

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1974

УДК 541.64:542.952

ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ И ПОЛИБЕНЗИАЗОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 2-БЕНЗИМИДАЗОЛИЛЬНЫЕ БОКОВЫЕ ГРУППЫ

*B. B. Коршак, E. C. Кронгауз, A. L. Русанов,
A. П. Травникова*

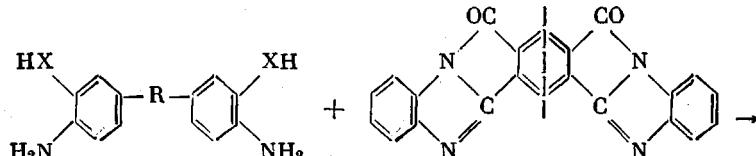
Высокотемпературной циклоконденсацией бис-(1,2-бензоиленбензимидазолов) с диоксидамиами и димеркаптодиамиами в среде полифосфорной кислоты получены ароматические полибензоксазолы (ПБО) и полибензизазолы (ПБТ), содержащие в орто-положении к бензазольным циклам основной цепи макромолекул бензимидазолильные группировки. Показано, что введение последних сопровождается значительным увеличением растворимости ПБО и ПБТ и некоторым понижением температур размягчения, не отражаясь заметным образом на устойчивости полимеров к термоокислению.

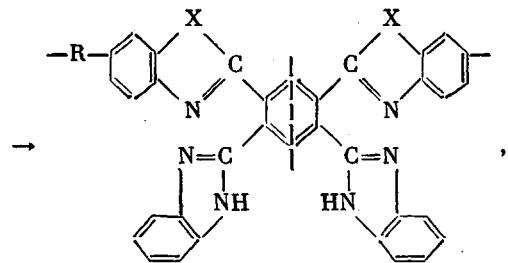
В [1] было установлено, что введение в макромолекулу полибензимидазолов (ПБИ) объемистого бензимидазолильного заместителя обуславливает аморфность полимеров, несколько улучшает их растворимость в органических растворителях, вызывает некоторое понижение температуры размягчения, не отражаясь заметным образом на устойчивости полимеров к термоокислению.

Продолжая эти исследования, мы синтезировали полибензоксазолы (ПБО) [2] и полибензизазолы (ПБТ) [3] аналогичного строения (т. е. содержащие в качестве боковых заместителей бензимидазольные циклы) и провели сравнительное изучение свойств полученных полибензазолов. Это представляло несомненный интерес, поскольку, как известно, обычные ПБО и ПБТ не плавятся и не растворяются в органических растворителях, что чрезвычайно затрудняет их исследование, переработку и применение, несмотря на высокую термостойкость и другие ценные свойства.

Обсуждение результатов

Синтез полимеров был осуществлен одностадийным методом в полифосфорной кислоте (ПФК) взаимодействием бис-(1,2-бензоиленбензимидазолов) с диоксидамиами и димеркаптодиамиами по реакции

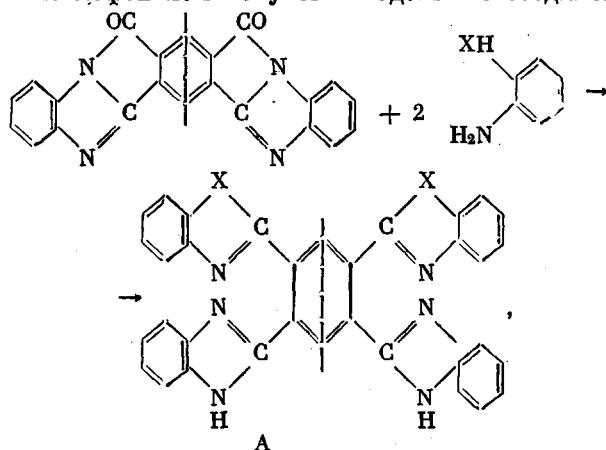




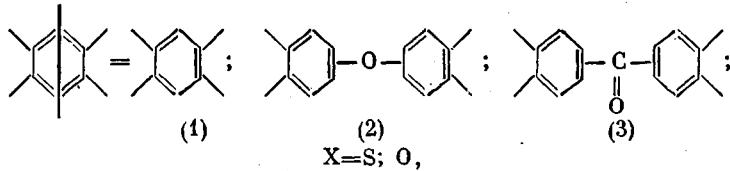
где $X=O$ или S .

Для доказательства строения синтезированных полибензазолов и выяснения условий превращения 1,2-бензоиленбензимидазольного гетероцикла под действием нуклеофильных реагентов были получены и охарактеризованы модельные соединения [4].

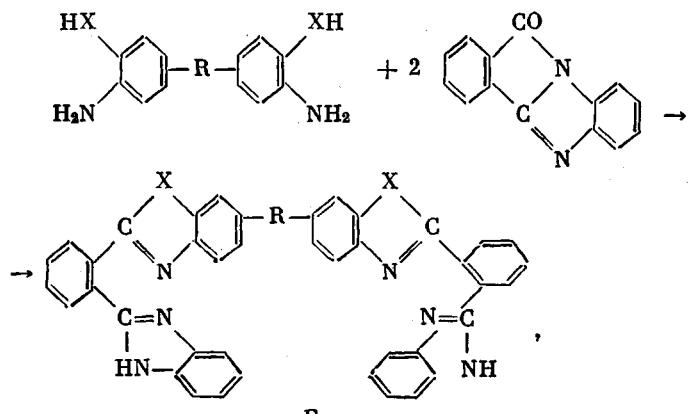
Взаимодействием бис-(1,2-бензоиленбензимидазолов) с *o*-аминофенолом или *o*-аминотиофенолом получены модельные соединения типа А.



где



а реакцией бис-(*o*-аминофенолов) или бис-(*o*-аминотиофенолов) с 1,2-бензоиленбензимидазолом синтезированы модельные соединения типа Б



где $R=-; O; CH_2; X=S; O.$

В синтезах ПБО и соответствующих моделей использованы 3,3'-диамино-4,4'-диокси-соединения, что обуславливает образование 2,5-замещенного бензоксазольного цикла. ПБТ и его модельное соединение имеют 2,6-замещение (исходное соединение 3,3'-димеркапто-4,4'-диаминодифенил-оксид).

Оптимальными условиями синтеза ПБО и ПБТ оказались следующие: температура реакции 200–220°, продолжительность реакции 6 час., суммарная концентрация реагентов ~20% (10-кратное количество ПФК).

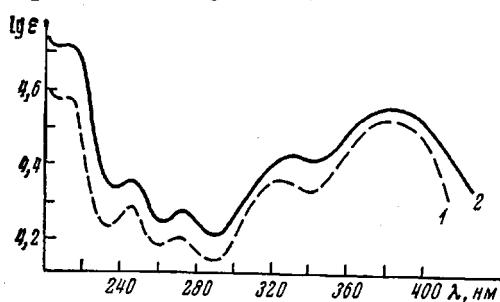


Рис. 1. УФ-спектры модельного соединения А I (1) и ПБО II (2)

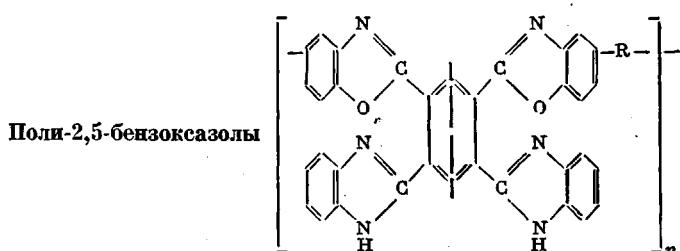
3400–2300 cm^{-1} , характерная для валентных имидазольных циклов, интенсивная полоса поглощения в области 1620–1600 cm^{-1} , приписываемая колебаниям связи C=N, C=C. В ИК-спектрах ПБО и соответствующих модельных соединений наблюдается, кроме того, интенсивная полоса поглощения в области 1060–1040 cm^{-1} , характерная для бензоксазольного цикла [5]. Бензтиазольные циклы не обнаруживаются.

При этом следует упомянуть имеющееся в литературе указание на то, что большая основность групп OH и SH в ПФК по сравнению с группой NH₂ обеспечивает более легкое образование ПБО и ПБТ [5].

Сравнение УФ-спектров полимеров и соответствующих модельных соединений показало их идентичность (рис. 1). В ИК-спектрах всех полученных полибензазолов и модельных соединений присутствует широкая размытая полоса в области

размытая полоса в области

Таблица 1



Обозначение полимера		R	$\eta_{\text{пр}}^*$, дL/g	T. размягч. ** °C
I		O	0,80	315
II		CH ₂	0,63	335
III		SO ₂	0,40	400
IV		O	1,33	280
V		CH ₂	0,68	280
VI		SO ₂	0,70	310
VII		O	0,92	320
VIII		CH ₂	1,29	315
IX		SO ₂	0,40	350

* Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°.

** Здесь и в табл. 2 температуры размягчения определены по термомеханическим кривым.

характерного поглощения, но ИК-спектры полимеров и модели идентичны. В ИК-спектрах всех синтезированных полимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для исходных соединений: 1760 cm^{-1} (колебания группы C=O бензоиленбензимидазольного цикла) и $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (коле-

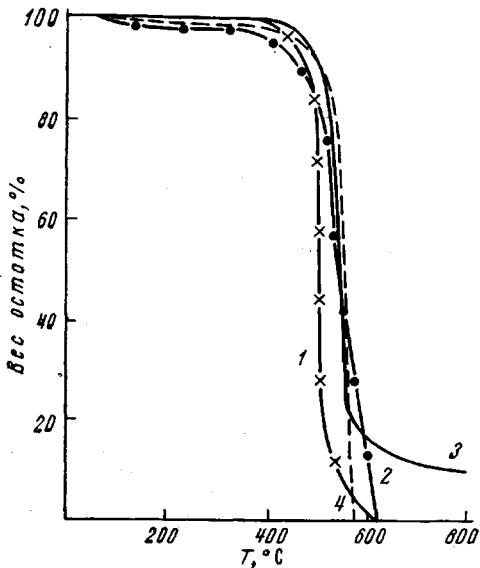


Рис. 2

Рис. 2. Термогравиметрические кривые ПБО III (1), IV (2) и ПБТ XI (3) и XII (4)

Рис. 3. Деструкция ПБИ (1), ПБТ XI (2) и ПБО IV (3) в изотермических условиях на воздухе при 400° за 6 час.

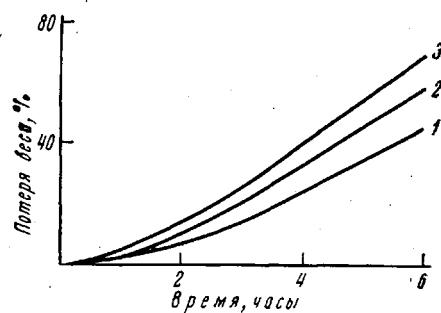
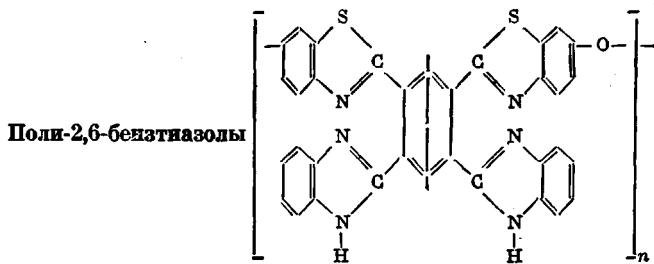


Рис. 3

бания свободных аминогрупп), что свидетельствует о полноте превращения. Характеристика синтезированных полибензазолов представлена в табл. 1 и 2. Изучение термоокислительной стойкости образцов методом

Таблица 2



Обозначение полимера		$\eta_{\text{пр}}^*$, дж/з	Т. размягч. °С
X		0,84	370
XI		0,60	290
XII		0,74	320

* Вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте при 25° .

динамического термогравиметрического анализа на воздухе (ДТГА) показало, что химическая структура звена полимеров не оказывает существенного влияния на температуру начала разложения (рис. 2). При этом потери 10% веса исследованных полибензазолов наступали в следующем температурном интервале: у ПБИ при 450–490°, у ПБО при 470–490°, у ПБТ при 480–500°, что позволяет расположить их по термостойкости в следующий ряд: ПБТ>ПБО>ПБИ.

Однако исследование термоокислительной деструкции полибензазолов в изотермических условиях при 400° (рис. 3) дало иной ряд: ПБИ>ПБТ>>ПБО.

Такое несовпадение результатов может быть объяснено тем, что обнаруженные скорости максимальной потери веса для ПБИ оказались меньше, чем для ПБТ и ПБО. Это свидетельствует о том, что окислительные и гидролитические процессы развиваются во времени.

Таким образом, введение бензимидазолильного бокового заместителя в полимеры, содержащие в основной цепи бензазольные гетероциклы, не вызывает заметного понижения их термоокислительной устойчивости по сравнению с обычными полибензазолами.

Наличие бензимидазолильного заместителя в исследованных полимерах вызывает значительное улучшение их растворимости. Все полученные ПБО и ПБТ хорошо растворяются в концентрированной серной и трифторуксусной кислотах, в DMAA, N-метил-2-пирролидоне, смеси тетрахлорэтан – фенол, в *m*-крезоле, гексаметилфосфортриамиде (при нагревании). Как видно из табл. 1 и 2, введение бензимидазолильного заместителя в макромолекулу полибензазолов не сопровождается значительным понижением температур их размягчения (по сравнению с обычными полибензазолами (рис. 4)).

Полибензазолы, содержащие бензимидазолильные боковые заместители, в отличие от обычно кристаллических полибензазолов, по данным рентгеноструктурного анализа являются аморфными.

Экспериментальная часть

Эквимольные количества (по 0,02 моля) бис-1,2-бензоиленбензимидазола и диоксидиамина (или хлоргидрата димеркаптодиамина) в ПФК (10-кратное количество по весу) перемешивали в токе аргона при комнатной температуре до получения однородной массы, затем температуру в бане поднимали в течение 3 час. до 200°, при этой температуре нагревали 3 часа и 3 часа при 220°*. Теллурный реакционный раствор полимера разлагали смесью льда с водой; выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой до исчезновения следов кислоты в промывных водах и оставляли на ночь в 5%-ном растворе NaHCO₃. Снова промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при 80°. Выход полимеров количественный. Очищали полимеры переосаждением из 3–5%-ного раствора в N-метил-2-пирролидоне или DMAA в метаноле; осадок экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°. Образцы для исследований подвергали термообработке при 200°/1–2 тор в течение 2 час.

ПФК содержала 82% P₂O₅ (~113%), n_D^{25} 1,4692.

Характеристика использованных в работе исходных и полученных модельных соединений приведена ниже: *o*-аминофенол, т. пл. 173–174° (из этанола); *o*-амино-тиофенол (фирмы ICI Англия) использован без дополнительной очистки; 3,3'-диами-

* При использовании хлоргидрата его прогревали в ПФК при 100–140° 1 час. Затем к охлажденной реакционной смеси добавляли бис-бензоиленбензимидазол и далее реакцию проводили, как описано выше.

но-4,4'-диоксидифениловый эфир, т. пл. 193–195° (вода : этанол) [6]; 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметан, т. пл. 223–224° (вода : метанол) [7]; 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфон, т. пл. 232–233,5° (вода) [6]; дигидрохлорид 3,3'-димеркапто-4,4'-диаминодифенилового эфира получен и очищен осаждением соляной кислотой из раствора основания* в 5%-ном растворе KOH. Исходные бис-(1,2-бензоиленбензимидазолы) описаны в [1]. Модельные соединения описаны в [4], кроме двух, полученных взаимодействием бис-(1,2-бензоиленбензимидазола) на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты с *o*-аминофенолом (модель A-3) и *o*-аминофенолом (модель A-3'). A-3 – желтое кристаллическое вещество, т. пл. 180–186° (ДМФА : вода). Найдено, %: C 75,65, H 3,63; N 12,84. $C_{41}H_{24}N_6O_3$. Вычислено, %: C 75,91; H 3,73; N 12,95. A-3' – желтое кристаллическое вещество с т. пл. 200–205° (ДМФА : вода). Найдено, %: C 72,00; H 3,27; N 12,34; S 9,34. $C_{41}H_{24}N_6S_2O$. Вычислено, %: C 72,33; H 3,55; N 12,35; S 9,42.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, А. П. Травникова, Высокомолек. соед., А16, 35, 1974.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, А. П. Травникова, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. 280835, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, А. П. Травникова, Р. Д. Кацарава, А. Д. Максимов, Авт. свид. 276405, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 23.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Химия гетероциклич. соед., 2, 247, 1972.
5. I. Imai, J. Taoka, K. Uno, I. Iwakura, Makromolek. Chem., 83, 167, 1965.
6. Н. Н. Вознесенская, Диссертация, 1971.
7. А. И. Павлов, Диссертация, 1967.

* Это соединение было любезно предоставлено нам А. Д. Максимовым, за что авторы выражают ему благодарность