

## АЛЛИЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

© Б. Ч. Холхоев<sup>1</sup>, К. Н. Бардакова<sup>2</sup>, О. С. Коркунова<sup>1</sup>, Н. В. Минаев<sup>2</sup>,  
П. С. Тимашев<sup>2,3,4</sup>, В. Ф. Бурдуковский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

<sup>2</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
108840, г. Москва, Троицк, ул. Пионерская, д. 2

<sup>3</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова,  
119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8-2

<sup>4</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4  
E-mail: holh\_bat@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2019 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 19 ноября 2020 г.

*Аллилированием поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолксида получены способные к фотоотверждению ненасыщенные полимеры со степенью функционализации, достигающей 95%. Показано, что аллил-функционализованные полибензимидазолы могут быть использованы для формирования термостойких механически прочных трехмерных структур методом лазерной стереолитографии.*

Ключевые слова: полибензимидазолы; фотополимерная композиция; лазерная стереолитография; трехмерные структуры; термостойкость

DOI: 10.31857/S004446182101014X

Ароматические полибензимидазолы — конструкционные полимеры, которые благодаря сочетанию хороших термических и физико-механических свойств перспективны для использования в авиационно-космической отрасли, машиностроении, ядерной энергетике, микроэлектронике и др. [1]. Однако большинство полибензимидазолов наряду с механической прочностью и термостойкостью характеризуются также высокими температурами плавления/размягчения (>350°C), что приводит к существенным энергозатратам при формировании изделий традиционными методами.

В последние годы для формирования трехмерных полимерных объектов все большее распространение получают методы 3D-принтинга, поскольку они позволяют существенно снижать технологические затраты и повышать скорость и точность воспроизведения компьютерных моделей объектов [2–4]. Наиболее

распространенными методами 3D-печати с использованием полимеров являются моделирование методом наплавления и лазерная стереолитография [2–4]. Моделирование методом наплавления является дешевой и простой в реализации технологией 3D-печати. Однако данный метод характеризуется сравнительно низким разрешением печати, что ограничивает его применение для получения изделий сложной формы и (или) малого размера. Использование в этом методе в качестве рабочего материала полибензимидазолов достаточно затруднительно ввиду их высокой температуры плавления. В противоположность этому методу лазерная стереолитография отличается высочайшей точностью печати и невысокой температурой процесса [2]. Этот подход основан на иницируемой лазерным излучением трехмерной сшивке фотополимерной композиции, содержащей соединения с реакционноспособными ненасыщенными группами.

Ароматические полибензимидазолы не содержат таких групп, однако они могут быть привиты к полимерным цепям в результате реакции нуклеофильного замещения по NH-группам бензимидазольных циклов. На данный момент в литературе отсутствуют примеры направленной функционализации полибензимидазолов ненасыщенными группами. В связи с вышеизложенным актуальной представляется задача разработки подходов к направленной химической модификации полибензимидазолов с целью прививки реакционноспособных групп, благодаря которым под действием лазерного излучения возможно образование сшитых трехмерных структур.

Цель работы — изучение возможности использования предварительно полученного аллил-функционализованного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида для создания трехмерных структур методом лазерной стереолитографии.

### Экспериментальная часть

$\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, ч.д.а., АО ХимРеактивСнаб),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ч., АО ХимРеактивСнаб), 25%-ный водный раствор  $\text{NH}_3$  (х.ч., АО ХимРеактивСнаб), изофталевую кислоту ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), аллилбромид (97%, Sigma-Aldrich), NaH (60% в минеральном масле, Sigma-Aldrich), хлористый метилен (ч., АО ХимРеактивСнаб) использовали без дополнительной очистки. N,N-Диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакууме. Октан перегоняли над твердым КОН. 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем. Для получения полифосфорной кислоты смесь 50 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 25 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  перемешивали при 90–100°C до полной гомогенизации.

Для получения поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида использовалась методика, аналогичная известным [5, 6]. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом для аргона, загружали изофталевую кислоту (0.9 г), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид (1.25 г) и полифосфорную кислоту (25 г). Реакционный раствор нагревали в течение 1 ч в инертной атмосфере до 200–210°C и вели синтез при этой температуре 16 ч. Горячую реакционную массу выливали в воду. Осажденный полимер промывали водой до pH 7, выдерживали в 0.1 М водном растворе аммиака в течение 1 ч и вновь промывали водой. Полимер сушили в вакууме при 100°C до постоянной массы. Выход 97%. Приведенная вязкость составляла 1.7 дл·г<sup>-1</sup> (N-метил-2-пирролидон, 20°C). ИК-спектр (KBr),

$\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3420 (N—H), 1632 (C=N), 1357 (C—N), 1215 (C—O—C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d6),  $\delta$ , м.д.: 13.1 (N—H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено(%): C 74.07, H 3.70, N 17.28. Найдено(%): C 73.92, H 3.89, N 17.12.

Аллил-функционализованные полимеры получали в две стадии. На первом этапе в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом и выводом для аргона, растворяли при перемешивании поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолксид (0.324 г, 0.001 моль) в 20 мл N,N-диметилацетамида при температуре 60–70°C. В полученный гомогенный раствор добавляли 0.08 г 60% NaH (0.002 моль). Полученную суспензию перемешивали в постоянном токе аргона при 80°C в течение 4 ч. При этом происходило изменение цвета раствора с коричневого на красный. После этого в раствор добавляли 0.173 мл (0.002 моль) аллилбромида. Перемешивание продолжали при 80°C в течение 24 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в октан. Выпавший полимер фильтровали, растворяли в хлористом метиле и вновь выливали в октан. Осадок фильтровали и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Вычислено для 100%-ного аллил-модифицированного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено (%): C 77.23, H 4.95, N 13.86. Найдено (%): C 75.42, H 4.78, N, 15.18.

Полимерные пленочные материалы получали методом полива из раствора в N,N-диметилацетамиде.

Для приготовления фотополимерной композиции аллил-функционализованный поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолксид растворяли в N-метил-2-пирролидоне при 50°C при интенсивном перемешивании. Затем добавляли фотоинициатор Irgacure 819. Полученный раствор дополнительно перемешивали в течение 24 ч до полной гомогенизации. Полученная композиция содержала 15 мас% аллил-функционализованного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида и 4 мас% Irgacure 819.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на спектрометрах WP-200 SY, 200.13 МГц (Bruker) и VXR-500S, 500 МГц (Varian). В качестве растворителя использовался DMCO-d6, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе STA 449 F3 (Netzsch) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>.

Исследование механических характеристик материалов проводилось с помощью испытательной машины Instron 4465 при температуре 20°C и влажности около 50% при скорости растяжения 2 мм·мин<sup>-1</sup>, количество параллельных измерений — 5. Пленочные образцы получены облучением фотополимерной композиции лампой ДРТ-220 в течение 10 мин с последующей сушкой в вакууме при 25°C 48 ч, 60°C 24 ч, 100°C 24 ч и 200°C 4 ч.

Компьютерную модель шестерни получали с использованием коммерческого 3D-сканера VT Mini (ООО «Объемные технологии»). Формирование трехмерных структур осуществляли на коммерческом 3D-принтере Form 2 (Formlabs). После 3D-печати и удаления остаточного материала модель последовательно сушили в вакууме при 25°C 48 ч, 60°C 24 ч, 100°C 24 ч и 200°C 4 ч.

### Обсуждение результатов

Целью первого этапа данной работы являлось получение ряда аллил-функционализированных поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксидов с различной степенью функционализации.

Прививку аллильных групп осуществляли в две стадии с использованием NaH в качестве основания и аллилбромид в качестве алкилирующего агента (см. схему) по аналогии с ранее описанными методиками [7, 8]. Степень модификации определяли методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей протонов групп —N—CH<sub>2</sub>— и ароматических протонов. Степень функционализации зависит от концентраций основания и алкилирующего агента и составляет от 18 до 95% (табл. 1). В <sup>1</sup>H

ЯМР-спектрах аллил-функционализированных полимеров присутствуют сигналы при 4.9 (—N—CH<sub>2</sub>—), 5.2, 5.4 и 6.1 м. д. (—CH=CH<sub>2</sub>) и практически отсутствуют сигналы NH-групп поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида при 13.1 м. д., в то время как ароматические протоны резонируют при 7.2–8.3 м. д. В ИК-спектрах модифицированных полимеров присутствуют полосы поглощения при ~3080 и ~2910 см<sup>-1</sup>, подтверждающие наличие групп —CH<sub>2</sub>.

Аллил-функционализированные поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида со степенью модификации более 40% в отличие от исходного полимера растворимы в хлорированных углеводородах (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>). В результате прививки аллильных групп также существенно улучшается растворимость полимеров в амидных растворителях, что, вероятно, связано с ослаблением межмолекулярных водородных связей. Увеличение степени модификации способствует лучшей растворимости полимеров. В частности, полимер со степенью модификации 95% способен образовывать растворы в амидных растворителях с концентрацией до 20 мас%.

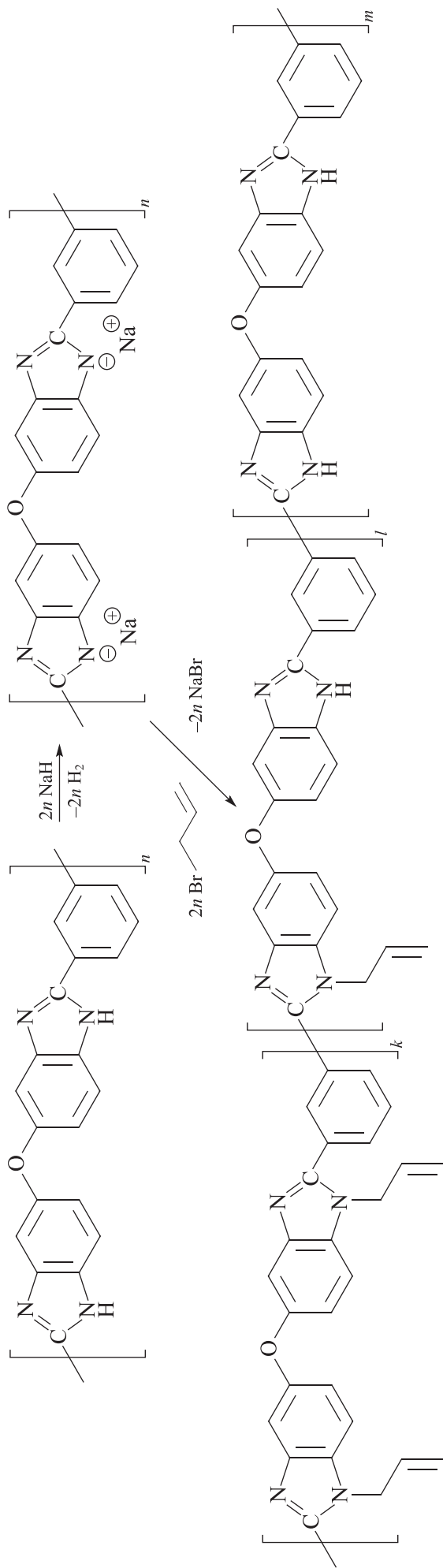
Целевая фотополимерная композиция представляла собой трехкомпонентную систему, состоящую из аллил-функционализированного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида со степенью модификации 95%, N-метил-2-пирролидона и фотоинициатора Irgacure 819. Для установления возможности фотоотверждения первоначально композиции различного состава облучали лампой ДРТ-220 в течение 10 мин. Было установлено, что в результате облучения ртутной лампой образуются гелеподобные материалы, состоящие из сшитого трехмерно-

Таблица 1

Условия и степень модификации поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида аллилбромидом по данным <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии

Мольное отношение NaH/поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазолоксид	Мольное отношение аллилбромид/поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазолоксид	Продолжительность синтеза, ч	Степень модификации, %
2	2	24	95
2	2	10	41
1.5	2	24	72
1.5	1.5	24	72
1	1	24	46
1	1	10	21
0.5	0.5	24	18
0	2	24	0

Схема синтеза аллил-функционализированного поли(2,2'-*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазолоксида



**Таблица 2**  
Физико-механические и термические характеристики материалов

Образец	Температура 10%-ной потери массы, °С	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %
Поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазол оксид	491	99.2 ± 3.4	17.3 ± 2.2
Аллил-функционализированный поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазол оксид	417	87.8 ± 2.5	18.7 ± 2.5
Фотоотвержденный аллил-функционализированный поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазол оксид	468	142.3 ± 5.6	9.5 ± 1.2

го полимера и молекул растворителя. Для удаления растворителя образец подвергали сушке в вакууме при постепенном повышении температуры от 25 до 200°C. Установлено, что при содержании полимера 15 мас% происходила наименьшая изотропная усадка материала (45%).

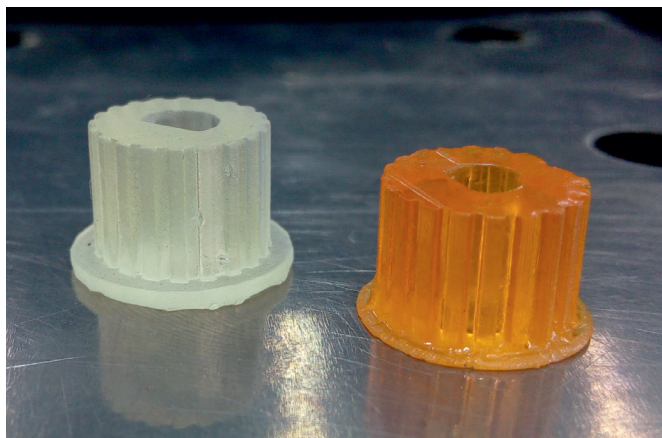
Пленка на основе исходного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксида обладает типичными для данного класса полимеров термостойкостью (491°C) и прочностью на разрыв (99.2 ± 3.4 МПа). Прививка аллильных групп к макромолекулам поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксида приводит к снижению температуры 10%-ной потери массы до 417°C (табл. 2), а также к ухудшению прочностных характеристик пленок, что обусловлено более низкой стойкостью аллильных групп к термическому воздействию и ослаблением межмолекулярных взаимодействий. После высушивания органогеля, полученного облучением фотополимерной композиции, образуется материал с термической стабильностью 468°C. Кроме того, в результате образования

трехмерных сшитых структур происходит увеличение прочности пленочного материала на разрыв практически на 50% по сравнению с исходным полимером. Таким образом, продемонстрирована возможность получения трехмерных сшитых структур на основе поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксида, отличающихся хорошими термическими и физико-механическими характеристиками.

В ходе 3D-печати с использованием разработанной фотополимерной композиции происходит образование органогеля, высушивание которого в ранее описанных условиях приводит к удалению растворителя и равномерной усадке структуры на 45%. Поскольку усадка изотропна и практически не зависит от архитектуры создаваемого объекта, это позволяет достаточно точно прогнозировать размеры конечной структуры. Полученная модель имеет аналогичную тестовым образцам термостойкость. Разработанные подходы позволяют с высокой точностью воспроизводить оригинальный трехмерный объект (см. рисунок), что в сочетании с отличными термическими и физико-механическими свойствами полимерного материала позволяет рассчитывать на дальнейшее использование полученной фотополимерной композиции для создания деталей и узлов конструкционного назначения методом лазерной стереолитографии.

### Выводы

Показано, что с использованием NaN в качестве основания и аллилбромид как алкилирующего агента могут быть получены поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксиды, содержащие реакционноспособные аллильные группы. Установлено, что наибольшая степень модификации достигается при осуществлении синтеза при 80°C в течение 24 ч. Благодаря наличию ненасыщенных аллильных групп модифицированные полибензимидазолы способны



Оригинальная модель шестерни (слева) и структура, сформированная методом лазерной стереолитографии (справа).

образовывать шитые трехмерные структуры под действием УФ-излучения. Фотоотвержденный аллил-функционализированный поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксид обладает более низкой термостойкостью по сравнению с исходным полимером, однако существенно превосходит его по механическим характеристикам пленочных материалов. Фотополимерная композиция на основе аллил-функционализованного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазола может использоваться для формирования трехмерных объектов заданной архитектуры методом лазерной стереолитографии с использованием коммерческого 3D-принтера.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10051) в части получения фотополимерной композиции, а также в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН в части синтеза аллилированного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазола оксида.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Б. Ч. Холхоев, О. С. Коркунова, В. Ф. Бурдуковский разработали концепцию работы и спланировали эксперимент; Б. Ч. Холхоев, О. С. Коркунова синтезировали аллилированный поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазол оксид, провели его характеризацию и получили фотополимерную композицию; К. Н. Бардакова, Н. В. Минаев и П. С. Тимашев провели характеризацию фотополимерной композиции и исследовали закономерности 3D-печати; О. С. Коркунова исследовала эксплуатационные характеристики полимерных материалов; Б. Ч. Холхоев и В. Ф. Бурдуковский участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

### Информация об авторах

Холхоев Бато Чингисович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5963-1099>

Бардакова Ксения Николаевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3942-5706>  
Коркунова Ольга Сергеевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7728-4388>  
Минаев Никита Владимирович, к.ф.-м.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6998-6344>  
Тимашев Петр Сергеевич, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7773-2435>  
Бурдуковский Виталий Федорович, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3104-3591>

### Список литературы

- [1] Aili D., Yang J., Jankova K., Henkensmeier D., Li Q. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. P. 12854–12886. <https://doi.org/10.1039/d0ta01788d>
- [2] Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N 15. P. 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
- [3] Stansbury J. W., Idacavage M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities // *Dent. Mater.* 2016. V. 32. N 1. P. 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>
- [4] Farahani R. D., Dube M., Therriault D. Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites: Manufacturing techniques and applications // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 28. P. 5794–5821. <https://doi.org/10.1002/adma.201506215>
- [5] Leykin A. Yu., Fomenkov A. I., Galpern E. G., Stankevich I. V., Rusanov A. L. Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing condensation media // *Polymer*. 2010. V. 51. N 18. P. 4053–4057. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.053>
- [6] Iwakura Y., Uno K., Imai Y. Polyphenylenebenzimidazoles // *J. Polym. Sci. A*. 1964. V. 2. N 6. P. 2605–2615. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020611>
- [7] Maity S., Sannigrahi A., Ghosh S., Jana T. N-alkyl polybenzimidazole: Effect of alkyl chain length // *Eur. Pol. J.* 2013. V. 49. N 8. P. 2280–2292. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.011>
- [8] Gieselman M. B., Reynolds J. R. Aramid and imidazole based polyelectrolytes: Physical properties and ternary phase behavior with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid // *Macromolecules*. 1993. V. 26. N 21. P. 5633–5642. <https://doi.org/10.1021/ma00073a016>