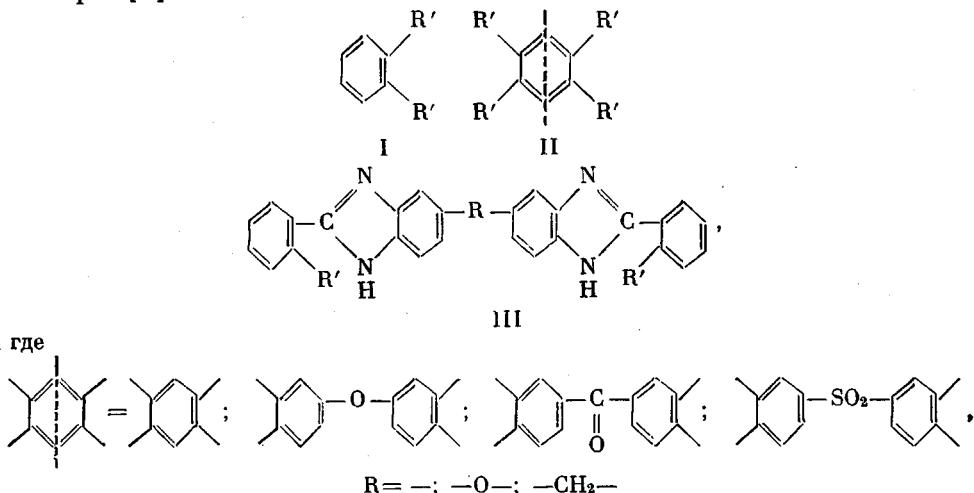


где



Получению полимеров предшествовал синтез модельных соединений типа I–III, предпринятый для выяснения условий превращения бен-

зоиленбензимидазольного гетероцикла и для доказательства строения полимеров [3]



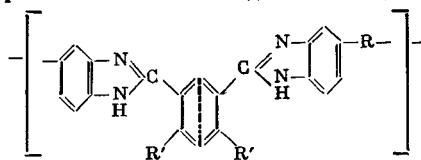
Строение всех синтезированных модельных соединений было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии [3].

Обсуждение результатов

Изучение влияния концентрации реагентов, температуры и продолжительности реакции на вязкость образующихся полибензимидазолов позволило установить оптимальные условия реакции: 200° – 6 час., 220° –

Таблица 1

Характеристики полибензимидазолов общей формулы



Обозначение полимеров		R	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 при 25°, $d_{4/2}$	Т. размягч., °C *	Температура 10%-ной потери веса по кривым ТГА, °C
I		-	0,71	330	500
II		-O-	0,56	460	
III		-CH ₂ -	0,97	430	
IV		-CO-	0,29	450	
V		-SO ₂ -	1,95	480	
VI		-O-	0,92	350	500
VII		-O-	1,90	330	480
VIIa **		-O-	0,52	—	470
VIII		-CH ₂ -	2,12	320	490
IX		-CO-	0,55	340	500
X		-SO ₂ -	2,70	340	440
XI		-O-	2,35	350	500
XII		-CH ₂ -	1,82	—	430
XIII		-SO ₂ -	0,58	370	500
XIV		-O-	0,6	360	450
XV		-SO ₂ -	0,91	360	470

* По термомеханическим кривым.

** Полимер получен в *m*-крезоле.

1 час.; суммарная концентрация реагентов – 20% (десятикратный избыток ПФК) (рис. 1).

Поскольку в литературе имеется сообщение [4] о том, что полимеры, полученные в ПФК, могут содержать чрезвычайно трудно удаляемые ее остатки, благоприятствующие протеканию деструктивных процессов, нами был синтезирован полибензимидазол взаимодействием исходных соединений в кипящем *m*-крезоле, оказавшийся совершенно идентичным по своим свойствам полимеру, полученному в ПФК (табл. 1, полимер VIIa).

Структура синтезированных полимеров подтверждена сравнением их УФ- и ИК-спектров со спектрами соответствующих модельных соединений. В УФ-спектрах полимеров на-

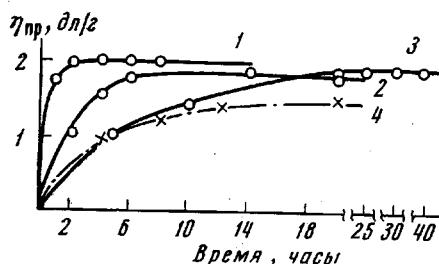


Рис. 1. Зависимость вязкости полибензимидазола VII от температуры, продолжительности реакции и концентрации исходных реагентов: 1 – 220, 2, 4 – 200, 3 – 180°; 1–3 – 20, 4 – 10%

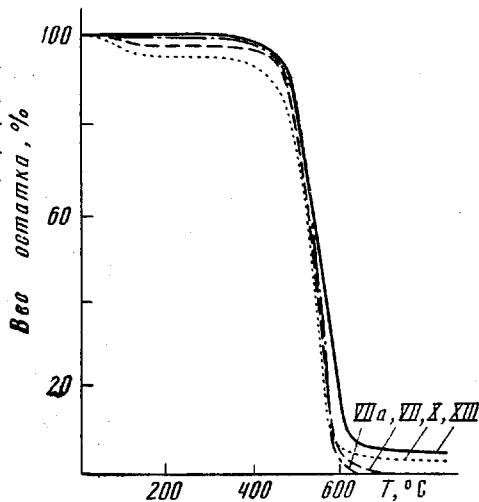


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов VII, VIIa, X и XIII при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин

блудается батохромный сдвиг; ИК-спектры полимеров и моделей содержат полосу в области 1630 см^{-1} , характерную для бензимидазольного цикла.

Влияние структуры на окислительную стойкость полибензимидазолов исследовано в динамическом и изотермическом режимах, причем образцы

предварительно подвергали термообработке при 200° в вакууме 1–2 мм в течение 2 час. По данным ТГА, все исследован-

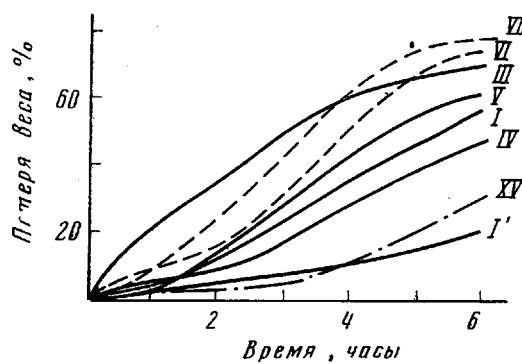


Рис. 3. Изотермический термогравиметрический анализ полибензимидазолов I, I', III, IV, V, VI, VII и XV при 425° на воздухе

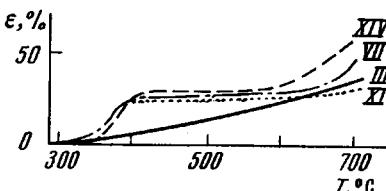
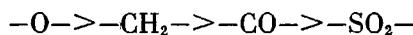


Рис. 4. Термомеханические кривые полибензимидазолов III, VII, XI, XIV

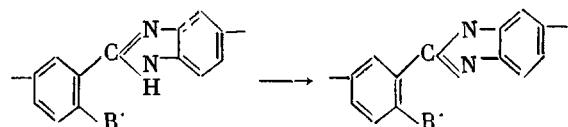
ные полимеры имеют близкую термостойкость и начинают интенсивно разлагаться в области $\sim 450^\circ$ (рис. 2), вне зависимости от природы и положения «шарнирных» групп.

В изотермических условиях испытаний было найдено, что введение простых эфирных групп в полимерную цепь вызывает значительное понижение его окислительной стойкости.

По влиянию на термостойкость полимера (ее понижению) шарнирные группы могут быть расположены в следующий ряд (рис. 3):

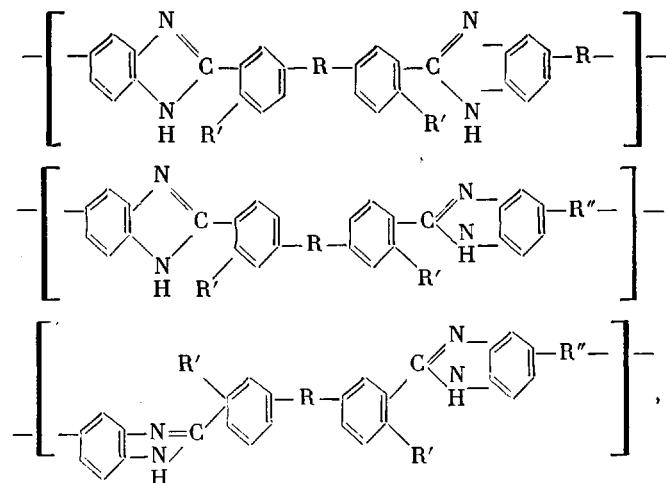


Наблюдающиеся значительные потери в весе у всех образцов в изотермических условиях при 425° уже за 6 час., вероятно, связаны с недостаточной их термообработкой до испытаний (200° , 2 часа), в результате которой в полимере остаются незациклизованные участки, подвергающиеся деструкции в первую очередь. В связи с этим один образец (полимер I) подвергали дополнительному нагреванию в вакууме 10^{-3} м.м при 350° 2 часа, после чего, согласно данным изотермического анализа, его потери в весе при нагревании на воздухе (425° , 6 час.) понизились с 57 до $\sim 20\%$ (рис. 3, полимер I'). При этом следует отметить, что все синтезированные полибензимидазолы после прогревания в вакууме при температурах выше 320° теряют растворимость и плавкость, по-видимому, за счет возможных межмолекулярных реакций.



Сравнение термомеханических кривых синтезированных полибензимидазолов показывает, что температуры размягчения большинства из них лежат в довольно узком интервале $-320-370^\circ$ (рис. 4).

Все синтезированные полибензимидазолы оказались аморфными, что может быть обусловлено конфигурационным и конформационным беспорядком в полимерных цепях вследствие возможности геометрической изомерии, отмеченной ранее у полинафтоиленбензимидазолов [5].



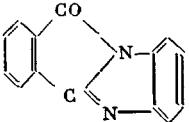
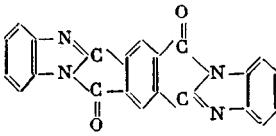
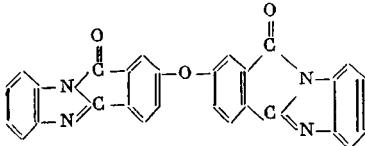
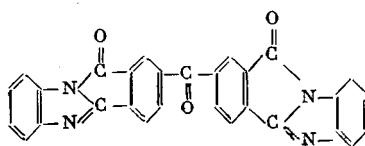
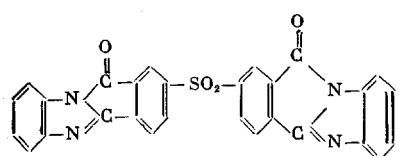
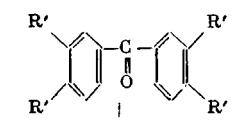
где $R = -\text{O}-$; $-\text{CO}-$; $-\text{SO}_2-$;
 $R'' = -$; $-\text{O}-$; $-\text{CH}_2-$; $-\text{CO}-$; $-\text{SO}_2-$.

Исследованные полимеры отличаются лучшей растворимостью по сравнению с обычными полибензимидазолами (табл. 1), однако она оказалась ниже, чем это можно было ожидать от введения таких объемистых заместителей, как бензимидазольный цикл.

Все синтезированные полибензимидазолы хорошо растворяются в серной, муравьиной и трифторуксусной кислотах. Полибензимидазолы, содер-

Таблица 2

Исходные и модельные соединения

Соединение	Способ очистки	Т. пл., °C	Литературные данные
o-Фенилендиамин	Кристаллизация из этанола	102—103	
3,3', 4,4'-Тетрааминодифениловый эфир	То же из воды с углем (дважды)	148,6—149,6	150—151 [6]
3,3', 4,4'-Тетрааминодифенилметан	То же из этанола с углем (три раза)	138—139	137,5—139 [7]
3,3', 4,4'-Тетрааминодифенил	Кристаллизация из воды	176—177	178—179 [8]
3,3', 4,4'-Тетрааминодифенилсульфон	Использован без очистки	178—180	—
3,3', 4,4'-Тетрааминобензофенон	То же	217—218	218—218,5 [9]
	Кристаллизация из этанола или бензола и возгонка	216—217	212—214 [10]
	Кипячение в бензole, метаноле, ацетоне, ДМФА и возгонка	390—398	373—378 [11]
	Кристаллизация из ДМФА, возгонка 250°/10⁻³ мм	265—274	[3]
	Трехкратная кристаллизация из ДМФА	244—257 *	—
	Кристаллизация из ДМФА, возгонка 320°/10⁻³ мм	420—426 **	—
	Кристаллизация из смеси ДМФА: вода, возгонка 375°/10⁻³ мм	396—400 ***	—

* Получали в нитробензоле из диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты o-фенилендиамина по методике [3]. Найдено, %: C 74,75; H 3,14; N 12,32. $C_{29}H_{14}N_4O_3$. Вычислено %: C 74,67; H 3,03; N 12,01.

** Получали в разбавленной HCl из диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты и o-фенилендиамина по методике [3]. Найдено, %: C 66,81; H 2,76; N 11,14; S 6,41. $C_{28}H_{14}N_4O_4$. Вычислено, %: C 66,92; H 2,81; N 11,15; S 6,38.

*** Получали взаимодействием o-фенилендиамина с бисбензоиленбензимидазолом на основе диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты в ПФК по методике [3]. Найдено, %: C 76,11; H 4,18; N 17,42. $C_{41}H_{26}N_8O$. Вычислено, %: C 76,14; H 4,05; N 17,33. Остальные модельные соединения описаны в [3].

жащие шарнирные группы в обоих компонентах, растворялись в диметилсульфоксида, амидных растворителях, смеси тетрахлорэтан : фенол, N-метил-2-пирролидон и *m*-крезоле.

Ограниченнная растворимость этих полимеров, очевидно, может быть объяснена достаточно сильным межцепным взаимодействием (водородные связи) за счет высокого содержания в полимере бензимидазольных циклов.

Таким образом, введение объемистых заместителей, приводящее к аморфизации полибензимидазолов, прежде всего отражается на теплостойкости последних, вызывая ее понижение. Термостойкость полимеров, определяемая природой химических связей в макромолекуле, изменяется при этом мало.

Экспериментальная часть

Исходные вещества, использованные в данной работе, приведены в табл. 2.

Синтез полибензимидазолов с бензимидазольными боковыми группами в ПФК проводили по общей методике. Эквимолярные количества (0,02 моля) тетраамина и бисбензоиленбензимидазола в ПФК (десятикратное количество ПФК по отношению к весу образующегося полимера) перемешивали в токе аргона при комнатной температуре до получения однородной массы, затем температуру в бане поднимали в течение 3 час. до 200°; нагревание при перемешивании продолжали 6 час. при 200° и 1 час. при 220°. Теплую реакционную массу разлагали смесью льда с водой, выделившийся полимер отделяли, промывали многократно водой и оставляли на ночь в 5%-ном растворе NaHCO₃, снова промывали водой, спиртом, ацетоном и сушили в вакууме при 100°.

Полимеры, растворимые в N-метил-2-пирролидоне, очищали переосаждением из его 3–5%-ного раствора метанолом.

Нерастворимые полимеры переосаждали из конц. H₂SO₄ в воду со льдом. Выход полимеров количественный.

Синтез полибензимидазолов в *m*-крезоле. 7,271 г бисбензоиленбензимидазола (0,016 моля), содержащего простую эфирную связь и 3,685 г (0,016 моля) 3,3', 4,4'-тетраамиодифенилового эфира, нагревали в 100 мл *m*-крезола ($d_{25}^{\circ}\text{C}$ 1,034) 0,5 часа при 50–100° до полного растворения исходных соединений и образования оранжевого прозрачного раствора. Затем в течение 2 час. температуру поднимали, и нагревание в токе аргона при перемешивании продолжали еще 6 час. при 200° и 6 час. при 210°. Реакционную смесь выливали в метанол, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 125°. Полученный порошок ($\eta_{\text{пр}}=0,22 \text{ дL/g}$) нагревали при 280–300°/10⁻³ мм 4 часа. Полимер имел $\eta_{\text{пр}}=-0,52$; выход количественный.

Характеристика полученных в работе модельных соединений дана также в табл. 2.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Levine, C. B. Delano, K. J. Kjoller, *Polymer Preprints*, 5, 160, 1964.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 196, 106, 1971.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, *Химия гетероциклич. соед.*, 1972, 247.
4. W. Wrasidlo, R. Emry, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 1513, 1967.
5. G. C. Verger, T. G. Fox, *J. Macromolec. Sci.*, A3, 1125, 1969.
6. R. T. Foster, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A3, 417, 1965.
7. J. Meyle, M. Rohmeyer, *Ber.*, 33, 250, 1900.
8. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A1, 1531, 1963.
9. W. Wrasidlo, J. M. Augl, *Macromolecules*, 3, 544, 1970.
10. J. Arient, J. Marhan, *Collection*, 26, 98, 1961.
11. B. K. Manukian, *Helv. chim. acta*, 47, 2211, 1964.