

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

© 1998 г. В. В. Никитеев*, Д. М. Могнонов*, Ю. Е. Дорошенко**, В. В. Хахинов*

* Бурятский институт естественных наук Сибирского отделения Российской академии наук
670042 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

**** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9**

Поступила в редакцию 15.07.97 г.

Принята в печать 18.09.97 г.

Низкотемпературной поликонденсацией в растворе синтезирован ряд ненасыщенных полиамидобензимидазолов на основе дихлорангидрида итаконовой кислоты и диаминов, содержащих бензимидазольные циклы. Линейные ненасыщенные полиамидобензимидазолы растворимы в органических растворителях, характеризуются большим интервалом между температурой размягчения и деструкции, способны в процессе термической переработки образовывать сшитые, трехмерные продукты с высокой термостойкостью и хорошими механическими показателями.

Ароматические полибензимидазолы (ПБИ) являются сравнительно новым, но чрезвычайно перспективным классом термостойких полимеров. Высокие тепло- и термостойкость, а также исключительная гидролитическая устойчивость обусловили возможность применения ПБИ в различных областях техники [1, 2]. Тем не менее им свойственны и существенные недостатки: ограниченная растворимость и высокая температура размягчения, близкая к температуре деструкции.

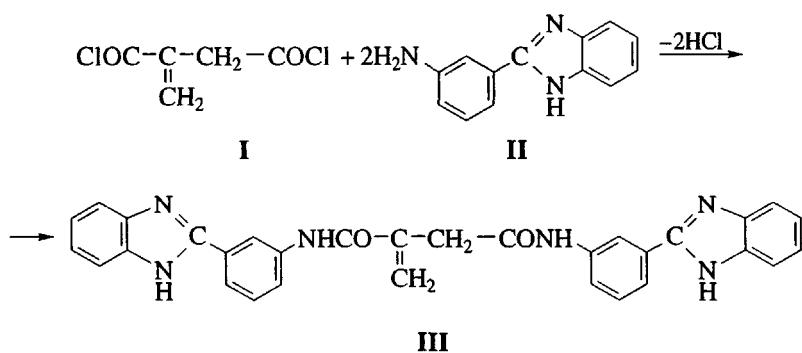
Существенное увеличение растворимости в органических растворителях бензимидазолсодержащих полимеров было достигнуто синтезом полiamидобензимидазолов (**ПАБИ**) различного строения [3]. Однако температура размягчения ароматических ПАБИ слишком высока, а увеличение доли алифатических фрагментов в макромолекуларной цепи приводит к значительному снижению термостойкости.

Цель настоящей работы – синтез термостойких, растворимых ненасыщенных ПАБИ, способных в процессе переработки образовывать сшитые, трех-

мерные продукты с высокой термостойкостью и хорошими механическими показателями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

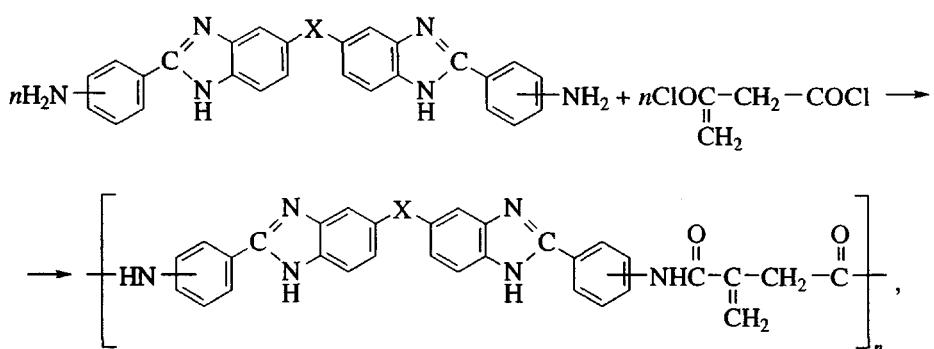
Для синтеза ненасыщенных ПАБИ использовали реакцию поликонденсации дихлорангидрида итаконовой кислоты (**ДХАИК**) с диаминами, содержащими заранее сформированные бензимидазольные циклы, в растворе аprotонных растворителей амидного типа, выбор которых определялся критериями работы [4]. Применение *бис*-аминофенил-*бис*-бензимидазолов (**БАФБ**) исключает обычную при синтезе ПБИ и ПАБИ проблему достижения 100%-ной циклизации. Учитывая возможность альтернативных процессов изомеризации и нуклеофильного присоединения первичных и вторичных аминов по кратным связям производного ненасыщенной кислоты, была предпринята попытка синтеза модельного соединения реакцией конденсации **ДХАИК** с 2-(*m*-аминофенил)бензимидазолом



Синтез выполняли в присутствии акцептора HCl – пиридина. Применение триэтиламина нецелесообразно, так как известно [5], что в присутствии последнего возможна изомеризация ДХАИК в производное цитраконовой кислоты. Оптимальным растворителем для конденсации ДХАИК с ароматическими аминами является N-метил-2-пирролидон (МП). Максимальный выход соединения III (95%) достигается при $-20 \dots -25^\circ\text{C}$; повышение температуры $>20^\circ\text{C}$ приводит к значительному снижению выхода, по-видимому, вследствие протекания побочных реакций. Строение полученного модельного соединения подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

ии. В спектре наблюдается поглощение C=O при $1650 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, вторичных амидов (Амид II) – при 1540–1560 см^{-1} . Полосы поглощения колебания группы C=CH₂ проявляются при 3070–3040 и 2980–2950 см^{-1} . Поглощение в области 1420, 1440 см^{-1} может быть отнесено с колебанием C=N бензимидазольного цикла. Молекулярная масса соединения III, определенная криоскопическим методом, равна 510, что соответствует вычисленному значению (512).

Взаимодействием БАФБ с ДХАИК были синтезированы ненасыщенные ПАБИ в соответствии со схемой реакции



где $X = -CH_2-$, $-O-$, $-SO_2-$, простая связь.

Ранее [4] нами было получено частное уравнение множественной регрессии, которое позволило оценить пригодность амидных растворителей для проведения поликонденсации ДХАИК с ароматическими диаминами по их физико-химическим свойствам. Было показано, что наиболее подходящим для синтеза ПАБИ из выбранного ряда доступных растворителей является МП.

Зависимость приведенной вязкости и выхода ПАБИ от температуры и продолжительности синтеза изучали при взаимодействии 2,2'-ди-(*n*-аминофенил)-5,5'-бис-(бензимидазол)метана и ДХАИК в МП при эквимольном соотношении реагентов и продолжительности синтеза 1 ч. Наибольшие значения выхода (~95%) и вязкости (~0.45 дL/г) полимера были достигнуты при температуре -28°C. Наблюдавшееся уменьшение выхода и вязкости с повышением температуры, по-видимому, связано с возрастанием скорости побочных реакций, что согласуется с результатами синтеза модельного соединения.

Было установлено, что низкотемпературное полиамидирование в основном завершается за 45–60 мин. Поскольку увеличение вязкости реакционной системы обычно приводит к замедлению реакции поликонденсации, представлялось целесообразным повысить температуру на заключи-

тельной стадии синтеза для более полного завершения процесса. Оказалось, что повышение температуры от -28 до 20°C через ~ 40 мин после начала реакции позволяет несколько повысить приведенную вязкость полимера.

Максимальное значение приведенной вязкости ПАБИ наблюдается при 2.5%-ном мольном избытке ДХАИК; это, по-видимому, обусловлено частичным участием ДХАИК в побочных реакциях – гидролизе, взаимодействии с растворителем и с NH бензимидазольного цикла.

На молекулярную массу ПАБИ большое влияние оказывает концентрация мономеров в реакционной среде (рис. 1); наблюдается экстремальная зависимость приведенной вязкости с максимумом при концентрации ~0.25 моль/л. Увеличение ММ с повышением концентрации исходных реагентов, вероятно, обусловлено уменьшением относительного содержания примесей, вводимых с растворителем [6], и соответственно уменьшением роли побочных реакций ДХАИК, а последующее уменьшение ММ, очевидно, связано с возрастанием вязкости реакционной массы.

Рисунок 1 иллюстрирует также влияние добавок LiCl. Так, при синтезе ПАБИ в системе LiCl–МП зависимость приведенной вязкости от содержания LiCl в растворителе представляет собой кривую с максимумом при 1.75–2.25 моль/л LiCl. Возрастание вязкости синтезируемых полимеров

обусловлено тем, что в присутствии LiCl растворяющая способность МП увеличивается как по отношению к полимерам, так и по отношению к диаминам. Наиболее вероятной причиной дальнейшего снижения вязкостных характеристик в амидно-соловом растворителе является влияние LiCl на характер и глубину протекания побочных реакций, конкурирующих с полиамидированием.

В условиях, являющихся оптимальными для синтеза, получен ряд новых линейных термореактивных ПАБИ; выход и некоторые характеристики их приведены в табл. 1.

Синтезированные полимеры представляют собой желто-зеленые порошки, растворимые в высокополярных аprotонных растворителях, концентрированных H_2SO_4 , HCOOH и CF_3COOH . Однако, как и многие известные алифатические и ароматические полиамиды, они не растворяются в обычных органических растворителях. В ряду полученных полимеров относительно лучшей растворимостью обладают полимеры с мостиковыми и 1,3-фениленовыми группами в макромолекулярной цепи.

Строение полученных ПАБИ подтверждается данными элементного анализа, содержания двойных связей (табл. 1). Убедительным доказательством строения полимеров является сходство их ИК-спектров со спектрами модельного соединения.

Линейные ПАБИ имеют низкие значения температуры размягчения (табл. 1): температура начала пластической деформации находится в интервале 175–230°C, что значительно ниже аналогичного показателя полибензимидазола (>300°C)

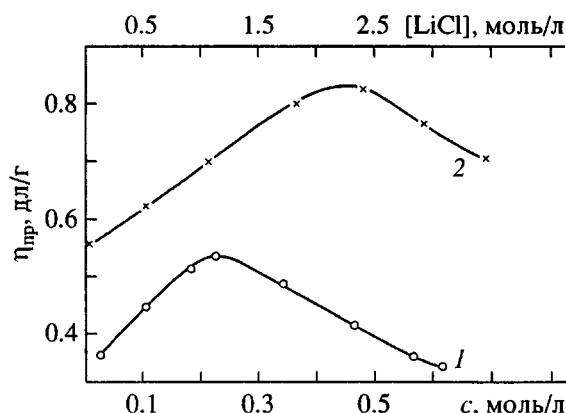


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПАБИ от концентрации мономеров c (1) и концентрации LiCl (2).

на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и дифенилизофталата. При этом температура пластической деформации ПАБИ на основе БАФБ, содержащих *m*-фениленовые группы, на 20–40°C ниже, чем у соответствующих *пара*-замещенных аналогов.

Результаты термомеханического анализа ПАБИ методом торсионного маятника при скорости нагревания 2 град/мин, представлены на рис. 2. В области, предшествующей интенсивному отверждению, происходит незначительное понижение условной жесткости G_y при 220–280°C, соответствующее началу пластической деформации. Для всех ПАБИ происходит резкое увеличение G_y в области 260–280°C, связанное с термической

Таблица 1. Свойства ПАБИ линейного и пространственного строения

Полимер	Положение групп NHCO	Свойства полимеров				отверженных		
		линейных			отверженных			Temperatura 5%-ной потери массы, °C
		–X–	Озоновое число*	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g	$T_{\text{разм}}^{\text{**}}, \text{°C}$	на воздухе	в аргоне	
1	<i>пара</i>	–	8.56/9.68	0.46	230	455	530	430
2	»	–CH ₂ –	8.94/9.41	0.52	205	420	480	425
3	»	–O–	9.02/9.37	0.80	220	445	510	400
4	»	–SO ₂ –	8.11/8.57	0.22	210	450	490	390
5	<i>мета</i>	–	9.01/9.68	0.73	190	435	495	370
6	»	–CH ₂ –	9.26/9.41	0.55	215	385	430	365
7	»	–O–	9.95/9.37	0.61	175	425	480	340
8	»	–SO ₂ –	8.14/8.57	0.27	180	390	440	350

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

** При нагрузке 0.33 МПа и *** 1.0 МПа.

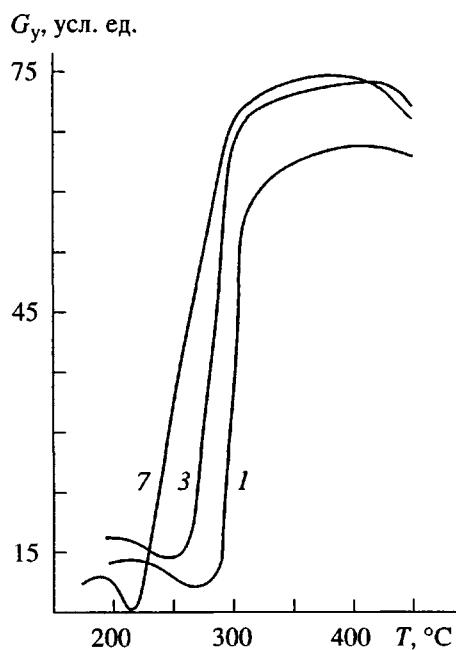


Рис. 2. Динамический термомеханический анализ ПАБИ (скорость нагревания на воздухе 2 град/мин). G_y – условная жесткость. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

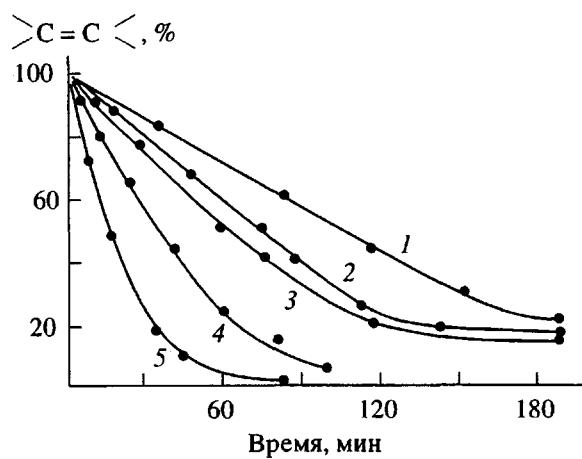


Рис. 3. Изменение содержания двойных связей (в % к исходному) в ПАБИ при 200 (1), 250 (2, 3), 275 (4) и 300°C (5) в инертной среде, определенное методом озонолиза (1, 2, 4, 5) и ДСК (3).

полимеризацией ПАБИ, приводящей к образованию сетчатых структур. Процесс структурирования ПАБИ заканчивается в основном при 300°C.

Исследование процесса отверждения ПАБИ по исчерпанию двойных связей методом озонолиза (рис. 3) показало, что наиболее полно и быстро

полимер отверждается при 300°C, однако при этой температуре возможна деструкция исходного линейного ПАБИ.

В результате термической обработки линейных ПАБИ в токе инертного газа при 220°C в течение 1–3 ч, а затем в вакууме при 250–270°C получены полимеры пространственного строения, основные характеристики которых приведены в табл. 1. После термообработки полимеры приобретают темно-коричневый цвет, не растворяются в органических растворителях и лишь частично (до 15% массы) – в концентрированной H_2SO_4 . В ИК-спектрах сшитых ПАБИ отсутствуют полосы поглощения в области 3080–3030 cm^{-1} , характерные для групп $C=CH_2$.

Согласно данным ТГА, температура начала разложения отверженных ПАБИ на воздухе составляет 390–485°C, а в инертной атмосфере 480–580°C, причем полимеры, содержащие 1,4-замещенные бензольные циклы как правило пре-восходят по термостойкости полимеры с 1,3-замещенными ароматическими ядрами.

В изотермическом режиме на воздухе интенсивное разложение ПАБИ наблюдается при 425°C, а при 350°C полимер теряет ~20% исходной массы в течение 50 ч. Сшитые ПАБИ по термостойкости сравнимы с ароматическими полибензимидазолами, несмотря на наличие алифатических фрагментов в макромолекулах.

На основе ПАБИ методом прямого прессования при 200–250°C и удельном давлении 10–30 МПа получены ненаполненные пресс-изделия с хорошим комплексом физико-механических свойств (табл. 2). Полученные материалы имеют высокую твердость, сравнимую с показателями алюминиевых сплавов (250–600 МПа), и, как следствие, сравнительно низкую ударную вязкость. Разрушающее напряжение при изгибе полученных пресс-изделий сравнимо с показателями алифатических полiamидов.

Хорошая адгезия к стеклу и способность линейных ПАБИ растворяться в амидных растворителях определили возможность их применения в качестве связующих для термостойких стекло- и углепластиков конструкционного назначения. Слоистые пластики были получены прессованием (200–270°C, 30–50 МПа) пакета препрегов, полученных пропиткой ткани 20–30%-ным раствором ПАБИ в МП или ДМАА. Слоистый пластик на основе ПАБИ-7 (табл. 1) и стеклоткани ТС 8/3-250 имеет следующие характеристики: разрушающее напряжение при разрыве 400–410 МПа, разрушающее напряжение при изгибе 570–600 МПа (соответствующий показатель для пластика, армированного углеканью, равен 340–400 МПа), тангенс угла диэлектрических потерь (25°C, 1000 Гц), 5.6×10^{-3} ,

диэлектрическая проницаемость (25°C , 1000 Гц) 4–5, удельное объемное электрическое сопротивление 1.5×10^{16} Ом см, электрическая прочность 30 кВ/мм.

Таким образом, на основе ненасыщенных ПАБИ можно получать термостойкие конструкционные материалы, выдерживающие умеренные механические нагрузки в широком температурном интервале и обладающие диэлектрическими свойствами на уровне высококачественных низкочастотных диэлектриков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМАА и МП очищали перегонкой, $T_{\text{кип}} = 164$ и 203°C [7] соответственно. Дихлорангидрид итаконовой кислоты ($n^{20} = 1.4916$, $d^{25} = 1392.2$ кг/м³, содержание хлора 42.2%) синтезировали из итаконовой кислоты и PCl_5 [8]. Синтез бис-аминофенил-бис-бензимидазолов осуществляли в соответствии с методикой [9].

Синтез модельного соединения выполняли взаимодействием 2-(*m*-аминофенил)бензимидазола [10] с ДХАИК в растворе в МП при 190°C и мольном соотношении 2 : 1, в течение 45–90 мин. Полученный продукт выделяли осаждением в этанол; выход 95%, $T_{\text{пл}} = 225\text{--}228^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 71.70; H 4.73; N 15.89.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6$

вычислено, %: C 72.66; H 4.68; N 16.40.

Линейные ненасыщенные ПАБИ синтезировали в соответствии с методикой [9]. Полученный продукт осаждали водным раствором бикарбоната натрия (2–4% раствор), промывали этанолом, водой и сушили при 60°C и остаточном давлении 133–220 Па в течение 6–10 ч.

Вязкость растворов олигомерных и полимерных продуктов находили по ГОСТ 18249-72, ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75". Содержание двойных связей в полимерах определяли на приборе АДС-4М в растворе CF_3COOH при 0°C . Динамический термогравиметрический анализ осуществляли на Q -девриватографе при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханический анализ полимеров выполняли на приборе Цетлина при нагрузке 0.33 и 1.0 МПа, скорость нагревания 100 град/ч. Разрушающее напряжение при статическом изгибе измеряли по ГОСТ 17036-71, ударную вязкость – по ГОСТ

Таблица 2. Физико-механические свойства пресс-изделий на основе ПАБИ

Полимер	Твердость по Бринелю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
9	540–560	43–58	3.0–3.8
10	480–550	60–72	4.0–4.5
11	640–690	80–95	4.8–5.7
12	550–580	72–76	6.0–6.5
13	530–570	55–65	4.5–5.2
14	560–610	96–100	6.0–7.5
15	660–700	100–115	10.8–12.5
16	500–530	82–87	7.3–7.9

14235-69. Электроизоляционные свойства полимеров испытывали по ГОСТ 64332-71 и ГОСТ 64333-71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 849.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 407.
- Изынеев А.А., Варѓа Й., Мазуревская Ж.П., Новак И.С., Мазуревский В.П., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 2/3. Р. 128.
- Танганов Б.Б., Никитин В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. Вып. 6. № 19. С. 105.
- Hartford S.L., Subramanian S., Parker T.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 2. P. 135.
- Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полимеры. М.: Химия, 1975. С. 15.
- Aldrich: Catalog Handbook of Fine Chemicals. 1989–1990.
- Аскаров М.А., Гафуров Б.Л. Синтез и исследование итаконатов. Ташкент: Фан, 1979. С. 199.
- Никитин В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986.
- Nein D.W., Alheim R.J., Leavitt J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 1. P. 427.

New Unsaturated Poly(amidobenzimidazoles)**V. V. Nikiteev*, D. M. Mognonov*, Yu. E. Doroshenko**, and V. V. Khakhinov***** Buryat Institute of Natural Sciences, Siberian Division Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovo 6, Ulan-Ude, 670042 Buryat Republic, Russia**** Mendelev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

Abstract—A number of unsaturated poly(amidobenzimidazoles) based on itaconic acid dichloroanhydride and diamines bearing benzimidazole rings were synthesized by low-temperature polycondensation in solution. Linear unsaturated poly(amidobenzimidazoles) are soluble in organic solvents, have a large difference between the softening temperature and the degradation temperature, and are capable of producing cross-linked, three-dimensional products that exhibit high thermal stability and good mechanical properties upon thermal processing.