

УДК 541.64:542.954

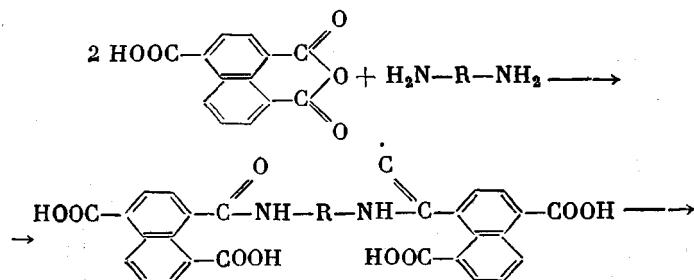
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛИМИДОВ  
НА ОСНОВЕ НОВЫХ ДИИМИДОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

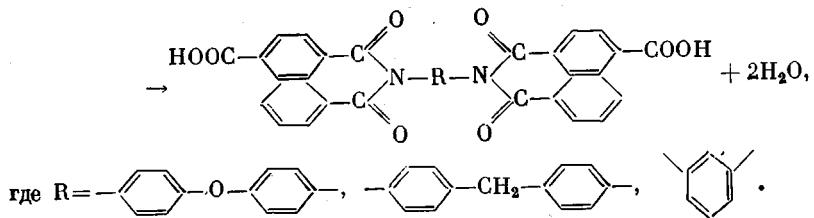
*Коршак В. В., Могнонов Д. М., Танганов Б. Б.,  
Батоцыренова А. И., Никитин В. В., Батлаев К. Е.,  
Изыннеев А. А.*

Взаимодействием 4-карбоксинафталевого ангидрида с ароматическими диаминами синтезированы новые дииимиодикарбоновые кислоты, содержащие шестичленные имидные циклы. Поликонденсацией этих кислот и ароматических тетрааминов в полифосфорной кислоте получены полибензимидазолимиды, отличающиеся стойкостью к действию кислот и оснований. Исследованы некоторые свойства полибензимидазолимидов.

Одним из основных направлений модификации ароматических полимеров является создание смешанных структур, содержащих в макромолекулярной цепи наряду с имидными циклами различные гетероциклические фрагменты, отличающиеся более высокой гидролитической стабильностью и стойкостью к действию нуклеофильных реагентов. Наиболее распространенным методом получения подобных сополимеров является использование исходных мономеров, содержащих заранее сформированные гетероциклы. Так, большое распространение при синтезе полибензимидазолимидов получили ароматические диамины, содержащие бензимидазольные циклы [1–6]; в то же время сведения о применении в качестве мономеров дикарбоновых кислот с пятичленными имидными циклами при получении подобных полимеров ограничены [7, 8], и совершенно отсутствуют данные, относящиеся к использованию дикарбоновых кислот, содержащих шестичленные имидные циклы. Учитывая то обстоятельство, что на примере фталимида и нафталимида Порай-Кошицем была показана значительно лучшая гидролитическая стабильность шестичленных циклов в сравнении с пятичленными [9, 10], можно ожидать, что применение в качестве мономеров для поликонденсации дикарбоновых кислот, содержащих шестичленные имидные циклы, приведет к соответствующему улучшению свойств полибензимидазолимидов.

Нами осуществлен синтез полимеров на основе бис-*o*-фенилендиаминов и трех новых дикарбоновых кислот окси-бис-[N-(4-фенилен)-4'-(карбокси)нафталимида (**ОБИК**), метилен-бис-(N(4-фенилен)-4'-(карбокси)нафталимида (**МБИК**) и 1,3-фенилен-бис-[4'-(карбокси)-N,N-нафталимида (**ФБИК**) в соответствии со следующей общей схемой:





Реакцию ацилирования аминов 4-карбоксинафталевым ангидридом проводили в среде органических растворителей, таких, как ДМФ, ДМАА и пиридин при температуре 70–90°. Проведение реакции при более низ-

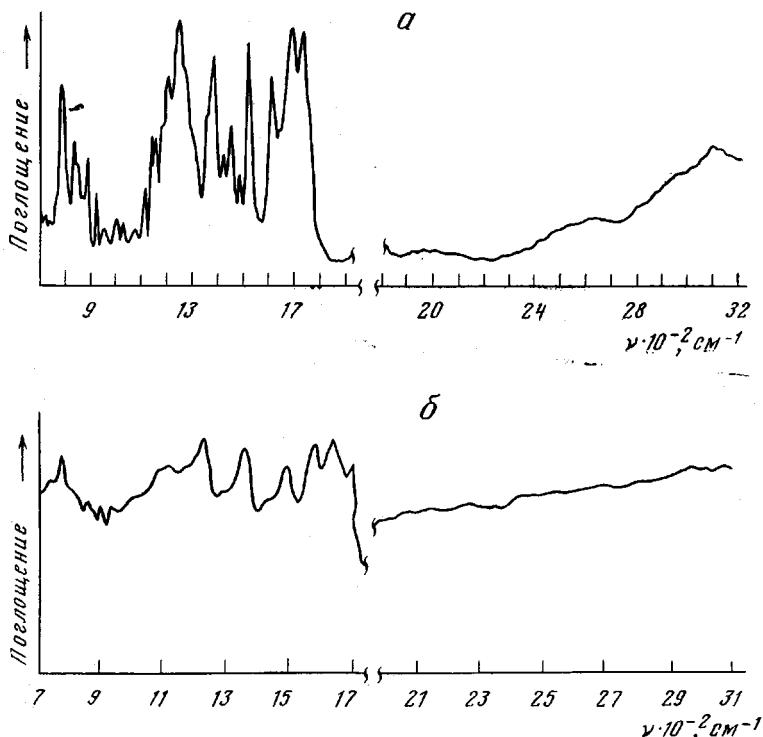


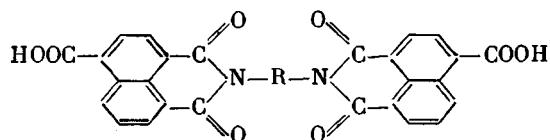
Рис. 1. ИК-спектры ОБИК (а) и полибензимидазолимида (б)

ких температурах приводит к некоторому понижению выхода образующихся продуктов, вероятно, из-за пониженной реакционной способности карбонильной группы шестичленного ангидридного цикла вследствие увеличения π-донорных свойств нафтилового ядра [11]. Циклизацию амидокислот осуществляли нагреванием в исходном растворителе или же при добавлении 25 % уксусного ангидрида.

Полученные диимидодикарбоновые кислоты представляют собой белые или светлоокрашенные мелкокристаллические порошки с высокой температурой плавления (табл. 1), растворимые в амидных растворителях. После перекристаллизации строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии (рис. 1, а). В ИК-спектре наблюдается широкая полоса поглощения при  $3080 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний связанный группы OH, интенсивное поглощение при  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характерное для колебаний группы C=O ароматических кислот, а также полосы поглощения при  $1415, 1250$  и  $920 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям групп C—OH. Интенсивное поглощение при  $1370 \text{ см}^{-1}$  и плечо при  $1780 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании шестичленного имидного

Таблица 1

## Некоторые свойства диимидодикарбоновых кислот



R	Выход, %	T. пл. *, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ММ **
			C	H	N		C	H	N	
	81	395	69,94	3,69	4,12	C <sub>38</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	70,37	3,11	4,32	639,2 648,6
	76	360	68,94	2,83	4,99	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	69,06	2,89	5,03	545,9 556,5
	85	330	72,25	3,09	4,17	C <sub>39</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	72,44	3,43	4,33	660,0 646,6

\* По данным ДТА кислоты плавятся с разложением.

\*\* В числителе — найдено потенциометрическим методом, в знаменателе — вычислено.

цикла (поглощение CO-группы имидного цикла при  $1710-1690 \text{ см}^{-1}$  перекрывается полосой CO-группы карбоксила). Плоскостные колебания скелета  $-\text{C}=\text{C}-$  поглощают при 1585, 1500 и  $1430 \text{ см}^{-1}$ . В области 800—900  $\text{см}^{-1}$  наблюдается сильное поглощение вицеплоскостных деформационных колебаний CH трех и двух соседних незамещенных атомов водорода арила. ИК-спектры всех трех кислот аналогичны, однако для ОБИК характерное поглощение для колебаний C—O ароматических кислот при  $1240 \text{ см}^{-1}$  отличается большей интенсивностью, вследствие того что это

Таблица 2  
Кислотные свойства дикарбоновых кислот

Кислота	$pK_1$	$pK_2$	$\Delta pK$
ОБИК	10,66	11,84	1,18
МБИК	11,85	12,69	0,84
ФБИК	12,10	12,93	0,83

соединение содержит простую эфирную связь между фениленовыми ядрами.

Изучение спектров ЯМР $^1\text{H}$  исследуемых кислот, полученных на спектрометре «Varian» (A56/60A) в растворедейтерированного ДМСО, также показывает, что образуются дикарбоновые кислоты. В частности, в спектре ОБИК наблюдается сигнал протона карбоксильной группы при  $\tau=3,2 \text{ м. д.}$ ; сдвиг в область низких значений  $\tau$  в сравнении с алифатическими кислотами обусловлен добавочным дезэкранированием нафталиновым ядром. Атомы водорода ароматических ядер образуют спиновые системы AB,  $A_2B_2$  и ABC. На спектре имеются плохо разрешимые мультиплеты при  $\tau=1,5$  и  $2,5 \text{ м. д.}$  с величиной константы спин-спинового взаимодействия протонов 8—10 Гц. В области сильного поля наблюдаются интенсивные сигналы протонов, содержащихся в количестве 3—5% вдейтерированном растворителе. Спектры ЯМР $^1\text{H}$  двух других кислот аналогичны вышерассмотренному, однако при исследовании МБИК наблюдается сигнал протонов метиленовой группы при  $5,8 \text{ м. д.}$  Слабое согласование с  $\text{RCH}_2\text{X}$  ( $6,1 \text{ м. д.}$ ) происходит из-за наличия электроноакцепторных групп, уменьшающих плотность электронного облака и константу экранирования, что является причиной меньшей напряженности поля при резонансе.

Кислотно-основные свойства дииimidодикарбоновых кислот, определяющие их способность к реакции поликонденсации с тетрааминами, являлись объектом исследования методом потенциометрического титрования.

Термодинамические константы диссоциации синтезированных кислот были определены по кривым потенциометрического титрования в среде ДМФ с использованием стандартного потенциала цепи стеклянный электрод —  $\text{HCl}-\text{AgCl}-\text{Ag}$  и уравнения Нэрнста модифицированным методом Спикмана [12]

$$a_{\text{H}^+} \cdot b \frac{f_2}{f_0} V_1 K_1^{-1} - \frac{2c-b}{a_{\text{H}^+}} V_1 K_2 = (c-b) \frac{f_2}{f_1} V_i,$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — термодинамические константы диссоциации;  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов водорода,  $f_0, f_1, f_2$  — коэффициенты активностей нейтральной молекулы  $\text{H}_2\text{A}$  и ионов  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  соответственно,  $c$ ,  $b$  — общие мольные концентрации дикарбоновой кислоты и добавляемого титранта (гидроокись тетрабутиламмония);  $V_i$  — объем добавляемого титранта, мл.

Как видно из данных табл. 2, дииimidодикарбоновые кислоты отличаются слабыми кислотными свойствами, причем значения их термодинамических констант диссоциации различаются незначительно. Относительно слабые кислотные свойства полученных дикарбоновых кислот определяют необходимость проведения поликонденсации в растворе поли-

фосфорной кислоты, которая, являясь донором протонов [13], повышает реакционную способность электрофильного углеродного атома карбоксильной группы и кроме того действует как эффективный дегидратирующий агент.

Используя в качестве нуклеофильного реагента поликонденсации 3,3'-диаминобензидин, 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксид (ТАДФО) и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметан, 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилсульфон, были

Таблица 3  
Условия поликонденсации в полифосфорной кислоте и вязкость полимеров на основе ОБИК и ТАДФО

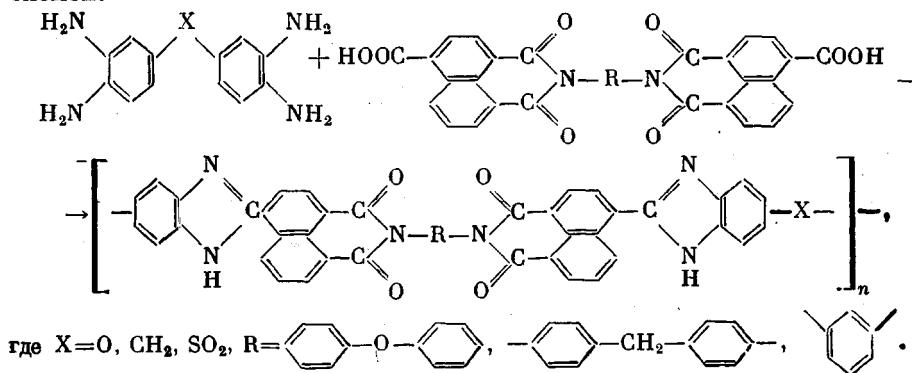
[M] *, моль/л	Условия проведения реакции		$\eta_{\text{пр}}^{**}, \text{дл/г}$	
	T°	Время, час	в $\text{H}_2\text{SO}_4$	в $\text{HCOOH}$
0,1	200	6	н. р ***	н. р
0,1	180	6	0,74	1,60
0,3	160	6	0,13	0,44
0,3	180	6	0,91	1,80
0,3	180	10	н. р	н. р
0,1	160	10	0,28	0,70

\* Общая концентрация мономеров в полифосфорной кислоте.

\*\* Концентрация раствора 0,5 г/дл, 20°.

\*\*\* н. р — нерастворим.

получены полибензимидазолимиды в соответствии со следующей общей схемой:



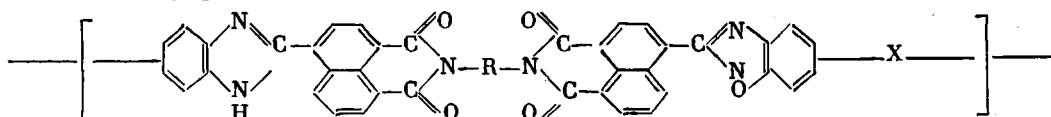
Синтез полибензимидазолимидов осуществляли в инертной атмосфере (аргон) при 160–200° в растворе 116%-ной полифосфорной кислоты (содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  85%). В табл. 3 приведены результаты изучения некоторых закономерностей этого высокотемпературного синтеза.

Как видно из табл. 3, при повышении температуры, продолжительности реакции и концентрации мономеров образуются полимеры с более высокой приведенной вязкостью. Однако повышение температуры до 200° и выше, а также одновременное увеличение продолжительности реакции и концентрации исходных реагентов значительно понижают растворимость образующихся полибензимидазолимидов, что, по-видимому, связано с увеличением доли побочных реакций, приводящих к спиванию макромолекул.

Строение синтезированных полибензимидазолимидов было подтверждено данными элементного анализа (табл. 4) и ИК-спектроскопии (рис. 1, б). В ИК-спектрах полимеров наблюдается поглощение при 1710, 1780 и  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям CO шестичленного имидного цикла. Характерным для бензимидазольного фрагмента является также поглощение при  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующее деформационным

Таблица 4

Выход, приведенная вязкость и элементный состав полибензимидазолимидов



R	X	$\eta^*_{\text{пр.}}$ $\text{дл/с}$	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
		1,20	96	75,56	3,42	10,42	$\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_5$	75,48	3,31	10,63
		0,74	92	74,26	3,68	10,12	$\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6$	74,43	3,25	10,42
		1,00	94	75,83	3,20	10,05	$\text{C}_{51}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_5$	76,41	3,51	10,44
		0,56	82	70,14	2,89	9,67	$\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_7$	70,25	3,07	9,83
		0,54	86	74,91	3,00	11,93	$\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$	75,64	3,17	12,03
		-	0,37	79	76,36	3,41	10,94	$\text{C}_{51}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$	77,65	3,58

\* 0,5%-ный раствор полимера в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полимеры получены в растворе полифосфорной кислоты при 180—200° в течение 6—10 час.

колебаниям имидазольных циклов. Косвенным доказательством образования полимеров является исчезновение полосы поглощения при  $3080\text{ cm}^{-1}$ , проявляющееся в спектре исходных нафталимидокислот.

Полученные полимеры представляют собой черные порошки; их растворы в кислотах имеют интенсивную красную окраску, что, по-видимому, указывает на полиэлектролитный эффект [14]. Полибензимидазолимиды растворимы на холода в концентрированных серной и муравьиной кислотах без разложения, в полифосфорной и 85%-ной ортофосфорной кислотах и частично растворимы при нагревании в амидных растворителях и ДМСО.

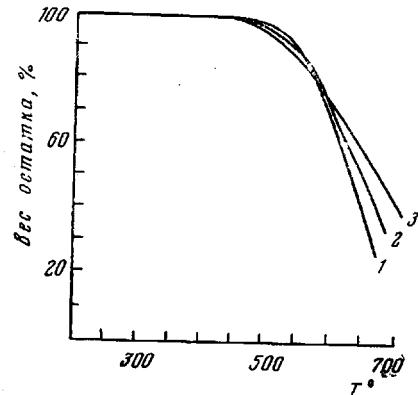


Рис. 2. Динамический ТГА полибензимидазолимидов: на основе 3,3'-диаминонобензидина и ОБИК (1), МБИК (2) и ФБИК (3)

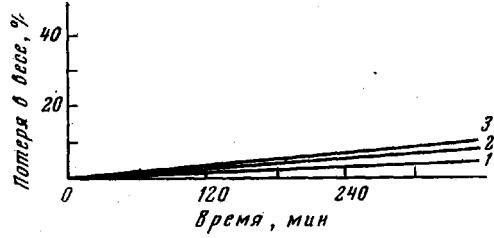


Рис. 3. Изотермическое старение на воздухе полибензимидазолимидов на основе 3,3'-диаминонобензидина и ФБИК: 1 - 340, 2 - 360, 3 - 380°

Экстракция этих продуктов в кипящей воде в течение 24–36 час не сопровождается деструкцией; при кипячении образцов полибензимидазолимидов на основе ОБИК и ТАДФО в 10%-ном растворе KOH и концентрированной соляной кислоте в течение 8 час они не растворяются; при этом наблюдается лишь незначительное понижение приведенной вязкости (от 0,94 до 0,88–0,90 дл/г). Вместе с тем воздействие 40%-ного раствора KOH при 100° в течение 8 час приводит к падению вязкости от 0,94 до 0,56, что является результатом деструкции по имидным циклам с одновременным разрывом основной цепи по аналогии с деструкцией полиимидов [15].

Полученные полибензимидазолимиды отличаются высокой термостойкостью, что подтверждается данными динамического ТГА исследуемых полимеров на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин (рис. 2). Как видно из приведенного рисунка, наличие мостиковых групп в макромолекулярной цепи приводит к незначительному понижению термостойкости, причем наименее устойчив к термоокислительной деструкции полимер, содержащий метиленовые группы. При сравнении полимеров, полученных с использованием различных тетрааминов, наиболее термостойким оказался полибензимидазолимид на основе 3,3'-диаминонобензидина. Результаты изотермического ТГА полибензимидазолимидов, выполненного на воздухе при различных температурах в течение 6 час, показывают, что все полимеры теряют в весе до 4–6% (рис. 3). При повышении температуры испытания до 380° термостойкость полимеров понижается незначительно.

**Синтез исходных продуктов.** Окси-бис-[N-(4-фенилен)-4'-(карбокси)нафталимид] получали по следующей методике. 9,76 г 4-карбоксинафталевого ангидрида и 4,00 г 4,4'-диаминодифениллоксида в 126 мл пиридина выдерживали при 90° 5 час, добавляли 32 мл уксусного ангидрида и нагревали до кипения. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Перекристаллизовывали продукт из ДМФ.

1,3-Фенилен-бис-[4-(карбокси-N,N-нафталимид)] синтезировали в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и трубкой для ввода и выхода аргона. 2,16 г *m*-Фенилендиамина и 2,42 г 4-карбоксинафталевого ангидрида загружали в колбу, используя в каче-

стве растворителя ДМАА. Первая стадия длилась 7 час при 70°, затем после добавления триэтиламина температуру повышали до 130° и выдерживали 8 час. Выпавший осадок отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из диоксана.

Метилен-бис-[N-(4-фенилен)-4'-карбокси]нафтальимид получали в аналогичном аппарате. 1,98 г диаминодифенилметана и 4,84 г 4-карбоксинафталевого ангидрида в 30 мл ДМФ выдерживали при 80° 8 час, затем добавляли 5 мл триэтиламина и повышали температуру до 140°; после 7 час осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили и перекристаллизовывали из ДМФ.

**Синтез полимеров.** В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и трубками для ввода и выхода инертного газа (аргон), загружали 116%-ную поли-фосфорную кислоту (содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85%) и требуемые количества бис-о-фенилендиамина и димиimidодикарбоновой кислоты. Температуру повышали до 180–200°, и реакционную смесь выдерживали 6–10 час, после чего охлажденный до 100–110° раствор выливали в холодную дистиллированную воду, полимер отделяли декантацией, многократно промывали 10%-ным раствором карбоната аммония, водой, этиловым спиртом, экстрагировали водой в аппарате Сокслета и сушили 2–3 час при 200° и остаточном давлении 0,1 тор.

Институт естественных наук  
Бурятского филиала  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
12 XII 1978

#### 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. F. De Winter, W. B. Black, J. Polymer Sci., 7, A-1, 283, 1969.
4. J. Kurosaki, P. R. Yong, J. Polymer Sci. C 23, 57, 1968.
5. Н. А. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2034, 1972.
6. М. М. Котон, Т. М. Киселева, С. И. Николаева, Высокомолек. соед., B17, 18, 1975.
7. W. Wrastidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 321, 1969.
8. W. Wrastidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1589, 1969.
9. А. Е. Порай-Кошиц, Ж. общ. химии, 7, 604, 1937.
10. А. Е. Порай-Кошиц, И. С. Павлушкин, Ж. общ. химии, 17, 1789, 1947.
11. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 816, 1971.
12. Н. Ш. Алдарова, Б. Б. Танганов, Д. М. Могнолов, К. Е. Батлаев, А. А. Изынцев, ВИНИТИ, Деп. № 3541-77, 1977; РЖХим, 1977, 1487ДЕП.
13. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
14. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicre, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1277, 1968.
15. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимииды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

---

#### SYNTHESIS AND STUDY OF POLY(BENZIMIDAZOLE IMIDES) BASED ON THE NEW DIIMIDODICARBOXYLIC ACIDS

*Korshak V. V., Mognonov D. M., Tanganov B. B., Batotsyrenova A. I.,  
Nikitiev V. V., Batlaev K. E., Izyncev A. A.*

#### Summary

The new diimidodicarboxylic acids with 6-member imide cycles have been synthesized by the reaction of 4-carboxynaphthalic anhydride with aromatic diamines. Poly(benzimidazole imides) (PBII) were obtained by the polycondensation of diimidodicarboxylic acids with aromatic tetraamines. The high acid and alkali resistance of PBII was shown and some their properties were studied.