

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИБЕНЗОТИАЗОЛИМИДОВ

© 2000 г. И. А. Фарион*, Д. М. Могнонов*, В. В. Хахинов*, Ю. Е. Дорошенко**

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670042 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9Поступила в редакцию 17.05.99 г.
Принята в печать 14.09.99 г.

Миграционной сополимеризацией эквимольного количества бисбензотиазолов и бисмалеимидов получены линейные полибензотиазолимиды, а при избытке бисмалеимида – трехмерные полимеры. Изучено влияние температуры, продолжительности синтеза и исходной концентрации мономеров на η_{sp} растворов полимеров в N-метилпирролидоне и найдены оптимальные условия полимерообразования. Из олигомеров, синтезированных при избытке бисмалеимида, получены пресс-материалы с хорошими физико-механическими свойствами. По данным динамического ТГА температура начала разложения линейных и сшитых полимеров лежит в пределах 360–380 и 400–410°C соответственно.

Гетероциклические азотсодержащие термостойкие полимеры, получаемые методом миграционной сополимеризации бисимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с бисфенолами, бисмеркаптанами, диаминами и другими биснуклеофилами, представляют исключительный интерес с точки зрения своих высоких эксплуатационных показателей [1–3].

В настоящее время известен способ получения 2-замещенных поли-1,2,3-бензотиазолов окислительной циклизацией ароматических o-аминодиазополимеров комплексами солей двухвалентной меди с аминами или аммиаком [4]. Недостатками этого способа являются загрязнение полимера солями меди и невозможность достижения полной циклизации o-аминодиазофениленовых фрагментов до бензотиазольных.

Известно, что 1,2,3-бензотиазол (БТ) склонен к реакциям нуклеофильного замещения с отрывом протона и образованием 1-замещенных бензотиазолов [5]. Изучены реакции присоединения БТ к электронодефицитной кратной связи акрилонитрила, акриловой кислоты, акриламида,

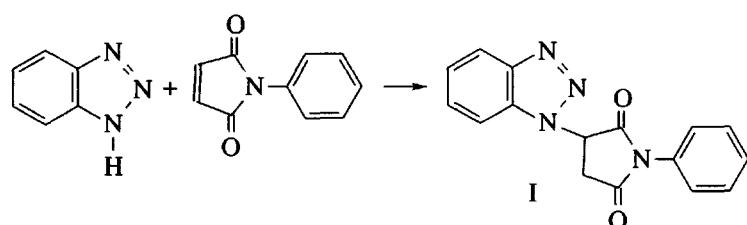
коричного альдегида [6], идущие также с образованием 1-замещенных бензотиазолов.

Достаточно высокая нуклеофильность БТ должна проявляться в реакциях присоединения по связи C=C ненасыщенных имидов, что должно подтверждаться на примере присоединения БТ по электронодефицитной кратной связи N-фенилмалеимида (**ФМИ**).

Использование в качестве мономеров соединений с заранее сформированными 1,2,3-бензотиазольными гетероциклами позволит избежать указанных выше недостатков. Цель настоящей работы – исследование возможности синтеза олиго- и полибензотиазолимидов методом миграционной сополимеризации бисбензотиазолов с бисмалеимидами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для моделирования процесса полимерообразования исследовали присоединение БТ к ФМИ по схеме



В спектре ПМР соединения I (рис. 1а) отсутствует широкий синглет в области 15.3–15.6 м. д., соответствующий триазольному протону и наблюдаемый в спектре ПМР бис-бензотриазолоксида (рис. 1б). Два квартета при 4.12 и 4.22 м. д. и синглет при 3.94 м. д. принадлежат метиленовым и метиновому протонам сукцинимидного цикла соответственно.

Сдвиг сигнала метинового протона в область сильного поля связан с электронодонорными свойствами триазольного ядра.

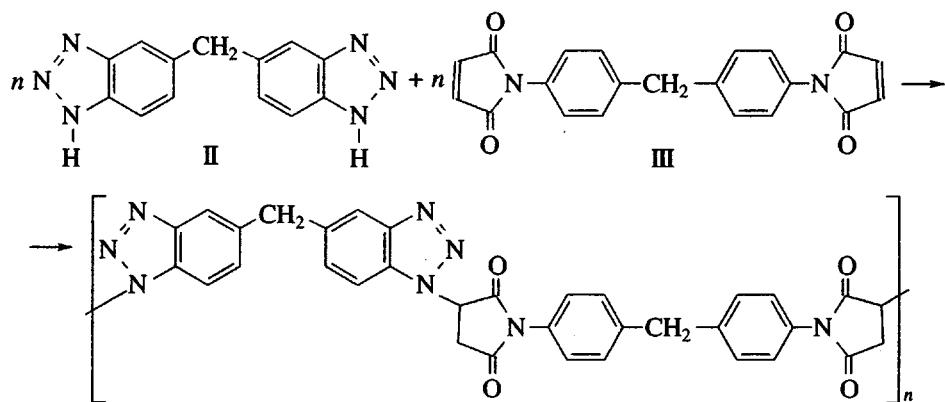
В ИК-спектре соединения I наблюдаются полосы поглощения при 1720, 1780 см⁻¹, принадлежащие карбонильной группе, серия полос 1500–1610 см⁻¹ – бензотриазольному фрагменту; 1400 см⁻¹ – $\text{--CH}_2\text{--CO--}$, 1180 см⁻¹ – C–N–C сукцинимидного цикла, 750 и 700 см⁻¹ – дву- и монозамещенному бензольному ядру. Широкая полоса малой интенсивности при 3500 см⁻¹ и полосы при 2950 и 3070 см⁻¹ при-

надлежат третичному атому азота и валентным колебаниям связи C–H.

Синтез соединения I осуществляли в среде N-метилпирролидона (МП) при 110–115°C в течение 4 ч. При этом были получены значения выхода продукта I: 50% при использовании HCOOH в количестве 0.01 мл на 20 мл реакционной массы и при использовании триэтиламина в количестве 0.07 мл, а наибольший выход 75% был достигнут в присутствии катализитической системы C₆H₅COOH/Et₃N в мольном соотношении 6 : 1.

Гомополимеризации ФМИ в этих условиях не наблюдается.

Информация, полученная при синтезе модельного соединения, позволила реализовать процесс полимерообразования с использованием в качестве мономеров 5,5'-бис-бензотриазолметана (II) и 4,4'-дифенилметан-бис-малеимида (III) по схеме



С помощью метода центрального композиционного ортогонального планирования эксперимента были найдены следующие оптимальные значения факторов: температура 115°C, продолжительность 4.3 ч, исходная концентрация мономеров в растворе 0.25 моль/л. Установлено также, что все три фактора оказывают положительное влияние на параметр оптимизации $\eta_{\text{пр}}$, причем наибольшее – исходная концентрация мономеров. Превышение указанных выше значений приводит к гелеобразованию.

В ИК-спектре полимера наблюдаются полосы поглощения при 1715, 1790 см⁻¹, принадлежащие карбонильной группе, серия полос 1520–1620 см⁻¹ – бензотриазольному фрагменту, 1400 см⁻¹ – $\text{--CH}_2\text{--CO--}$, 1175 см⁻¹ – C–N–C сукцинимидного цикла, 850 см⁻¹ – пара-замещенному бензольному ядру. Широкая полоса малой интенсивности при 3500 см⁻¹ и полосы при 2955 и 3075 см⁻¹ принадле-

жат третичному атому азота и валентным колебаниям связи C–H.

Для подтверждения возможности полимерообразования бисбензотриазолов с алифатическими бисмалеимидами в растворе нами был синтезирован ряд полимеров на основе гексаметилен-бис-малеимида (IV) и II в среде амидных растворителей с использованием катализитической системы C₆H₅COOH/C₆H₅COOLi при мольном соотношении компонентов 1 : 2.

Применение системы C₆H₅COOH/Et₃N не привело к образованию высокомолекулярного продукта, по-видимому, из-за меньшей реакционной способности соединения IV вследствие +I-эффекта алкиленовой группы.

Целесообразность применения бензоата лития в этом случае обусловлена растворимостью в амидных растворителях и нелетучестью, а также

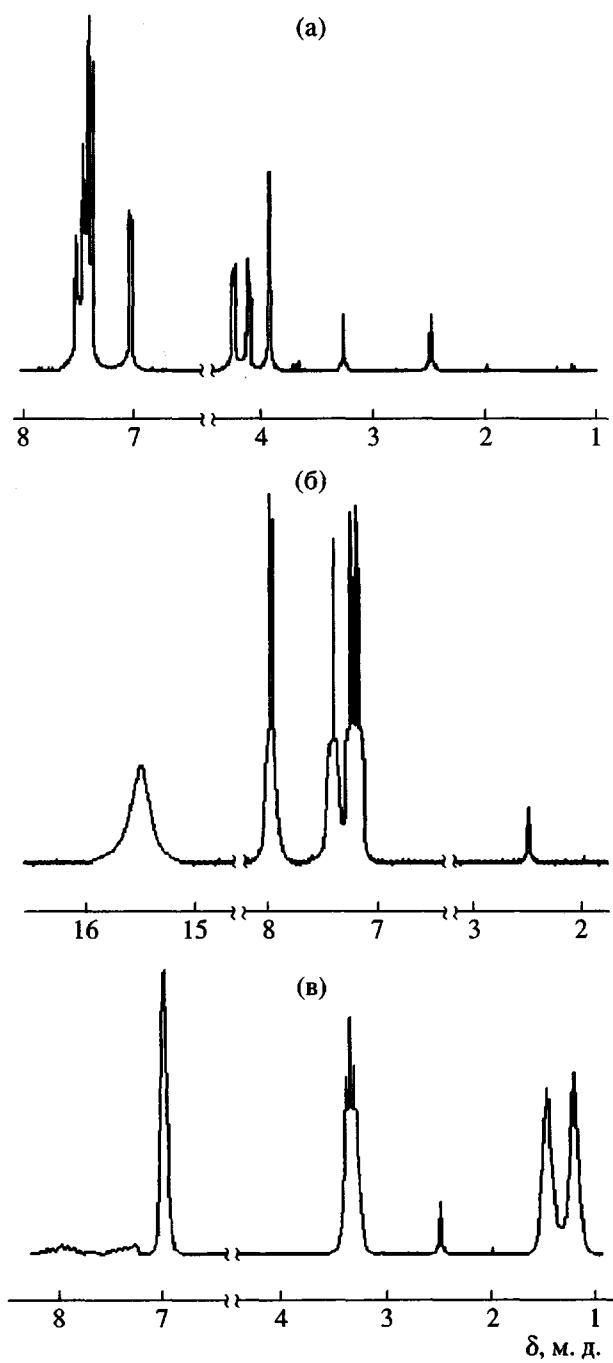


Рис. 1. Спектры ПМР модельного соединения (а), 5,5'-бис-бензотриазолоксида (б) и олигомера, полученного в расплаве из соединений IV и V (в).

более высокой основностью солей карбоновых кислот по сравнению с аминами в аprotонных средах [7].

Для получения растворимого в ДМФА и МП полимера на основе соединений II и IV с максимальной приведенной вязкостью синтез проводили с отбором проб в интервале 3–4.25 ч через

каждые 15 мин и определением $\eta_{\text{пп}}$ образцов в МП или ДМФА.

Математический обработкой данных по методу парной корреляции получена зависимость

$$\eta_{\text{пп}} = 0.317 + 0.510(\tau - 3) \quad (r = 0.989),$$

где $\tau = 3\text{--}4.25$ ч.

Превышение времени синтеза более 4.25 ч приводит к гелеобразованию.

Строение и состав полимера подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при 1700 и 1775 см^{-1} , соответствующие карбонилу сукцинимидного цикла, серия полос $1200\text{--}1320$ см^{-1} – веерным колебаниям гексаметиленовой группы, 1400 см^{-1} – $\text{CH}_2\text{--CO}$, 725 см^{-1} – маятниковым колебаниям CH_2 .

Согласно данным динамического ТГА, температура начала разложения линейных полимеров, синтезированных в растворе при эквимольном соотношении реагентов, составляет $360\text{--}380^\circ\text{C}$.

Выход и значения $\eta_{\text{пп}}$ линейных полимеров, полученных при эквимольном соотношении мономеров в растворе, приведены в табл. 1.

Процесс взаимодействия бисбензотриазолов с бисмалеимидами в расплаве изучали на примере соединения IV и 5,5'-бис-бензотриазолоксида (V) при мольном соотношении 4 : 1. Синтез проводили в токе аргона при $200\text{--}220^\circ\text{C}$ в течение 10 мин в отсутствие катализатора.

Полученный олигомер представляет собой желтовато-белую смолу (в измельченном виде – белый порошок с кремовым оттенком) с температурным интервалом перехода в вязкотекущее состояние $162\text{--}165^\circ\text{C}$. Олигомер растворим в амидных растворителях, ДМСО, НСООН. Согласно спектру ПМР (рис. 1в), продукт эквивалентен смеси 2 молей соединения IV и продукта присоединения 2 молей соединения IV к 1 молю соединения V, что подтверждается площадью пика олефиновых протонов при 6.96 (с, 12Н) м. д. В спектре присутствуют также сигналы 3.36 (т, 16Н); 1.43 (д, 16Н) и 1.20 (с, 16Н) м. д., соответствующие протонам гексаметиленовых звеньев.

Более высокая температура начала разложения олигомера, полученного в расплаве при избытке бисимида (410°C), по-видимому, обусловлена его сшиванием в процессе нагревания (экзотермический пик при $325\text{--}328^\circ\text{C}$).

На основе олигомеров, синтезированных по аналогичной методике, получены пресс-материа-

Таблица 1. Свойства полибензотиазолимидов общей формулы

R	R'	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}(\text{МП}), \text{дл/г}$
<chem>-c1ccccc1-</chem> -CH ₂ - <chem>c1ccccc1-</chem>	-CH ₂ -	85	0.55
<chem>-[CH2]6-</chem>	-SO ₂ -	91	0.45*
<chem>-c1ccccc1-</chem> -CH ₂ - <chem>c1ccccc1-</chem>	-SO ₂ -	95	0.66*
<chem>-c1ccccc1-</chem> -CH ₂ - <chem>c1ccccc1-</chem>	-	88	0.40**
<chem>-[CH2]6-</chem>	-O-	92	1.00
<chem>-[CH2]6-</chem>	-CH ₂ -	86	0.90

* Вязкость определена в ДМФА и ** в 1%-ном растворе LiCl в МП.

лы с хорошими физико-механическими свойствами (табл. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения

4,4'-Дифенилметан-бис-малеимид производства НПО “Карболит” использовали после перекристаллизации из водного диоксана, $T_{\text{пл}} = 160\text{--}162^{\circ}\text{C}$ [8].

Таблица 2. Физико-механические свойства термоотверженных олигомеров общей формулы

R	Мольное соотношение ББТ : БМИ	Удельная ударная вязкость, кДж/м ² (ГОСТ 4647-80)	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа (ГОСТ 4648-71)
-CH ₂ -	1 : 2	12.3–16.1	207–218
-CH ₂ -	1 : 4	12.0–15.8	195–210
-O-	1 : 4	11.4–13.8	189–205

1,2,3-Бензотиазол синтезировали согласно методике [9], $T_{\text{пл}} = 88\text{--}89^{\circ}\text{C}$.

Соединения II и V получали по методике для БТ [9]. При этом уксуснокислый раствор 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (оксида) обрабатывали избытком насыщенного водного раствора NaNO₂ или KNO₂. Сырой продукт перекристаллизовывали из 80%-ной уксусной кислоты, $T_{\text{пл}}$ соединения II 230–231°C, $T_{\text{пл}}$ соединения V 252–254°C.

Для соединения II

Найдено, %: C 62.15; H 3.90; N 33.06.

Для C₁₃H₁₀N₆ вычислено, %: C 62.39; H 4.03; N 33.06.

ИК-спектр (см⁻¹): 1380–1630 (бензотиазольный фрагмент), 3340 (N–H).

Для соединения V

Найдено, %: C 57.03; H 3.58; N 33.16.

Для C₁₂H₈N₆O вычислено, %: C 57.14; H 3.20; N 33.32.

ПМР-спектр (м. д.): 15.54 (с, 2H) – “триазольные” протоны, 7.19–8.00 (м, 6H) – ароматические протоны.

Анилин перегоняли в атмосфере аргона над KOH, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 180\text{--}182^{\circ}\text{C}$ [10].

Малеиновый ангидрид перегоняли над P₂O₅, отбирая фракцию 200–203°C; $T_{\text{пл}} = 54\text{--}56^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным [10].

N-Фенилмалеимид в виде ярко-желтого кристаллического порошка синтезировали из малеинового ангидрида и анилина с последующей циклизацией полученной амидокислоты уксусным ангидридом в присутствии катализатора. Очищенный перекристаллизацией из изопропилово-

го спирта продукт имел $T_{пл} = 88\text{--}89^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [10] $T_{пл} = 85\text{--}87^{\circ}\text{C}$).

N-метилпирролидон фирмы "Loba-Chemie-Wien-Fischamend" и ДМФА выдерживали 3 суток над P_2O_5 , деканттировали, перегоняли в вакууме над свежей порцией P_2O_5 ; $n_D^{20} = 1.4665$ и 1.4331 соответственно [10].

Изопропанол (х. ч.) перегоняли над CaO .

Диоксан очищали кипячением в течение 5–6 ч над P_2O_5 с обратным холодильником и последующей перегонкой, отбирая фракцию с $T_{кип} = 100\text{--}102^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4229$.

Соединение IV получали согласно методике для ФМИ. После перекристаллизации из изопропанола $T_{пл} = 130\text{--}132^{\circ}\text{C}$ [8].

Синтез модельного соединения

В трехгорлую колбу, объемом 50 мл, снабженную мешалкой и трубками для ввода и вывода инертного газа загружали 1.1913 г (0.01 моля) БТ и 1.7937 г. (0.01 моля) ФМИ, растворяя их затем в 10 мл МП. Далее в реакционную массу приливали раствор катализатора – 0.07 мл триэтиламина и 0.3956 г бензойной кислоты в 10 мл МП.

После полного растворения компонентов при интенсивном перемешивании систему в течение 10 мин продували аргоном. Затем колбу помещали в предварительно терmostатированную до температуры 115–120°С баню и перемешивали 4 ч. По окончании синтеза вещество осаждали в 500 мл охлажденной до 5–10°С дистиллированной воды и выдерживали в течение 1 суток для полного удаления растворителя. Осадок фильтровали, сушили до постоянной массы и перекристаллизовывали из смеси $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$. $T_{пл} = 258\text{--}260^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 65.15; H 3.90; N 18.96.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$
вычислено, %: C 65.75; H 4.32; N 19.17.

Синтез полимера из соединений II и III в растворе

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубками для ввода и вывода инертного газа, загружали 1.2513 г (0.005 моля) соединения II и 1.7917 г (0.005 моля) соединения III, растворяя их затем в 10 мл МП. В реакционную массу приливали раствор 0.3956 г бензойной кислоты и 0.0700 мл триэтиламина в 10 мл МП. После полного растворения компонентов при интенсивном перемеши-

вании систему в течение 10 мин продували аргоном. Реакционную массу нагревали при 115°С в течение 4 ч при интенсивном перемешивании. По окончании синтеза полимер осаждали в 500 мл охлажденного до 5–10°С изопропанола и выдерживали в течение 1 суток. После этого осадок промывали в течение 10 ч метанолом в аппарате Сокслетта и сушили до постоянной массы.

Найдено, %: N 18.16.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4$
вычислено, %: N 18.40.

Линейный полимер на основе соединений V и III синтезирован аналогично. При использовании IV вместо III триэтиламин был заменен на бензат лития.

Синтез олигомера в расплаве

В поликонденсационную пробирку, объемом 40 мл, снабженную трубками для ввода и вывода инертного газа, загружали тонко измельченные и тщательно перемешанные соединение IV в количестве 2.76290 г (0.0100 моля) и соединение V в количестве 0.62565 г (0.0025 моля). Систему продували аргоном, затем пробирку с компонентами помещали в терmostатированную до 200–220°С баню и после гомогенизации реагентов систему выдерживали 10 мин в токе аргона. Полученную массу выдавливали через выходной патрубок на фторопластовую чашку и после затвердения измельчали в фарфоровой ступке.

Найдено, %: C 60.05; H 5.29; N 14.96.
Для $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_{17}\text{N}_{14}$
вычислено, %: C 60.17; H 5.35; N 14.46.

Исследование свойств объектов

Приведенную вязкость 0.5%-ных растворов полимеров определяли на вискозиметре Оствальда–Пинкевича с диаметром капилляра 0.56 мм при 20°С согласно методике [11].

Термогравиметрические измерения выполняли на дериватографе фирмы МОМ Q-1500 (Венгрия), при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе. Навеска исследуемых полимеров 100 мг, вещество сравнения Al_2O_3 .

ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках с KBr.

ПМР-спектры снимали на ЯМР-спектрометре фирмы "Bruker" при 200–500 МГц в растворе DMSO-d_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батоцыренова А.И., Раднаева Л.Д., Могнолов Д.М., Изыннеев А.А., Ерж Б.В., Юнников В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 433.
2. Crivello J.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1187.
3. Crivello J.V. Pat. 3738967 USA. 1973.
4. Gall W.G. Pat. 3376233 USA. 1968.
5. Кабердин Р.В., Поткин В.И., Запольский В.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 919.
6. Гетероциклические соединения / Под ред. Яшунского В.Г. М.: Мир, 1965. Т. 7. С. 314.
7. Крецков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. С. 31.
8. Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата.: Наука КазССР, 1979. С. 201.
9. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского В.Б. М.: Мир, 1952. № 3. С. 104.
10. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich, 1992–1993.
11. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1962. С. 40.
12. Беллами Л.И. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.
13. Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г., Кузнецов М.А., Берштейн И.Я. Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений: Учеб. пособие / Под ред. Иоффе Б.В. Л.: ЛГУ, 1984.

Synthesis and Investigation of Poly(benzotriazolimides)**I. A. Farion*, D. M. Mognonov*, V. V. Khakhinov*, and Yu. E. Doroshenko****

*Buryat Institute of Natural Sciences, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670042 Buryat Republic, Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—Linear poly(benzotriazoles) were synthesized by the migrational copolymerization of equimolar amounts of bis(benzotriazoles) and bis(maleimides), while three-dimensional polymers formed when bis(maleimide) was in excess. The effects of temperature, the duration of synthesis, and the initial concentration of monomers on the η_{sp} values of polymer solutions in N-methylpyrrolidone were studied, and the optimal conditions for the synthesis of polymers were established. Molding materials with good mechanical properties were obtained from oligomers synthesized with excess bis(maleimide). As evidenced by dynamic TGA, the temperature corresponding to the onset of degradation of linear and crosslinked polymers lies in the intervals between 360–380 and 400–410°C, respectively.