

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Е. С. КРОНГАУЗ,  
А. П. ТРАВНИКОВА, А. Л. РУСАКОВ, Р. Д. КАЦАРАВА

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИБЕНЗАЗОЛОВ

С целью расширения ассортимента термостойких полимеров и выяснения влияния особенностей структуры полигетероариленов на их свойства нами разработан новый метод синтеза полибензазолов, содержащих в качестве подвесок к основной цепи бензимидазольные циклы, а также смешанных асимметрических полибензазолов. Можно было ожидать, что эти полимеры будут обладать лучшей растворимостью по сравнению с обычными полибензазолами за счет нарушения симметрии макромолекул и ослабления межцепного взаимодействия<sup>(1)</sup>.

Синтез таких полимеров основан на способности имидной связи  $-\text{CO}-\text{N}<$  в бензоилбензимидазольном цикле расщепляться под действием *o*-замещенных ароматических аминов. Возможность протекания подобных реакций была показана ранее на примере взаимодействия бензоилбензимидазолов с *o*-фенилендиамином

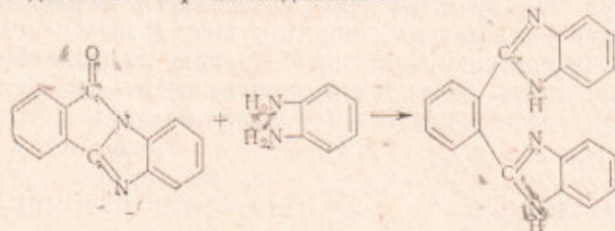


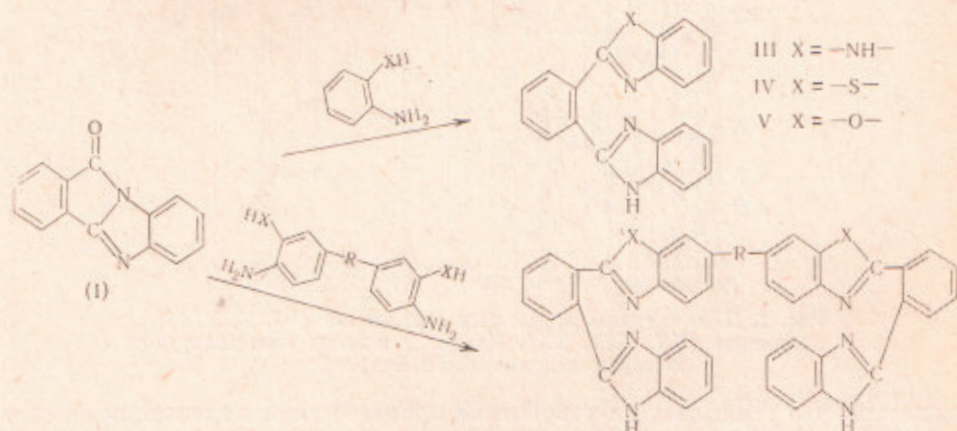
Таблица 1

Условия синтеза и основные характеристики модельных соединений

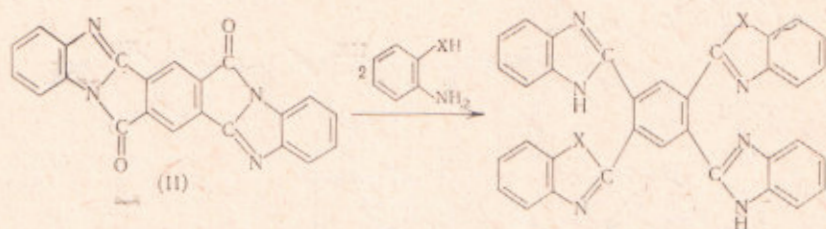
Соединение	Т-ра, °С	Продолжит. реакции, час	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				
					С	Н	Н	S	С	Н	Н	S	
III	160	8		440 (разл.)									
IV	200	5	95	445—450 (?)									
	180	7	90	216—217	73,06	4,08	12,73	9,88	73,37	4,00	12,83	9,80	
V	160	2	70	240—241	77,25	4,36	13,85		77,45	4,21	13,50		
	180	4											
VI	160—180	4	80	415—418	76,40	4,40	18,19		77,65	4,24	18,11		
	200	4											
VII	160—180	4	85	400—403	74,34	4,17	17,37		75,69	4,13	17,66		
	200	5											
VIII	160—180	2	95	382—386	76,50	4,51	17,13		77,83	4,46	17,71		
	200	10											
IX	140	1	50	395—397	72,26	3,60	12,92	9,45	73,59	3,71	12,88	9,82	
	160	8											
X	160—180	2	90	376—378	70,66	3,80	11,96	9,58	71,83	3,62	12,57	9,59	
	200	5											
XI	140	1	80	270—274	76,38	4,02	13,24		77,59	4,13	13,24		
	200	10											
XII	140	1	87	450									
	200	8		450 (?)									
XIII	150	2	97	401—402	70,10	3,58	14,40	10,98	70,81	3,50	14,57	11,12	
	180	5											
XIV	160	1	95	403—405	73,93	3,68	15,33		74,99	3,70	15,43		
	200	8											



Некоторыми из нас ранее (<sup>2,3</sup>) было показано, что бензоилбензимидазольные циклы, входящие в состав макромолекул, так называемых пирронов, под действием нуклеофильных реагентов образуют соответствующие *o*-замещенные полибензимидазолы (<sup>4</sup>). В частности, при обработке пирронов в полифосфорной кислоте (ПФК) *o*-фенилендиамином образуются полибензимидазолы (ПБИ), содержащие бензимидазольные боковые группировки (<sup>5,6</sup>). Однако полученные таким образом полимеры обладают низкой растворимостью, что, вероятно, объясняется протекающим в процессе указанного полимер-аналогичного превращения побочных процессов, приводящих к образованию частично сшитых полимерных структур. Поэтому нами была предпринята попытка получения полигетероариленов различного строения взаимодействием бисбензоилбензимидазолов с тетрафункциональными нуклеофильными соединениями: тетраминами, диоксидаминами и димеркаптодиаминами. Для определения оптимальных условий синтеза полимеров и доказательства их структуры мы синтезировали ряд модельных соединений путем взаимодействия в ПФК: 1) 1,2-бензоилбензимидазола (I) с *o*-фенилендиамином, *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом; 2) I с различными бис-(*o*-фенилендиаминами), бис-(*o*-аминофенолами), бис-(*o*-аминотиофенолами); 3) терефталоилбен-бис-бензимидазола (II) с *o*-фенилендиамином, *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом.



где VI R = —; X = NH—, VII R = —O—; X = —NH—, VIII R = —CH<sub>2</sub>—; X = —NH—. IX R = —; X = —S—, X R = —O—; X = —S—. XI R = —CH<sub>2</sub>—; X = —O—.



где XII X = —NH—, XIII X = —S—, XIV X = —O—.

Полученные результаты приведены в табл. 1. Строение синтезированных модельных соединений было доказано данными элементарного анализа (табл. 1) и и.-к. спектроскопии (рис. 1).

Аналогично синтезу модельных соединений, синтез полимеров был осуществлен с количественными выходами в среде ПФК в температурном



интервале 140—200°. Последующее прогревание полимеров в твердой фазе при температуре 200—300° в вакууме сопровождается повышением

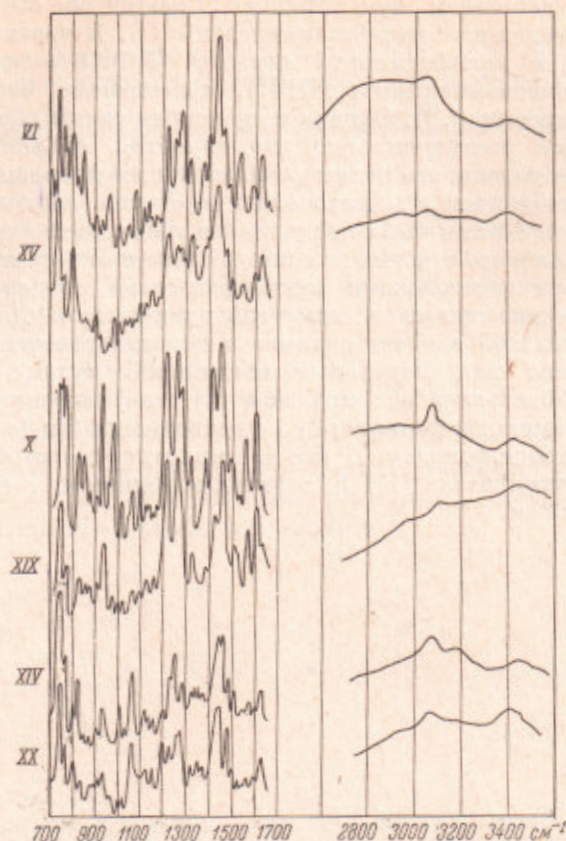
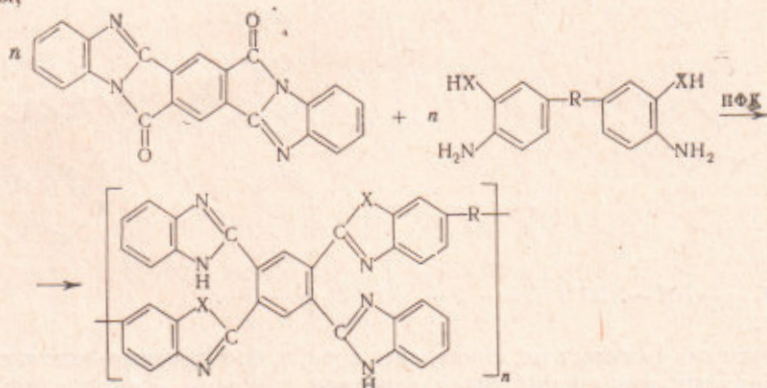


Рис. 1. И.-к. спектры модельных соединений (VI, X, XIV) и полимеров (XV, XIX, XX). Цифры у кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1 и 2.

вязкости, что указывает на углубление процесса поликонденсации за счет реакционноспособных концевых групп.

В зависимости от строения бис-бензоилбензимидазолов нами были получены либо полибензазолы, содержащие бензимидазольные боковые группы,



где XV R = —; X = —NH—, XVI R = —O—; X = —NH—,  
 XVII R = —CH<sub>2</sub>—; X = —NH—, XVIII R = —; X = —S—,  
 XIX R = —O—; X = —S—, XX R = —CH<sub>2</sub>—; X = O—.

Таблица 2

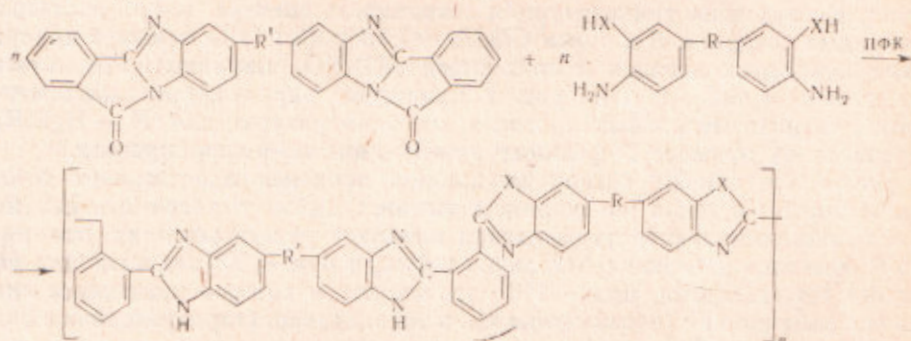
Условия синтеза (при 140° — 1 час, 200° — 10 час) и основные характеристики синтезированных полимеров

Полимер	Кол-во ПФК, мол.	Т-ра 10% раствора, °C	Приведенная вязкость 0,5% р-ра в мурав. к-те при 25°	Растворимость						
				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и CF <sub>3</sub> COOH	ДМФА	ДМСО	ГМФА	N-метил-пирролидон	m-крезол	ТХЭ:Ф
XV	10	—	2,15	++++	++	+	+++	+	++	+
XVI	10	450	1,5	++++	++	+	+++	+	++	+++
XVII	10	—	1,3	++++	++	+	+++	+	++	+++
XVIII	20	—	0,2	++++	++	+	+++	+	++	+++
XIX	20	500	0,56	++++	+++	++	+++	++	+++	+++
XX	10	380	0,4	++++	+++	++	+++	++	+++	+++
XXI	10	380	0,23*	++++	+++	++	+++	++	+++	+++

Примечание. Знак +++ полимер растворяется, ++ растворяется при нагревании + частично растворяется.

\* Вязкость измерена в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

или смешанные асимметричные полибензазолы, содержащие бензимидазольные и другие бензазольные циклы в основных цепях макромолекул:



XXI R' = —; R = —O—; X = —NH—.

Условия синтеза и основные характеристики полимеров приведены в табл. 2. Строение синтезированных полимеров было доказано путем сравнения их и.-к. спектров с и.-к. спектрами модельных соединений (рис. 1).

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., *Высокомолек. соед.*, **10A**, 2058 (1968). <sup>2</sup> Б. А. Порай-Кошиц, М. Н. Антошульская, *ЖОХ*, **13**, 339 (1943). <sup>3</sup> В. К. Манукян, *Helv. chim. acta*, **47**, 2211 (1964). <sup>4</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, *Высокомолек. соед.*, **11A**, 2090 (1969). <sup>5</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, № 3, 728. <sup>6</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, *Preprints of Papers to be Presented at the Symposium. Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 25—30 Aug., 1, 1969, p. 59. <sup>7</sup> F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, PA-3, 3549 (1965).