

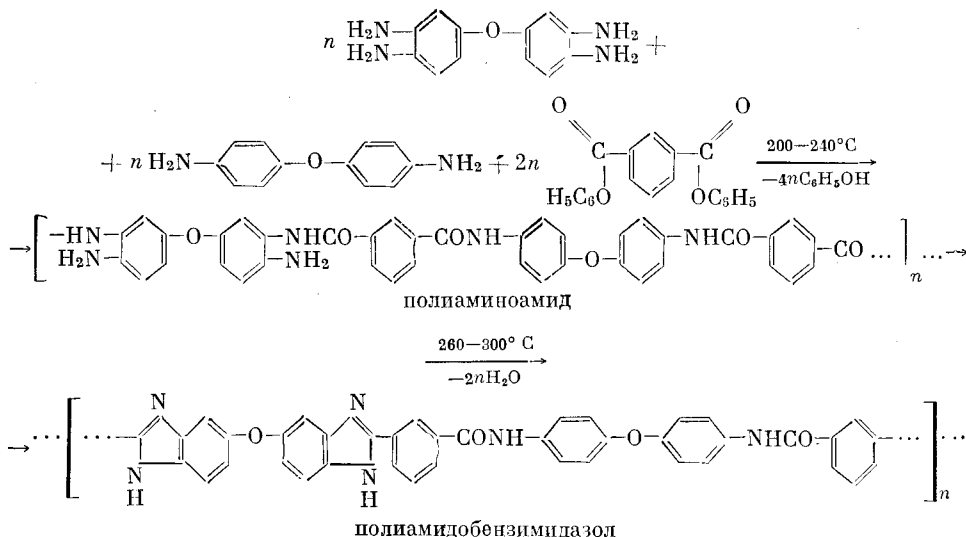
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. А. ИЗЫНЬЕВ, П. С. НОВАК

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛ**

Ранее (^{1, 2}) нами была показана возможность получения алифатических полиамидобензимидазолов. В работе (³) мы описали способ получения ароматических полиамидобензимидазолов на основе ароматических тетрааминов, диаминов и дикарбоновых кислот.

Целью данной работы было выяснение некоторых закономерностей процесса образования ароматических полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилизофталата.

Синтез сополимеров проводили по методике (⁴). Процесс образования полиамидобензимидазолов можно представить следующей схемой:



Исходные 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый и 4,4'-диаминодифениловый эфиры получены по методике (⁵), их т. пл. 154—155° и 191—192° соответственно. Дифенилизофталат получен по способу (⁶) сплавлением соответствующего дихлорангидрида с фенилом и очищен перекристаллизацией из метанола, т. пл. 138—139°.

Полученные сополимеры представляют собой коричневые стеклообразные продукты, растворяющиеся на холоду в концентрированных серной и муравьиной кислотах, амидных растворителях, при нагревании полностью или частично в трикрезоле, бензиловом спирте и ледяной уксусной кислоте.

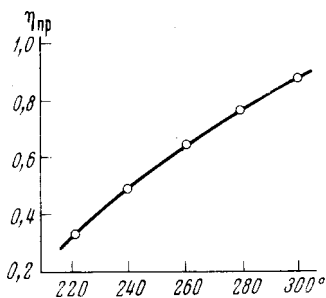


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5% раствора сополимера на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилизофталата в муравьиной кислоте от температуры реакции

ного цикла с образованием полиамидобензимидазола. Результаты элементного анализа сополимеров, полученных при различных температурах, свидетельствуют в пользу этого механизма (табл. 1).

Элементный состав продуктов, полученных при температуре 200—220°, соответствует полиаминоамидному звену, а элементарный состав

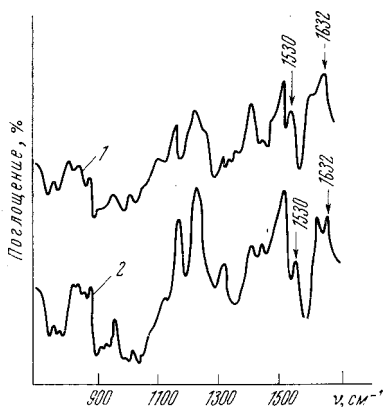


Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры сополимеров, полученных на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилизофталата при различных температурах: 1 — 240°, 2 — 300°

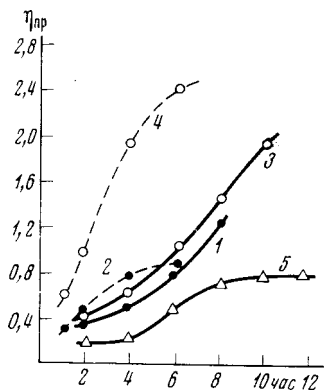


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости 0,5% раствора полимера на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилоксида и дифенилизофталата в муравьиной кислоте от продолжительности реакции при различных температурах: 1 — 280°; 2 — 280° вакуум 1—2 мм рт. ст.; 3 — 300°; 4 — 300° вакуум 1—2 мм рт. ст.; 5 — 240°

продуктов, полученных при 300°, приближается к составу звена соответствующего полиамидобензимидазола.

И.-к. спектры полученных продуктов (рис. 2) также подтверждают структуру полученных сополимеров. С повышением температуры реакции интенсивность полос поглощения в области 1632 см⁻¹, обусловленная колебаниями >C=O вторичных амидов (полоса амид-I) и деформационных колебаний NH-групп при 1520 см⁻¹ (амид-II), уменьшается, что объясняется увеличением содержания в сополимере бензимидазольных циклов.

Таблица 1

Элементный состав и приведенная вязкость растворов сополимеров на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилизофталата, полученных при нагревании в течение 6 час. при различных температурах

Т-ра реакции, °С	С, %	Н, %	Н, %	Приведенная вязкость 0,5% раствора сополимера в НСООН
200—220	69,68	4,31	12,22	0,30
240	69,73	4,28	12,29	0,48
260	70,93	4,21	12,46	0,58
30С	72,11	4,16	16,56	0,90
320	—	—	—	Не растворяется

Примечание. Вычислено для элементарного звена полиаминоамида $C_{40}H_{30}N_6O_6$ (%): С 69,59; Н 4,37; N 12,16. Вычислено для элементарного звена полиамидобензимидазола $C_{40}H_{26}N_6O_4$ (%): С 73,38; Н 4,00; N 12,83.

Продолжительность реакции оказывает также значительное влияние на приведенную вязкость растворов сополимеров (рис. 3). При высоких температурах (280, 300°) наблюдается возрастание вязкости по мере увеличения продолжительности реакции. Применение вакуума значительно ускоряет и углубляет процесс образования сополимеров (см. пунктирные

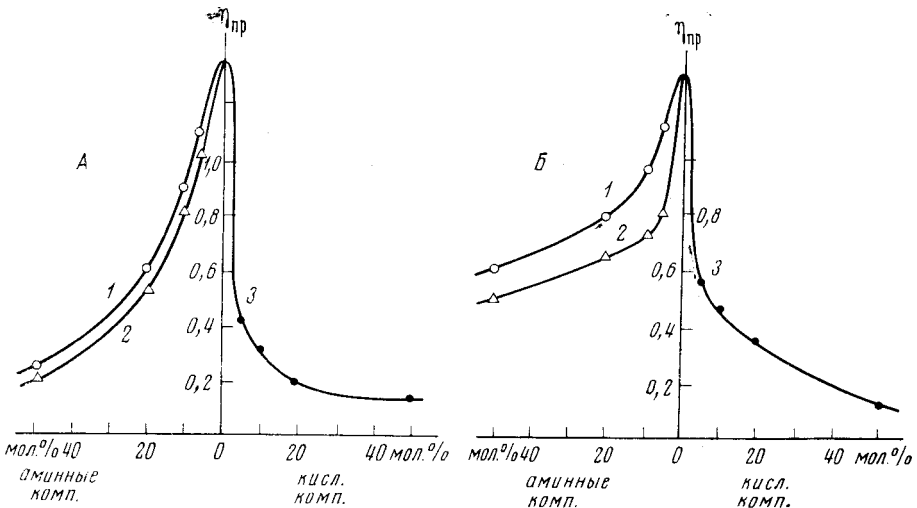


Рис. 4. Влияние соотношения исходных реагентов и добавок монофункциональных соединений на приведенную вязкость 0,5% растворов полиамидобензимидазолов в муравьиной кислоте, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилизофталата. А: 1 — избыток 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира; 2 — избыток 4,4'-диаминодифенилового эфира; 3 — избыток дифенилизофталата. Б: 1 — добавка α -нафтиламина; 2 — добавка *o*-фенилендиамина; 3 — добавка фенолового эфира бензойной кислоты

кривые 2, 4 на рис. 3). Нагревание при низкой температуре (240°) в течение первых 8 час. сопровождается медленным возрастанием вязкости, а после 8 час. нагревания увеличение продолжительности нагревания практически не сказывается на вязкости сополимеров.

Сополимеры с наибольшими значениями приведенной вязкости растворов образуются при эквимолекулярных соотношениях исходных реагентов. Введение даже небольшого избытка одного из компонентов приводит к резкому уменьшению молекулярного веса полимеров (рис. 4).

При исследовании влияния добавок монофункциональных реагентов на вязкость образующихся сополимеров той же природы, что и основные реагенты процесса, выяснено, что наличие в реакционной смеси небольшого количества монофункциональных реагентов значительно уменьшает приведенную вязкость растворов образующихся сополимеров. Сопоставление кривых на рис. 4 показывает, что действие кислоты оказывается несколько более сильным, чем действие добавок аминной природы.

На основании полученных данных, изучаемый процесс, по-видимому, нельзя отнести к обычному типу равновесной поликонденсации, характеризующейся наличием равновесного состояния, которое устанавливается в результате прямых процессов поликонденсации и обратных процессов деструкции макромолекул (⁴).

На первых этапах данного процесса, когда происходит в основном образование аминоконденсационных звеньев, реакция, очевидно, является равновесной и подчиняется некоторым ее закономерностям. Это относится, в частности, к влиянию избытка реагентов и добавок монофункциональных соединений. Последние реагируют с концевыми группами, образуя нерекционноспособные в условиях реакции группы и обрывая таким образом цепь.

На более поздних этапах реакции, когда макромолекулы в основном содержат амидобензимидазольные звенья, процесс, очевидно, теряет в какой-то степени равновесный характер, так как бензимидазольные циклы устойчивы и не деструктурируются в условиях реакции.

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

Поступило
7 X 1974

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. Изышев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 2104. ³ В. В. Коршак, А. А. Изышев, И. С. Новак, *Авт. свид. СССР № 358338*, 1972. ⁴ В. В. Коршак, *Хим. высокомолекулярных соединений*, Изд. АН СССР, 1950, стр. 294. ⁵ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова, *Авт. свид. № 176398*, 1965. ⁶ J. Scheder, *Ber.*, В. 7, 707 (1874).