

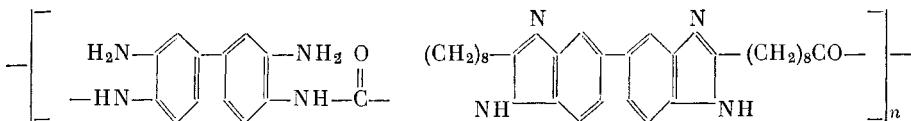
УДК 541.64+678.675

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ

IV. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ
3,3'-ДИАМИНОБЕНЗИДИНА, ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА
И ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыннеев,
Т. Н. Шишкина*

Ранее [1, 2] нами при изучении реакции образования полибензимидазолов было показано, что полимеры всегда содержат в своей цепи наряду с имидазольными циклами также и амидные звенья, соотношение между которыми изменяется в ходе реакции таким образом, что вначале преобладают амидные звенья, а под конец — имидазольные:

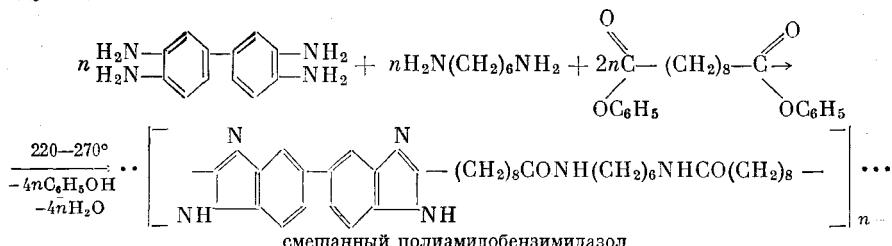


Полибензимидазол, полученный из 3,3'-диаминобензидина и дифенилсебацинат, обладал аморфной структурой и растворялся на холода только в концентрированных серной и муравьиной кислотах.

Вопрос о возможности получения смешанных полиамидобензимидазолов на основе тетраминов, диаминов и дикарбоновых кислот, а также закономерности этого процесса в литературе не описаны.

Целью настоящего исследования и являлось выяснение возможности получения смешанных полиамидобензимидазолов и выяснение некоторых закономерностей этого процесса. В качестве объекта исследования мы взяли 3,3'-диаминобензидин (ДАБ), гексаметилендиамин (ГМД) и дифенилсебацинат (ДФС) в молярном соотношении, равном 1 : 1 : 2.

Образование смешанных полиамидобензимидазолов можно представить следующей схемой:



Предварительную поликонденсацию проводили нагреванием исходных реагентов в токе азота, очищенного от кислорода, в течение определенного времени при требуемой температуре. Для этого конденсационную пробирку с реагентами проду-

вали чистым азотом при многократном чередовании откачки и наполнения и помещали в баню, нагретую до 220°. Реакционная смесь при этом плавилась. Затем температуру в течение получаса поднимали до необходимой для реакции температуры. Через два часа, когда расплав превращался в более или менее твердую массу, в конденсационной пробирке осторожно создавали вакуум 1 мм и поликонденсацию продолжали еще 2 часа при той же температуре. В некоторых случаях полученные сополимеры измельчали в порошок и дополнительно прогревали в вакууме 10⁻³ мм еще 2 часа при необходимой температуре. При прогреве в глубоком вакууме расплавы сополимеров всепениваются. Выходы полимеров количественные. Полученные сополимеры представляют собой темно-коричневые стеклообразные продукты.

Как видно из табл. 1, полученные нами полимеры полностью растворяются на холода в трикрезоле. Это показывает, что здесь наблюдается образование именно сополимеров, так как в случае образования гомополимеров обязательно была бы нерастворимая часть (гомополимер поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидацол). Таким образом, можно сделать вывод, что при одновременном проведении реакции поликонденсации и полииамидинирования не происходит образования гомополимеров, и единственным продуктом является соответствующий сополимер.

Таблица 1

Растворимость смешанных полииамидобензимидацолов, полученных из 3,3'-диаминообензидина, гексаметилендиамина и дифенилсебацинаты

Молярное соотношение ДАВ : ГМД	Растворимость * в					
	серной кислоте	муравьиной кислоте	трикрезоле	диметилформамиде	бензиловым спирте	ледяной уксусной кислоте
0,8 : 0,2	3	3	3	2	2	1
0,6 : 0,4	3	3	3	2	2	1
0,5 : 0,5	3	3	3	2	2	1
0,4 : 0,6	3	3	3	2	2	1
0,2 : 0,8	3	3	3	2	2	1

* 1 — растворяется в кипящем растворителе частично или при охлаждении выпадает осадок; 2 — растворяется в кипящем растворителе, при охлаждении не выпадает осадок; 3 — растворяется в холодном растворителе.

Для всех полученных полимеров определяли: приведенную вязкость 0,5%-ных растворов в концентрированной муравьиной кислоте и в трикрезоле, характеристическую вязкость в концентрированной муравьиной кислоте, температуру размягчения под слоем парафина, степень кристалличности (по рентгенографическим данным). В ряде случаев определяли элементарный состав полимеров, снимали ИК- и УФ-спектры, термомеханические кривые. Полученные результаты приведены в табл. 2.

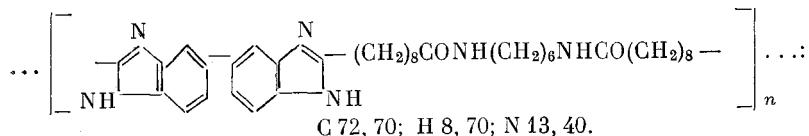
Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности нагревания на приведенную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в муравьиной кислоте

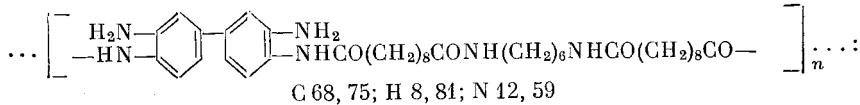
Поликонденсация в токе азота	Поликонденсация в вакууме (1 мм)		Дополнительная поликонденсация в глубоком вакууме (10 ⁻³ мм)		Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в муравьиной кислоте	Элементарный состав полимеров, %			
	продолжительность реакции, часы	температура, °С	продолжительность реакции, часы	температура, °С		температура, °С	температура, °С	температура, °С	
2	270	2	250	—	—	1,74	70,24	8,45	12,98
						70,13	8,56	12,72	
2	270	2	270	—	—	2,34	70,07	8,59	12,58
						69,99	8,40	12,63	
2	270	2	270	2	260	4,30	—	—	—
					270	6,30 *	—	—	—

* Приведенная вязкость определена для растворимой части полимера в концентрированной муравьиной кислоте.

Вычислено (%) для элементарного звена



Вычислено (%) для элементарного звена

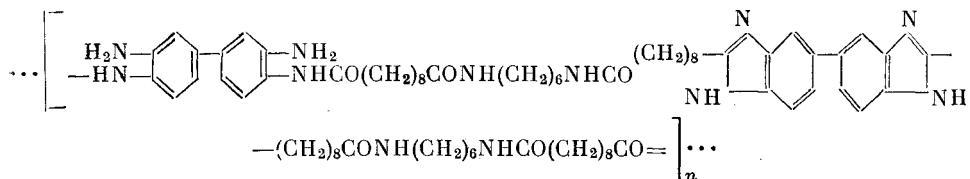


Как видно из табл. 2, повышение температуры реакции поликонденсации приводит к возрастанию молекулярного веса (приведенной вязкости

Рис. 1. Зависимость температуры размягчения смешанных полиамидобензимидазолов от соотношения исходных веществ



0,5%-ного раствора полимера). Применение глубокого вакуума позволяет значительно увеличить молекулярный вес (вязкость возрастает почти в 3 раза). Данные элементарного состава полученных полимеров соответствуют составу сополимеров. Следует отметить, что, судя по элементарному составу, смешанные полиамидобензимидазолы имеют сложную структуру и содержат в своей макромолекуле аминоамидные имидазольные и амидные звенья:



Следует отметить, что в смешанных полиамидобензимидазолах кристалличность средняя, в то время как полибензимидазолы имеют в основном

Таблица 3

Свойства смешанных полиамидобензимидазолов, полученных из 3,3'-диамиnobензидина, гексаметилендиамина и дифенилсебацината

Молярное соотношение DAB : ГМД	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в НCOOH	Характеристическая вязкость в НCOOH	Интервал температур течения, °C	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле	Степень кристалличности
1,0 : 0,0	4,98	—	286—290	—	Аморфный
0,8 : 0,2	3,48	3,21	214—218	1,24	Незначительная
0,6 : 0,4	3,44	3,16	190—195	1,21	Средняя
0,5 : 0,5	3,42	—	176—180	0,92	То же
0,4 : 0,6	2,34	1,88	170—174	1,08	» »
0,2 : 0,8	1,04	0,56	162—166	0,64	Выше средней
0,0 : 1,0	0,36	—	206—210	0,49	Кристаллический

аморфную структуру. Сополимер, полученный при молярном соотношении ДАБ : ГМД, равном 0,8 : 0,2, обладает низкой упорядоченностью кристаллических областей. Таким образом, с увеличением содержания полиамид-

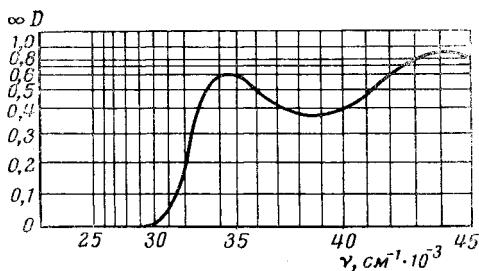


Рис. 2

Рис. 3. Термомеханические свойства сополимеров, полученных при различных условиях:

1 — 250°; 2 — 270°; 3 — прогретого в вакууме (10^{-3} мм) при 260°

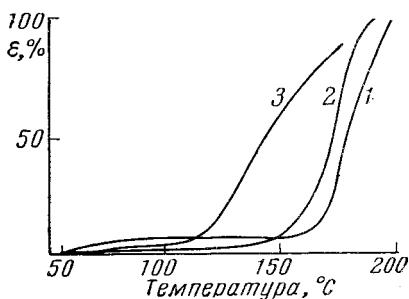


Рис. 3

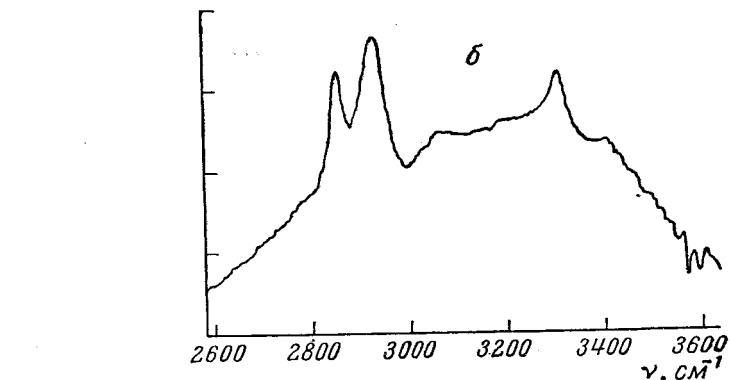
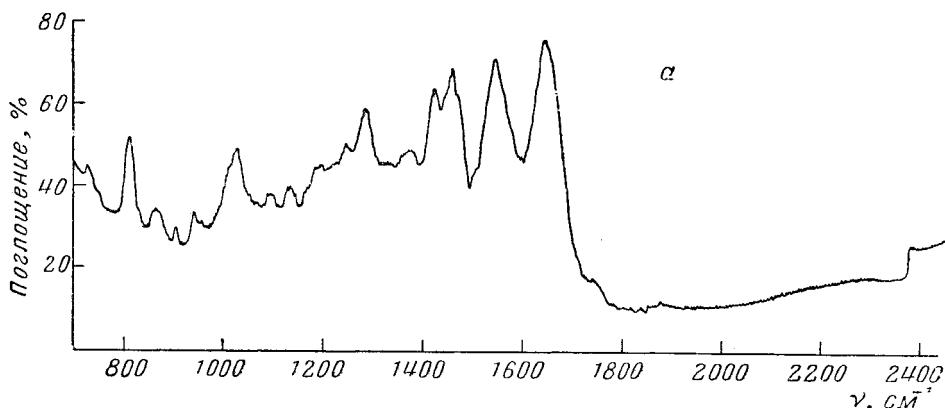


Рис. 4. ИК-спектр смешанного полиамидобензимидазола, полученного при 270°:
а — в области 800—2400 cm^{-1} ; б — в области 2600—3600 cm^{-1}

ной части в сополимере увеличивается его кристалличность (табл. 3).

Интересно отметить, что с изменением состава изменяется температура размягчения сополимеров, проходя через минимум при 164°, что показано на рис. 1. Из УФ-спектра (рис. 2) видно, что смешанный полиамидобензимидазол имеет максимум поглощения высокой интенсивности

в области $294 \text{ м}\mu$. Этот УФ-спектр аналогичен по виду спектру модельного соединения — 2,2'-диметил-5,5'-дibenзимидазола.

Аналогичное явление наблюдали Фогель и Марвел [3]. Кристалличность была определена в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС. Термомеханические кривые полимеров были сняты в лаборатории исследования полимеров (рис. 3). Спектры полимеров подтверждают предложенное строение (см. рис. 2 и 4, а, б).

Выводы

1. Показана возможность получения смешанных полиамидобензимидазов из 3,3'-диаминобензидина, гексаметилендиамина и дифенилового эфира себациновой кислоты.

2. Изучены некоторые закономерности получения смешанных сополимеров.

3. Получены смешанные сополимеры из 3,3'-диаминобензидина, гексаметилендиамина и дифенилсебацината, взятых в различных соотношениях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, **149**, 104, 1963.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **10**, 1828, 1963.
3. H. Vogel, C. S. MarveI, J. Polymer Sci., **50**, 511, 1961.

SYNTHESIS OF POLYMERS BY THE POLYCYCLIZATION REACTION

IV. SYNTHESIS OF MIXED POLYAMIDOBENZIMIDAZOLES FROM 3,3'-DIAMINOBENZIDINE, HEXAMETHYLENEDIAMINE AND DIPHENYL SEBACATE

V. V. Korshak, T. M. Frunze, A. A. Izynnev, T. N. Shishkina

Summary

It has been shown that mixed polyamidobenzimidazoles can be synthesized from 3,3'-diaminobenzidine, hexamethylenediamine and diphenyl sebacate. A study has been made of some of the relationships obtaining in the process.