

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ  
БЕНЗИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
 $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА**

Изыннеев А. А., Коршак В. В., Мазуревская Ж. П.,  
Етонова Е. М., Филатова В. Я.

Ранее [1] была показана возможность синтеза смешанных полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминофенилоксида (ТАДФО),  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) и дифениловых эфиров (ДФЭ) ароматических или алифатических дикарбоновых кислот. Полученные сополимеры имеют большую ММ, хорошую растворимость и достаточно высокую термостойкость. Полиамидобензимидазолы с остатками изомерных фталевых кислот в макроцепи незначительно уступают в термостойкости соответствующим гомополибензимидазолам, превосходя их по растворимости в органических растворителях, вследствие чего они более удобны при переработке [2].

В настоящей работе изучено влияние количества метиленовых групп в основной цепи макромолекулы полиамидобензимидазола (ПАБИ) и мостиковых групп между бензимидазольными ядрами на свойства полученных сополимеров. С этой целью был синтезирован ряд ПАБИ на основе ароматических тетрааминов,  $\epsilon$ -капролактама и дифениловых эфиров адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот по схеме, приведенной в работе [1]. Сополимеры получали поликонденсацией в расплаве в токе инертного газа при различных мольных соотношениях исходных реагентов по методике, описанной в работе [3].

*Таблица I*  
**Характеристики ПАБИ на основе ТАДФО, КЛ и ДФЭ**

ДФЭ	[ТАДФО] : [ДФЭ] : [КЛ], моли	$\eta_{\text{пр}}$ (0,5-ный раствор в $\text{HCOOH}$ ), дл/г	$T^{\circ}$ размягч *
$(\text{CH}_2)_4(\text{COOPh})_2$	1,0 : 1,0 : 0,0	6,36	250–260
	0,8 : 0,8 : 0,2	5,96(1,87)	230–240
	0,6 : 0,6 : 0,4	5,50	205–210
	0,5 : 0,5 : 0,5	3,63(0,93)	205–215
	0,4 : 0,4 : 0,6	3,13	160–170
	0,2 : 0,2 : 0,8	2,20(0,90)	144–154
$(\text{CH}_2)_7(\text{COOPh})_2$	0,0 : 0,0 : 1,0		210–230
	1,0 : 1,0 : 0,0	3,10	160–170
	0,8 : 0,8 : 0,2	2,12(0,86)	155–165
	0,6 : 0,6 : 0,4	1,38	150–160
	0,5 : 0,5 : 0,5	1,22(0,64)	142–152
	0,4 : 0,4 : 0,6	1,26	132–142
$(\text{CH}_2)_8(\text{COOPh})_2$	0,2 : 0,2 : 0,8	1,04(0,49)	110–120
	1,0 : 1,0 : 0,0	3,86	240–250
	0,8 : 0,8 : 0,2	3,84(1,80)	220–230
	0,6 : 0,6 : 0,4	3,60	200–210
	0,5 : 0,5 : 0,5	3,60(1,14)	190–200
	0,4 : 0,4 : 0,6	2,48	150–160
	0,2 : 0,2 : 0,8	1,80(0,74)	140–150

\* Определена по термомеханическим кривым и в некоторых случаях под слоем парафина.

Примечание. Здесь и в табл. 2 в скобках указана  $\eta_{\text{пр}}$  0,5%-ного раствора в трикрезоле.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики ПАБИ, полученных на основе ТАДФО, КЛ и ДФЭ адипиновой, азелайнной и себациновой кислот. Все полученные полимеры растворяются полностью в концентрированных серной и муравьиной кислотах при комнатной температуре или при незначительном нагревании в трикрезоле, ДМФА и бензиловом спирте в зависимости от мольного содержания в них КЛ.

Следует отметить, что среди изученных систем наилучшей растворимостью обладает ПАБИ на основе азелайнной кислоты, содержащей нечетное количество групп  $\text{CH}_2$ . При содержании КЛ в полимерах в количестве  $>0,4$  моля они растворяются полностью при комнатной температуре в трикрезоле и бензиловом спирте. В четном ряду при переходе от адипи-

**Таблица 2**  
**Характеристики ПАБИ на основе ароматических тетрааминов,**  
**ДФЭ адипиновой кислоты и КЛ**

Мостиковая группа	[Амин] : [ДФЭ] : [КЛ], моли	$\eta_{\text{пр}}^{0,5\%}$ -ный раствор в $\text{HCOOH}$ , дл/г	$T^{\circ}$ размягч
—	1,0 : 1,0 : 0,0	2,66	—
	0,8 : 0,8 : 0,2	1,96	—
	0,6 : 0,6 : 0,4	2,36	—
	0,5 : 0,5 : 0,5	2,56	—
	0,4 : 0,4 : 0,6	2,80	—
	0,2 : 0,2 : 0,8	2,90	—
$-\text{CH}_2-$	1,0 : 1,0 : 0,0	8,16	290–300
	0,8 : 0,8 : 0,2	1,63(0,75)	215–225
	0,6 : 0,6 : 0,4	1,43	205–210
	0,5 : 0,5 : 0,5	1,23(0,54)	195–205
	0,4 : 0,4 : 0,6	1,10	180–190
	0,2 : 0,2 : 0,8	1,50(0,61)	170–180
$-\text{O}-$	1,0 : 1,0 : 0,0	6,36	250–260
	0,8 : 0,8 : 0,2	5,96(1,87)	230–240
	0,6 : 0,6 : 0,4	5,50	205–210
	0,5 : 0,5 : 0,5	3,63(0,93)	205–215
	0,4 : 0,4 : 0,6	3,13	160–170
	0,2 : 0,2 : 0,8	2,20(0,90)	144–154
$-\text{SO}_2-$	1,0 : 1,0 : 0,0	0,80	260–270
	0,8 : 0,8 : 0,2	1,70(0,73)	205–210
	0,6 : 0,6 : 0,4	2,12	205–210
	0,5 : 0,5 : 0,5	2,14(0,86)	205–215
	0,4 : 0,4 : 0,6	1,54	190–200
	0,2 : 0,2 : 0,8	1,46(0,70)	125–135

шовой кислоты к себациновой растворимость увеличивается незначительно. Как правило, повышенной растворимостью характеризуются сополимеры с большим содержанием в них мольной доли КЛ.

Как видно из табл. 1, полученные полимеры имеют довольно высокие ММ, судя по значениям приведенной вязкости их 0,5%-ных растворов в концентрированной муравьиной кислоте и трикрезоле. Наименьшей вязкостью обладают растворы полимеров на основе азелайнной кислоты, содержащей в своем составе нечетное количество метиленовых групп.

ПАБИ с остатками алифатических дикарбоновых кислот в цепи в зависимости от строения элементарного звена имеют различные термические характеристики (табл. 1). Сополимеры на основе дифенилазелайната имеют низкие температуры размягчения, значительно ниже, чем для аналогичных полимеров с остатками адипиновой и себациновой кислот в макроцепи. С увеличением длины метиленовой цепочки в четном ряду алифатических кислот температура размягчения полимеров незначительно

снижается, с увеличением содержания в полимере бензимидазольных циклов во всех системах начало деформации сдвигается в сторону более высоких температур. Как и в полиамидах [4], среди полученных ПАБИ лучшей растворимостью обладают продукты с более низкими температурами плавления.

ПАБИ характеризуются достаточно высокой термостойкостью. Так, согласно данным ТГА, 10% потеря в весе на воздухе наблюдается при 340–380° С в зависимости от строения элементарного звена полимера. Изотермический анализ сополимеров на основе эфира адииновой кислоты показал, что образец теряет при 300° в течение 6 ч 23% первоначального веса, при 400° — ~80%.

Таким образом, термостойкие, хорошо растворимые ПАБИ, имеющие более высокие ММ, образуются при использовании в качестве кислотной компоненты дифениловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот с четным количеством метиленовых групп в цепи.

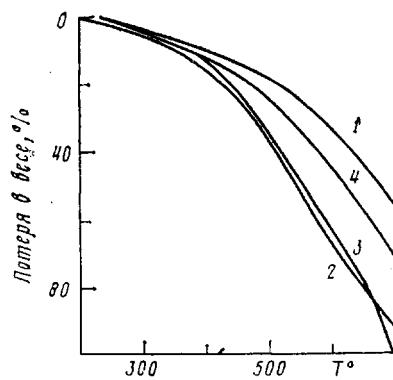
С целью выяснения влияния мостиковых групп между бензимидазольными ядрами в сополимерах на их свойства был синтезирован ряд ПАБИ на основе КЛ и дифениладипината с использованием различных тетрааминов: ТАДФО, 3,3'-диаминобензидина (ДАБ), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (ТАДФМ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (ТАДФС).

Все полученные полимеры растворяются полностью при комнатной температуре в концентрированных серной и муравьиной кислотах. Наименьшую растворимость в органических растворителях имеют полимеры на основе ДАБ; они растворяются лишь частично при нагревании в ледяной уксусной кислоте, трикрезоле и в ДМФА.

Следует отметить, что введение в полибензимидазол, полученный из ДАБ и дифениладипината [5, 6], амидных звеньев практически не связывает на растворимости соответствующих ПАБИ, что связано с жесткоцепной структурой полимеров, не содержащих мостиковых групп, и только присутствие до 0,8 моля КЛ в реакционной смеси приводит к незначительному улучшению растворимости продукта в трикрезоле и бензиловом спирте. Аналогичная картина наблюдается и при наличии группы  $\text{CH}_2$  между бензимидазольными циклами; присутствие метиленовой группы мало способствует улучшению растворимости в указанных выше растворителях по сравнению с сополимерами, полученными на основе ДАБ.

Введение простой эфирной связи между бензимидазольными ядрами в ПАБИ придает им повышенную растворимость. Эти полимеры растворяются полностью на холода или при незначительном нагревании в трикрезоле, ДМФА и в бензиловом спирте; также хорошо растворяются в органических растворителях сополимеры, полученные из ТАДФС.

По растворимости ПАБИ, полученные на основе различных тетрааминов, можно расположить в следующий ряд в зависимости от природы мостиковой группы:  $-\text{SO}_2-\rangle\text{O}-\rangle\text{CH}_2-\rangle$  без мостика, причем независимо от характера используемых мономеров в каждой системе наблюдается улучшение растворимости по мере увеличения содержания амид-



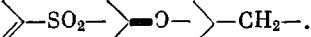
ТГА полиамидобензимидазолов на основе КЛ, дифениладипината и ДАБ (1), ТАДФМ (2), ТАДФО (3) и ТАДФС (4), полученных при эквимольном соотношении мономеров

ной части и уменьшения количества бензимидазольных фрагментов в макроцепи.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики полученных сополимеров. Как видно, значение приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в концентрированной муравьиной кислоте и трикрезоле достаточно высоки. Во всех системах наблюдается снижение температуры размягчения по мере увеличения мольной доли лактамных звеньев в сополимерах.

Согласно данным ТГА (на воздухе, скорость нагревания 5 град/мин), температура начала разложения сополимера на основе ТАДФМ находится в тех же пределах, что и для сополимера на основе ТАДФО, 10%-ная потеря в весе наблюдается при 370 и 380° соответственно (рисунок). ПАБИ с группой SO<sub>2</sub> в макроцепи характеризуется достаточно высокой термической устойчивостью к окислительной деструкции: при 395° полимер теряет 10% исходного веса.

По термостойкости в зависимости от мостиковой группы в тетраамине ПАБИ располагаются в следующий ряд: без мостика



Таким образом, наибольший практический интерес представляют ПАБИ, полученные на основе ТАДФО и ТАДФС. Они имеют высокие молекулярные массы, хорошо растворимы в доступных органических растворителях, имеют достаточно высокие термические характеристики, обладают пленкообразующими свойствами и хорошо перерабатываются.

КЛ очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию при температуре кипения 135°/10 мм рт. ст.; т. пл. 68—69°. ДФЭ адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот получали сплавлением их дихлорангидридов с фенолом. Дихлорангидриды получали взаимодействием соответствующих кислот с хлористым тионилом и очищали перегонкой в вакууме. ДФЭ после трехкратной перекристаллизации из метанола имели температуры плавления 107—109° (дифениладипинат), 51—53° (дифенилазеланинат), 66—68° (дифенилсебацинат).

ДАБ, т. пл. 178—180°, получали из его тетрагидрохлорида с последующей перекристаллизацией из метанола. Все операции проводили быстро с продувкой очищенным аргоном. ТАДФМ, т. пл. 139—141°, получали по видоизмененной методике Мейера [7, 8]; ТАДФО, полученный в Институте органической химии СО АН СССР, очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды с добавлением гидросульфита натрия, т. пл. 149—150°; ТАДФС имел т. пл. 173—176°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Изыннеев А. А., Мазуревская Ж. П. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 248.
2. Изыннеев А. А., Коршак В. В., Мазуревская Ж. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 111.
3. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Изыннеев А. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 901.
4. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
5. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
6. Iwakura Y., Uno K., Imai J. Macromol. Chem., 1964, v. 77, p. 33.
7. Meyer J., Rohmer M. Berichte, 1900, B. 33, S. 250.
8. Коршак В. В., Изыннеев А. А. А. с. 249393 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1969, № 25.

Институт естественных наук  
Бурятского филиала СО АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VII.1985