

УДК 541.64 : 542.954

© 1990 г. А. И. Батоцыренова, Л. Д. Раднаева, Д. М. Могнолов,
А. А. Изынеев, Б. В. Ерж, В. В. Юнников

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛИМИДОВ

Термостойкие высокомолекулярные полибензимидазолимиды получены реакцией *бис*-бензимидазолов с *бис*-малеимидами при 110–120° в ДМФА в присутствии органических кислот. Полимеры представляют собой светлоокрашенные вещества, растворимые в амидных растворителях, ДМСО, муравьиной и серной кислотах. Строение их подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии. Пресс-изделия на их основе обладают хорошими диэлектрическими и механическими показателями.

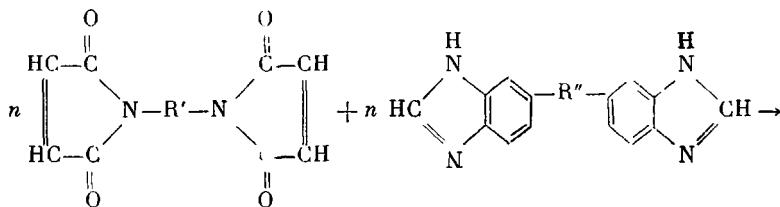
Ранее были синтезированы полибензимидазолимиды (**ПБИИ**) методом циклополиконденсации *бис*-*o*-фенилендиаминов с дикарбоновыми кислотами, содержащими шестичленные имидные циклы [1–3]. Однако этот способ неудобен из-за многостадийности синтеза исходных мономеров, применения полифосфорной кислоты при получении полимера, сложности и энергоемкости процессов переработки полимеров в изделия.

В связи с этим представляет значительный интерес получение термостойких ПБИИ реакцией миграционной сополимеризации *бис*-малеимидов (**БМИ**) с *бис*-бензимидазолами (**ББИ**).

С целью изучения возможности синтеза высокомолекулярных ПБИИ были предприняты попытки моделирования процесса реакции нуклеофильного присоединения бензимидазола по кратной связи N-фенилмалеимида. Был получен продукт присоединения в растворе ДМФА или тетрахлорэтане в присутствии НСООН с выходом 80%. Соединение плавится в интервале температур 178–180°. В ИК-спектре продукта реакции исчезает поглощение СН при 3100 см⁻¹, наблюдаемое в спектре исходного N-фенилмалеимида, и появляется поглощение неплоских деформационных СН-*ортого*-замещенных фенильных ядер при 740 см⁻¹ (рис. 1). Наблюдаемый сдвиг валентного карбонильного поглощения имидного цикла ($\Delta\nu=10$ см⁻¹) в сторону меньших значений волновых чисел, видимо, обусловлен отсутствием сопряжения карбонила с двойной углерод–углеродной связью.

В ПМР-спектре соединения наблюдается сигнал двух протонов при 8,4 м.д. и отсутствуют сигналы протона у атома азота (рис. 2). Большой выход, узкий интервал температуры плавления, данные ИК- и ПМР-спектроскопии свидетельствуют о присоединении бензимидазола по кратной связи N-фенилмалеимида и исключают вероятность его гомополимеризации.

Синтез ПБИИ был осуществлен при 110–120° в среде ДМФА согласно схеме



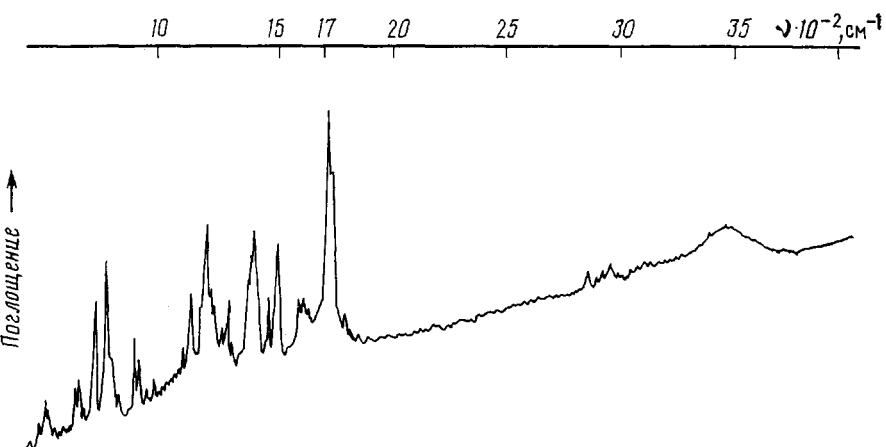


Рис. 1. ИК-спектр 2-(N-фенилсукцинимид) бензимидазола

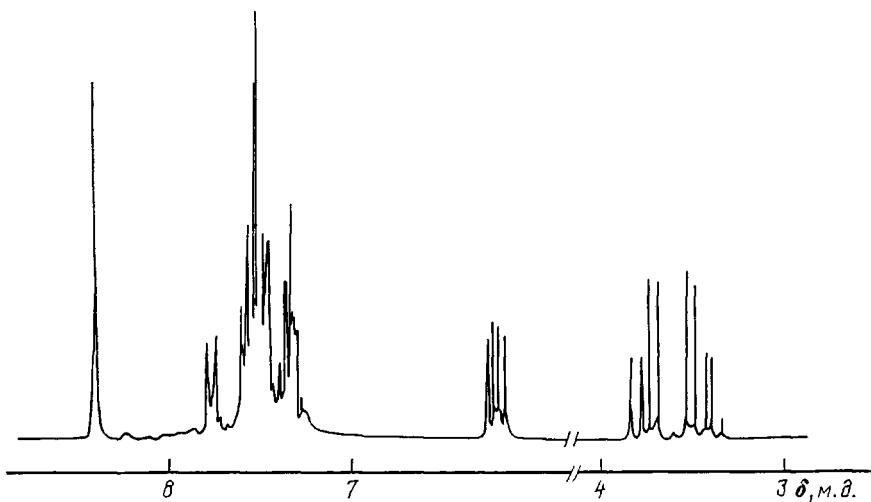
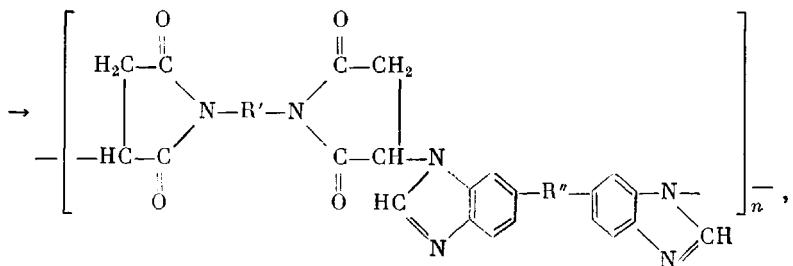


Рис. 2. ПМР-спектр 2-(N-фенилсукцинимид) бензимидазола

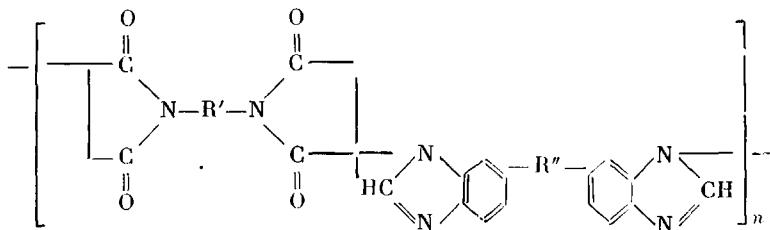


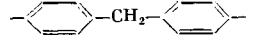
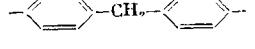
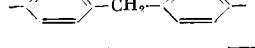
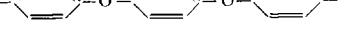
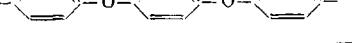
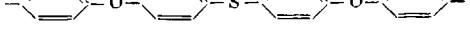
где $\text{R}'' = -\text{O}-$, $-\text{C}-\text{C}-$, $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Лучшие результаты при получении высокомолекулярных ПБИИ были достигнуты в присутствии бензойной кислоты. Применение муравьиной или уксусной кислот ограничено сравнительно низкими температурами их кипения, а в присутствии сильных кислот, таких как трихлоруксусная, наблюдается сильное гелеобразование (вплоть до 96%). Это, по-видимому, можно объяснить способностью имидазольного цикла образовывать соли с сильными кислотами, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения исходных мономеров, блокированию катализатора, и как следствие — к преимущественному протеканию конкурирующей реакции гомополимеризации.

Исследование процесса и поиск оптимальных условий синтеза высокомолекулярного ПБИИ на основе $\text{N},\text{N}'-(4,4'-\text{дифенилметан})$ -бис-ма-

Полибензимидазолимиды



Образец ПБИИ	R'	R''	Выход, %	Элементный состав						$\tau_{\text{пр}},$ $\text{м}^3/\text{кг}$	
				вычислено			брутто-формула	найдено			
				C	H	N		C	H	N	
I	-  -	-CH ₂ -	83	71,68	4,01	13,90	C ₃₆ H ₂₆ N ₆ O ₄	70,50	3,69	13,29	0,16
II	-  -	-	85	72,10	3,90	13,23	C ₃₅ H ₂₄ N ₆ O ₅	70,80	3,02	13,68	0,14
III	-  -	-O-	75	69,09	3,94	13,81	C ₃₅ H ₂₄ N ₆ O ₅	68,45	3,01	12,95	0,12
IV	-  -	-	80	69,98	3,78	12,24	C ₄₀ H ₂₆ N ₆ O ₆	69,03	3,50	11,85	0,074
V	-  -	-O-	70	68,39	3,70	11,96	C ₄₀ H ₂₆ N ₆ O ₇	67,84	3,65	10,08	0,43
VI	-  -	-	80	69,89	3,29	10,63	C ₄₆ H ₃₀ N ₆ O ₆ S	65,05	3,10	9,98	0,076

7*

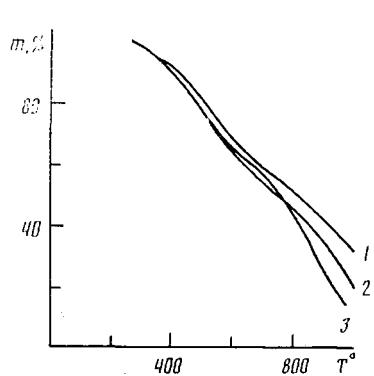


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ДТГА полибензимидазолимидов

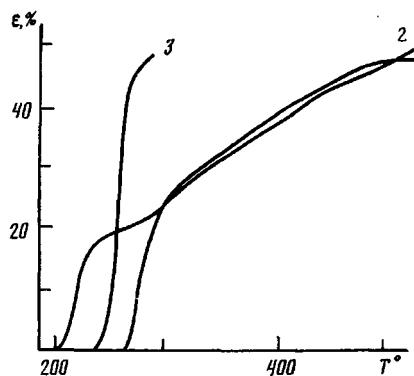


Рис. 4

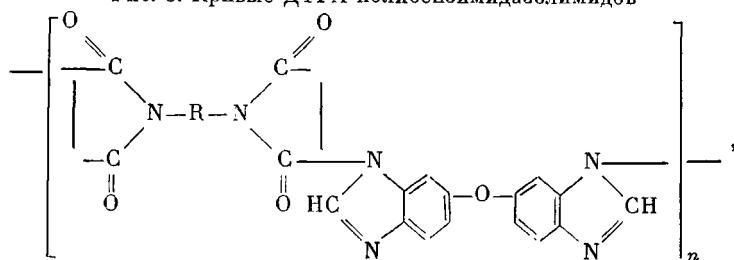
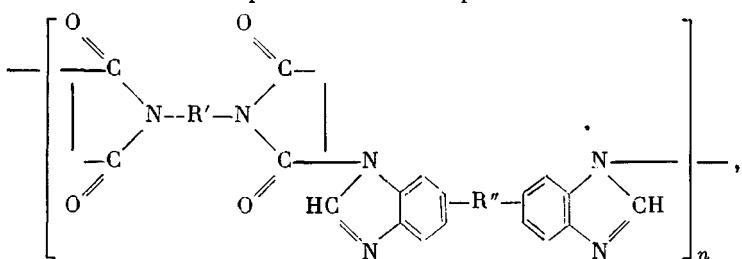
где $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (2), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (3)

Рис. 4. Термомеханические кривые ПБИИ

где $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (2), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (3); $\text{R}'' = -$ (1) и $-\text{O}-$ (2, 3)

леимида проводили методом математического моделирования с планированием эксперимента. В качестве параметра оптимизации рассматривали приведенную вязкость η_{sp} 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА. Экспериментально был реализован четырехуровневый факторный план, содержащий 16 экспериментальных точек [4, 5]. Варьировали температуру, концентрацию, продолжительность соответственно в пределах 90–120°, 10–25%, 1–4 ч. Оценки коэффициентов модели рассчитывали по методу наименьших квадратов. Адекватная аппроксимация экспериментальных данных получена моделью второй степени.

Наибольшее влияние на изменение приведенной вязкости имеет температура. Образование высокомолекулярных продуктов наблюдается при 110°. Синтез ПБИИ при температуре выше 120° приводит к преимущественному протеканию конкурирующих реакций, способствующих гелеоб-

разованию. Оптимальные условия синтеза ПБИИ с высокой ММ ($\eta_{sp} = 0,15 \text{ м}^3/\text{кг}$) наблюдаются при $115\text{--}120^\circ$, концентрации исходных веществ 15% и продолжительности 4 ч.

Необходимо отметить, что при нагревании одного бисмалеимида в указанных условиях синтеза гомополимеризация не идет. Выделенное соединение, согласно данным элементного анализа, температуре плавления, ИК-спектрам, представляет собой чистый бисмалеимид.

Полученные ПБИИ представляют собой светлоокрашенные продукты, растворимые на холода в амидных растворителях, органических и минеральных кислотах. Выход и приведенная вязкость растворов и полимеров и их элементный состав приведены в таблице.

Строение полученных ПБИИ подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектрах наблюдается валентное карбонильное поглощение имидных циклов при 1700 и 1780 см^{-1} , деформационные колебания ароматических и гетероциклических структур при 1620 и 1650 см^{-1} . В длинноволновой области спектра имеется полный набор полос поглощения внеплоскостных деформационных колебаний СН ароматических ядер при $650\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса малой интенсивности при 3400 см^{-1} характеризует валентные колебания третичного атома азота.

Согласно данным ДТГА на воздухе, при скорости нагревания 5 град/мин получены ПБИИ, устойчивые при нагревании до 300° (рис. 3), что сравнимо с термостойкостью алифатических полибензимидазолов [6]. Повышение числа мостиковых групп в структуре полимера практически не влияет на температуру начала разложения, что, вероятно, объясняется расположением в первую очередь алициклических фрагментов основной цепи. Особенностью термоокислительной деструкции ПБИИ является экстремальная зависимость скорости от степени превращения, что характерно для механизма деструкции по закону случая без развития кинетической цепи.

Согласно данным термомеханических испытаний (рис. 4), ПБИИ размягчаются в интервале температур $200\text{--}260^\circ$, при этом температура размягчения полимера тем ниже, чем выше в нем содержание групп, повышающих гибкость макромолекулы.

Кроме достаточно высоких рабочих температур материалы на основе синтезированных полимеров характеризуются высокими эксплуатационными показателями. Пресс-материалы, полученные прямым прессованием ненаполненных ПБИИ-1 (таблица) при температуре $200\text{--}220^\circ$ и удельным давлением 40–50 МПа, обладали следующими свойствами: разрушающее напряжение при растяжении $70\text{--}80 \text{ МПа}$, при изгибе $100\text{--}110 \text{ МПа}$; относительное удлинение при разрыве 3–5%; ударная вязкость $4,5\text{--}7,5 \text{ кДж}/\text{м}^2$; диэлектрическая проницаемость при 1 МГц 3,2; тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц $4 \cdot 10^{-3}\text{--}6 \cdot 10^{-3}$; удельное объемное электрическое сопротивление $0,60 \cdot 10^{15}\text{--}0,78 \cdot 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Как видно из приведенных данных, механические и диэлектрические свойства полученных образцов сравнимы с показателями поли-1,3,4-оксадиазола (ТУ 6-05-998-76) и полибензоксазола (ТУ 6-05-1001-75).

Таким образом, ПБИИ позволяют получать термостойкие конструкционные материалы, выдерживающие умеренные механические нагрузки. Хорошие диэлектрические свойства дают возможность использовать эти полимеры как термостойкие низкочастотные диэлектрики.

Бис-бензимидазол получали нагреванием смеси 0,5 моля *бис-*o*-фенилендиамина* и 0,75 моля 90%-ной муравьиной кислоты при 100° в течение 2–3 ч. После охлаждения вводили при тщательном перемешивании 10%-ный раствор NaOH до щелочной реакции по лакмусовой бумаге. Сырой желтоватый *бис-бензимидазол* отделяли, промывали водой. После перекристаллизации из кипящей воды полученный продукт сушили при $60\text{--}70^\circ$ в вакууме. Выход 82%, т. пл. 276–278°. ИК-спектр ($\nu, \text{ см}^{-1}$): 650–1200, 1620, 1525, 3400. Найдено, %: C 70,54; H 4,63; N 25,40. $C_{14}H_{10}N_4$. Вычислено, %: C 70,65; H 4,42; N 25,18.

Бис-бензимидазолметан получали аналогичным образом. Выход 90%, т. пл. 236–237°. ИК-спектр ($\nu, \text{ см}^{-1}$): 650–1200, 1620, 1525, 3400. Найдено, %: C 71,20; H 4,51; N 22,23. $C_{15}H_{12}N_4$. Вычислено, %: C 71,63; H 4,01; N 22,56.

*2-(*N*-фенилсукининимид)бензимидазол*: 1,1814 (0,01 моля) бензимидазола, 1,7317 (0,01 моля) *N*-фенилмалеимида растворяли в 20 мл тетрахлорэтана (или ДМФА),

добавляли 0,4 мл НСООН и нагревали при 90° (в ДМФА 115–120°) в течение 3–5 ч. Полученный продукт отделяли высаждением в смесь петролейного эфира и диоксана, затем перекристаллизовывали из водного этанола. Выход 80%, т. пл. 178–180°. Найдено, %: С 73,56; Н 4,69; N 10,05. ($C_{17}H_{13}N_3O_2$). Вычислено, %: С 73,68; Н 4,72; N 10,40.

N-бис-малеимиды синтезированы аналогично [7].

Полибензимидазолимиды: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, ходильником, трубкой для ввода инертного газа, загружали эквимольные количества бис-бензимидазола и N-бис-малеимида и растворяли их в ДМФА. Добавляли бензойную кислоту в весовом отношении катализатор: исходные вещества=0,13 и нагревали при температуре 115–120° 4 ч при интенсивном перемешивании. Полученный полимер осаждали в дистиллированной воде и отделяли декантацией с последующим фильтрованием. Полимер сушили при 60° и давлении 10–15 мм рт. ст. Приведенная вязкость, элементный состав и выход приведены в таблице.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре «Specord» в таблетках с КBr.

Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе.

Термомеханические кривые сняты на модифицированном приборе Цетлина при постоянно действующей нагрузке 1 МПа и скорости нагревания 4,5 град/мин.

Электрические свойства полимеров изучены согласно ГОСТ 6433-4-71 на образцах диаметра 0,03 м и толщиной $1,0^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$ м. Механические свойства исследовали на разрывной машине Р-05 и на ударном копре «Динстат».

Авторы благодарят Т. А. Чмелеву за оказание помощи при математическом моделировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Могнонов Д. М., Раднаева Л. Д., Прокосова А. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 353.
2. Изыннеев А. А., Могнонов Д. М., Батоцыренова А. И., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 4. С. 929.
3. Коршак В. В., Могнонов Д. М., Танганов Б. Б., Батоцыренова А. И., Никитеев В. В., Батлаев К. Е., Изыннеев А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1209.
4. Малышев В. П. Математическое планирование математического и химического эксперимента. Алма-Ата, 1977.
5. Бродский В. З. Введение в факторное планирование эксперимента. М., 1976.
6. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1967. С. 254.
7. Могнонов Д. М., Раднаева Л. Д., Никитеев В. В., Ерж Б. В., Изыннеев А. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1982. № 2. С. 120.

Институт естественных наук
Бурятского филиала СО АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.88

A. I. Batotsyrenova, L. D. Radnaeva, D. M. Mognonov,
A. A. Izynneev, B. V. Yerzh, V. V. Yunnikov

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYBENZIMIDAZOLIMIDES

Summary

Thermoresistant high-molecular polybenzimidazolimides have been synthesized by the reaction of bis-benzimidazoles with bis-maleimides at 110–120° in DMFA in the presence of organic acids. Polymers are light-coloured compounds soluble in amide solvents DMSO, formic and sulfuric acids. Their structure is confirmed by the data of element analysis and IR-spectroscopy. The press-products on their basis have high dielectrical and mechanical parameters.