

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПОЛИ-(НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ)

Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Петровский П. В.,
Ормоцадзе Н. Ш., Русанов А. Л., Берлин А. М.,
Адырханова Ф. И.

На основе спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ разработана методика идентификации форполимера поли-(нафтоиленбензимидазола) и проведена количественная оценка содержания в полимерах аминоимидных и нафтоиленбензимидазольных фрагментов.

Интенсивные исследования в области синтеза и изучения свойств лестничных полигетероариленов показали, что наибольший практический интерес представляют поли-нафтоилен-бис-бензимидазолы (ПНБИ) [1, 2]. Эти полимеры характеризуются высокими термическими характеристиками, близкими к характеристикам соответствующих модельных соединений [3, 4], растворимостью в сильных кислотах (серной, метиленсерной, полифосфорной и других), высокими температурами размягчения, а также высокой хемо- и огнестойкостью.

В ряду ПНБИ наибольшее распространение получили системы на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида или 3,3'-диаминобензидина, получаемые обычно либо в условиях высокотемпературной одностадийной полиликлоонденсации, либо постадийным методом [5]. Поскольку эти ПНБИ характеризуются ограниченной перерабатываемостью в изделия, обусловленной их нерастворимостью в органических растворителях, и неплавкостью, весьма перспективным может быть постадийный метод синтеза ПНБИ.

Постадийная полиликлоонденсация состоит в получении на первой стадии при взаимодействии бис-*o*-диаминов с диангидридами бис-нафталевых кислот в ДМСО, ДМАА или в N-метил-2-пирролидоне (МП) линейного растворимого форполимера и в осуществлении на второй стадии реакции термической внутримолекулярной поликлизации форполимера в соответствии со схемой, приводимой практически во всех работах, посвященных синтезу ПНБИ этим методом [1, 2, 5].

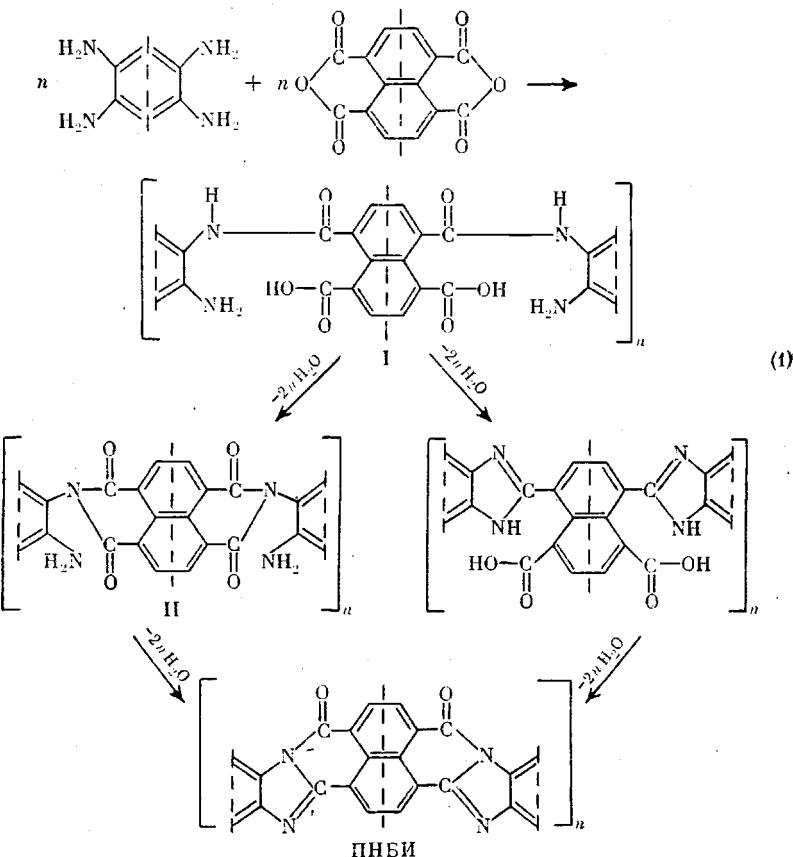
Ценность этого метода заключается в том, что он предопределяет возможность создания на основе ПНБИ различных видов материалов (шланк, волокна, лаковых покрытий и т. д.) и, следовательно, представляет собой один из путей повышения перерабатываемости ПНБИ.

Однако широкого распространения эти исследования не получили, так как предполагалось, что степень циклизации полимеров, синтезируемых указанным методом, не превышает 70% [6, 7], вследствие чего в макромолекулах целевых ПНБИ наряду с нафтоиленбензимидазольными (НБИ) фрагментами, согласно схеме (I), могут присутствовать *o*-амино-peri-карбоксиамидные (I) и *o*-аминофенилнафталимидные (II) фрагменты.

Естественно ожидать, что наличие различных аномальных звеньев в цепи полимера должно интенсифицировать низкотемпературные деструкционные процессы и приводить к существенному понижению потенциально возможной термической устойчивости полимера в целом.

Практически вся имеющаяся в настоящее время информация о химической структуре цепей макромолекул и о возможном соотношении разного типа фрагментов в них была получена лишь на основе УФ- и ИК-спектроскопии. Однако эта информация применительно к исследуемой системе не является вполне однозначной и не дает четких представлений о химической структуре макромолекул ни форполимера, ни образующегося полигетероцикла, что в общем является важным для корректной обработки кинетических данных и оценки глубины полиликлоонденсационного процесса.

Проблема усугубляется также и тем, что вопрос о химической структуре макромолекул форполимера, образующегося при взаимодействии диангидрида нафталин-



1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с тетрааминами в настоящее время вообще может быть дискуссионным, хотя практически во всех работах, посвященных изучению процессов образования ПНБИ постадийным методом априори принималось, что получаемые на первой стадии форполимеры являются поли-(*o*-амино-пери-карбокси)-амидами [5, 6, 8].

Но поскольку замыкание шестичленных нафталимидных циклов протекает очень легко, можно было бы предположить, что эта концепция не является вполне корректной. В ранних работах продукту взаимодействия нафталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином приписывалась структура *o*-амино-пери-карбоксиамида [9]. В более поздних работах было достаточно однозначно показано, что хотя в процессе этой реакции в различных растворителях при температурах до 60° может образовываться N-(*o*-аминофенил)-peri-карбоксиамид¹, выделяемым и идентифицируемым продуктом реакции всегда является N-(*o*-аминофенил)-нафталимид или смесь последнего с 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазолом [10].

Цель настоящего исследования — разработка методики, позволяющей достаточно информативно оценивать химическую структуру макромолекул форполимера, а также полимеров разнозвенного строения, образующихся в процессе термических превращений.

Для решения вопроса о химической структуре макромолекул форполимера ПНБИ нами был применен метод спектроскопии ЯМР ¹³C-¹H, позволяющий достаточно однозначно идентифицировать различные типы ядер атомов углерода карбонилов во фрагментах I, II и в НБИ-фрагментах, а также типы ядер атома углерода, связанного с двумя атомами азота в НБИ-цикле.

С этой целью были получены и проанализированы спектры растворов модельных соединений (N-(*o*-аминофенил)-нафталимida, 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола) и исходных (диангидрида нафталин-1,4,5,8-тет-

¹ В работе [9] практически не был идентифицирован, а воспроизведение условий синтеза этого вещества не приводит к его образованию.

ракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида), а также растворителя (N-метил-2-пирролидона), катализатора (уксусной кислоты) и полимеров, полученных термической твердофазной поликонденсацией в различных условиях.

Синтез модельных соединений и форполимера ПНБИ проводили в соответствии с ранее описанными методиками [11]. В качестве исходных соединений для получения форполимера ПНБИ выбрали 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид и диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Синтез форполимера осуществляли в условиях поликонденсации в МП при 25°. В качестве катализатора использовали уксусную кислоту, η_{sp} в ДМАА составляла 0,64, в H_2SO_4 — 0,43 дL/g (значение величины η_{sp} форполимера в растворе в H_2SO_4 оставалось практически неизменным после 10-дневного хранения этого раствора).

Спектры ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ получали на спектрометре «Bruker HX-90» с рабочей частотой 22,635 МГц при 30°, в качестве внешнего эталона использовали хлористый метилен ($\delta=54,02$ м.д.). Во всех случаях исследовали 10%-ные растворы в H_2SO_4 (спектры растворов всех исследованных веществ после хранения их до 1 месяца оставались практически неизменными).

В спектре ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ *o*-аминофенил-нафталимида (рис. 1, *a*) в области, характерной для сигналов ядер атомов углерода карбонильных групп, наблюдался один сигнал двух эквивалентных атомов углерода карбонила шестичленного имидного цикла при $\delta=166,5$ м.д. В спектре 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола (рис. 1, *b*) наблюдались два синглетных сигнала при $\delta=160,0$ и 146,5 м.д. с практически одинаковыми интегральными интенсивностями. При этом сигнал при $\delta=160$ м.д., близкий по положению к сигналу атома углерода карбонильной группы нафталимида-цикла, был отнесен нами к сигналу атома углерода карбонильной группы НБИ-цикла. Второй сигнал при $\delta=146,5$ м.д. отнесен к сигналу атома углерода, связанному с двумя атомами азота в НБИ-цикле. В спектре свежеполученного полимера (рис. 1, *c*) наряду с интенсивными сигналами при $\delta=166,5$ м.д. содержались интенсивный сигнал при $\delta=159,2$ м.д. и слабые сигналы при $\delta=178,1$ и 174,2 м.д.

Анализ спектров ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ индивидуальных низкомолекулярных соединений, участвовавших в получении форполимера ПНБИ, позволил идентифицировать природу этих сигналов и установить следующее:

1. Сигнал при $\delta=159,2$ м.д. (рис. 1, *c*) в спектре форполимера связан с использованием в качестве исходного тетраамина-3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, т. е. обусловлен наличием в полимерной цепи углеродных атомов ароматических ядер, связанных между собой простой эфирной связью.

2. Сигналы при $\delta=174,2$ (рис. 1, *d*) и 178,1 м.д. (рис. 1, *e*) в спектре форполимера обусловлены присутствием в нем остаточного растворителя — N-метил-2-пирролидона (рис. 1, *d*) и катализатора — уксусной кислоты (рис. 1, *e*).

Таким образом, проведенный с помощью спектроскопии ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ анализ химической структуры макромолекул форполимера ПНБИ позволил однозначно установить, что полученный нами форполимер в пределах чувствительности метода ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ является фактически поли-*o*-аминонафталимидом. Косвенно эта концепция подтверждается результатами проведенного нами изучения спектров ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ растворов аналога гипотетического поли-(*o*-амино-пери-карбокси)амида — поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амида (форполимер полибензоиленбензимидазола) (рис. 2, *a*) и низкомолекулярных соединений, моделирующих *o*-амино-*o*-карбоксиамидные и *o*-аминоимидные фрагменты в цепях макромолекул (N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты (рис. 2, *b*) и N-(*o*-аминофенил)фталимида (рис. 2, *c*) в ДМАА). Так, в спектрах ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ растворов полимера и его низкомолекулярного аналога всегда в области слабых магнитных полей наблюдались два сигнала атомов углерода при $\delta=169,5$ и 167,1 м.д., обусловленные наличием углеродов карбонилов карбоксильных и амидных групп, а в спектре N-(*o*-аминофенил)фталимида — лишь один сигнал двух

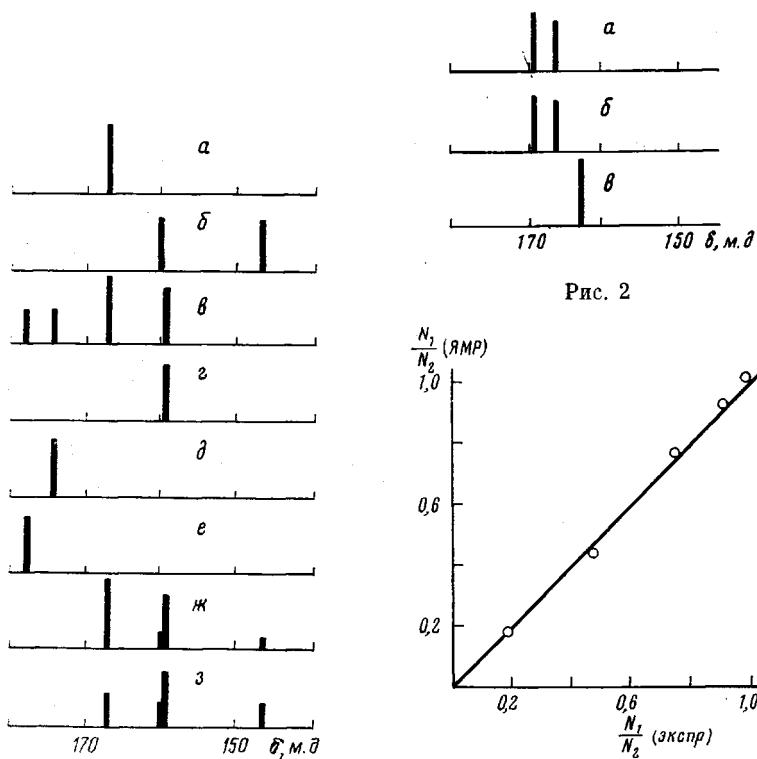
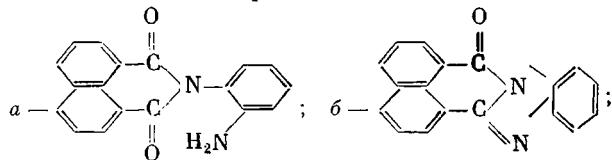


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ 10%-ных растворов низкомолекулярных веществ и полимеров в H_2SO_4 :



'в' — фортополимер (свежеприготовленный); 'г' — 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид; 'д' — N-метил-2-пирролидон; 'е' — уксусная кислота; 'ж' — фортополимер после экстракции и сушки при 150°; 'з' — ПНБИ (двухстадийный метод синтеза, $P \sim 58\%$)

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ 10%-ных растворов в ДМАА: 'а' — поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амид, 'б' — N-(*o*-аминофенил)фталамовая кислота, 'в' — N-(*o*-аминофенил)-фталимид

Рис. 3. Зависимость между мольным составом смеси N-(*o*-аминофенил)нафталимида и 1',8'-нафтоилен-4,2-бензимидазола, полученная экспериментально и на основе отношения интегральных интенсивностей спектров ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$

эквивалентных углеродов карбоксильных групп имидного цикла при $\delta = 162,6$ м.д.

Изучение спектров ЯМР растворов свежеполученного фортополимера показало, что они существенно различаются в зависимости от характера предварительной обработки, которой был подвергнут фортополимер (экстракция серным эфиrom, низкотемпературная сушка в вакууме и другие). Эти различия касались не только практически полного исчезновения малоинтенсивных сигналов при $\delta = 174,2$ и 178,1 м.д., но и появления новых сигналов при $\delta = 160$ и 146 м.д., свидетельствующих, как следует из результатов анализа спектров ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ 1',8'-нафтоилен-4,2-бензимидазола, о формировании в цепях макромолекул НБИ-циклов (рис. 1, 'ж'). Этот факт показывает, что образование НБИ-циклов в макромолекулах поли-

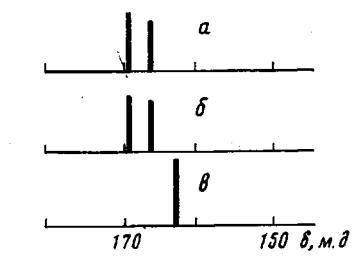


Рис. 2

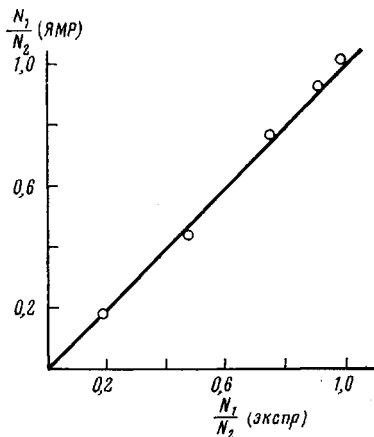


Рис. 3

(*o*-аминофенилнафтильмида) облегчено и может приводить к формированию разнозвездной структуры в форполимере при хранении. Действительно, появление аналогичных сигналов мы отмечали в спектрах ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$ форполимеров, подвергнутых длительному хранению при комнатной температуре (от 1 месяца до 1 года). При этом с увеличением времени хранения интенсивность сигналов возрастила. Наличие «неучитываемых» при обработке экспериментальных кинетических данных НБИ-пиков в цепях макромолекул исходного форполимера может существенно искажать истинную величину степени циклизации целевого ПНБИ, образующегося в результате различных термических реакций. В связи с этим представлялось необходимым определить содержание НБИ-фрагментов в форполимере ПНБИ.

Для оценки количественного содержания каждого типа звеньев в полимере исследовали спектры ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$ 10%-ных растворов в H_2SO_4 модельных соединений и их смесей с заведомо известным мольным соотношением компонентов (рис. 3). Оказалось, что отношение интегральных интенсивностей сигналов атомов углерода карбонильных групп в N-(*o*-аминофенил)нафтильмиде и соответствующих атомов углерода нафтоиленбензимидазольного цикла в 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазоле с достаточно высокой точностью отвечало относительному содержанию этих веществ в смеси, т. е. отношение интегральных интенсивностей пропорционально мольному составу специально приготовленных смесей. Это позволило по спектрам ЯМР исследуемых полимеров оценивать количественное содержание — мольные доли фрагментов II и НБИ-фрагментов — в цепях макромолекул полимеров разнозвездного строения на основании величин интегральных интенсивностей соответствующих сигналов.

Однако для определения содержания НБИ-фрагментов в цепях макромолекул, образующихся при взаимодействии диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом, можно использовать лишь относительную интегральную интенсивность сигнала при $\delta=146,5$ м.д. Это связано с тем, что сигналы углерода карбонила НБИ-фрагмента и углеродов ароматических ядер при простой эфирной связи (тетрааминная компонента) в используемых нами условиях съемки (рабочая частота 22,635 МГц) практически не разрешаются. Как следует из анализа спектра 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола (рис. 1, б), отношение интегральных интенсивностей сигналов при $\delta=160$ и 146,5 м.д. близко к единице.

Изменение степени циклизации форполимера ПНБИ в зависимости от условий проведения реакции

Условия проведения реакции термической полициклизации форполимера $T^\circ/\text{время, мин}$	Величина предельно достигаемой степени циклизации, оцененная на основании спектроскопии ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$	$\eta_{\text{пр}}$ (H_2SO_4 , 20°), дл/г
Форполимер после экстракции и вакуумной сушки при 20°	7	0,43
150/180	23	0,46
200/100	43	0,48
220/80	58 *	0,51
260/60	78	0,53

* По данным рис. 1, 3.

Проведенный нами анализ показал, что содержание в форполимере НБИ-фрагментов после экстракции и предварительной вакуумной сушки незначительно и составляет 7—12%, что может быть в существенной мере связано с точностью самого метода ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$, позволяющего оценивать содержание определенного сорта ядер атомов углерода с точ-

ностью до 5–7%. Результаты оценки степени циклизации полимеров, полученных при различных режимах термической обработки, приведены в таблице.

Таким образом, разработанная методика, основанная на спектроскопии ЯМР $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$, позволяет однозначно идентифицировать химическую структуру макромолекул форполимера, образующегося при взаимодействии диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, и оценить содержание *o*-аминонафталимида-ных и нафтоиленбензимидазольных фрагментов в зависимости от режимов проведения реакции термической полициклизации форполимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Термостойкие полимеры на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и тетрааминов.— Успехи химии, 1974, т. 40, № 3, с. 513.
2. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Трехстадийный метод синтеза лестничных полигетероариленов.— Успехи химии, 1977, т. 46, № 9, с. 151.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырханова Ф. И. Синтез полинафтоиленбензимидазолов высокотемпературной поликонденсацией в органических растворителях.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
4. Коршак В. В., Русанов А. Л., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Микадзе Л. А., Бочвар Д. А., Станкевич И. Е., Томилин О. В. Сравнительное исследование термостойкости ароиленбензимидазолов.— Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1334.
5. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М., Белова Г. В. Поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы).— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1936.
6. Лиогонький Б. И., Казанцева Е. А., Западинский Б. И., Кобринский В. М. Кинетические закономерности и различия в формировании структуры поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) при высокотемпературной поликонденсации мономеров и дегидратации полиаминоамидокислот.— Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 144.
7. Одноралова В. Н., Кудрявцев Г. И., Садекова Р. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В., Гончарова Л. В., Смирнова И. В. Повышение термостойкости волокон из лестничных полимеров.— Химич. волокна, 1977, № 2, с. 44.
8. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М., Белова Г. В. Новые термостабильные полимеры с полупроводниковыми свойствами — поли-(ароилен-бис-бензимидазолы).— Изв. АН СССР. Серия химич., 1966, № 5, с. 945.
9. Bistrizki A., Risi I. Über die Einwirkung verschiedener Diamin auf Naphtalsäureanhydrid. Helv. chim. acta, 1925, № 8, S. 810.
10. Ариент И. Ароиленимидаольные красители.— Успехи химии, 1965, т. 34, № 11, с. 1908.
11. Arient I., Makham I. Imidazolfarbstoffe VI. Synthese und Eigenschaften des 1,2-Naphtoylenbenzimidazols.— Collect. Czechoslov. Chem. Commun, 1961, v. 26, № 11, p. 2774.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
21.V.1980

STUDY OF STEP-BY-STEP SYNTHESIS OF POLYNAPHTOYLENEBENZIMIDAZOLES

Korshak V. V., Berestneva G. L., Petrovskii P. V.,
Ormotsadze N. Sh., Ruslanov A. L., Berlin A. M.,
Adyrkhaeva F. I.

Summary

On the basis of $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ NMR-spectroscopy the technique of the identification of the structure of prepolymer of polynaphthylene benzimidazole has been worked out, and a content of amidoimide and naphtoylbenzimidazole fragments in polymers has been evaluated quantitatively.