

УДК 541.64+678.675

ХИМИЯ

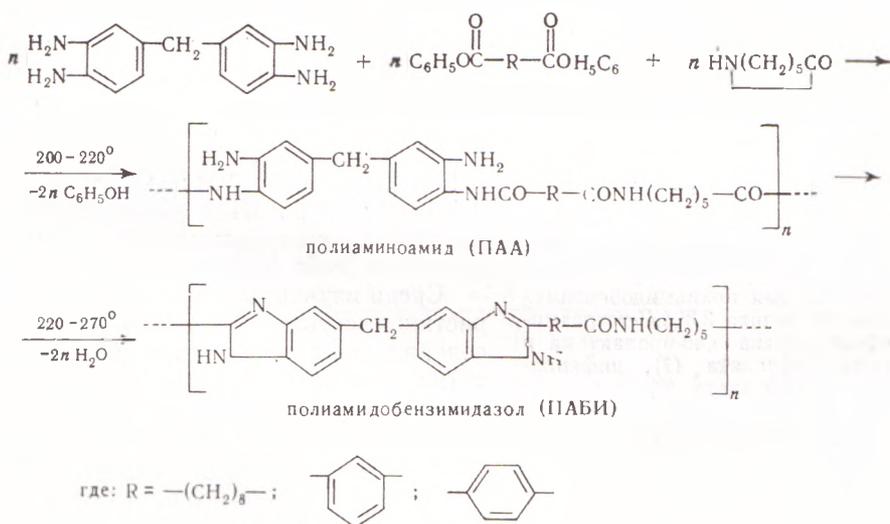
А. А. ИЗЫНЬЕВ, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Ж. П. МАЗУРЕВСКАЯ

ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Нами получен ряд новых полиамидобензимидазолов с использованием в качестве амидообразующего реагента ϵ -капролактама в отличие от известных полиамидобензимидазолов, полученных нами ранее (¹, ²) на основе ароматических тетрааминов, дифенилового эфира себадиновой кислоты и гексаметилендиамина.

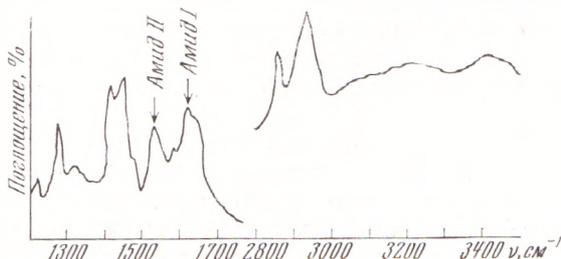
Сополимеры были получены из эквимолекулярных количеств 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (ТАДФМ), ϵ -капролактама (КЛ) и дифениловых эфиров себадиновой (ДФС), изофталевой (ДФИ) и терефталевой (ДФТ) кислот по методике, описанной ранее (¹).

Процесс образования полиамидобензимидазолов можно представить следующей схемой:



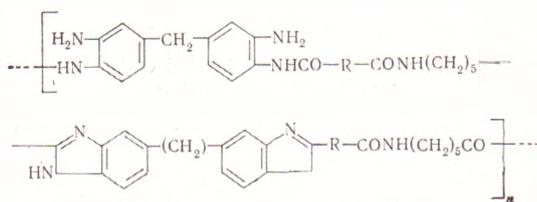
В результате полициклоконденсации образуется сополимер, а не смесь гомополимеров, на что указывает растворимость полученных полиамидобензимидазолов в трикрезоле, так как соответствующие гомополибензимидазолы не растворяются в трикрезоле.

Рис. 1. И.-к. спектры полиамидобензимидазола, полученного на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, дифенилсебадината и ϵ -капролактама при их эквимолекулярном соотношении



Приведенные в табл. 1 данные элементного анализа полученных полимеров соответствует составу сополимеров.

Судя по элементному составу смешанные полиамидобензимидазолы имеют сложную структуру и содержат в своей макромолекуле аминоконидные, имидазольные и амидные звенья:



Данные и.к. спектроскопии, приведенные на рис. 1, также подтверждают наличие в сополимерах амидных звеньев. В и.к. спектрах наблюдаются полосы поглощения при $1680-1630\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний $\text{C}=\text{O}$ вторичных амидов (полоса амид I) и $1570-1515\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний NH (полоса амид II) (3).

Полученные полимеры представляют собой стеклообразные роговидные продукты от коричневого до темно-вишневого цветов, растворимые в концентрированных серной и муравьиной кислотах, при нагревании — полностью в трикрезоле и частично в диметилформамиде, бензиловом спирте и ледяной уксусной кислоте.

Сополимеры имеют высокие приведенные вязкости их 0,5% растворов в муравьиной кислоте, равные 1,30—1,95 дл/г.

Нами изучены свойства сополимеров, полученных на основе смесей ТАДФМ : ДФС : КЛ, ТАДФМ : ДФИ : КЛ и ТАДФМ : ДФТ : КЛ с различными молярными соотношениями исходных компонентов (табл. 2).

Среди изученных систем наибольшей растворимостью обладают сополимеры, содержащие в цепи макромолекулы остатки себаценовой кислоты. Так, сополимер, содержащий в исходной смеси

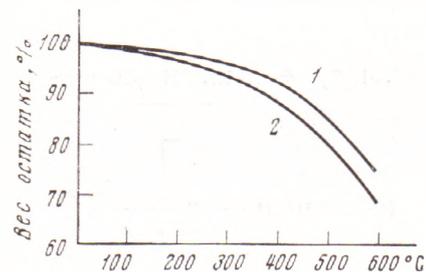


Рис. 2. ТГА для полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана ϵ -капролактама и дифенилтерефталата (1), дифенилизофталата (2)

0,8 мол. ϵ -капролактама, растворяется в трикрезоле уже на холоду, в диметилформамиде растворяется полностью при незначительном нагревании.

Следует отметить, что с увеличением мольной доли ϵ -капролактама в реакционной смеси также наблюдается некоторое улучшение растворимости сополимеров, содержащих в цепи остатки ароматических кислот. Во всех полученных нами сополимерах с увеличением содержания остатков ϵ -капролактама в полиамидобензимидазолах температура размягчения, постепенно понижаясь, проходит через минимум, соответствующий составу 0,2 мол. ароматического тетраамина и 0,8 мол ϵ -капролактама.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, с увеличением содержания полиамидной части в сополимере во всех случаях увеличивается степень его кристалличности, в то время как соответствующий полибензимидазол, не содержащий амидных звеньев, обладает аморфной структурой.

Среди синтезированных полиамидобензимидазолов наибольшей термостойкостью обладают сополимеры на основе терефталевой кислоты. По данным динамического термогравиметрического анализ, приведенным на рис. 2, сополимер, полученный из эквимолекулярных количеств 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, ϵ -капролактама и дифенилтерефталата, начи-

Таблица 1

Элементный состав полиамидобензимидазолов на основе ε-капролактама

	R	Найдено, %			Вычислено, %		
		C	H	N	C	H	N
ПАА *	-(CH ₂) ₅ -	68,71	8,36	14,11	68,61	8,14	13,79
ПАБИ **		72,74	8,07	14,09	73,85	7,91	14,85
ПАА		68,89	6,28	15,08	68,77	6,11	14,85
ПАБИ		73,61	5,91	15,81	74,46	5,79	16,08
ПАА		69,01	6,41	15,16	68,77	6,11	14,85
ПАБИ		73,42	6,01	15,63	74,46	5,79	16,08

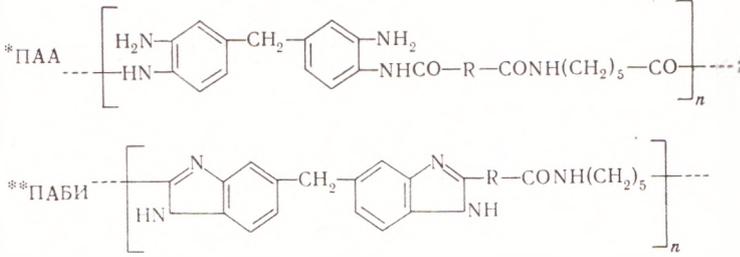


Таблица 2

Свойства полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, ε-капролактама и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот

Молярные соотношения исходных реагентов	η _{сп} при 0,5% раствора полимера в HCOOH	T-ра рамягч., °C	Растворимость						T-ра нач. разлож., °C (10% потеря)
			в серной кислоте	в муравьиной кислоте	в трикрезоле	в диметилформамиде	в бензиловом спирте	в лед. укс. кислоте	
ТАДФМ:ДФС:КЛ									
1,0:1,0:0,0	4,62	260—270	4	4	1	1	1	1	220—230
0,8:0,8:0,2	2,13	200—210	4	4	1	1	1	1	
0,6:0,6:0,4	2,01	190—200	4	4	1	1	1	1	
0,5:0,5:0,5	1,95	180—190	4	4	3; 2	1	3; 1	1	
0,4:0,4:0,6	1,60	170—180	4	4	3; 2	1	3; 1	1	
0,2:0,2:0,8	0,88	150—160	4	4	4	2	3; 1	1	
0,0:0,0:1,0	—	210—230							
ТАДФМ:ДФИ:КЛ									
1,0:1,0:0,0	1,82	380—390	4	4	1	1	0	0	320—330
0,8:0,8:0,2	1,50	340—350	4	4	1	1	0	0	
0,6:0,6:0,4	1,48	290—300	4	4	1	1	0	0	
0,5:0,5:0,5	1,34	250—260	4	4	2	1	1	1	
0,4:0,4:0,6	1,12	200—210	4	4	2	1; 2	1	1	
0,2:0,2:0,8	0,72	120—130	4	4	2	1; 2	1	1	
0,0:0,0:1,0	—	210—230							
ТАДФМ:ДФТ:КЛ									
1,0:1,0:0,0	1,06	400—410	4	4	0	1	0	0	380—390
0,8:0,8:0,2	1,70	365—375	3; 2	3; 2	0	1	0	0	
0,6:0,6:0,4	1,66	315—325	3; 2	4	0	1	0	0	
0,5:0,5:0,5	1,30	285—295	4	4	0	1	1	1	
0,4:0,4:0,6	1,20	240—250	4	4	1	1; 2	1	1	
0,2:0,2:0,8	1,18	180—190	4	4	2	1; 2	1	1	
0,0:0,0:1,0	—	210—230							

Примечание. 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворяется в кипящем растворителе частично; 2 — растворяется в кипящем растворителе полностью; 3 — растворяется на холоду частично; 4 — растворяется на холоду полностью.

нает интенсивно разлагаться при температуре 350° и при 600° теряет ~30% своего первоначального веса.

Институт естественных наук
Бурятского филиала
Сибирского отделения Академии наук СССР
Улан-Удэ

Поступило
10 I 1974

Институт элементоорганических соединений
Академии наук
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., *Высокомолек. соед.*, т. 6, 901 (1964). ² В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изныев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 2104. ³ Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, ИЛ, 1957.