

УДК 541.64:537.5

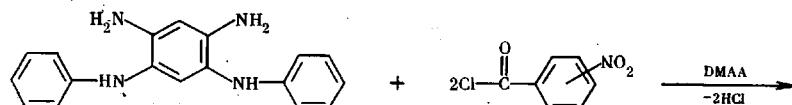
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ  
НА ОСНОВЕ 1,7-ДИФЕНИЛ-2,6-ДИ-(АМИНОФЕНИЛ)БЕНZO-[1,2-d; 4,5-d']-ДИИМИДАЗОЛОВ**

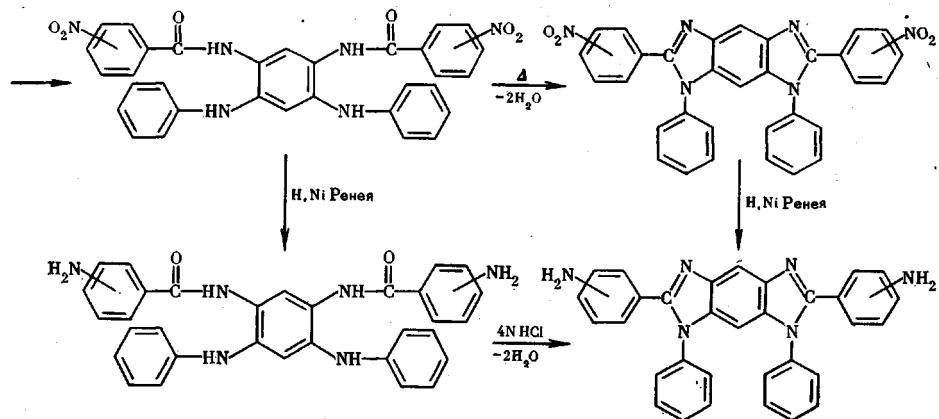
*Батиров И., Коршак В. В., Русанов А. Л.*

Разработан метод синтеза и изучены кислотно-основные свойства двух новых ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы — 1,7-дифенил-2,6-ди-(3-аминофенил)бензо-[1,2-d; 4,5-d']-диимидаэзола и 1,7-дифенил-2,6-ди-(4-аминофенил)бензо-[1,2-d; 4,5-d']-диимидаэзола. Взаимодействием полученных диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях одно- и двухстадийной поликонденсации получены высокомолекулярные полиимиды, растворимые в органических растворителях. Изучены основные характеристики полученных полимеров; показано, что они размягчаются в области 320—450° и теряют 10% веса в условиях динамического ТГА при 520—540°.

Одним из направлений модификации свойств ароматических полиимидов является создание сополимеров, содержащих в основных цепях макромолекул наряду с имидными циклами другие гетероциклические группировки, характеризующиеся большей устойчивостью к гидролизу и действию нуклеофильных агентов. Наиболее широко используемым методом синтеза подобных сополимеров является взаимодействие диаминов, содержащих гетероциклические фрагменты, с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот. В ряду гетероциклических фрагментов, вводимых в ароматические диамины, наибольшее распространение получили бензимидазольные циклы [1—10]; в то же время в литературе отсутствуют данные, относящиеся к использованию в качестве мономеров диаминов с N-фенилбензимидазольными группами. Учитывая то обстоятельство, что, согласно данным различных авторов [11—15], полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул N-фенилбензимидазольные циклы, характеризуются лучшей растворимостью и более высокой термоокислительной устойчивостью по сравнению с полимерами, содержащими незамещенные бензимидазольные циклы, можно было ожидать, что использование в качестве мономеров диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные звенья, приведет к соответствующим изменениям свойств сополиимидобензимидазолов.

В ходе настоящего исследования нами был осуществлен синтез полиимидов на основе двух новых гетероциклических диаминов — 1,7-дифенил-2,6-ди-(3-аминофенил)бензо-[1,2-d; 4,5-d']-диимидаэзола и 1,7-дифенил-2,6-ди-(4-аминофенил)бензо-[1,2-d; 4,5-d']-диимидаэзола. Синтез этих соединений был осуществлен, согласно работе [16], двумя путями, в соответствии со следующей общей схемой:





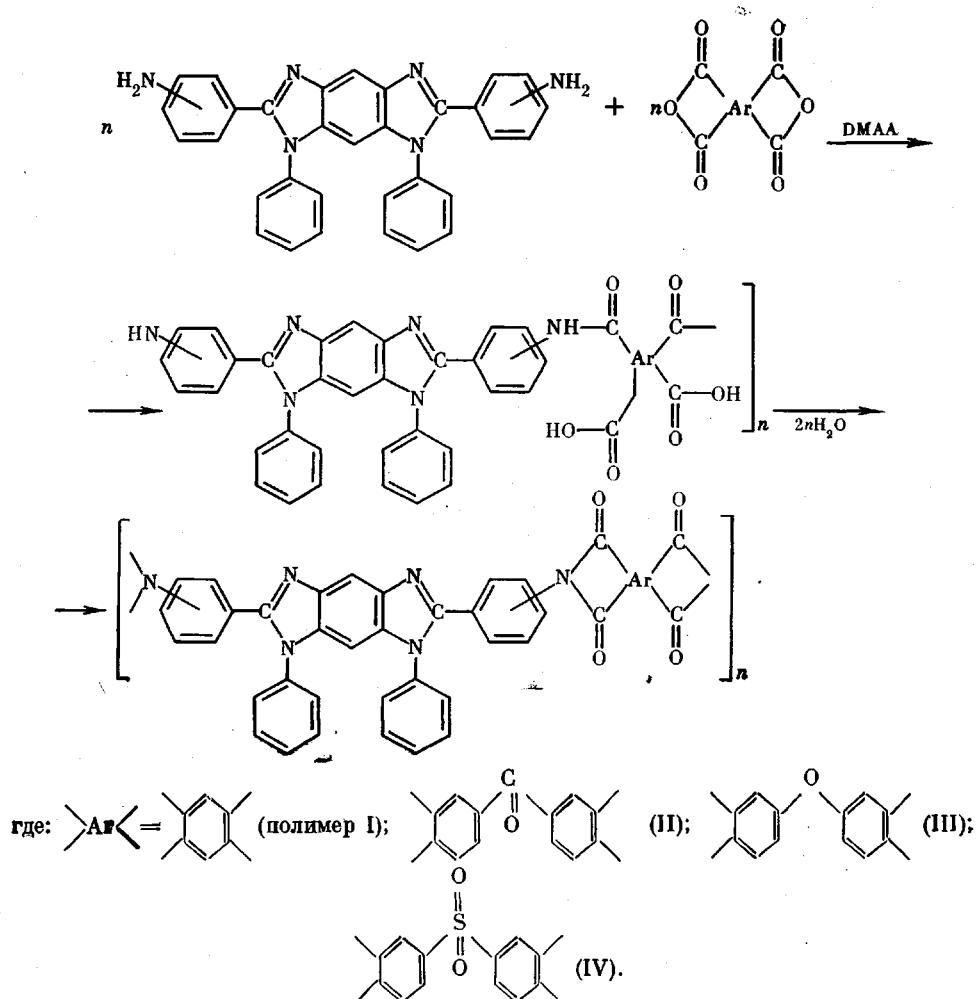
Поскольку возможность синтеза высокомолекулярных полимеров на основе ароматических диаминов в значительной степени определяется нуклеофильностью последних, нами были изучены кислотно-основные свойства аминов в среде ДМФ. Константы кислотной ионизации диаминов были определены по методике [17] на pH-метре pH-262 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Потенциометрические измерения проведены на высокоомном потенциометре Р-307 с pH-метром pH-121 в качестве нуль-индикатора. Для стандартизации pH-метра в ДМФ использовали водные растворы HCl, диметилформамидные и *n*-толуолсульфоновой кислоты. Титрант (0,1 н. раствор HCl в ДМФ) получен насыщением растворителя газообразным HCl. Данные потенциометрического титрования синтезированных диаминов приведены в табл. 1, в которой для сравнения приведены данные потенциометрического титрования в тех же условиях

Таблица 1  
Основность некоторых диаминов в ДМФ

Диамин	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	ΔpK <sub>a</sub>
	6,02±0,02	4,61±0,02	1,41
	4,88±0,02	4,08±0,02	0,80
H <sub>2</sub> N--NH <sub>2</sub>	6,06±0,02	4,98±0,03	1,80
H <sub>2</sub> N--NH <sub>2</sub>	5,41±0,02	4,02±0,04	1,39
H <sub>2</sub> N--NH <sub>2</sub>	4,97±0,02	4,22±0,02	0,75
H <sub>2</sub> N--NH <sub>2</sub>	4,77±0,02	3,41±0,03	1,36
H <sub>2</sub> N--CO-NH <sub>2</sub>	3,02±0,02	2,72±0,02	0,30
H <sub>2</sub> N--SO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	2,44±0,03	2,32±0,03	0,12

ряда наиболее широко распространенных двухъядерных диаминов. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, 1,7-дифенил-2,6-ди-(4-аминофенил)бензо-[1,2-*d*;4,5-*d'*]-димида зол обладал весьма высокой для ароматических диаминов основностью, сравнимой с основностью 4,4'-диамино-дифенилметана. 1,7-Дифенил-2,6-ди-(3-аминофенил)бензо-[1,2-*d*;4,5-*d'*]-димида зол значительно уступает своему *n*-изомеру и занимает по основности промежуточное положение между бензидином и 4,4'-диаминодифениловым эфиrom гидрохинона; таким образом, основность синтезированных диаминов не может являться помехой для получения высокомолекулярных полимеров.

Синтез полиимидов был осуществлен в соответствии со следующей общей схемой:

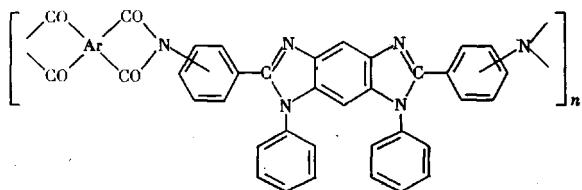


Для получения полиимидов использовали двухстадийный процесс [18], включающий низкотемпературный синтез полiamидокислоты (ПАК), полив пленок ПАК и термическую циклизацию последних, а также процесс, осуществляемый без выделения и переработки ПАК. Во втором случае реакционный раствор ПАК обрабатывали смесью пиридина с уксусным ангидрилом (1:1), являющейся наиболее широко распространенным катализатором имидизации [18].

Синтез ПАК осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде диметилацетамида (DMAA), выбранного на том осно-

Таблица 2

## Некоторые свойства ПАК и полиимидов строения



>Ar<	ПАК		Полиимид					
	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ , дл/г	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ , дл/г	10%-ная потеря в весе	т. раз- мягч., °С	растворимость *			
	TXЭ: фенол	м-кре- зол	N-МП	CF <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			

Полимеры на основе 1,7-дифенил-2,6-ди-(4-аминофенил)бензо-[1,2-*d*, 4,5-*d'*]-диимидазола

	2,00	—	530	450	н. р	н. р	н. р	р	р
	2,00	2,00	520	350	р	р	р	р	р
	1,60	1,80	520	350	р	р	р	р	р
	0,20	0,20	540	340	р	н. р	н. р	р	р

Полимеры на основе 1,7-дифенил-2,6-ди-(3-аминофенил)бензо-[1,2-*d*, 4,5-*d'*]-диимидазола

	0,78	0,80	540	430	р	н. р	н. р	р	р
	1,00	1,00	525	325	р	р	р	р	р
	0,70	0,86	520	320	р	р	р	р	р
	0,21	0,20	540	340	р	н. р	н. р	р	р

\* р — растворим, н.р — плохо растворим, н.р — нерастворим.

вании, что в нем реакции ацилирования аминов ангидридами протекают с наибольшими скоростями (по сравнению с ДМФ и N-метилпирролидоном (N-МП)) [19]. В этих условиях были получены ПАК, обладающие в ряде случаев высокими вязкостными характеристиками (табл. 2) ( $\eta_{\text{пр}}^{25^\circ} = 0,20 - 2,0 \text{ дл/г}$ ), что определяло возможность получения на их основе прочных и эластичных пленок.

Термическую имидизацию пленок ПАК осуществляли при 280–300° и 1 град в течение 8–10 час., однако основное внимание было уделено получению полиимидов методом каталитической имидизации в присутствии смеси пиридин — уксусный ангидрид (1:1), используемой в четырехкратном избытке от расчетного количества. При осуществлении имиди-

ции этим методом в реакционный раствор вводили комплекс ангидрида с пиридином и нагревали реакционную смесь при температуре  $\sim 140^\circ$  в течение 6 час.

Реакционные растворы полимеров, полученные на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой и 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислот оставались гомогенными в течение всего процесса имидизации, в то время как полимеры на основе диангидридов пиromеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой кислот выделялись из реакционных растворов.

Строение синтезированных полиимидов было подтверждено данными ИК-спектрального анализа. В ИК-спектрах полимеров содержались максимумы поглощения 1780, 1720, 1380, 720  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые пятичленному имидному циклу [18]. Максимумы поглощения, характерные для ПАК (1670, 3180, 2620, 1620 и 2680  $\text{см}^{-1}$ ), в спектрах полимеров отсутствуют, что свидетельствует о высокой степени циклизации полимеров.

Полиимиды на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксид- и бензофенонетракарбоновых кислот хорошо растворялись в смеси тетрахлорэтан: фенол (3:1), *m*-крезоле, N-МП,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вязкости 0,5%-ных растворов составляли от 0,20–2,0 дл/г (табл. 2). Значительно худшей растворимостью обладают полиимиды на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилсульфонетракарбоновой и особенно пиромеллитовой кислот. Последние растворялись только в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Как видно из табл. 2, температуры размягчения в обоих рядах полимеров убывают по мере перехода от пиромеллитимидов к дифениленоксидимидам, причем полимеры на основе *n*-диамина обладают более высокими температурами размягчения по сравнению с полимерами на основе *m*-диаминов.

Согласно данным динамического ТГА (4,5 град/мин на воздухе), полимеры претерпевают потери 10% начального веса при 500–550°. На основе синтезированных полимеров были получены пленки, обладающие при комнатной температуре разрывными прочностями, равными 810–1600  $\text{kG}/\text{см}^2$  и разрывными удлинениями 4–5%.

Синтез и очистку диаминов осуществляли по методике, приведенной в работе [16]. Синтез полимеров осуществляли по следующей методике.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загрузочной воронкой и обратным холодильником, загружали 0,01 моля диамина и 40 мл ДМАА; при комнатной температуре в перемешиваемом раствору медленно прибавляли эквимольное количество порошкообразного диангидрида. После окончания прибавления раствора, перемешивали при комнатной температуре в течение 10–12 час. Затем отбирали 10 мл вязкого реакционного раствора и разбавляли до 5%-ной концентрации. Из полученных растворов поливали пленки. К оставшейся части растворов прибавляли четырехкратный избыток комплекса пиридин: уксусный ангидрид (1:1) и нагревали реакционную смесь при 140° в течение 6 час.; затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в 500 мл дистиллированной воды. Полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном, сушили, экстрагировали ацетоном и сушили при температуре 80° в вакууме. Характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B3, 845, 1965.
2. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2429, 1967.
3. J. Preston, W. B. Black, W. F. De Winter, Polymer Preprints, 9, 1165, 1968.
4. J. Preston, W. F. De Winter, W. B. Black, J. Polymer Sci., 7, A-1, 283, 1969.
5. J. Preston, W. F. De Winter, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3027, 1969.
6. L. W. Frost, C. W. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burgman, E. J. Traynor, C. R. Ruffing, J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.
7. J. Kurosaki, P. R. Young, J. Polymer Sci., C 23, 57, 1968.

8. Н. А. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А14, 2034, 1972.
  9. М. М. Котон, Т. М. Киселева, С. Н. Николаева, Высокомолек. соед., Б17, 18, 1975.
  10. J. S. Rodia, Пат. США 3247165, 1966.
  11. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A-1, 1531, 1963.
  12. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова, А. Л. Рusanov, Н. А. Березкина, Высокомолек. соед., А11, 22, 1969.
  13. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Д. С. Тугуши, Г. М. Черкасова, Macromolecules, 5, 807, 1972.
  14. Н. Н. Вознесенская, Б. И. Берендейев, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 114, 1974.
  15. А. Н. Праведников, Н. Н. Вознесенская, Б. И. Берендейев, Б. В. Котов, Plaste und Kautschuk, 22, 476, 1975.
  16. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, И. Батиров, Д. С. Тугуши, И. Я. Колонтаров, Докл. АН ТаджССР, 20, № 9, 1977.
  17. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
  18. Н. А. Адроева, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
  19. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адроева, М. М. Котон, Ж. орган. химии, 10, 1896, 1974.
  20. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адроева, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., А16, 2081, 1974.
- 

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYIMIDES ON THE BASIS  
OF 1,7-DIPHENYL-2,6-DI-  
(AMINOPHENYL)BENZO[1,2-d'; 4,5-d']DIIMIDAZOLE**

**Batirov I., Korshak V. V., Rusanov A. L.**

**Summary**

A method of synthesis of two new aromatic diamines containing N-phenylbenzimidazole rings – 1,7-diphenyl-2,6-di-(3-aminophenyl)benzo[1,2-d'; 4,5-d']diimidazole and 1,7-diphenyl-2,6-di-(4-aminophenyl)benzo[1,2-d'; 4,5-d']diimidazole has been developed and the acid-basic properties of these diamines have been studied. The interaction of the diamines obtained with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides under the conditions of one- or two-stage polycondensation yielded high-molecular polyimides soluble in organic solvents. The main characteristics of obtained polymers have been examined. These polymers soften in the range 320–450° and lose 10% of their weight under the conditions of dynamic TGA at 520–540°.