

УДК 541.64:547.244

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *n*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

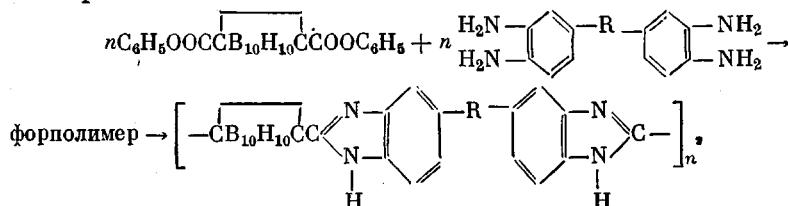
***B. В. Коршак, Л. Д. Раднаева, Л. Г. Комарова,
Н. И. Бекасова, А. А. Изынеев***

n-Карборансодержащие полибензимидазолы получены одностадийным методом в расплаве из дифенилового эфира *n*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов и двухстадийным методом из дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов в растворе в ТГФ в присутствии триоктиламина с выделением линейных полиаминоамидов и последующей их циклодегидратацией в полибензимидазолы. Изучены свойства как полиаминоамидов, так и полибензимидазолов и показано, что на свойства последних оказывает влияние не только изомерия карборанового ядра, но и условия синтеза.

В литературе описаны методы синтеза полибензимидазолов (ПБИ) на основе производных *m*-карборана: одностадийный метод, по которому взаимодействие дифенилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты с 3,3'-диаминобензидином происходит в расплаве [1] и двухстадийный метод синтеза, включающий на первой стадии получение и выделение линейных полиаминоамидов (ПАА) и их последующую циклодегидратацию в ПБИ [2, 3].

Обычно замена *m*-карборанового ядра в полимерной цепи на *n*-карборановое приводит к существенному изменению свойств полимеров [4]. Поэтому нам казалось интересным синтезировать *n*-карборансодержащие ПБИ и сравнить их свойства со свойствами ПБИ на основе *m*-карборана. Для синтеза таких полимеров были использованы как одностадийный, так и двухстадийный методы.

В расплаве *n*-карборансодержащие ПБИ были получены взаимодействием дифенилового эфира *n*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов

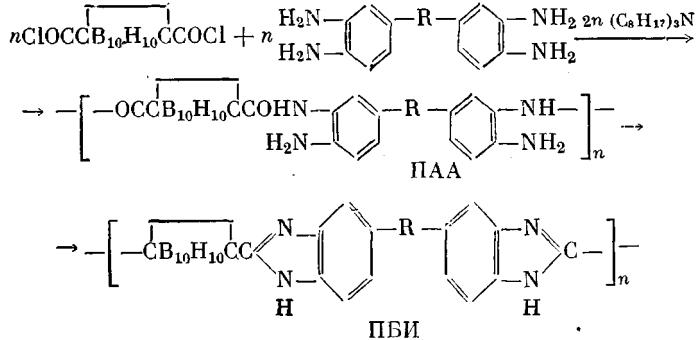


где $R = -O-$; $-CH_2-$; $-$.

Следует отметить, что из-за большой летучести производных *n*-карборана и олигомеров выход форполимера незначителен, что и определяет небольшой выход целевого ПБИ ($\sim 30\%$). Вязкостные характеристики полимера также невелики [$\eta_{sp}^{25} = 0,3 - 0,4 \text{ дL/g}$ ($0,5\%$ -ный раствор в *N*-метилпирролидоне)]. В случае низкоосновного 3,3', 4,4'-тетраминодифенилсульфона полимер не был получен вообще, так как при $180 - 200^\circ$ этот тетрамин не взаимодействует с дифениловым эфиром *n*-карборандикарбоновой кислоты, а при более высоких температурах последний разгоняется.

Полученные ПБИ представляют собой коричневые порошки, аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа), растворимые в амидных растворителях, органических и минеральных кислотах.

Двухстадийный метод синтеза *n*-карборансодержащих ПБИ включает неравновесную поликонденсацию дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами с выделением соответствующих полиаминоамидов (ПАА) и последующую их циклодегидратацию в ПБИ.



Известно, что линейные *m*-карборансодержащие ПБИ можно получить неравновесной поликонденсацией в растворе в различных растворителях: взаимодействием дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов в растворе в N-метилпирролидоне, в растворе пиридина в присутствии солянокислого пиридина или в растворе в ТГФ с использованием третичных аминов в качестве акцепторов HCl [2].

Попытки получения *n*-карборансодержащих ПАА в N-метилпирролидоне оказались неудачными из-за плохой растворимости дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты в этом растворителе. Поэтому линейные ПАА на основе *n*-карборандикарбоновой кислоты были синтезированы из дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов методом неравновесной поликонденсации в пиридине в присутствии солянокислого пиридина или в растворе в ТГФ при $-30 - 0^\circ$ с использованием триоктиламина в качестве акцептора HCl. Из-за низкой реакционной способности 3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона температура проведения синтеза ПАА на его основе повышалась до 20° .

Полученные ПАА представляют собой слабоокрашенные порошкообразные или волокнистые пленкообразующие вещества, растворимые в амидных растворителях, пиридине, кислотах; $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0,44 - 1,25 \text{ дL/g}$ (для 0,5%-ного раствора полимера в N-метилпирролидоне). Исключением является ПАА на основе дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина, который не растворяется ни в органических растворителях, ни в концентрированных кислотах. Однако по данным элементного анализа (найденное содержание бора 26,12%) этот полимер имеет линейное строение (расчетное количество бора для ПАА линейного строения 26,35%, а для разветвленного — 34,62%) [5]. *n*-Карборансодержащие ПАА, так же как и ПАА *m*-карборандикарбоновой кислоты, являются аморфными полимерами.

n-Карборансодержащие ПАА размягчаются при $100 - 250^\circ$ и давлении 100 кГ/см² в отличие от неразмягчающихся ПАА на основе *m*-карборана.

По химической стойкости ПАА *n*-карборандикарбоновой кислоты, так же как и соответствующие *m*-карборансодержащие полимеры, устойчивы к действию воды и концентрированных растворов минеральных кислот при комнатной температуре. При кипячении в воде в течение 30 час., а также при нагревании в N-метилпирролидоне при 120° в течение 6 час. вязкостные характеристики этих полимеров изменяются незначительно.

Например, $\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ ПАА на основе 3,3'4,4'-тетраминодифенилоксида уменьшается с 1,40 до 1,10 дL/g. Кипячение в 40%-ном водном растворе KOH в течение 3 час. приводит к значительной деструкции этого полимера ($\eta_{\text{пр}}$ снижается до 0,26 дL/g).

Данные ДТГА показывают, что в отличие от *m*-карборансодержащих ПАА, которые энергично взаимодействуют с влагой и кислородом воздуха при 200–250°, что сопровождается увеличением веса образцов полимеров, вес образцов ПАА *n*-карборандикарбоновой кислоты начинает

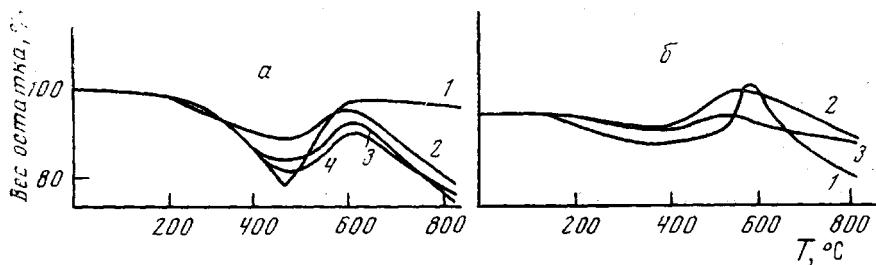


Рис. 1. Кривые динамического ТГА *n*-карборансодержащих ПАА (а) и ПБИ (б) на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин.

а — ПАА на основе 3,3'-диаминобензидина (1), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (2), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (3) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (4); б — ПБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, полученного химической (1), термической циклодегидратацией ПАА (2) и одностадийным методом в расплаве (3)

уменьшаться при 200°, вероятно, в основном за счет их циклодегидратации (рис. 1, а). При 500–600° происходит некоторое увеличение веса этих образцов, которое вызывается, по-видимому, окислением *n*-карборанового ядра. Величина коксовых остатков на воздухе составляет при 800° 75–95% от первоначального веса. Синтезированные ПАА *n*-карборандикарбоновой кислоты были превращены в соответствующие ПБИ методами химической или термической циклодегидратации.

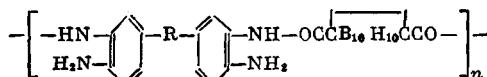
Для химической циклодегидратации *n*-карборансодержащих ПАА были использованы в качестве дегидрирующих агентов полифосфорная кислота (ПФК) и ее эфиры (ЭПФК), в которых по данным ИК-спектроскопии достигается наиболее полная циклизация (табл. 1). Так, в ИК-спектрах исходных ПАА содержится полоса поглощения в области 3350–3500 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний свободных аминогрупп, и интенсивная полоса поглощения в области 1700 cm^{-1} (амид I). В ИК-спектрах ПБИ эти полосы отсутствуют, но появляется широкая размытая полоса в области 3600–3100 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний бензимидазольных NH-групп.

Термическую циклодегидратацию *n*-карборансодержащих ПАА проводили в вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ torr) при 300–320° в течение 15–20 час. В ИК-спектрах ПБИ, полученных в таких условиях, присутствует полоса поглощения 1700 cm^{-1} , указывающая на незавершенность процесса циклодегидратации. Дальнейшее повышение температуры и времени нагревания образцов полимеров до 30 час. не увеличивает степень их циклизации, а приводит к структурированию полимеров.

Выход ПБИ, полученных химической циклодегидратацией ПАА, составляет $\sim 90\%$, что выше чем у ПБИ, синтезированных термической циклодегидратацией (~ 70 – 80%).

Элементный состав и свойства синтезированных ПБИ приведены в табл. 2. *n*-Карборансодержащие ПБИ представляют собой слабоокрашенные порошки, аморфные по данным рентгеноструктурного анализа, растворимые в амидных растворителях, органических и минеральных кислотах.

Таблица 1

Условия химической циклизации *n*-карборансодержащих ПАА

<i>R</i>	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ ПАА, дЛ/г	Условия циклизации			$\eta_{\text{пр}}^{25*}$ ПБИ, дЛ/г
		циклизующий агент	T, °C	время, часы	
—O—	1,40	ПФК	180–210	9	0,97
—O—	0,72	ПФК	130–135	24	0,60
—CH ₂ —	0,52	ПФК	160–230	8	0,33
—SO ₂ —	0,37	ПФК	130–135	15	0,37
—SO ₂ —	0,44	ЭПФК	110–120	32	0,44

* 0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне.

Данные динамического ТГА ПБИ на воздухе показывают, что у ПБИ, синтезированных химической циклодегидратацией ПАА, температуры разложения ниже, чем у термически циклизованных ПБИ и полимеров, полученных в расплаве (рис. 1, б). В процессе изотермического нагревания на воздухе при 350° образцы ПБИ в течение 15–30 мин. теряют в весе до 15–25% и при дальнейшем нагревании в течение 10 час. уже

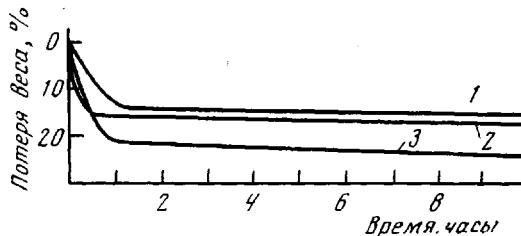


Рис. 2. Изотермический анализ *n*-карборансодержащих ПБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона ПБИ: синтезированного термической циклодегидратацией ПАА (1), одностадийным методом в расплаве (2) и химической циклодегидратацией ПАА (3); воздух, 350°

не изменяются (рис. 2). Следует отметить, что ПБИ, полученные химической циклодегидратацией ПАА, теряют в весе несколько больше, чем образцы ПБИ, синтезированных термической циклодегидратацией ПАА или в расплаве.

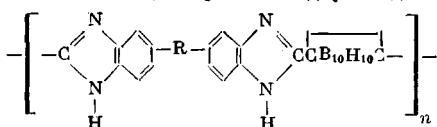
n-Карборансодержащие ПБИ, полученные циклодегидратацией соответствующих ПАА в ПФК, размягчаются при нагрузке 100 кГ/см² и температурах 300–350°, тогда как ПБИ, синтезированные термической циклодегидратацией ПАА или в расплаве, не размягчаются.

Как видно из изложенного выше, на свойства карборансодержащих ПБИ влияет не только изомерия карборана, но и в значительной степени условия их образования.

Синтез *n*-карборансодержащих ПАА. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,001 моля 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в 6 мл ТГФ при –30° прибавляли 0,76 г (0,002 моля) триоктиламина и 0,269 г (0,001 моля) дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты в 2 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при –30–0° в течение 3 час., затем выливали ее в подкисленную воду. Полимер отфильтровывали, промывали слабым раствором аммиака, дистиллированной водой до нейтральной реакции, метанолом и сушили при 80° в вакууме. Выход полимера 80–

Таблица 2

Некоторые свойства ПБИ, полученных двухстадийным способом



R	Способ циклизации	Элементный состав *, %				$\eta_{\text{пр}}^{25\circ} **$, дл/г	T _{разл.} *** °C	Коксовый остаток при 800° на воздухе, % (по данным ТГА)
		C	H	B	N			
-O-	Химическая	49,21 48,72	4,65 4,82	25,41 24,92	14,35 13,70	0,97	300	87
-O-	Термическая	-	-	-	-	0,55	420	94
-CH ₂ -	Химическая	52,82 51,35	4,65 4,92	27,99 27,12	14,49 14,20	0,40	270	80
-CH ₂ -	Термическая	-	-	-	-	0,35	420	90
-SO ₂ -	Химическая	43,87 43,90	4,14 3,96	22,75 22,12	12,78 11,19	0,45	200	83
-SO ₂ -	Термическая	-	-	-	-	0,40	420	92

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

** 0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне.

*** Температура начала разложения на воздухе, за которую принята температура 5%-ного изменения веса образца полимера при нагревании со скоростью 4,5 град/мин.

90%, $\eta_{\text{пр}}^{25\circ} = 1,25 \text{ дл/г}$ (для 0,5%-ного раствора полимера в N-метилпирролидоне). Остальные полимеры были получены аналогичным образом.

Условия химической и термической циклодегидратации ПАА приведены в тексте и табл. 1.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, J. Macromol. Sci., A1, 135, 1967.
2. B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., A16, 718, 1974.
3. B. B. Коршак, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A17, 1894, 1975.
4. B. B. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1761, 1972.
5. B. B. Коршак, В. В. Вагин, Н. И. Бекасова, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 227, 94, 1976.