

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ, ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОНОМЕРОВ И СПОСОБА ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

А. А. ИЗЫНЬЕВ, Й. ВАРГА, В. П. МАЗУРЕВСКИЙ, И. С. НОВАК И
Ж. П. МАЗУРЕВСКАЯ

Кафедра пластмассовой и резиновой промышленности
Будапештского технического университета,
H-1521 Budapest

Поступило 20. III. 1984 г.

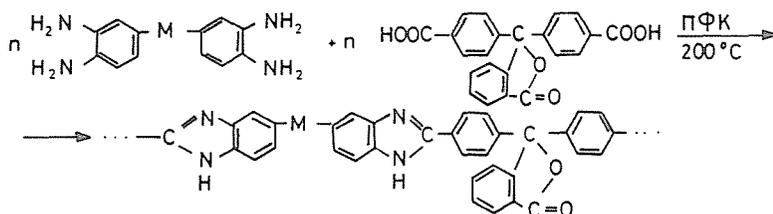
Summary

Polybenzimidazoles produced from aromatic tetramines and bicarboxylic acids are of excellent heat resistance, however, rigid and poorly soluble polymers.

By the application of monomers of chlorinated bicarboxylic acid and those of containing phthalide side-groups, polybenzimidazoles of improved characteristics have been prepared. The polyamidobenzimidazol copolymers prepared by building in polyamide chain sections based on hexamethylene-diamine, caprolactame, sebacic acid and isomeric phthalic acid are well soluble and heat resistant products. The solubility and thermal stability characteristics of the modified polybenzimidazoles together with those of polyamidobenzimidazoles have been given.

Недостатком большинства ароматических полибензимидазолов является их высокая жесткость и ограниченная растворимость в обычных органических растворителях. Одним из эффективных способов улучшения растворимости целого ряда гетероциклических полимеров является введение в боковую цепь полимера объемистых циклических или «кардовых» группировок.

В связи с этим был получен и исследован ряд ароматических полибензимидазолов с кардовыми фталидными группировками в боковой цепи на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ароматических бис-о-фенилендиаминов по следующей схеме [I]:



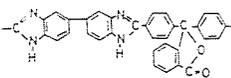
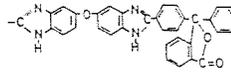
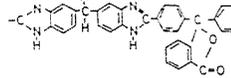
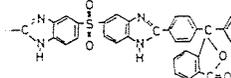
где $\text{M} = \text{---}, \text{---O---}, \text{CH}_2\text{---}, \text{---SO}_2\text{---}$.

Полученные полимеры представляют собой порошки коричневого цвета, растворимы в серной, муравьиной и полифосфорной кислотах, диметилсульфоксиде, сульфолане, N-метилпирролидоне, диметилформамиде, гексаметилфосфамиде, смеси фенол-тетрахлорэтан. Они образуют более концентрированные, 20—40%-ные стабильные растворы по сравнению с «обычными» полибензимидазолами, не содержащими кардовой группировки; так, растворимость поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола даже в таком сильном растворителе, как муравьиная кислота, составляет 5—6 г на 100 мл кислоты.

Наличие в боковой цепи полибензимидазолов фталидной группировки, обладающей большим размером, приводит к нарушению плотности упаковки полимерных цепей, а полярность ее, по-видимому, способствует улучшению сольватации полимера полярными растворителями, что в итоге также приводит к разрыхлению структуры. Вероятно, суммарное действие этих особенностей фталидной группировки и обуславливает повышенную растворимость кардовых ароматических полибензимидазолов, свойства которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства полибензимидазола на основе ароматических тетрааминов и 4,4'-дикарбоксидифенилфталаида

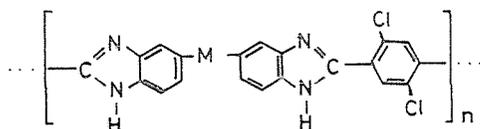
Структурное звено полимера	$\eta_{\text{пр}}$ в НСООН, дл/г	Т-ра размягч., °С	Потери в весе, % при нагревании (1 час) на воздухе		500°
			400°	450°	
	2,8	420	0,5	3,5	8,0
	2,2	400	1,5	5,0	10,0
	2,5	380	4,0	8,5	12,0
	2,1	380	3,8	10,0	12,5

Как видно из табл. 1, синтезированные полимеры имеют высокие молекулярные массы и обладают высокой термостойкостью.

Таким образом, полибензимидазолы с боковыми полярными фталидными группировками обладают повышенной растворимостью в

ряде доступных органических растворителей и сохраняют высокую термостойкость.

Кроме того, были получены полибензимидазолы, содержащие атомы галогена, в частности хлора, в ароматическом ядре для выяснения влияния, оказываемого им на свойства полимеров [2]. Синтез проводили поликонденсацией в расплаве в токе инертного газа. Общая формула синтезированного полимера:



где $M = -$, $-O-$, $-CH_2-$, $-SO_2-$.

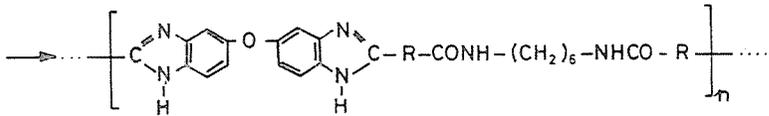
Полученные полимеры имеют достаточно высокие молекулярные массы ($\eta_{\text{внр}} = 1,32 - 1,62$), растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и частично в диметилформамиде и диметилацетамиде, т.е. следует отметить несколько лучшую растворимость хлорсодержащих полибензимидазолов по сравнению с их аналогами, не содержащими хлора. Термостойкость тех и других — на одном уровне.

Весьма важным свойством хлорсодержащих полибензимидазолов является их негорючесть. Полимеры в пламени газовой горелки тлеют и обугливаются, а при удалении пламени сразу гаснут. Самозатухаемость этих полимеров, по-видимому, связана с присутствием в их цепи атомов хлора.

С целью увеличения растворимости полибензимидазолов нами был синтезирован ряд сополимеров — полиамидобензимидазолов, макромолекулы которых содержат одновременно бензимидазольные циклы и амидные связи.

Полиамидобензимидазолы получены поликонденсацией в расплаве в токе инертного газа на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФО), гексаметилендиамина (ГМД) и дифениловых эфиров адипиновой (ДФА) и себациновой кислот (ДФС) [3]:





полиамидобензимидазол [ПАБИ],

где $R = -(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_8-$.

Свойства полученных сополимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства ПАБИ на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида

Исходные мономеры и их мольное соотношение	Т-ра размягчения, °С	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного р-ра в НСООН, дл/г	Растворимость в*					
			серн. кислоте	мурав. кислоте	трикрезоле	диметилформамиде	лед. укс. кислоте	бензилов. спирте
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ТАДФО : ИМД : ДФА								
0,0 : 1,0 : 1,0	250	—	4	4	3	1	2	3
0,2 : 0,8 : 1,0	198—204	1,48	4	4	3	1	2	2
0,4 : 0,6 : 1,0	196—202	1,80	4	4	2	1	2	2
0,5 : 0,5 : 1,0	204—208	2,02	4	4	2	1	2	2
0,6 : 0,4 : 1,0	220—230	3,54	4	4	2	1	1	1
0,8 : 0,2 : 1,0	240—250	3,90	4	4	2	1	1	1
1,0 : 0,0 : 1,0	250—260	6,36	4	4	2	2	1	1
ТАДФО : ИМД : ДФС								
0,0 : 1,0 : 1,0	205—210	0,36	4	4	4	2	3	3
0,2 : 0,8 : 1,0	165—170	0,90	4	4	4	2	3	3
0,4 : 0,6 : 1,0	175—180	1,40	4	4	2	2	3	3
0,5 : 0,5 : 1,0	180—190	2,32	4	4	2	2	3	3
0,6 : 0,4 : 1,0	185—190	3,08	4	4	2	2	3	3
0,8 : 0,2 : 1,0	190—200	3,52	4	4	2	2	3	3
1,0 : 0,0 : 1,0	240—250	3,86	4	4	2	2	3	3

Степень растворимости

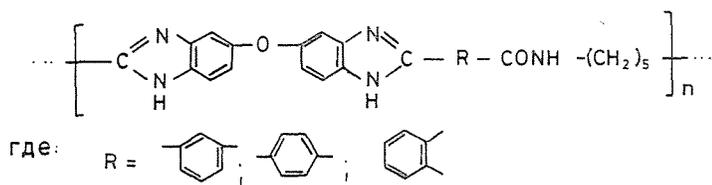
* -4 --- полимер растворим полностью при комнатной температуре, 3 — частично при комнатной температуре, 2 — полностью при нагревании, 1 — частично при нагревании.

Из табл. 2 видно, что алифатические сополимеры имеют довольно большие молекулярные массы. ПАБИ с остатками себациновой кислоты в макроцепи лучше растворимы в трикрезоле, бензиловом спирте. Повидимому, введение в макромолекулу более короткой алифатической цепи (дифениладипинат) приводит к снижению ее гибкости и уменьшению растворимости.

Строение полученных сополимеров подтверждают ИК-спектры, где поглощение в области $1680\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ обусловлено колебаниями $>C=O$ вторичных аминов, а пики $1570\text{--}1515\text{ см}^{-1}$, свидетельствуют о наличии деформационных колебаний групп $>NH$.

Согласно ТГА (воздух, скорость нагревания $4,5$ град/мин), интенсивное разрушение полимеров на основе тетрааминодифенилоксида, гексаметилендиамина и дифенилизофталата, дифениладипината или дифенилсебагината начинается при 350 , 340 и 260° соответственно.

В синтезе полиамидобензимидазолов в качестве амидообразующего реагента нами был использован ε -капролактam [4]. На основе $3,3'$, $4,4'$ -тетрааминодифенилоксида, ε -капролактама и дифениловых эфиров изомерных фталевых бкислот были получены сополимеры общей формулы:



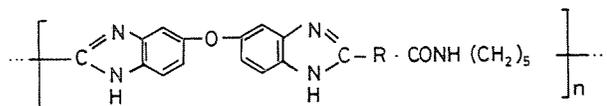
Полимеры растворимы в концентрированных серной и муравьиной кислотах, при нагревании частично или полностью в трикрезоле, диметилформамиде и бензиловом спирте, имеют высокие молекулярные массы ($\eta_{\text{пр}} = 0,90\text{--}1,60$ дл/г в зависимости от строения элементарного звена макромолекулы) — табл. 3. Полиамидобензимидазолы на основе ароматических дикарбоновых кислот, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имели среднюю степень кристалличности, в отличие от соответствующих им полибензимидазолов, которые аморфны.

Изомерия замещения бензольных ядер в сополимерах существенным образом влияет на растворимость полученных разноразветвленных полиамидобензимидазолов. Соплимеры на основе фталевой и изофталевой кислот характеризуются лучшей растворимостью, они растворяются при комнатной температуре или при незначительном нагревании в трикрезоле и диметилформамиде. Замена остатков изофталевой кислоты на терефталевую в указанных сополимерах ведет к снижению растворимости в органических растворителях, но тем не менее ПАБИ на основе терефталевой кислоты, кроме серной и муравьиной кислот, растворяются при нагревании в диметилформамиде и частично в трикрезоле.

Следует отметить общую тенденцию к улучшению растворимости по мере увеличения в цепи макромолекулы амидной части во всех

Таблица 3

Свойства смешанных разноразвенных полиамидобензимидазолов на основе ϵ -капролактама, дифениловых эфиров изомерных фталевых кислот и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида



Мольное соотношение ТАДФО:ДФАГК:КЛ; —R—	$\eta_{пр}$ 0,5%- ного р-ра полимера в НСООН, дл/г	$[\eta]$ в НСООН, дл/г	$\eta_{пр}$ 0,5%- ного р-ра полимера в ДМФА, дл/г	Температура размягчения,* °C
				
1,0:1,0:0,0	2,86	2,50		370—380
0,8:0,8:0,2	1,04	0,98	0,51	340—350
0,6:0,6:0,4	0,90			305—315
0,5:0,5:0,5	0,98	0,93	0,46	265—275
0,4:0,4:0,6	0,31			250—260
0,2:0,2:0,8	1,26	1,13	0,55	140—150
0,0:0,0:1,0				210—230
				
1,0:1,0:0,0	1,18	1,12		390—400
0,8:0,8:0,2	1,60	1,53	0,77	370—380
0,6:0,6:0,4	1,52			340—360
0,5:0,5:0,5	1,36	1,31	0,67	325—335
0,4:0,4:0,6	1,16			290—300
0,2:0,2:0,8	0,98	0,90	0,46	190—200
0,0:0,0:1,0				210—230
				
1,0:1,0:0,0	2,15	2,03		360—370
0,8:0,8:0,2	1,03	0,95	0,50	330—340
0,6:0,6:0,4	1,26			295—305
0,5:0,5:0,5	1,20	1,23	0,63	255—265
0,4:0,4:0,6	1,33			245—255
0,2:0,2:0,8	1,42	1,36	0,67	140—150
0,0:0,0:1,0				210—230

* Определена из термомеханических кривых и в некоторых случаях под слоем парафина.

системах и улучшение растворимости разноразветвленных полиамидобензимидазолов по сравнению с соответствующими полибензимидазолами.

Сополимеры на основе изомерных фталевых кислот имеют высокие температуры размягчения (табл. 3), и во всех случаях с увеличением мольной доли лактамных звеньев в полиамидобензимидазолах температура размягчения, постепенно понижаясь, проходит через минимум, который соответствует составу исходной смеси: 0,2 моля ароматического тетрамина и 0,8 моля ϵ -капролактама.

Согласно данным ТГА (воздух, скорость нагревания 5 град/мин), сополимеры, содержащие в цепи макромолекулы остатки изомерных фталевых кислот, имеют высокие термические характеристики. Наиболее устойчивым к термоокислительной деструкции является сополимер на основе дифенилтерефталата, что объясняется более упорядоченной жесткой структурой макромолекулы благодаря наличию в цепи п, п'-замещенных циклов (рис. 1).

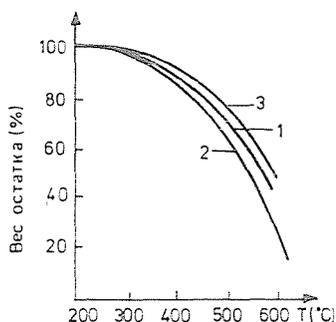


Рис. 1. ТГА сополимеров на основе ϵ -капролактама, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот: изофталевой (1), фталевой (2), терефталевой (3), полученных при эквимольном соотношении исходных мономеров

Полученные нами полиамидобензимидазолы с остатками изомерных фталевых кислот в макроцепи незначительно уступают в термостойкости соответствующим гомо-полибензимидазолам, превосходя их по растворимости в органических растворителях и вследствие этого — перерабатываемости.

Литература

1. Изынеев А. А., Мазуревский В. П., Марков А. Д., Коршак В. В.: Доклады АН СССР 231, № 5 (1976), 1126—1129.
2. Коршак В. В., Изынеев А. А., Мазуревский В. П.: Доклады АН СССР 220, № 2 (1975), 372—375.

3. КОРШАК В. В., ИЗЫНЕЕВ А. А., НОВАК И. С.: Высокомолек. соед. ХВПБ, № 3 (1975), 229—231.
4. ИЗЫНЕЕВ А. А., КОРШАК В. В., МАЗУРЕВСКАЯ Ж. П.: Доклады АН СССР 253, № 1 (1980), 111—113.

Dr József VARGA

А. А. ИЗЫНЕЕВ

В. П. МАЗУРЕВСКИЙ

И. С. НОВАК

Ж. П. МАЗУРЕВСКАЯ

H-1521 Budapest

Институт естественных наук Бурятского
филиала Сибирского отделения АН СССР