

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. А. ИЗЫНЧЕВ,
Ю. Е. ДОРОШЕНКО, Д. М. МОГНОНОВ

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

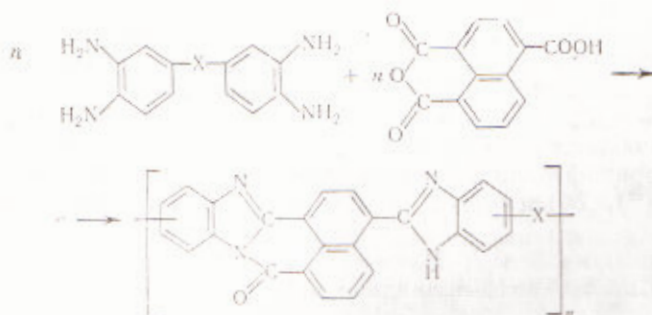
Среди большого числа работ, посвященных синтезу термостойких полимеров, значительное место уделяется полиароиленимидазолам⁽¹⁻¹³⁾ — лестничным полимерам на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и различных бис-*o*-фенилендиаминов.

Однако эти полимеры отличаются исключительно жесткой структурой, что отрицательно сказывается на их растворимости. В то же время, высокая жесткость цепи во многих случаях препятствует достижению достаточно высокой степени циклизации, и образующаяся в результате этого несовершенная структура не позволяет реализовать ожидаемой термостойкости.

В связи с этим представляет интерес получение смешанных структур, в которых наряду с конденсированными ароиленимидазольными фрагментами содержатся также бензимидазольные и имидные группы. В опубликованных ранее работах^(14, 15) подобные полимеры получались с использованием в качестве исходных соединений тримеллитовой кислоты и триаминобензола.

Нами впервые синтезированы полигетероарилены на основе ангидрида 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и различных бис-*o*-фенилендиаминов.

Схему получения полибензимидазолонaftоиленибензимидазолов можно представить следующим образом:



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

Исходный ангидрид 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты получен по известной методике⁽¹⁶⁾ и очищен двойной перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты, т. пл. 277—278°.

В качестве бис-*o*-фенилендиаминов использовались доступные и сравнительно устойчивые к окислению 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон и хлоридрат 3,3'-диаминобензидина.

Синтез полимеров на основе ангидрида 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов осуществлялся в следующих условиях. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и трубками для ввода и выхода азота, загружали 116% полифосфорную кислоту^(17, 18) и требуемое количество бис-*o*-фенилендиамина. Температуру повышали до 120—140°, и после растворения тетраамина вносили ангидрид

1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты. Температуру постепенно повышали до 200°, и реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение 8—12 час., после чего охлажденный до 100—110° раствор выливали в дистиллированную воду, полимер отделяли декантацией, многократно

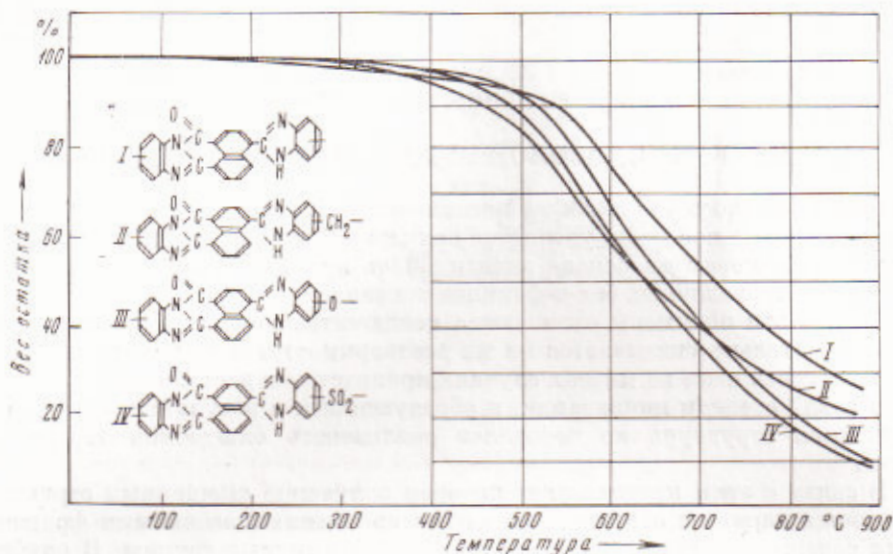


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ полимеров (скорость нагрева 4,5 град/мин, в атмосфере воздуха)

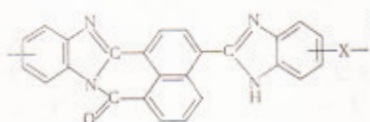
промывали 5% раствором соды, водой, этиловым спиртом, экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета и прогревали 6 час. при 280—300° и остаточном давлении 0,1—1,0 мм рт. ст.

Приведенная и характеристическая вязкости полимеров, а также результаты элементарного анализа приведены в табл. 1.

В и.-к. спектрах полимеров наблюдается полоса поглощения при 1700 см⁻¹, характерная для колебаний С=О третичных амидов в конденсированных циклах, полоса при 1550 см⁻¹, характерная для сопряженных связей >C=N— в цикле. В и.-к. спектрах полимеров наблюдается также поглощение в области 1780 см⁻¹ (отсутствующее в спектре модельного соединения 2-перинафтоиленбензимидазола), которое, по мнению Берлина и сотрудников (11), объясняется незавершенностью процесса циклизации.

Таблица 1

Свойства полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов



Поли- мер	X	η _{пр} [*] дл/г	[η] дл/г	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	S	C	H	N	S
I	C—C-связь	0,66	0,65	76,47	3,61	14,90	—	78,11	3,14	14,57	—
II	—CH ₂ —	0,41	0,39	73,61	4,01	13,87	—	78,39	3,54	14,06	—
III	—O—	0,40	0,39	73,63	3,33	13,43	—	74,99	3,01	13,09	—
IV	—SO ₂ —	0,42	0,41	66,07	3,50	11,47	7,29	66,96	2,69	12,49	7,15

* Концентрация 0,5 г/дл в концентрированной серной кислоте при 20°.

Однако, по данным (19), поглощение в этой области приписывается концевым ангидридным группам, так как оно в наибольшей степени проявляется у полимеров с относительно малым молекулярным весом и полностью исчезает после блокирования концевых групп при обработке полимеров *o*-фенилендиаминном.

Полимеры на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида обладают лучшей растворимостью, чем полимеры на основе 3,3'-диаминобензидина и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона. Так, полимеры II и III растворяются на холоду в серной, полифосфорной и муравьиной кислотах, полимеры I и IV — только в серной и полифосфорной кислотах.

Полученные полигетероарилены имеют высокую термостойкость. На рис. 1 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа этих полимеров на воздухе, при скорости повышения температуры 4,5 град/мин. Как видно из рис. 1, полимеры II, III, IV начинают разлагаться на воздухе в области температур 400—450°, тогда как полимер I разлагается при температуре выше 500°. Таким образом, наиболее устойчивым к термоокислительной деградации оказался полимер, не содержащий мостиковых групп между гетероциклическими фрагментами, а наименее устойчивым — содержащий метиленовые группы в цепи полимера. Анализ термомеханических кривых полибензимидазонафтаоленбензимидазолов показал, что синтезированные полимеры обладают высокими температурами размягчения — они не размягчаются до 500—550°. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, у всех полимеров обнаружены незначительные признаки кристалличности, однако в относительно большей мере они выражены у полимера I.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
13 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., **A3**, 3549 (1965). ² V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polym. Sci., **B3**, 977 (1965). ³ V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polym. Sci., A-1, **5**, 3043 (1967). ⁴ J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polym. Sci., A-1, **4**, 59 (1966). ⁵ Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, ДАН, **172**, 1347 (1967). ⁶ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН, **178**, 105 (1968). ⁷ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН, **178**, 1327 (1968). ⁸ В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., **A12**, 677 (1970). ⁹ R. L. Van Deusen, J. Polym. Sci., **B4**, 211 (1966). ¹⁰ А. А. Берлин, Б. И. Лигонький и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 945. ¹¹ А. А. Берлин, Б. И. Лигонький и др., Высокомолек. соед., **A9**, 1930 (1967). ¹² А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., **A10**, 1561 (1968). ¹³ А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., **B10**, 678 (1968). ¹⁴ В. М. Culbertson, R. Murphy, J. Polym. Sci., **B6**, 241 (1968). ¹⁵ G. F. D'Alenio, H. E. Kieffer, J. Macromol. Sci., **A2**, 1275 (1968). ¹⁶ L. F. Fieser, M. A. Peters, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4447 (1932). ¹⁷ R. D. Downing, D. E. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1720 (1961). ¹⁸ Ф. Улиг, Г. Снайдер, Усп. орг. хим., **1**, ИЛ, 1963, стр. 84. ¹⁹ F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, **2**, 497 (1969).