

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

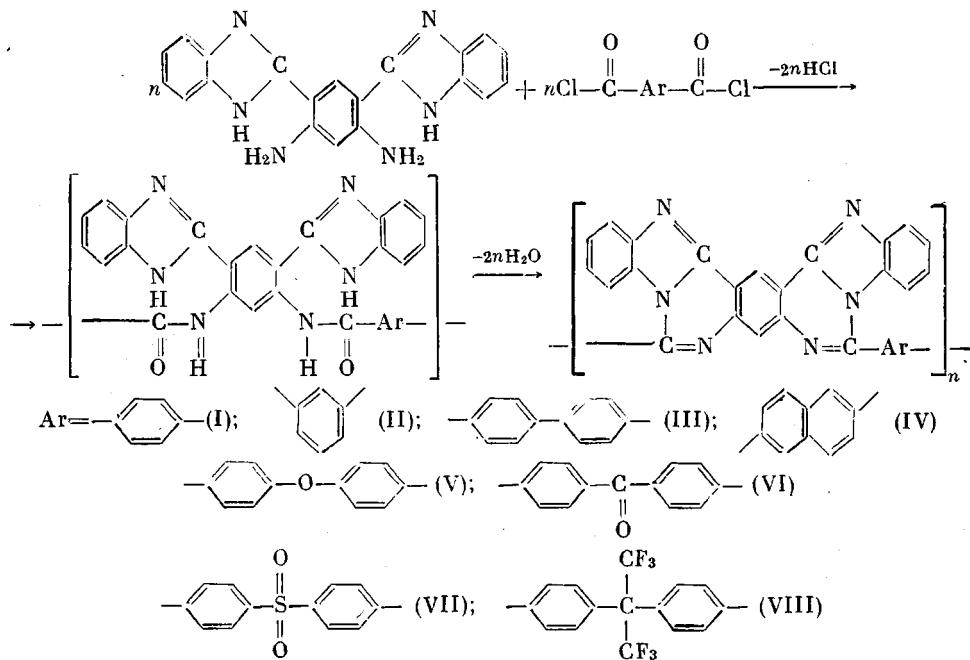
УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИ-[БЕНЗДИ-(ПИРИМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ)]

*B. B. Коршак, A. L. Русанов, L. X. Плиева,
L. A. Микадзе*

Взаимодействием нового гетероциклического диамина [1,3-ди-(бензимидазол-2-иль)-4,6-диамино]бензола с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде гексаметилфосфорамida получены ароматические полиамиды, содержащие в *ортого*-положениях к амидным связям бензимидазол-2-ильные боковые группы. Термообработкой полученных полиамидов в вакууме получены поли-[бензди-(пирамидобензимидазолы)], обладающие высокими термическими характеристиками.

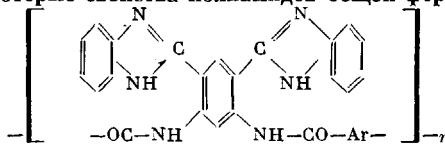
Продолжая ранее начатые исследования [1] в области новых «лестничных» полигетероариленов — поли-[бензди-(пирамидобензимидазолы)], мы осуществили синтез и исследование ряда полимеров этого типа. Синтез полимеров был проведен в соответствии со схемой



Первая стадия процесса — синтез полиамидов с бензимидазол-2-ильными *ортого*-заместителями — была осуществлена в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе в биполярных аprotонных растворителях, в ряду которых наиболее эффективным оказался гексаметилфосфорамид (ГМФА); попытки проведения процесса в других растворителях (диметилацетамиде (ДМАА), N-метил-2-пирролидоне (N-МП) и т. п.) оказались

Т а б л и ц а 1

Некоторые свойства полiamидов общей формулы



Обозначения полимеров	$\eta_{\text{прив}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 (CF_3COOH), дл/г	УФ-спектры *	
		$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$\lg \varepsilon$
I	0,22 (0,24)	239 312	3,7404 4,4548
II	0,15	235 305	4,0969 4,4150
III	0,10 (0,34)	236 330	4,2175 4,6990
IV	0,24 (0,44)	267 331	4,4314 4,6435
V	— (0,30)	229 309	4,4548 4,7482
VI	0,25	238 314	4,5441 4,8196
VII	0,16 (0,20)	240 297	3,9777 4,4843
VIII	0,39 (0,19)	236 299	4,4771 4,6857

* Здесь и в табл. 2 УФ-спектры сняты в конц. H_2SO_4 при $c = 10^{-5}$ моль/л.

лись менее успешными, так как наиболее жесткоцепные полимеры высаждались из реакционных растворов. При осуществлении синтезов в ГМФА во всех случаях были получены вязкие прозрачные желтые растворы полiamидов.

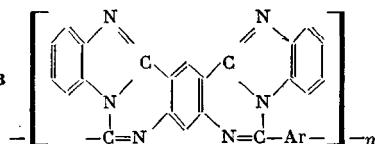
После выделения из реакционных растворов полiamиды, содержащие бензимидазол-2-ильные орто-заместители — желтые порошкообразные, или волокнистые продукты, нерастворимые ни в одном из обычных органических растворителей и растворимые только в серной и трифторуксусной кислоте; исключение составляет лишь полiamид VIII (табл. 1), растворимый в N-МП и DMAA. Ограниченнную растворимость полученных полiamидов следует признать несколько неожиданной, поскольку было показано [2], что введение в жесткоцепные полимеры бензимидазол-2-ильных орто-заместителей сопровождается увеличением их растворимости в полярных амидных растворителях. Возможно, причиной низкой растворимости о-бензимидазолилзамещенных полiamидов является наличие сильно развитой системы межмолекулярных водородных связей и ограниченный конформационный набор этих полимеров, обусловленный взаимным отталкиванием полярных бензимидазолильных групп.

Возможно, именно это обстоятельство обуславливает и некоторую (согласно данным рентгеноструктурного анализа) упорядоченность полiamидов.

Как видно из табл. 1, полученные полiamиды характеризуются относительно невысокими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{прив}} = 0,15 - 0,44$ дл/г); с целью определения области молекулярных масс, соответствующей указанным вязкостным характеристикам, была найдена молекулярная масса полiamида VIII, растворимого в N-МП. Методом светорассеяния было показано, что $\eta_{\text{прив}} = 0,21$ дл/г соответствует молекулярная масса 16 000. Относительно низкие молекулярные массы полiamидов связаны, вероятно, с низкой нуклеофильностью исходного диамина, обусловленной

Таблица 2

Некоторые свойства полигетероариленов



Обозначение полимера *	$\eta_{\text{прив}}$ 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 , дЛ/г	Температура потери веса, °C		УФ-спектры		Кислородный индекс
		5%-ной	10%-ной	$\lambda_{\text{макс}}^*$, нм	$\lg \epsilon$	
I-п	0,85	600	620	235 264 350 440 464	4,2304 4,2788 4,6902 4,5563 4,5798	40
II-п	0,22	545	560	236 265 347 436 456	4,3979 4,4771 4,8388 4,3010 4,2788	38
III-п	0,20	540	560	237 270 347 440 464	4,4472 4,4624 4,7243 4,5563 4,5798	36
IV-п	0,20	535	560	222 273 351 440 466	4,7559 4,6180 4,8388 4,4065 4,2041	36
V-п	0,37	550	565	236 264 345 446 470	4,3010 4,3222 4,6128 4,4624 4,5185	36
VI-п	0,37	550	570	236 267 346 436 454	4,7101 4,8062 5,4786 4,3802 4,3560	32
VII-п	0,16	500	530	233 267 345 434 456	4,4314 4,4624 4,7634 4,2304 4,2041	44
VIII-п	0,20	510	525	236 265 345 432 454	4,4928 4,6085 4,9956 4,3075 4,2833	40,5

* Обозначения поли-[бензи-(пирамидобензимидазолов)] в табл. 2 соответствуют обозначениям исходных полиамидов в табл. 1 и тексте.

стрическим экранированием аминогрупп объемистыми орто-заместителями.

Попытки получения пленок поливом из раствора не привели к получению положительных результатов: пленки отличались повышенной хрупкостью.

Согласно данным термомеханического анализа, ни один из синтезированных полимеров, за исключением полиамида V, не размягчался до начала процесса циклизации.

Твердофазная полициклогидратация полiamидов с бензимидазол-2-ильными орто-заместителями была осуществлена в режиме, приведенном в экспериментальной части. Строение полученных поли-[бензи-(пирамидобензимидазолов)] было подтверждено сравнением их ИК- и УФ-спектральных характеристик с соответствующими характеристиками модельного соединения – 2,16-дифенил-[бенз-[1,2-а; 4,5-а']-ди-(пирамидо[1,6-а]бензимидазола)]. Сравнение ИК-спектров *o*-бензимидазол-2-ил-замещенных полiamидов и поли-[бензи-(пирамидобензимидазолов)] показало, что процесс полициклизации сопровождается исчезновением максимумов поглощения, характерных для карбонила амидной группы ($1640-1670\text{ см}^{-1}$),

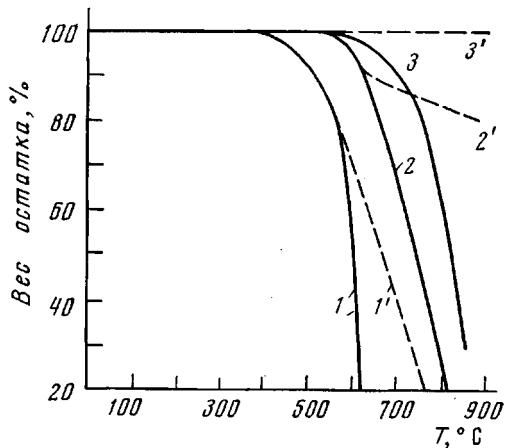


Рис. 1

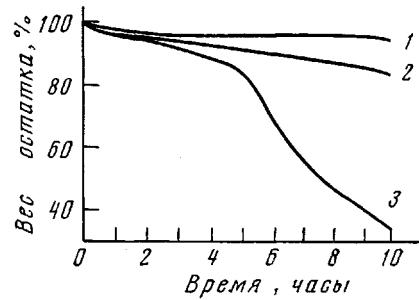


Рис. 2

Рис. 1. Кривые динамического ТГА поли-(*N*-фенил)бензимидазола (1, 1'), поли-[бензи-(пирамидобензимидазола)] I-ц (2, 2') и графита (3, 3') при нагревании на воздухе (1-3) и в инертной атмосфере (1'-3'), $\Delta T=4,5$ град/мин

Рис. 2. Кривые изотермического ТГА поли-[бензи-(пирамидобензимидазола)] I-ц на воздухе при 400 (1), 425 (2) и 450° (3)

NH -амида и бензимидазола ($2800-3400\text{ см}^{-1}$), а также появлением максимумов поглощения в области 1380 см^{-1} , характерных для третичного атома азота.

Полученные поли-[бензи-(пирамидобензимидазолы)] – порошкообразные коричневые полимеры, полностью растворимые в серной кислоте и частично – в трифтормукусной (полимер VIII-ц растворим в CF_3COOH полностью). Ограниченнная растворимость этих полимеров связана с высокой жесткостью макромолекул, их ограниченным конформационным набором и частичной упорядоченностью.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, $\eta_{\text{прив}}$ растворов синтезированных поли-[бензи-(пирамидобензимидазолов)] лежат в пределах 0,16–0,85 дЛ/г.

Согласно данным термомеханического анализа, все поли-[бензи-(пирамидобензимидазолы)], за исключением полимера V-ц, не размягчались до температуры их разложения.

Обращает на себя внимание высокая термостойкость этих полимеров. Согласно данным динамического ТГА (воздух, $\Delta T=4,5$ град/мин), поли-[бензи-(пирамидобензимидазолы)] теряют 5% исходного веса при 500–600° и 10% – при 525–620°. Кривые ТГА наиболее термостойкого полимера (I-ц) в аргоне и на воздухе приведены на рис. 1 в сравнении с соответствующими кривыми ТГА поли-(*N*-фенил)бензимидазола [3] и графита; как видно, и на воздухе, и в инертной среде термостойкость I-ц ближе

к термостойкости графита, чем к термостойкости поли-*N*-фенилбензимидазола.

Высокая термостойкость I-ц была подтверждена и при изучении его деструкции методом изотермического ТГА (рис. 2). Как видно, полимер I-ц устойчив в условиях изотермического нагревания на воздухе при 400° в течение 10 час.

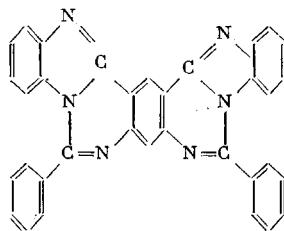
Изучение процесса термодеструкции I-ц по составу газообразных продуктов разложения было проведено путем нагревания его в вакууме при

Таблица 3

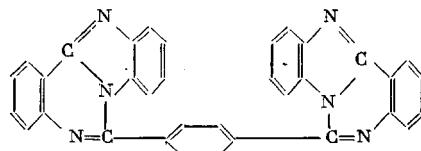
Состав газообразных продуктов деструкции модельных соединений и полимера I-ц в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

Temperatura деструкции, °C	Общие потери веса, %	Газообразные продукты разложения, моль/осново-моль				
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₆ H ₆
Модельное соединение А *						
400	—	—	—	Следы	—	0,006
450	—	—	—	»	—	0,015
500	—	—	—	0,010	—	0,023
550	—	—	—	0,484	—	0,125
Модельное соединение Б **						
450	—	—	—	Следы	—	—
500	—	—	—	0,005	Следы	—
550	—	—	—	0,477	0,021	—
Поли-[бензди-(пиримидобензимидазол)] I-ц						
400	1,220	—	—	—	—	—
450	1,400	—	—	—	—	—
500	2,600	0,017	—	Следы	—	—
550	3,500	0,011	Следы	0,033	0,006	—
600	9,200	Следы	0,011	0,356	0,047	—

* Модельное соединение А:



** Модельное соединение Б:



400–600° в течение 1 часа при каждой температуре (табл. 3). Сравнение продуктов деструкции I-ц с продуктами деструкции индивидуальных соединений, моделирующих строение этого полимера – 2,16-дифенил-[бенз- [1,2-*a*; 4,5-*a'*]-ди-пиримидо-[1,6-*a*]-бензимидазола] и 1,4-фенилен-[бис-(бензимидазоло[1,2-*c*]-хиназол-6-ила)] (табл. 3), показало, что для деструкции модельных соединений и полимера характерно выделение в качестве продуктов деструкции водорода и метана, свидетельствующее о глубоких деструктивных процессах, протекающих в этих продуктах при высоких температурах. В то же время, в продуктах деструкции I-ц отсутст-

вует бензол, являющийся первым и основным продуктом деструкции 2,16-дифенил-[бенз-[1,2-*a*; 4,5-*a'*]-ди-(пирамидо-[1,6-*a*]-бензимидазола)]. Очевидно, источником бензола при деструкции модельного соединения являются боковые фенильные группы, для отщепления которых достаточно протекания одного акта разрыва углерод-углеродной связи гетероциклического фенила; в полимере *n*-фениленовые фрагменты входят в основные цепи макромолекул и для выделения их из полимера необходимо протекание двух актов разрыва гетероциклического фенилена. Эта точка зрения подтверждается также отсутствием бензола в продуктах деструкции 1,4-фенилен-[бис-(бензимидазоло-[1,2-*c*]-хиназол-6-ила)]. Обращает на себя внимание также наличие в продуктах деструкции полимера окислов углерода, отсутствующих в продуктах деструкции модельных соединений; очевидно, выделение окислов углерода связано с неполной циклизацией поли-[бензди-(пирамидобензимидазола)].

Наряду с термостойкостью поли-[бензди-(пирамидобензимидазолов)] нами совместно с В. К. Беляковым (ВНИИСС, г. Владимир) была изучена огнестойкость этих полимеров. В качестве критерия огнестойкости был выбран кислородный индекс, значение которого для каждого поли-[бензди-(пирамидобензимидазола)] приведено в табл. 2. Как видно, значения кислородных индексов рассматриваемых полимеров близки к значениям, характерным для жесткоцепных гетероциклических полимеров [4].

[1,3-Ди-(бензимидазол-2-ил)-4,6-диамино]бензол был получен и очищен по методике, приведенной в [1]; выход 55%; т. пл. 412–413°.

Все хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот были получены и очищены в соответствии с известными методиками, перечень которых приведен в [5].

Полиамиды были получены по следующей общей методике. К взвеси 3,4040 г (0,01 моля) диамина в 24 мл ГМФА при перемешивании в токе аргона и охлаждении до 15° отдельными порциями прибавляли 0,0101 моля дихлорангидрида ароматической дикарбоновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 час., получали вязкий прозрачный желтый раствор полиамида, который выливали в 2,5 л дистиллированной воды, отфильтровывали высадившийся желтый полиамид, тщательно промывали его водой до нейтральной реакции, экстрагировали метанолом и сушили. Выходы полиамидов количественные.

Циклизацию о-бензимидазолизамещенных полиамидов в конечные поли-[бензди-(пирамидобензимидазолы)] осуществляли в твердой фазе при нагревании в вакууме 0,5 torr с постепенным подъемом температуры. Режим прогревания – по 5 час. при 280–300, 330–350 и 360–380°. Границы последнего температурного интервала определялись структурой кислотного компонента.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Л. Х. Плиева, Е. Л. Вулах, Докл. АН СССР, 216, 1058, 1974.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Macromolecules, 7, 589, 1974.
3. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, Г. М. Черкасова, Macromolecules, 5, 807, 1972.
4. R. Belohlav, Angew. Makromolek. Chem., 40-41, 465, 1974.
5. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ц. Г. Йремашвили, И. В. Журавлевая, С. С. Гитис, Е. Л. Вулах, В. М. Иванова, Химия гетероциклических соединений, 10, 1574, 1973.