

УДК 541.64:542.954

**ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ
БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЕ И ПИРРОНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

**Михитаев А. К., Мокаева К. З., Таова А. Ж.,
Мусаев Ю. И., Кушбокова З. М., Коршак В. В.**

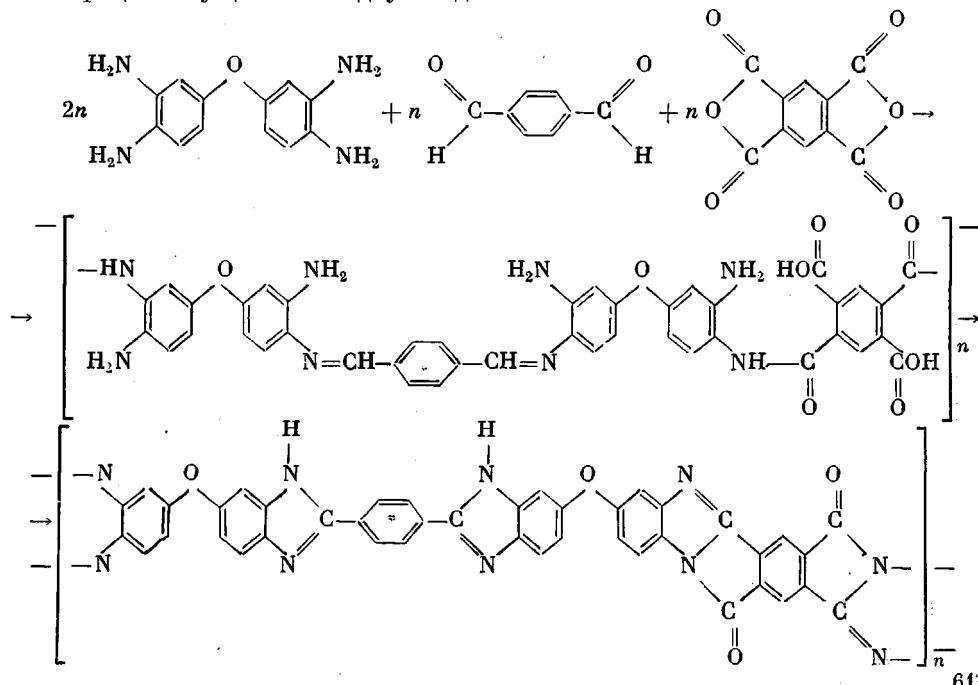
Двухступенчатой поликонденсацией тетраамина со смесью диальдегида и диангидрида получены новые сополимеры, содержащие бензимидазольные и пирроновые фрагменты, отличающиеся повышенной термостойкостью.

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется синтезу смешанных гетероциклических полимеров, в частности сополимеров, содержащих бензимидазольные и пирроновые фрагменты. Интерес к ним обусловлен тем, что полибензимидазолы и пирроны обладают высокой термо- и теплостойкостью и хорошей гидролитической устойчивостью.

Сополимеры, содержащие бензимидазольные и пирроновые циклы, впервые были получены поликонденсацией ангидридов ароматических трикарбоновых кислот с *бис-о-диаминами* при нагревании в полифосфорной кислоте [1]. Коршак с сотр. синтезировали сополимер аналогичного строения поликонденсацией ароматических *бис-о-диаминов* и производных 1,3,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в присутствии фенилового эфира 3,4-диаминобензойной кислоты [2].

В настоящей работе приведены результаты синтеза полибензимидазол-пирронов поликонденсацией *бис-о-диаминов* с ароматическими диальдегидами и диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в амидных диполярных аprotонных растворителях (DMAA, ДМФ и N-метилпирролидон).

Процесс осуществляли двухстадийно по схеме



Мольное соотношение диальдегида и диангидрида тетракарбоновой кислоты можно изменять в широких пределах.

Первую стадию синтеза проводили в токе инертного газа в амидных растворителях при температуре ниже 273 К, в условиях, предохраняющих от действия влаги и света, в течение 3–6 ч. Полученный форполимер представляет собой красновато-коричневую вязкую массу (η_{sp} 0,5–1,5 дL/г). Он растворим в амидных аprotонных растворителях и, следовательно, способен перерабатываться в различные изделия. Проведение циклизации прямо на готовых изделиях приводит к тому, что образующийся неплавкий и нерастворимый полибензимидазолпиррон не нуждается в дальнейшей переработке.



Форполимер, высажденный в ацетон, представляет собой желтовато-оранжевую волокнистую массу. Пленки, отлитые из его раствора, окрашены в желтовато-коричневый цвет, эластичны и содержат ~20% связанныго DMAA.

На ИК-спектрах форполимера, кроме полос поглощения амидных связей (1640, 1540, 1305 см⁻¹) и аминогрупп (3200–3400 см⁻¹) имеются пики, характерные для связи C=N (1620 см⁻¹).

После циклизации на ИК-спектрах полимера отсутствуют полосы поглощения, характерные для аминогрупп, и наблюдается полоса поглощения при 1690–1700 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы шестичленного лактонного цикла, а также полоса при 1360 см⁻¹, обусловленная присутствием третичного атома азота. Для спряженной связи C=N в цикле характерно поглощение при 1550 см⁻¹.

Твердофазную циклизацию форполимера проводили при ступенчатом подъеме температуры до 623 К в вакууме. В процессе циклизации цвет пленок изменяется от коричневато-желтого до темно-коричневого и вишневого. Цвет и интенсивность окраски зависят от соотношения пирроновых и бензимидазольных фрагментов. Рентгенографический анализ показал, что полученные полибензимидазолпирроны аморфны. Температура начала деструкции на воздухе полученных статистических сополимеров, по данным ТГА, составляет 693–733 К, что на 30–70° выше, чем температура начала разложения чистого пиррона, синтезированного в аналогичных условиях (рисунок).

В инертной среде полимеры начинают терять в весе при 733 К и сохраняют 80% веса при 1073 К. Полибензимидазолпирроны обладают высоким коксовым остатком, который после термообработки на воздухе при 1073 К в течение 3 ч составляет 60–70%.

3,3',4,4'-Тетраминодифенилоксид (ТАДФО) очищали двукратной перекристаллизацией из обескислороженной воды в присутствии следов гидросульфита натрия, т. пл. 424 К (по лит. данным [3], т. пл. 423–424 К).

Терефталевый альдегид (ТФА) получали из *n*-ксилола по известной методике [4], т. пл. 389 К (по лит. данным [4] т. пл. 388–389 К).

Диангидрид пиromеллитовой кислоты (ДАПК) очищали двукратной сублимацией в вакууме, т. пл. 560 К (по лит. данным [3] т. пл. 560–561 К).

Диангидрид бензофенонететракарбоновой кислоты перекристаллизовывали из ацетона, т. п. 499 К (по лит. данным [3] т. пл. 498–499,5 К).

Поликонденсацию ТАДФО с ТФА и ДАПК проводили в трехгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной механической мешалкой для ввода и вывода аргона. В колбу наливали 50 мл ДМАА и продували в течение 1 ч аргоном для удаления кислорода, затем помещали туда 1,8421 г (0,008 моля) ТАДФО. Смесь охлаждали до 258 К, добавляли 0,5365 г ТФА (0,004 моля). Перемешивание продолжали в течение 3 ч при 258 К, после чего добавляли небольшими порциями 0,8725 г (0,004 моля) тщательно измельченного ДАПК и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Вязкую массу выливали на стеклянную пластинку при 303 К. Получали гибкие пленки желтовато-коричневого цвета.

Твердофазную циклизацию проводили при ступенчатом подъеме температуры до 623 К в вакууме. Пленки окрашены в темно-вишневый цвет в проходящих лучах, и почти в черный – в отраженных. После циклизации пленки нерастворимы ни в одном из известных растворителей, включая серную кислоту. ТГА проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 0,083 град/с. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре «Perkin – Elmer» в таблетке с КBr.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gulburton B. M., Murphy R.* Polymer Letters, 1968, v. 6, p. 241.
2. *Коршак В. В., Изыннеев А. А., Могнанов Д. М.* А. с. 507598 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 11.
3. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 554, 574.
4. Синтезы органических препаратов. Сб. 3. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 397.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
23.VIII.1982

POLYMERS CONTAINING BENZIMIDAZOLE AND PYRRONE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

*Mikitaev A. K., Mokaeva K. Z., Taova A. Zh.,
Musaev Yu. I., Kushbokova Z. M., Korshak V. V.*

S u m m a r y

New copolymers of enhanced thermostability, containing benzimidazole and pyrrone fragments, were produced by a two-step polycondensation of tetraamine with a mix of dialdehyde and dianhydride.