

УДК 541.

**ВЫСОКОКОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПОЛИИМИДЫ И
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ
ДИАНГИДРИДА
1,1'-БИНАФТИЛ-4,4',5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Стрелец Б. Х.,
Гельмонт М. М., Кондратьев М. К.

Разработаны условия синтеза высокомолекулярных полинафталимидов и полинафтоиленбензимидазолов, содержащих остатки перилена и антантрона, из соответствующих форполимеров на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и оценены их структура и свойства. Показано, что полимерные производные перилена получаются восстановительной циклизацией форполимеров в разбавленных растворах, производные антантрона — циклизацией в серной кислоте и слабом олеуме, а разнозвенные производные, содержащие звенья обоих типов, — термоциклизацией форполимеров при температурах выше 300°. Установлено, что полученные полимеры зациклованы на 70–90%, обладают характеристической вязкостью 0,6–1,1 дL/g и образуют пленки и волокна.

В литературе описаны попытки синтеза полинафталимидов (ПНИ) и полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), содержащих высококонденсированные структуры перилена и антантрона. Однако из-за низкой реакционной способности и плохой растворимости диангидридов 3,4,9,10-перилен- и антантротетракарбоновых кислот были получены только олигомеры [1, 2]. Представлялось, что такие полимеры гораздо удобнее синтезировать путем полимераналогичных превращений, заведомо высокомолекулярных форполимеров — ПНИ и ПНБИ на основе диангидрида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (ДА БНГК), полученных нами ранее [3, 4]. Основанием для такого предположения является способность модельных производных ДА БНГК (некоторые из них применяют в качестве красителей кубогенов [5]) к превращениям в соответствующие производные перилена и антантрона. К производным перилена приводит восстановительная циклизация кубогенов в щелочных растворах, протекающая в мягких условиях и с количественным выходом. Эта необычная реакция идет по механизму, включающему образование анион-радикала при повороте нафтalinовых остатков по бинафтильной связи, и декарбоксилирование [6]. Циклизация кубогенов в производные антантрона осуществляется в серной кислоте [7] по известному механизму внутримолекулярного ацилирования с дегидратацией [8].

Настоящая статья посвящена разработке условий превращений форполимеров на основе ДА БНГК в высокомолекулярные высококонденсированные полимеры (ВП), содержащие остатки перилена и антантрона, и оценке структуры и свойств последних. Ниже представлена схема (см. стр. 2418) получения этих ВП. Их строение и степень циклизации устанавливались по характерным спектрам поглощения, которые сравнивали со спектрами глубоко окрашенных модельных соединений (рис. 1, таблица).

Получение полимерных производных перилена. Производные перилена III и V получали из ПНИ (I) и ПНБИ (II) в водно-щелочной среде при действии избытка оксиметансульфината натрия (ронголита) в каче-

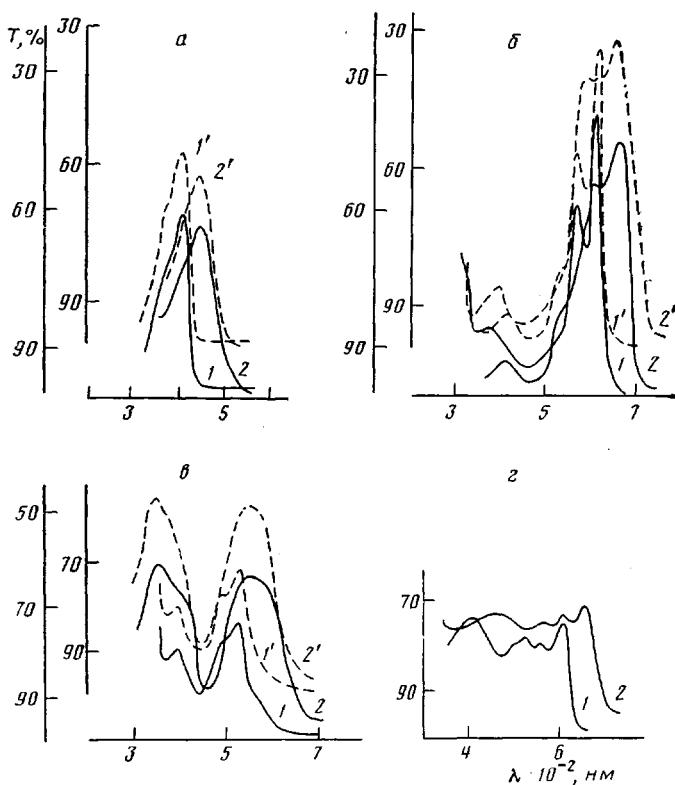


Рис. 1. Электронные спектры форполимеров и продуктов их циклизации (сплошные линии 1, 2) в сравнении со спектрами соответствующих модельных соединений (штриховые линии 1', 2' – верхняя шкала T): а – форполимеры I (1) и II (2), модельные соединения XI (1') и XIV (2'); б – производные перилена – полимеры III (1) и V (2), модельные соединения IX (1') и XII (2'); в – производные антантрона – полимеры IV (1) и VI (2), модельные соединения X (1') и XIII (2'); г – разнозвездные полимеры VII (1) и VIII (2)

стве восстановителя. Чтобы увеличить время пребывания в растворе продуктов циклизации, постепенно теряющих растворимость из-за декарбоксилирования, применяли разбавленные 1%-ные растворы форполимеров. Следует отметить, что для полного растворения ПНБИ оказалась необходима значительно более щелочная среда, чем используемая для циклизации ПНИ. Реакцию проводили при 90–95° и заканчивали за 0,5 ч. Степень циклизации форполимеров в производные III и V, установленная спектрально, составляла ~80 и 70% соответственно. При этом $[\eta]$, определяемая в 95%-ной H_2SO_4 , понижалась с 1,2 и 1,3 у форполимеров до 0,6

Исследование структуры полученных ВП методом электронной спектроскопии

Полимер	Аналитическая $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Модельное соединение *	Аналитическая $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Степень циклизации полимера, мол. %
III	605	IX	605	~80
IV	525	X	525	~90 **
VII	605	IX	605	–
VII	520 ***	X	525	–
V	650	XII	640	~70
VI	555	XIII	550	~80
VIII	650	XII	640	–
VIII	555 ***	XIII	550	–

* Обозначение модельных соединений приведено в экспериментальной части.

** Для полимера, полученного в растворе. Полимер полученный гетерогенным способом, зациклизован не более чем на 80%.

*** По указанным $\lambda_{\text{макс}}$ определяли соотношение периленовых и антантрновых структур в растворимых фракциях разнозвездных полимеров.

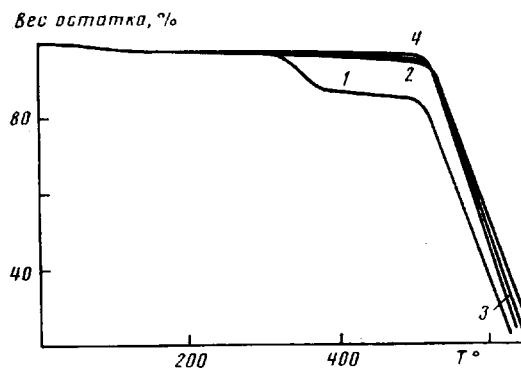


Рис. 2. Сопоставление интегральных кривых ТГА форполимеров и продуктов их циклизации на примере форполимера I (1), его периленовых (III) (2), антантроновых (IV) (3) и разнозвенных (VII) (4) производных

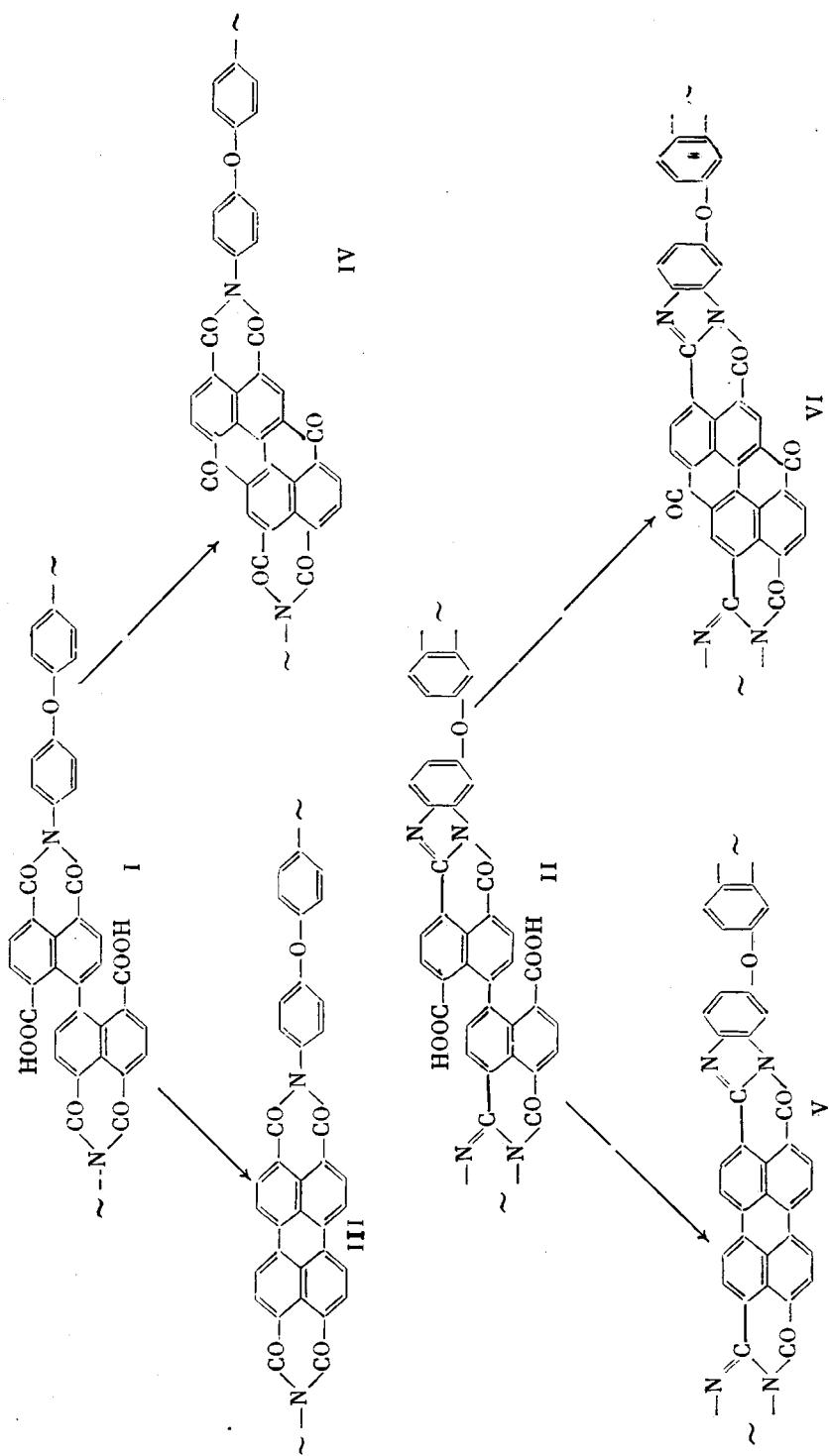
и 0,8 дл/г — у производных III и V. По-видимому это связано с действием восстановителя, так как в условиях, подобных используемым для циклизации, но в отсутствие последнего $[\eta]$ форполимеров понижалась лишь на несколько процентов. Полученные полимерные производные перилена являются значительно более высокомолекулярными, чем описанные ранее [1], и при формировании из сернокислотных растворов образуют пленки и волокна.

Учитывая хорошую перерабатываемость форполимеров I и II, интересно было попытаться провести процесс циклизации гетерогенно, с использованием их в виде пленок и волокон. Это достигалось применением ронголита в насыщенных растворах K_2CO_3 , в которых полимеры лишь набухали, но не растворялись. Однако полученные материалы из полимеров III и V не обладали механической прочностью и оказались зациклизованы лишь на 50–60 %.

Получение полимерных производных антантрона. Для получения производных антантрона IV и VI 5–7 %-ные растворы форполимеров в серной кислоте или олеуме различной концентрации нагревали при 40–60° в течение 2–5 ч. Оказалось, что циклизация ПНИ (I) начинается уже в 95 %-ной H_2SO_4 , а в моногидрате при 60° за 5 ч проходит на 90 %. В отличие от этого циклизация ПНБИ (II) не идет в 98 %-ной H_2SO_4 , а в 2 %-ном олеуме при 40° за 2 ч проходит на 80 %. Необходимость применения для превращения ПНБИ более активного циклизующего агента, по-видимому, вызвана большей жесткостью его макромолекулы. Полученные производные IV и VI остаются в растворе. В процессе превращения деструкции полимеров практически не происходит, о чем свидетельствует их $[\eta]$, составляющая ~1,1 дл/г, и способность образовывать пленки и волокна.

Для гетерогенного проведения циклизации в производные антантрона, пленки и волокна из форполимеров обрабатывали менее концентрированной, чем в случае гомогенной циклизации, серной кислотой, но при более высокой температуре. В случае ПНИ I процесс лучше всего протекал в 75–78 %-ной H_2SO_4 при 155°. В этих условиях за 1,2 ч удавалось получить полимер IV, запропионированный на 80 %. Увеличение температуры или продолжительности процесса приводило к уменьшению прочности образцов, связанному с деструкцией полимеров, но не к повышению их степени циклизации. Превращение ПНБИ II этим способом провести не удалось, так как он начинал растворяться при концентрациях H_2SO_4 и температурах, которые были еще недостаточны для циклизации.

Представлялось также, что производные антантрона, образующиеся с отщеплением воды, можно получить и в условиях термообработки. Термообработку пленок и волокон из форполимеров I и II проводили в вакууме при 300–400° в течение 0,1–5 ч. Температуры циклизации форполимеров подбирали с учетом данных ТГА (рис. 2), а также механических характеристик полученных материалов. На кривых ТГА форполимеров в интервале ~300–400° наблюдалась потеря веса, очевидно, связанная с их



циклизацией и декарбоксилированием, так как у образцов ВП в этом интервале температур потери веса не происходит. Термообработанные полимеры, как и зациклизованные химическими способами, теряли растворимость в щелочах и органических растворителях. В отличие от зациклизованных химически продукты термоциклизации лишь частично растворялись в серной кислоте, что свидетельствовало об образовании межмолекулярных сшивок. Высокомолекулярность полученных полимеров подтверждалась их механическими характеристиками (прочность волокон ~ 25 – 30 сН/текс), которые превышали не только характеристики ВП, полученных химической циклизацией (~ 10 сН/текс), но и форполимеров (~ 25 сН/текс).

При исследовании растворимых в H_2SO_4 фракций термообработанных полимеров методом электронной спектроскопии было обнаружено, что их спектральные кривые (рис. 1, г) представляют собой суперпозицию спектральных кривых производных перилена и антантрона и содержат соответствующие максимумы поглощения. Это показывает, что полученные термоциклизацией форполимеры I и II полимеры VII и VIII соответственно являются разнозвенными и содержат структуры обоих типов. Используя модельные соединения IX, X, XII, и XIII (см. экспериментальную часть) удалось оценить соотношение периленовых и антантроновых звеньев в этих полимерах (таблица), составляющее $\sim 1:2$. При повышении температуры циклизации уменьшается количество растворимых фракций полимеров, а в них увеличивается доля периленовых структур. Интересно, что термоциклизация форполимеров в виде натриевых солей приводит не к разнозвенным полимерам, а исключительно к производным перилена. К сожалению, это превращение сопровождается деструкцией, которая не позволяет получить высокомолекулярные продукты.

Таким образом, при термообработке форполимеров наряду с получением ожидаемых антантроновых производных наблюдается образование структур перилена. Очевидно, образование этих структур, как указано выше, протекает по радикальному механизму, включающему стадию декарбоксилирования. Подобный механизм обусловливает взаимодействие радикальных центров соседних макромолекул, приводящее к межмолекулярным сшивкам. Термообработка форполимеров, по-видимому, сопровождается образованием частично и полностью декарбоксилированных структур, которые не удается идентифицировать по спектрам поглощения.

При сравнении термических свойств синтезированных ВП было обнаружено, что наиболее высокими характеристиками отличаются ПНБИ антантроновой (VI) или разнозвенной структуры (VIII), температуры начала деструкции на воздухе которых примерно на 20° выше, чем у аналогичных производных ПНИ (IV и VII). Хотя термические свойства изучаемых ВП оказались достаточно высоки, они не превышают характеристики известных полимеров менее конденсированной структуры [9].

Форполимеры на основе ДА БНГК. ПНИ I и ПНБИ II синтезировали по данным работ [3] и [4] и для последующей циклизации осаждали в виде пленок, волокон или волокнистой массы в 1%-ную HCl или систему $DMCO : \text{вода} : HCl = 50 : 50 : 2$, промывали и сушили в вакууме при 80° .

Для циклизации в производные перилена III и V 1%-ные растворы 0,01 г-моля форполимера I в 3%-ном $NaOH$ или 0,01 г-моль форполимера II в 10%-ном KOH нагревали до 90 – 95° , затем при перемешивании прибавляли насыщенный раствор 0,05 г-моль ронголита и выдерживали 0,5 ч. По охлаждении в образовавшуюся взвесь барботировали воздухом, выпавший полимер отделяли, промывали водой и сушили при 120° .

Для циклизации в производные антантрона IV и VI 5 г форполимера I вносили в 66–78 г моногидрата H_2SO_4 или то же количество форполимера II – в 78–95 г 2%-ного олеума при 20° . Затем при перемешивании температуру повышали и полученные растворы выдерживали в первом случае при 60° 5 ч, во втором – при 40° 2 ч. Полученные полимеры осаждали и промывали водой, сушили при 120° .

Для гетерогенной циклизации образцов пленок и волокон из форполимера I в производное IV их выдерживали в открытом сосуде с 75%-ной H_2SO_4 при 155° в течение 1,2 ч (при этом концентрация кислоты повышалась до 78%). Полученные образцы вынимали из кислоты после ее охлаждения или сразу помещали в воду, а затем промывали и сушили.

Термоциклизацию пленок и волокон из форполимеров I и II проводили в вакууме при 330° 3 ч или при 350° 0,7 ч, при 380° 0,2 ч.

Модельные соединения. N,N'-дифенилдиimid 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (IX), N,N'-дифенилдиimid 3,4,9,10-антрантетракарбоновой кислоты (X), N,N'-дифенилдиimid 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (XI), бис-бензимидазол 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (XII), бис-бензимидазол 3,4,9,10-антрантетракарбоновой кислоты (XIII), бис-бензимидазол 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (XIV) синтезировали по литературным данным [5, 7].

Электронные спектры ВП и модельных соединений снимали на СФ-8 в 95%-ной H₂SO₄. Структуру полученных ВП подтверждали сравнением формы их спектральных кривых и максимумов поглощения со спектральными характеристиками модельных соединений (рис. 1). Степень циклизации ВП, полученных химическими способами, устанавливали, пользуясь допущением о равенстве экстинций их зациклизованных звеньев и модельных соединений при аналитических максимумах поглощения (таблица) по методу калибровочных кривых. ТГА полимеров проводили при нагревании со скоростью 10 град/мин. Измерение $[\eta]$ ВП и фортополимеров осуществляли в 95%-ной H₂SO₄ при 25°. Для получения пленок и волокон 5–7%-ные растворы полимеров, полученных химической циклизацией, в серной кислоте формовали в воду или 35%-ную H₂SO₄ при 30–40°.

Авторы благодарят Г. Н. Ворожцова и Н. Б. Фельдблюма за содействие и ценные консультации при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белых С. И., Гущихина Е. А., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1898.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Полина Т. В., Соломатин Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 42.
3. Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Ворожцов Г. Н., Фельдблюм Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М. // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28. № 3. С. 232.
4. Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Ворожцов Г. Н., Фельдблюм Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 671.
5. Докукин Н. С., Ворожцов Г. Н., Алексеев В. П., Филиппова М. С., Шулепова О. И., Масанова Н. Н., Рябинин В. А. // Хим. пром-сть. 1981. № 10. С. 592.
6. Ворожцов Г. Н., Рябинин В. А., Стариченко В. Ф., Шейн С. М. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 5. С. 1024.
7. Ворожцов Г. Н., Докукин Н. С., Ворожцова Н. И. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. № 7. С. 1499.
8. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. 2-е изд. перераб. М., 1977. С. 111.
9. Волохина А. В., Калмыкова В. Д. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1981. Т. 15. С. 8, 9.

Ленинградский научно-исследовательский институт химических волокон и композиционных материалов

Поступила в редакцию
6.VI.1986

HIGH-CONDENSATED POLYIMIDES AND POLYNAPHTHOLENE BENZIMIDAZOLS ON THE BASIS OF 1,1'-BINAPHTHYL-4,4',5,5',8,8'-HEXACARBOXYLIC DIANHYDRIDE

Kalashnikov B. O., Efros L. S., Strelets B. Kh., Gel'mont M. M., Kondrat'ev M. K.

S u m m a r y

The conditions of synthesis of high-molecular polynaphthalimides and polynaphthylene benzimidazols containing perilene and anthrantrone residues from corresponding prepolymers on the basis of 1,1-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic dianhydride have been worked out and the structure and properties of products have been evaluated. The polymer derivatives of perilene were shown to be synthesized by reductive cyclization of prepolymers in dilute solutions, anthrantrone derivatives – by cyclization in sulfuric acid and weak oleum, while copolymers containing both types of units – by thermocyclization of prepolymers above 300°. The obtained polymers were found to be cyclized up to 70–90%, to have the intrinsic viscosity being equal to 0.6–1.1 dl/g and to form films and fibers.