

**Полиперилебензимидазолы на основе диангидрида
3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Синтез. Свойства**
**Polyperylenebenzimidazoles based on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic
dianhydride. Synthesis. Properties**

Р.М. КУМЫКОВ, Ю.А. КУМЫШЕВА

R.M. KUMYKOV, Y.A. KUMYSHEVA

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова, г. Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nalchik, Russia

kumykov.pga@mail.ru

Взаимодействием диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с бис(о-дифениламинами) получены полиперилебензимидазолы, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и простые эфирные группы. Показано, что синтезированные полиперилебензимидазолы сочетают хорошую растворимость с высокими термическими и деформационно-прочностными характеристиками.

Ключевые слова: полиперилебензимидазол, бис(о-фенилендиамин), термические свойства, растворимость, вязкость, воспламеняемость, деформационно-прочностные свойства, структурирование, деструкция

Polyperylenebenzimidazoles containing dichloroethylene, ketone, and ether groups were obtained by reacting 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride with bis(o-diphenylamines). The synthesized polyperylenebenzimidazoles were found to combine good solubility with high thermal and deformation-strength properties.

Keywords: polyperylenebenzimidazole, bis(o-phenylenediamine), heat resistance, solubility, fusibility, cyclization, and destruction

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-30-32

Введение

Проблема совмещения в полигетероариленах специального назначения высокой термостойкости и способности к переработке в изделия является актуальной в настоящее время.

Исследования, проведенные в этом направлении [1–7], показали, что при использовании в качестве мономеров ароиле-бис(нафталевых ангидридов) и ароматических тетраминов получают полиароилебензимидазолы (ПАБИ), обладающие большей хемо-, термо- и огнестойкостью по сравнению с аналогичными системами, содержащими пятичленные имидные циклы в макромолекулах полимеров [8–10].

Полигетероарилены, содержащие пятичленные имидные циклы, обладают сравнительно низкими значениями термо- и хемостойкости. Это в значительной мере обусловлено напряженностью пятичленных имидных фрагментов образующихся гетероциклов и высокими положительными зарядами на атомах углерода карбонильных групп этих систем [11]. Однако как ПАБИ, так и другие полигетероарилены на основе ароиле-бис(нафталевых ангидридов), являются в большинстве своем системами с низкой перерабатываемостью в изделия. С одной стороны, конечные полимеры неплавки и растворимы только в сильных кислотах – серной, метилсерной, полифосфорной, а с другой стороны – осуществление реакции с применением ароиле-бис(нафталевых ангидридов) различного строения в виде постадийных процессов затруднено вследствие пониженной электрофильной реакционной способности ароиле-бис(нафталевых ангидридов) и легкости образования шестичленных нафтилимидных систем [12].

Большая стабильность ПАБИ обусловлена меньшей напряженностью шестичленного цикла [12], а также меньшими величинами положительных зарядов на углеродных атомах карбонильных групп нафтилимидных циклов [12]. Однако широкое использование ПАБИ ограничивается трудностью их переработки, в частности, невозможностью выделения растворимых преполимерных полиамидокислот. Это объясняется, с одной стороны, меньшей реакционной способностью ароиле-бис(нафталевых ангидридов) [13–16], и, следовательно, необходимостью проведения поликонденсации в более жестких условиях. С другой стороны, чтобы остановить процесс на стадии образования полиамидокислоты, не-

обходимы максимально мягкие условия из-за легкости замыкания шестичленного имидного цикла. Поэтому до недавнего времени не удавалось получить ПАБИ с удовлетворительной перерабатываемостью в изделия.

Введение в макромолекулярную цепь объемных боковых заместителей [17], шарнирных групп [18], хиноксал-2,3-диильных групп [19] и др. позволяет решить вопрос увеличения растворимости, не вызывая заметного снижения их термических характеристик.

Эти обстоятельства предопределили наш интерес к получению полиперилебензимидазолов (ППБИ) на основе диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с бис(о-дифениламинами), содержащими центральные простые эфирные, кетонные и дихлорэтиленовые группы между фенильными ядрами тетраминов.

Использованные исходные мономеры для синтеза целевых ППБИ являются уникальными, как по доступности сырья, так и по цене.

Экспериментальная часть

Исходные соединения:

- диангидрид 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (производство Китай), очищали согласно методике [19]. $T_{пл.} = 350–352^{\circ}\text{C}$;
- 1,1-дихлор-2,2-бис-(3,4-диаминофенил)этилен, 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксид и 3,3',4,4'-тетраминобензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых описаны в работе [20].

Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой. $T_{пл.} = 177–178,5^{\circ}\text{C}$, $150–152^{\circ}\text{C}$, $221–223^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Синтез полимеров.

Синтез полимеров осуществляли одностадийно – взаимодействием эквимольных количеств диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (0,0025 моль) с (0,0025 моль) бис(о-фенилендиамином) в *m*-крезоле при температуре от 170°C до 190°C в течение 5 часов с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты (0,0025 моль).

Исследование полученных полимеров.

Значение приведенной вязкости полимеров измеряли в вискозиметре Уббеллоде с диаметром капилляра 0,34 мм при температуре 25°C для концентраций 0,005 г/мл в *N*-метил-2-пирролидоне (*N*-МП). Расчет приведенной вязкости ($\eta_{прив}$, мл/г) осуществляли по формуле:

$$\eta_{\text{прив.}} = (\tau_1 - \tau_0)/\tau_0 c,$$

где τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, сек;
 τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, сек;
 c – концентрация раствора полимера, г/мл.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spektrophotometer (Bruker, Германия) с применением пластин KBr толщиной 5–6 мм в диапазоне длин волн от 10 до 28000 см⁻¹. Полимерные пленки получены из раствора в N-МП при комнатных условиях и высушены в вакууме в течение 14–16 часов до постоянной массы при температуре от 80°C до 100°C.

Термостойкость полимеров изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200 (США). Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 5°C/мин. За температуру начала деструкции принимали температуру потери 10% от исходной массы полимера, равной 0,05 г при массе образца 0,5 г.

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП 70 при постоянном давлении (расширение – сжатие, 8 Н/см²), использовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 10 мм, полученные прессованием согласно ГОСТ 32618.1–2014. За температуру текучести полимеров принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Rekroft (фирма Stanton, Великобритания). Воспламеняемость образцов в виде тонких полосок приблизительных размеров 120×7×3 мм определяли путем измерения их кислородных индексов (0,1 с) в соответствии со стандартом ASTM D 2863 с использованием модуля Stanton-Rekroft FTA (фирма Stanton, Великобритания).

Деформационно-прочностные свойства полимеров исследованы в условиях одноосного растяжения (зависимость условного напряжения от относительной деформации) на приборе Поляни (фирма «Смартест», Россия) при 20°C, относительной скорости растяжения 0,017 с⁻¹ и различных скоростях деформации в соответствии с ГОСТ 14236–81. Размеры пленочных образцов: 1×10×50 мм.

Рентгеноструктурный анализ проведен с использованием универсального рентгеновского дифрактометра DX-2700BH (Китай) в соответствии с ГОСТ Р 56811–2015.

Методом ДСК было изучено термическое структурирование полимеров, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группы, на приборе фирмы Linseis Chip – DSC (Германия) в соответствии с ГОСТ Р 55134–2012 при температурах от 25°C до 450°C. Скорость сканирования составляла 5°C/мин.

Результаты и их обсуждение

В продолжение исследований [5, 9–12, 20] нами была предпринята попытка модификации свойств ППБИ, в частности, улучшения растворимости и плавкости путем введения в макромолекулярную цепь «шарнирных» – простых эфирных, карбонильных и дихлорэтиленовых групп. Для достижения этой цели осуществляли взаимодействие 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами: 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этиленом и 3,3',4,4'-тетраминобензофеноном, являющимися производными ДДТ, и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом.

Реакции синтеза ППБИ, содержащих различные мостиковые группы, показаны на схеме.

Согласно данным работы [21], наименее основным и, соответственно, обладающим наименьшей рКа амином является 3,3',4,4'-тетраминобензофенон, который и был выбран в качестве

нуклеофильного компонента в исследуемой реакции при определении оптимальных условий синтеза.

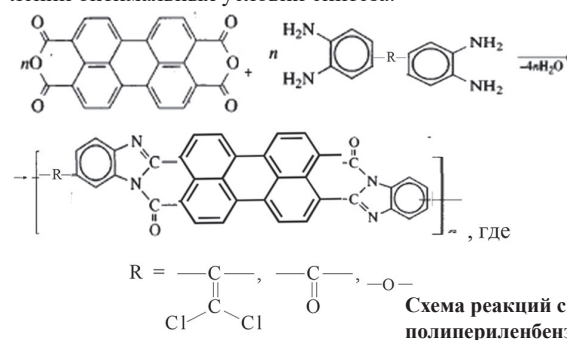


Схема реакций синтеза полиперилбензимидазолов.

Синтез ППБИ осуществляли в *m*-крезоле при 170–190°C в течение 5 часов с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты. Концентрация каждого из мономеров составляла 0,25 моль/л, тогда как оптимальная концентрация бензойной кислоты достигала 0,5 моль/л, что обусловлено пониженной основностью ароматических тетраминов. Все реакции синтеза ППБИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с количественными выходами, ИК-спектроскопически свободных от незаключенных фрагментов.

В ИК-спектрах всех ППБИ (рис.1) содержатся максимумы поглощения в области 1710 см⁻¹, относящиеся к карбонильным группам полиарилбензимидазольных циклов [1, 9], и в области 1600 см⁻¹, характерные для C=N связи шестичленного нафтоилбензимидазольного цикла [1, 9]. В полимерах, содержащих дихлорэтиленовые и кетонные группировки, наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 980 см⁻¹, относящиеся к 1,1-дихлорэтиленовым группировкам [1, 7, 9], и 1600 см⁻¹, соответствующий диарилкетонной группе [1, 9, 12]. Во всех спектрах полимеров присутствуют максимумы поглощения в области 1250 см⁻¹, характерные для C—O—C в диарилах [1, 12]. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в области 3200–3400 см⁻¹, характеризующие аминогруппы промежуточных (*o*-аминофенил)нафтоиленимидных структур [1, 9].

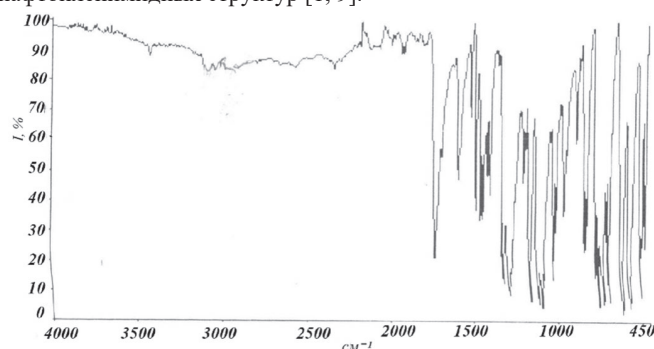
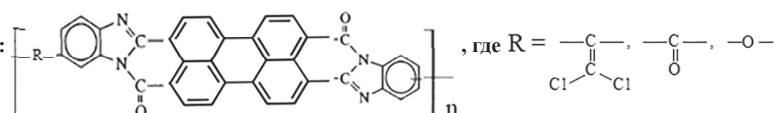


Рис. 1. ИК-Фурье спектры ППБИ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена и диангирида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты.

Некоторые характеристики синтезированных ППБИ представлены в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ППБИ показал, что они аморфны. Это обусловлено «изомерной разнородностью», т.е. содержанием в них большого набора различных изомеров [12].

Таблица 1. Некоторые характеристики ППБИ общей формулы:



№ п/п	—R—	$\eta_{\text{прив.}}^*$ дл/г	Температура, °C		Механические свойства пленок при 25 °C		КИ, %
			текучести	10 %-ной потери массы	σ_p , МПа	ϵ_p , %	
1	—C— Cl—C—C—Cl	0,86 ± 0,02	350	530	101 ± 1	27 ± 2	45,7
2	—C(=O)—	0,99 ± 0,02	460	550	98 ± 2	21 ± 1	36,9
3	—O—	1,10 ± 0,01	400	490	91 ± 2	19 ± 1	34,8

*приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C.

Аморфная структура этих систем, обусловленная наличием в них широкого набора изомерных структур, в сочетании с их химическим строением определяет растворимость синтезированных полимеров в органических растворителях. В частности, все полученные ППБИ хорошо растворялись в фенольных (*m*-крезоле) и в амидных апротонных растворителях (диметилацетамид, диметилформамид, *N*-метил-2-пирролидон) и имели сравнительно высокие вязкостные характеристики (от 0,86 до 1,10 дЛ/г) (табл. 1).

Интересно отметить, что ППБИ растворимы лучше соответствующих полигетероариленов, что объясняется наличием в их молекулах «пиридинового» атома азота, легко подвергаемого протонированию (протонирование является первой стадией растворения этих полимеров в протонных растворителях).

По данным термомеханического анализа, температуры текучести ППБИ находятся в пределах от 350°C до 460°C (табл. 1, рис 2).

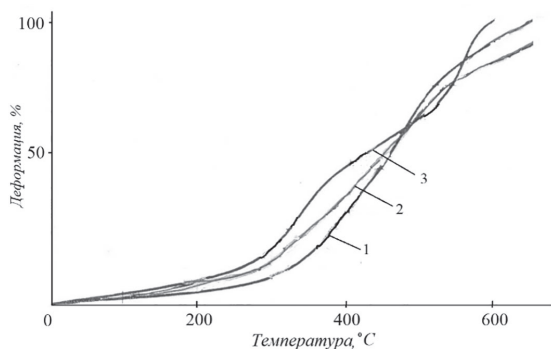


Рис. 2. Термомеханические кривые ППБИ: 1 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона; 2 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида; 3 – на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена.

Изучение термостойкости синтезированных ППБИ осуществлялось с применением метода динамического ТГА в воздушной среде. Согласно результатам динамического ТГА (скорость нагревания 5 град/мин), ППБИ теряли 10% массы в интервале от 490°C до 550°C (рис. 3).

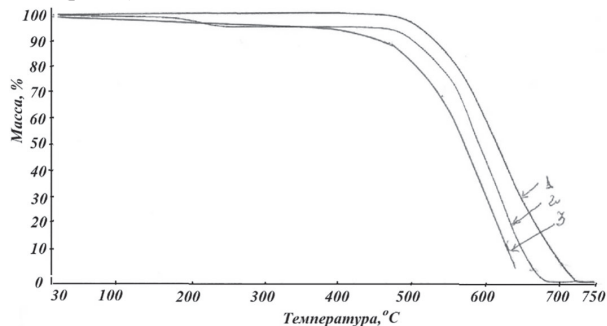


Рис. 3. Кривые ДТГА ППБИ: 1 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона; 2 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида; 3 – ППБИ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена.

Пленки на основе ППБИ были получены литьем из раствора *N*-МП на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики при комнатной температуре изготовленных образцов приведены в табл. 1

Как видно, полученные пленки характеризуются удовлетворительными значениями прочности при разрыве (σ_r от 91 до 101 МПа) и разрывного удлинения (ϵ_r от 19 до 27%) в зависимости от химической структуры ППБИ.

Методом ДСК согласно ГОСТ Р 55134–2012 и ГОСТ Р 55135–2012 было изучено термическое поведение полимеров, содержащих дихлорэтиленовые группы, при температурах от 25°C до 450°C. Скорость сканирования составляла 5°C/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца. У образцов, содержащих дихлорэтиленовые фрагменты, наблюдался интенсивный экзотермический пик с максимумом в области 250°C, вызванный, вероятно, протеканием процесса структурирования.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что введение шарнирных «мостиковых» групп в макромолекулы ППБИ сопровождается улучшением растворимости последних при сохранении высоких термических характеристик.

Литература

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 123–127. ISBN: 5-7237-0546-6.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 327.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A. L. Practical Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 11. ISBN: 978-1-84735-058-9.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пластические массы. 1991. №11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлораля // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т 53, вып. 6. С 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction // Polym. Polym. Compos. 2012. V.20. P. 845–852. DOI:10.1177/096739111202000911.
7. Kobayashi. Sh., Mullen K. Polyetherimide // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10. DOI: 10.1007/978-3-642-29649-2.
8. Кумыков Р.М., Вологирев А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Сварбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2018. 150 с. ISBN: 978-613-9-85626-2.
9. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 10. С. 14–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5994.
10. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлораля и ДДТ // Материаловедение. 2008. №2. С. 34–37. EDN: JKADMP.
11. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирофталевые ангидриды) и полиэфирфталимиды с улучшенной растворимостью на их основе // Пластические массы. 2007. №10. С. 17–20. EDN: IBQCFR.
12. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Агоева Э.А. Растворимые полиарилениэфиримиды на основе бис(п-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафталиновых ангидридов) // Пластические массы. 2025. №6. С. 32–36. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-32-36.
13. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A. New Alternating copolyimides by high temperature synthesis in benzoic acid medium // High Perform Polymers. 2004. V. 16. P. 89–100. DOI: 10.1177/0954008304038967.
14. Шифрина З.Б., Русанов А.Л. Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями // Успехи химии. 1996. Т. 65, №7. С. 648–658. DOI: 10.1070/RC1996v065n07ABEN000268.
15. Русанов А.Л., Битиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих *N*-фенил бензимидазольные циклы // Пластические массы. 1982. №8. С. 14–18.
16. Антонов А.В., Кузнецов А.А., Берендяев В.И., Лавров С.В., Гитина Р.М., Котов Б.В. Влияние условий синтеза и испытаний на термическую деструкцию полиэфиримидов // Высокомолек. соед. 1996. Т. 36, №1. С. 20–25.
17. Шахмузрова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, вып. 6. С. 28–39. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5557.
18. Вахтангшвили Л.В., Лекае Т.Б., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н. Линейные и «спи-тые» полиэфирохиноксалины на основе производных ДДТ // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33, №10. С. 790–794.
19. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Шаликиани М.О., Вахтангшвили Л.В., Лихачев Д.Ю. Полиароиленибензимидазолы на основе 2,3-бис(3,4-диаминофенил)хиноксалина // Высокомолек. соед. 2005. Серия Б. Т. 47, №2. С. 382–384.
20. Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Нескрепцова Е.В., Никитин Л.Н., Брума М. Синтез полинафтоиленбензимидазолов в «зеленой» сверхкритической среде // Доклады академии наук. 2013. Т 453, №3. С. 286–290. DOI: 10.7868/S086956521333013X.
21. Русанов А.Л., Шаликиани М.О., Булычева Е.Г. Бис(3,4-диаминофенил)-2,2-дихлорэтилен и растворимые полинафтоиленбензимидазолы на его основе // Высокомолек. соед. 1996. Серия Б. Т. 38, №6. С. 1061–1065.