

УДК 541.6+541.66+547.78

ХИМИЯ

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

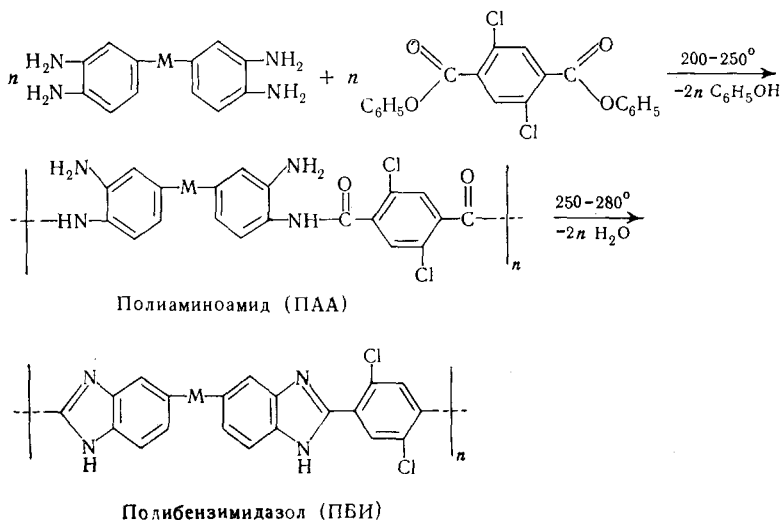
### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Известны (<sup>1-4</sup>) попытки синтезировать галогенсодержащие полибензимидазолы, имеющие в основной цепи перфторметиленовые цепочки, в которых сочетались бы гибкость и термостойкость полимера одновременно. Однако исследование продуктов реакции показало, что свойства полученных полимеров оказались хуже ожидаемых, так как полимеры начинали разлагаться при температурах выше 200°. Причиной неудач, связанных с синтезом такого рода полимеров, является интенсивно протекающая реакция дегидрофторирования. Эта же реакция обуславливает и низкую термостойкость синтезированных полимеров.

Целью настоящей работы было получение некоторых полибензимидазолов, содержащих атомы галогена, в частности хлора, в ароматическом ядре для выяснения влияния, оказываемого им на свойства полибензимидазолов. В качестве исходных соединений нами был использован ряд ароматических тетрааминов: 3,3'-диаминобензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан, 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон и дифениловый эфир 2,5-дихлортеререфталевой кислоты.

Синтез полимеров проводили поликонденсацией в расплаве в атмосфере инертного газа по методике, описанной ранее (<sup>5</sup>).

Образование хлорсодержащих полибензимидазолов можно представить следующей схемой:



где: M = —O—; —CH<sub>2</sub>—; —SO<sub>2</sub>—; —;

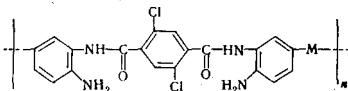
Полученные полимеры представляют собой коричневые порошки, растворимые в концентрированных серной и муравьиной кислотах, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и частично в диметилформамиде и ди-

## Свойства полибензимидазолов на основе ароматических тетрааминов и дифенилового эфира 2,5-дихлортерефталевой кислоты

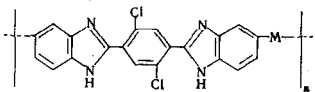
Звено полимера	$\eta_{\text{пр}}$ в НСООН, дл/г	Растворимость							Вещество	Найдено, %			Вычислено, %		
		в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	в НСООН	в DMCO	в N-МП	в DMFA	в DMAA	в TMC		C	H	N	C	H	N
	1,43	4	4	1	1	3,1	3,1	1	ПAA ПБИ	63,28	2,93	14,72	62,99 64,00	3,67 2,65	14,70 14,85
	1,62	4	4	2	3,1	3,1	3,1	3,1	ПAA ПБИ	60,75	3,06	14,09	55,95 61,08	3,26 2,56	13,05 14,24
	1,53	4	4	2	1	3,1	3,1	1	ПAA ПБИ	62,55	3,22	13,87	59,02 64,45	3,37 3,09	13,11 14,31
	1,32	4	4	4	4	4	4	4	ПAA ПБИ	60,25	2,82	13,76	54,32 61,03	3,11 2,42	12,88 14,20

Примечание. 1 — растворяется в кипящем растворителе частично; 2 — растворяется в кипящем растворителе полностью; 3 — растворяется на холоду частично; 4 — растворяется на холоду полностью. ДМСО — диметилсульфоксид; DMAA — диметилацетамид; N-МП — N-метил-2-пирролидон; DMFA — диметилформамид; TMC — тетраметилсульфон —

ПAA — полиаминоамид —



ПБИ — полибензимидазол —



метилацетамиде. Следует отметить несколько лучшую растворимость хлорсодержащих полибензимидазолов по сравнению с их аналогами, не содержащими хлора.

Из данных табл. 1 видно, что синтезированные полимеры имеют достаточно высокие молекулярные веса ( $\eta_{\text{пр}}=1,32-1,62$ ); а по термостойкости сравнимы с полибензимидазолами, не содержащими хлора.

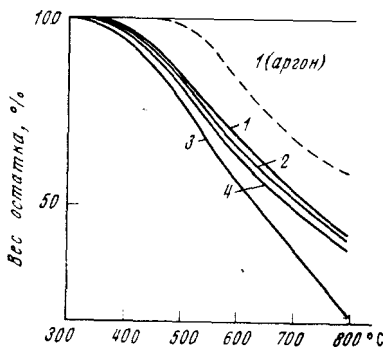


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полибензимидазолов на основе дифенилового эфира 2,5-дихлортерефталевой кислоты и 3,3'-диаминобензидина (1), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (2), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (3) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона (4)

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 1), хлорсодержащие полибензимидазолы имеют почти такую же термостойкость, как и не содержащие хлора аналоги. Кроме этого, нами были получены смещенные хлорсодержащие полибензимидазолы на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона, 3,3'-дианилино-4,4'-диаминодифенилсульфона и дифениловых эфиров изофталевой или терефталевой и 2,5-дихлортерефталевой кислот с различными молярными соотношениями реагентов. Смешанные хлорсодержащие полимеры имеют несколько лучшую растворимость, чем гомополимеры, и растворяются при нагревании полностью в амидных растворителях.

Кроме того, сополимеры на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и дифениловых эфиров изофталевой и 2,5-дихлортерефталевой кислот обладают весьма высокой приведенной вязкостью — 1,86—2,9 дл/г.

В то же время смешанные полибензимидазолы имеют более низкие температуры размягчения, чем гомополимеры, и уступают последним в

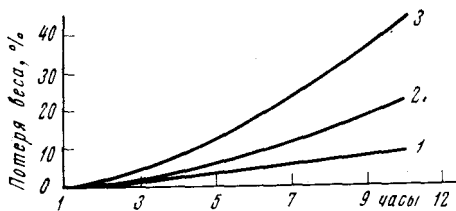


Рис. 2

Рис. 2. Изотермический анализ сополимера на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, дифенилтерефталата и дифенилового эфира 2,5-дихлортерефталевой кислоты, взятых в соотношении 1 : 0,7 : 0,3 при разных температурах: 1 — 350°; 2 — 400°; 3 — 450° С

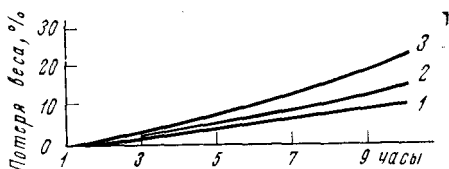


Рис. 3

Рис. 3. Изотермический анализ сополимеров на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, дифенилтерефталата и дифенилового эфира 2,5-дихлортерефталевой кислоты на воздухе при 350°, с молярными соотношениями реагентов: 1 — 1,0 : 0,7 : 0,3; 2 — 1,0 : 0,5 : 0,5; 3 — 1,0 : 0,3 : 0,7

термостойкости. Температуры начала разложения сополимеров ниже, чем у гомополимеров на 10—20°, при этом потеря в весе происходит более резко.

Наибольшую термостойкость среди сополимеров, согласно результатам изотермических испытаний, обнаружил полимер на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, дифенилтерефталата и дифенилового эфира 2,5-дихлортерефталевой кислоты с молярным соотношением 1,0 : 0,7 : 0,3 (рис. 2). При изотермическом нагреве сополимеров, полученных на основе тех же исходных реагентов, но с большим молекулярным содержанием

2,5-дихлортерефталевой кислоты, наблюдается (рис. 3) некоторое снижение термостойкости.

Весьма важным свойством хлорсодержащих полибензимидазолов и хлорсодержащих сополимеров 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 (содержание хлора 15–20%).

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

Поступило  
7 I 1974

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Я. Якубович, Г. Т. Розанцев и др., *Высокомолек. соед.*, т. 6, 838 (1964).  
<sup>2</sup> В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., *Высокомолек. соед.*, т. 6, 1251 (1964). <sup>3</sup> L. Plummer, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, v. A2, 2559 (1964). <sup>4</sup> D. Burmeister, M. Sander, K. H. Bergert, *Makromolec. Chem.*, v. 89, 199 (1965). <sup>5</sup> А. А. Изыиеев, В. В. Коршак и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1963, 1828.