

УДК 541.64:542.954

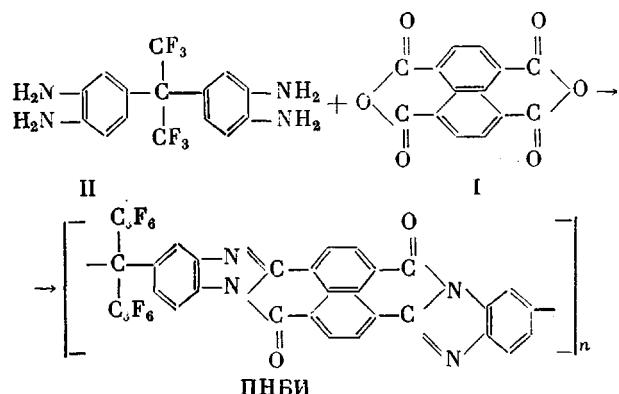
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ,
РАСТВОРИМЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

*Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М.,
Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х.,
Силютина Л. Н., Блинов В. Ф.*

Взаимодействием 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в среде органических растворителей с применением кислотного катализа получен ранее не описанный высокомолекулярный полинафтоиленбензимидазол, растворимый в органических растворителях. Строение полимера доказано данными ИК-, УФ-спектроскопии и элементного анализа. Поливом раствора полимера в смеси тетрахлорэтан: фенол (3 : 1) на стеклянные подложки получены пленки и изучены их некоторые термические и физико-механические свойства.

В ряду полностью и частично лестничных полигетероариленов, получаемых методом трехстадийной полигетероциклизации [1], наибольший практический интерес представляют полинафтоиленбензимидазолы — продукты взаимодействия бис-(*o*-фенилендиаминов) с бис-(нафталевыми ангидридами), обладающие высокой термо-, тепло-, огне- и хемостойкостью в сочетании с высокими молекулярными массами. Большинство известных полинафтоиленбензимидазолов растворимо только в сильных кислотах — серной, метансульфоновой, полифосфорной (ПФК), что позволяет перерабатывать их в волокна прядением из кислотных растворов, однако препятствует переработке их в пленки, покрытия и другие виды полимерных материалов. Как следствие, одним из актуальных направлений химии полинафтоиленбензимидазолов является разработка полимеров этого типа, растворимых в органических растворителях. Решение этой проблемы может быть достигнуто путем использования в качестве бис-(*o*-фенилендиаминов) различных бис(арилокси)тетрааминов [2], а также 1,3-ди-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)бензола и 4,4'-ди-(2-фенил-6,7-диаминохиноксалин-3-ил)дифенилоксида [3], продукты взаимодействия которых с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (I) растворимы в *m*-крезоле [2, 3]. Однако подобный подход к повышению растворимости полинафтоиленбензимидазолов часто сопровождается значительным уменьшением температур размягчения и, следовательно, температур эксплуатации указанных полимеров.

В ходе настоящего исследования была предпринята попытка сообщения полинафтоиленбензимидазолам растворимости в органических растворителях путем введения в основные цепи макромолекул гексафторизопропилиденовых фрагментов, способствующих, как было показано ранее [4—6], повышению растворимости различных полигетероариленов без существенного понижения теплостойкости последних. С этой целью был осуществлен синтез полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ) на основе 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана (II) и I [7]



в условиях высокотемпературной полиликлоонденсации в среде ПФК [1] и органических растворителей в присутствии бензойной кислоты, выполняющей функции катализатора [8, 9]. Синтезу полимеров предшествовало изучение реакций получения модельных соединений обоими методами [10], в ходе которых с выходами, близкими к количественному, был получен не описанный ранее 2,2-бис-[1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазол 10(11)-ил]гексафторпропан.

Таблица 1

Некоторые характеристики PINBI

Растворитель	$\eta^*,$ dl/g	$T_{\text{разл}},$ $^\circ\text{C}^{**}$	Найдено, % ***				УФ-спектры	
			C	H	N	F	$\text{H}_2\text{SO}_4,$ $c=10^{-4}$ моль/л	
м-Крезол	3,2	500	61,55 (62,15)	1,87 (1,79)	9,47 (9,99)	20,94 (20,34)	241 291 324 486	4,33 4,14 3,49 4,43
Нитробензол	1,8	500	61,32	1,83	9,80	20,29	241 291 324 486	4,35 4,20 3,47 4,40
ПФК	1,2	500	61,44	1,91	9,50	21,39	241 291 324 486	4,31 4,16 3,50 4,39

* Здесь и в табл. 3 даны приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в H_2SO_4 при 25°.

** По данным термогравиметрического анализа на воздухе $\Delta T=4,5$ град/мин.

*** В скобках приведены вычисленные данные.

Основное внимание в ходе синтеза полимеров уделено катализитической полиликлоонденсации в органических растворителях [8, 9], обладающей рядом преимуществ перед синтезом в ПФК. В качестве растворителей при синтезе полинафтоиленбензимидазола выбраны м-крезол и нитробензол (табл. 1).

Полученный в нитробензоле полимер представляет собой тонкодисперсный порошок ярко-алого цвета, который количественно выпадает из реакционной смеси в самом начале реакции: в м-крезоле реакция идет в основном в гомогенной фазе. Полимеры, полученные в нитробензоле и м-крезоле, отличаются по растворимости: так, полимер, полученный в нитробензоле, растворяется в H_2SO_4 и только после переосаждения из сернокислотного

раствора в воду становится растворимым в органических растворителях (вязкость полимера после переосаждения не меняется), тогда как полимер, полученный в *m*-крезоле, растворим уже при комнатной температуре в смеси тетрахлорэтан:фенол (3 : 1), давая 10–15%-ные растворы, а при нагревании — в *m*-крезоле.

Из вышесказанного следует, что для использования ПНБИ при его дальнейшей переработке в пленки, покрытия или клей несомненно больший интерес представляет метод его синтеза в *m*-крезоле. Поэтому поиск оптимальных условий синтеза высокомолекулярного ПНБИ был осуществлен именно с использованием *m*-крезола в качестве растворителя методом математического планирования эксперимента по симплекс-методу [11].

Таблица 2

Некоторые характеристики исходных условий для составления симплекса

Исходные условия для составления симплекса	T, °C	Время, часы	Концентрация исходного тетраамина, моль/л	Концентрация катализатора, моль/л
Точность измерений	±5	0,5	0,00007	0,0002
Интервал варьирования переменных	100–200	2–12	0,1000–0,2000	0,2500–0,4002
Нулевой уровень	180	7	0,1500	0,3251
Шаг эксперимента	10	1	0,0158	0,0035

Таблица 3

Условия проведения синтеза ПНБИ по симплекс-методу

Опыт, №	T, °C	Время, часы	Концентрация тетраамина, моль/л	Концентрация катализатора, моль/л	η _{пр} , д.л/г
1	190	8	0,1658	0,3597	2,8
2	170	8	0,1658	0,3597	2,6
3	180	5	0,1658	0,3597	3,1
4	180	7	0,1026	0,3597	1,2
5	180	7	0,1500	0,1865	1,3
6	180	7	0,2290	0,3587	3,0
7	180	7	0,1786	0,5329	2,6

Переменными величинами выбраны: концентрация исходных реагентов в реакционной смеси при строго стехиометрическом соотношении их в каждом опыте, концентрация катализатора (бензойной кислоты), температура и продолжительность реакции. Оптимизируемой величиной является вязкость получаемого полимера ($\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора ПНБИ в H_2SO_4 при 25°).

В табл. 2 даны нулевые уровни варьирования переменных, интервалы варьирования, точность их измерений и шаг эксперимента.

Верхний предел температуры проведения реакции ограничен природой растворителя, а нижний обусловлен температурой 160°. В ИК-спектрах полимеров, полученных при этой температуре, еще присутствуют недодиклизованные аминоимидные фрагменты. Областью оптимальных значений выбранных переменных параметров мы считали ту, в которой значения $\eta_{\text{пр}}$ не различаются более чем на 0,3.

Первые пять опытов в табл. 3 отвечают исходному симплексу.

Как видно из данных таблицы, первые три опыта привели к близким и достаточно высоким значениям $\eta_{\text{пр}}$. Далее мы воспользовались усовершенствованной формулой расчета [12] и для дальнейшего проведения опытов 6 и 7 вычли из средних величин параметров опытов 1–3 последователь-

но соответствующие параметры опытов 4 и 5. Значение концентрации тетраамина в опыте 6 и значение концентрации катализатора в опыте 7 несколько выходят за выбранные нами ранее пределы варьирования переменных, что вполне допустимо. Величины $\eta_{\text{пр}}$, полученные в опытах 6 и 7, также высоки и близки к данным опытов 1–3, это позволяет считать, что нами действительно достигнута область оптимальных значений переменных. При неоднократном повторении опытов с большими загрузками в условиях опытов 3 и 6 были получены полимеры с $\eta_{\text{пр}}=3,0-3,2 \text{ дL/g}$, однако

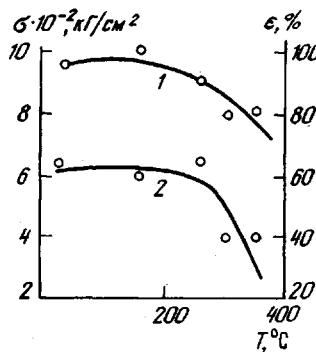


Рис. 1

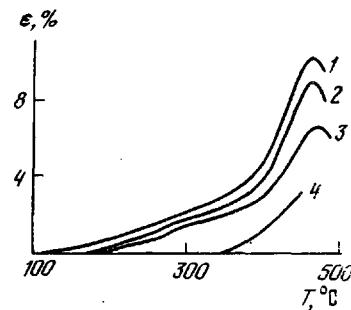


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость предела прочности при растяжении (1) и относительного удлинения при разрыве (2) пленки на основе ПНБИ

Рис. 2. Термомеханические кривые пленки ПНБИ в зависимости от вязкости $\eta_{\text{пр}}$ пленкообразующего раствора (1 – 1,4; 2 – 1,5; 3 – 2,8 дL/g) и дополнительной термообработки (4)

из-за большой концентрации полимера в опыте 6 требуется очень интенсивное перемешивание и сильное разбавление полимера перед его выделением, что вызывает дополнительные трудности. Поэтому для дальнейшей работы в качестве оптимальных были выбраны условия опыта 3: температура реакции 180° , время ее проведения 5 час., концентрация исходных реагентов 0,1658 моль/л, количество катализатора 2,15 моля на 1 моль исходного тетраамина II. Столь высокое оптимальное количество катализатора по отношению к количеству исходных мономеров обусловлено, по-видимому, низкой основностью исходного тетраамина II ($pK_{a_1}=5,20\pm 0,02$, $pK_{a_2}=4,15\pm 0,04$, $pK_{a_3}=1,9\pm 0,1$, $pK_{a_4}=1,7\pm 0,1$, тогда как для 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида $pK_{a_1}=6,69\pm 0,02$, $pK_{a_2}=5,65\pm 0,03$, $pK_{a_3}=4,5\pm 0,1$, $pK_{a_4}=2,8\pm 0,1$ [13]).

Растворимость синтезированного ПНБИ в смеси тетрахлорэтана с фенолом и в *m*-крезоле обусловила возможность получения пленок на его основе и проведения первичной оценки их деформационно-прочностных, термомеханических свойств и термостабильности.

На рис. 1 представлена температурная зависимость физико-механических свойств пленки ПНБИ в широком интервале температур. Как видно из рисунка, пленка сохраняет практическую неизменность физико-механических свойств вплоть до 250° . Подобный характер изменения прочностных свойств свидетельствует о не столь сильном ослаблении межмолекулярного взаимодействия при значительном увеличении температуры, как это наблюдается в ряду других гетероциклических полимеров. (Например, повышение температуры от 23 до 300° вызывает понижение модуля упругости и предела прочности при растяжении полиимидной пленки на 50% [14]).

Диаграммы растяжения пленки свидетельствуют о ее способности к вынужденно-эластическим деформациям, что указывает на возможность проявления сегментальной подвижности макромолекул и обеспечивает, по-види-

димому, довольно высокие значения относительного удлинения. Высокая жесткость и плотность ($d=1,55 \text{ г}/\text{см}^3$) сформированной структуры обеспечивает и повышенную деформационную теплостойкость.

Как показали термомеханические исследования (рис. 2), пленочный материал практически не размягчается до 300° , а при 400° деформация при растяжении составляет всего 3% ($\sigma=100 \text{ кГ}/\text{см}^2$). Наблюдаемые в температурном интервале 200 – 300° небольшие деформации исчезают при кратковременном прогревании пленки в динамическом режиме до 350° в поле слабых механических сил, что приводит к получению материала, практически не размягчающегося до температуры 380° (кривая 4 рис. 2).

Исследование термической стабильности в условиях изотермического нагревания при 430 – 470° и давлении кислорода 200 тор показало, что стабильность полученной пленки в этом температурном интервале, по крайней мере, не ниже термостабильности пленки ПМ, которая часто служит эталоном термостабильности при оценке новых полигетероариленов и может быть существенно увеличена при дальнейшей доработке (рис. 3).

Таким образом, высокая теплостойкость в сочетании с достаточно хорошими для класса полигетероариленов физико-механическими свойствами в широком интервале температур, высокая термостабильность, растворимость в органических растворителях, удовлетворительные пленкообразующие свойства позволяют надеяться на перспективность этого нового пленочного материала.

Соединение I было любезно предоставлено Н. И. Терновской и использовано без дополнительной очистки.

Синтез полимера. В 4-горный реактор, снабженный вводом для аргона, мешалкой, обратным холодильником и загрузочной воронкой помещают при 70° $1,2080 \text{ г}$ ($0,0033 \text{ моля}$) 2,2-бис-(3,4-диаминодифенил)гексафторпропана, $0,8892 \text{ г}$ ($0,0033 \text{ моля}$) I, $0,8785 \text{ г}$ ($0,0071 \text{ моля}$) бензойной кислоты и заливают 20 мл свежеперегнанного α -крезола. При постоянном перемешивании поднимают температуру до 180° и выдерживают смесь при этой температуре в течение 5 час. Полимер высаживают в этанол, отфильтровывают, им же промывают и экстрагируют. Сушку проводят при $100 \text{ град}/2 \text{ тор}$.

Вязкость полимеров измеряли в H_2SO_4 при 25° . Пленки получены поливом 6%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтан : фенол (3 : 1) на стеклянные пластинки с последующим высушиванием их при 60 – 70° в течение 7 час. Далее пленки экстрагируют этанолом и сушат в вакууме при 100° .

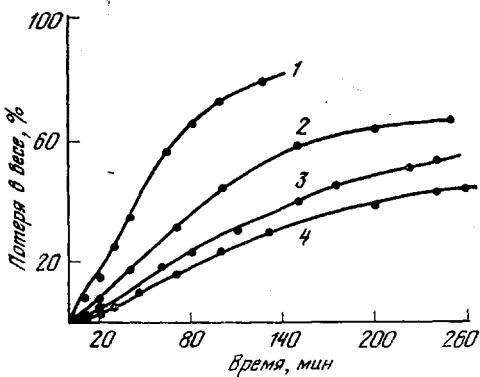
Кривые растяжения получали на приборе «Поляни» при скорости растяжения $0,52 \text{ мм}/\text{сек}$ в интервале температур 25 – 400° . Термомеханические исследования проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения $100 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости роста температуры ($\Delta T=2 \text{ град}/\text{мин}$). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Термическую стабильность пленки определяли термогравиметрическим методом в изотермическом режиме в интервале температур 430 – 470° .

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Русаное, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили, Успехи химии, 46, 151, 1977.
2. F. E. Arnold, Polymer Preprints, 16, 251, 1975.
3. R. F. Covar, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 401, 1974.
4. Б. Р. Лившиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнуянц, Г. Л. Берестнева, Т. Х. Дымшиц, Высокомолек. соед., A15, 961, 1973.



5. Б. Р. Лившиц, И. Л. Куняянц, С. В. Виноградова, Авт. свид. 226845, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 29.
 6. F. E. Rogers, Пат. США 3959350, 1976.
 7. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, Н. А. Авакова, Авт. свид. 587139, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 1.
 8. А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Ташкент, т. 3, 1978, стр. 48.
 9. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адырханова, Высокомолек. соед., А21, 68, 1979.
 10. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адырханова, Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, Тезисы всесоюзной научной конференции «Состояния и перспективы разработок в области высокотермостойких волокон», Мытищи, 1978, стр. 4.
 11. Л. П. Рудинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, «Химия», 1972.
 12. Ф. Я. Изанов, Заводск. лаб., 37, 1971, 330.
 13. Л. Н. Балятинская, Ю. Ф. Милляев, В. В. Коршак, А. Л. Русланов, А. М. Берлин, М. К. Кереселидзе, Р. С. Табидзе, Докл. АН СССР, 238, 862, 1978.
 14. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
-

**THE SYNTHESIS AND STUDY OF POLYNAPHTHOYLENEBENZIMIDAZOLES,
SOLUBLE IN ORGANIC SOLVENTS**

*Korshak V. V., Rusanov A. L., Berlin A. M., Fidler S. Kh.,
Livshits B. R., Dymshits T. Kh., Silutina L. N., Blinov V. F.*

Summary

Using the interaction of 2,2-bis(3,4-diaminophenyl)hexafluoropropane with dianhydride of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid in the medium of organic solvents with the use of acid catalysis a high-molecular polynaphthoylbenzimidazole has been obtained, soluble in organic solvents, which is not previously described in literature. A structure of polymer is proved by the data of IR and UV-spectroscopy and elementary analysis. By casting polymer solution in the mixture: tetrachloroethane — phenol (3 : 1) on glass substrates, the films are obtained and their certain thermal and physicochemical properties are studied.
