

УДК 541.64+678.675

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. А. ИЗЫНЧЕВ, И. С. ПОВАК,
Е. М. ЕТОНОВА

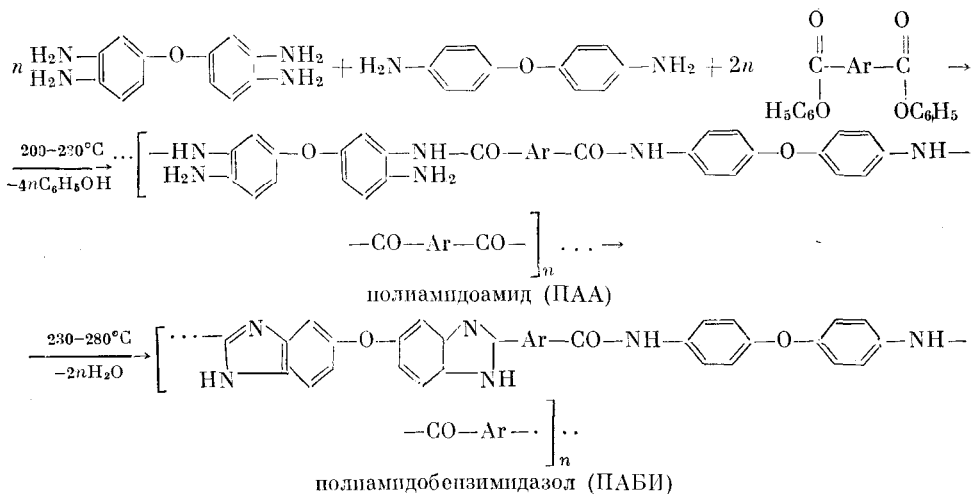
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

В предыдущих сообщениях Коршаком с сотрудниками (^{1, 2}) было показано, что при проведении поликонденсации смеси гексаметилендиамина с 3,3'-диаминобензидином или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном и с эфиром алифатической дикарбоновой кислоты вследствие одновременного протекания реакции полиамидирования и полициклизации наблюдается образование смешанных полиамидобензимидазолов. Вопрос о возможности получения смешанных полифениленамидобензимидазолов на основе ароматических тетрааминов, диаминов и дикарбоновых кислот в литературе не освещен.

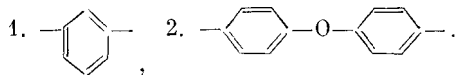
Целью настоящей работы и явилось выяснение возможности получения смешанных полифениленамидобензимидазолов.

В качестве объекта исследования мы взяли 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ТАДФО), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФО), дифениловые эфиры изофталевой кислоты (ДФИ) и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида (ДАДФО).

Образование смешанных полифениленамидобензимидазолов можно представить следующей схемой:



где Ar =



Поликонденсацию проводили нагреванием исходных реагентов в токе очищенного инертного газа при температуре 220–280°С в течение 6 час., причем 4 часа из них полимеры прогревали в вакууме 1–2 мм рт. ст. при температуре 280°С.

Полученные полиамидобензимидазолы представляют собой темно-коричневые стеклообразные продукты. Для всех полученных полимеров

Свойства смешанных полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилоксида и дифениловых эфиров изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида

Исходные мономеры и их молярное соотношение	Характеристическая вязкость растворов полимеров в H ₂ SO ₄	Приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в H ₂ SO ₄	Т-ра размягч., °С	Растворимость *					
				в H ₂ SO ₄	в HCOOH	в трикрезоле	в диметилформамиде	в лед. CH ₃ COOH	в бензиловом спирте
ТАДФО:ДАДФО:ДФИ									
0,0:1,0:1,0	---	0,26	400--420	4	1	0	1	0	0
0,2:0,8:1,0	---	0,36	360--380	4	1	1	4	0	0
0,4:0,6:1,0	---	0,41	340--360	4	1	2	4	0	1
0,5:0,5:1,0	0,44	0,64	320--340	4	4	2	4	1	1
0,6:0,4:1,0	---	0,79	300--310	4	4	2	4	1	1
0,8:0,2:1,0	---	1,56	310--320	4	4	2	4	1	1
1,0:0,0:1,0	---	2,76**	340--350	4	4	0	4	1	1
ТАДФО:ДАДФО:ДФДФО									
0,0:1,0:1,0	---	0,24	490--500	4	1	1	1	1	1
0,2:0,8:1,0	---	0,32	480--490	4	1	0	1	1	0
0,4:0,6:1,0	---	0,36	470--480	4	1	0	1	1	0
0,5:0,5:1,0	0,29	0,40	450--460	4	1	0	1	1	0
0,6:0,4:1,0	---	0,44	440--450	4	1	0	1	1	0
0,8:0,2:1,0	---	0,52	410--420	4	4	0	1	1	0
1,0:0,0:1,0	---	0,56	450--460	4	4	0	1	1	0

* 4 — растворяется полностью при комнатной температуре, 3 — растворяется частично при комнатной температуре, 2 — растворяется полностью при нагревании, 1 — растворяется частично при нагревании, 0 — при нагревании не растворяется.

** Вязкость 0,5% раствора сополимера в муравьиной кислоте.

определяли приведенную вязкость 0,5% растворов полифениленамидобензимидазолов в концентрированных серной и муравьиной кислотах, температуру размягчения, растворимость в различных растворителях. В ряде случаев определяли элементный состав полимеров, снимали п.-к. спектры, исследовали термостойкость некоторых сополимеров методами динамического термогравиметрического анализа и изотермического анализа. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, полиамид на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и дифенилизобфталата и полибензимидазол на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и дифенилизобфталата нерастворимы в трикрезоле, а полимеры на основе ТАДФО:ДФДФО:ДФИ полностью растворяются при нагревании в трикрезоле. Это показывает, что здесь наблюдается образование именно сополимеров, так как в случае образо-

Таблица 2

Элементный состав полиамидобензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилоксида и дифениловых эфиров изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида

№№ пп	Структурное звено полимера	Найдено, %			Вычислено, %		
		С	Н	Н	С	Н	Н
1а	ПАА, Ar=1	70,20	4,26	12,21	69,56	4,37	12,16
1б	ПАБИ, Ar=1	73,25	4,08	12,62	73,38	4,00	12,83
2а	ПАА, Ar=2	71,92	4,30	9,72	71,39	4,38	9,61
2б	ПАБИ, Ar=2	74,09	4,14	10,03	74,45	4,09	10,02

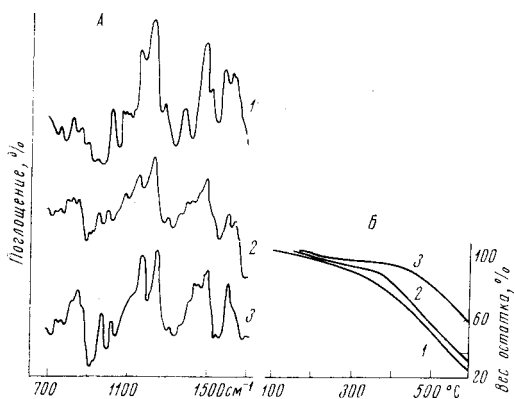


Рис. 1. И.-к. спектры (А) и динамический термогравиметрический анализ (Б) полиамидобензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилового эфира 4,4'-дикарбонсидифенилоксида при различных молярных соотношениях тетраамина — диамина: 1 — 0,2 : 0,8; 2 — 0,5 : 0,5; 3 — 0,8 : 0,2

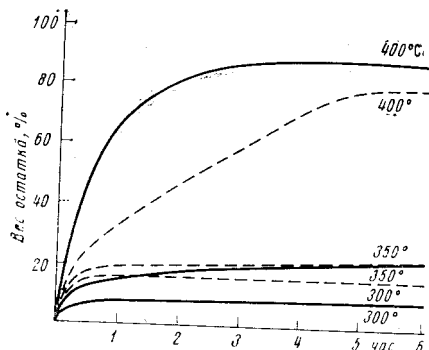


Рис. 2. Изотермический термогравиметрический анализ полиамидобензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дифенилового эфира 4,4'-дикарбонсидифенилоксида (сплошные кривые) и изофталевоы кислоты (штриховые) при различных температурах

вания гомополимеров обязательно были бы нерастворимые части (гомополимеры полибензимидазола и полиамида). Таким образом, можно сделать вывод, что при одновременном проведении реакции полициклизации и полиамидирования не происходит образования гомополимеров, и единственным продуктом является соответствующий сополимер — полифениленамидобензимидазол.

Из данных табл. 1 видно, что ароматические полиамидобензимидазолы на основе ТАДФО : ДАДФО : ДФИ обладают лучшей растворимостью в трикрезоле и диметилформамиде по сравнению с сополимерами на основе ТАДФО : ДАДФО : ДФДФО. Следует отметить, что с увеличением содержания в сополимерах бензимидазольных циклов увеличивается и молекулярный вес полимеров. Интересно отметить также, что с изменением состава изменяется температура размягчения сополимеров, проходя через минимум при 410–420°, который соответствует составу исходной смеси 0,8 мол. ТАДФО : 0,2 мол. ДАДФО : 1,0 мол. ДФДФО и 300–310°, который соответствует составу исходной смеси 0,6 мол. ТАДФО : 0,4 мол. ДАДФО : 1,0 мол. ДФИ. Дальнейшее повышение содержания в сополимере остатков 4,4'-диаминодифенилоксида приводит к повышению температуры размягчения (см. табл. 1).

Данные элементного состава полученных полимеров (табл. 2) соответствуют составу сополимеров. Следует отметить, что, судя по элементному составу, смешанные полиамидобензимидазолы имеют сложную структуру и содержат в своей макромолекуле амидные, имидазольные и амидные звенья. Аналогичное явление наблюдается в работах (1, 2).

И.-к. спектры поглощения полиамидобензимидазолов также подтверждают, что в сополимерах имеются амидные звенья (рис. 1А). В и.-к. спектрах сополимеров наблюдаются полосы поглощения при 1680–1630 см⁻¹, характерные для колебаний >C=O вторичных амидов (полоса амид-I), 1570–1515 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний >NH (полоса амид-II).

Нами исследована термостойкость некоторых сополимеров методом динамического термогравиметрического анализа (скорость нагревания 4,5 град/мин, в атмосфере воздуха). Полученные результаты приведены на рис. 1Б.

Согласно результатам изотермических испытаний сополимеров на основе ТАДФО : ДАДФО : ДФДФО при 300, 350 и 400° в течение 6 час. при нагревании на воздухе, потери в весе составляют 9,0, 22,0, 90,0% (рис. 2). Полиамидобензимидазолы на основе ТАДФО : ДАДФО : ДФИ, согласно результатам изотермических испытаний в аналогичных условиях, имеют потери в весе 15,0, 22,0, 80,0% соответственно.

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

Поступило
20 IX 1974

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
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. Изышев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 11, 2104 (1964).