

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 7

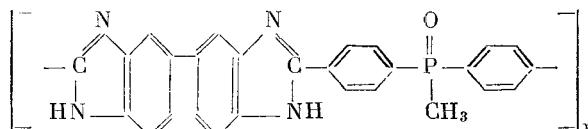
УДК 541.64+678.675

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ОДНОРОДНЫХ И СМЕШАННЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

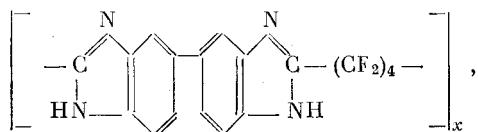
*B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев,  
Г. П. Лопатина*

Полибензимидазолы (ПБИА) являются новыми органическими полимерами, отличающимися необычайно высокой для органических полимеров термостойкостью. Синтез таких полимеров осуществляется при проведении поликонденсации тетрааминов и дикарбоновых кислот [1] или их эфиров [2, 3]. Ранее [4] нами были изучены закономерности образования полибензимидазолов на примере поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'-дibenзимидазола.

В настоящей работе была предпринята попытка получения некоторых новых типов однородных ПБИА, в частности содержащих фосфор:



и фтор:



а также некоторых смешанных ПБИА.

В табл. 1 приведены некоторые свойства синтезированных однородных ПБИА, а на рисунке, *a* — термомеханические свойства этих полимеров.

Из табл. 1 видно, что все полученные ПБИА, за исключением фторсодержащего, являются термостойкими полимерами, начинающими разлагаться при 400—520°. Синтез всех ПБИА осуществляли поликонденсацией в расплаве 3,3'-диаминобензидина (ДАБ) с дифениловым эфиром соответствующей дикарбоновой кислоты. Поликонденсация ДАБ с дифениловым эфиром перфторадипиновой кислоты при температурах выше 210° сопровождалась разложением продукта конденсации и выделением кислых продуктов. Вероятно, разложение в этом случае сопровождается выделением HF. Результаты анализа показывают, что повышение температуры реакции существенно сказывается на элементарном составе продуктов конденсации, приводя к значительному уменьшению содержания фтора. Так, например, продукт поликонденсации ДАБ с дифениловым эфиром перфторадипиновой кислоты, полученный при 210°, содержит (%): углерода 48,71, водорода 2,71, фтора 32,82 и азота 13,31, в то время как продукт конденсации тех же веществ, полученный при 250°, содержит (%): углерода 54,40, водорода 3,05, фтора 24,80 и азота 15,23.

Вычислено, %: а) для полиамида  $C_{16}H_{12}N_4F_8O_2$  — С 43,25; Н 2,72; F 34,24; N 12,61;  
б) для полибензимидазола  $C_{16}H_8N_4F_8$  — С 47,07; Н 1,98; F 37,23; N 13,72.

Полученные в результате конденсации продукты оказываются неплавкими и нерастворимыми.

При получении однородных ПБИА из одних ароматических соединений (ДАБ, терефталевой и изофталевой кислот) было обнаружено, что эти полимеры обладают значительно худшей растворимостью в органических растворителях, чем указывали Фогель и Марвел [2].

При выяснении влияния режима поликонденсации на вязкость растворов образующихся ПБИА в муравьиной кислоте (см. табл. 2) оказалось, что вне зависимости от режима поликонденсации растворимость полимеров оставалась низкой и вязкость растворов ПБИА можно было определять, используя лишь 0,2%-ный раствор полимера в муравьиной кислоте. При температурах реакции, равных  $300^\circ$  и выше, образуются нерастворимые полимеры. Образование нерастворимого полимера при повышении температуры может быть связано как со спиванием макромолекул в результате побочных реакций, так и с резким увеличением молекулярного веса образующегося полимера. Аналогичное явление — образование нерастворимого, неплавкого полимера — мы наблюдали и в случае синтеза поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'-дибензимидазола при повышенных температурах [4].

Следует отметить, что фосфорсодержащий ПБИА обладает значительно лучшей растворимостью, чем вышеуказанные однородные ПБИА. Этот полимер сравнительно легко растворяется в муравьиной и серной кислотах.

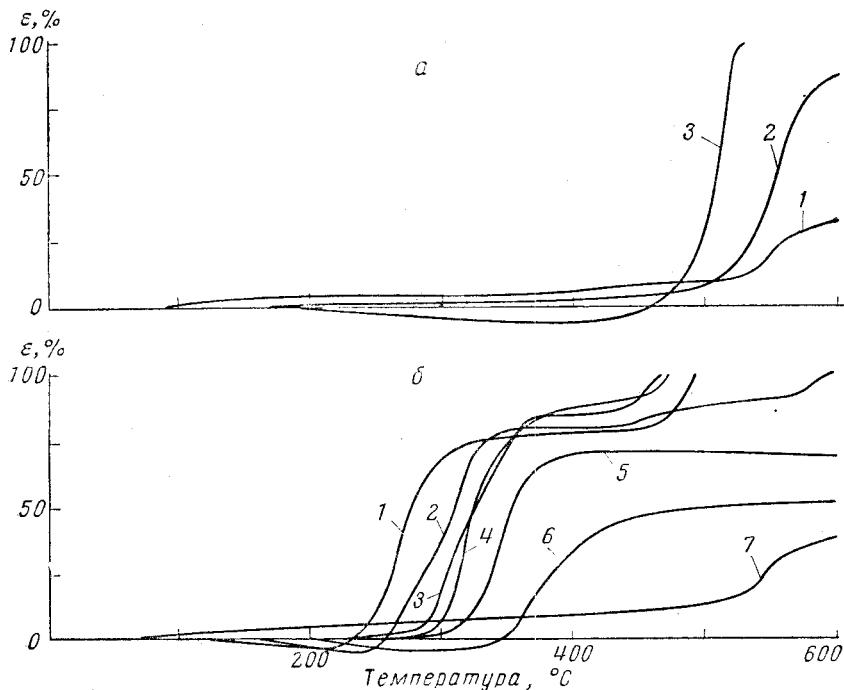
Таблица 2

**Влияние режима поликонденсации на приведенную вязкость полибензимидазола, полученного из дифенилового эфира изофталевой кислоты и 3,3'-диаминобензидина \***

Условия поликонденсации			Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте	Условия поликонденсации			Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте
температура, $^\circ\text{C}$	время, часы	вакуум, мм рт. ст.		температура, $^\circ\text{C}$	время, часы	вакуум, мм рт. ст.	
270	0,5	1	0,40	300	3,0	1	Нерастворим
270	1,0	1	0,44	320	0,5	1	»
270	2,0	1	0,47	320	0,5	$3 \cdot 10^{-2}$	»
270	4,0	1	0,50	260—280	3,5	$4 \cdot 10^{-2}$	»
270	8,0	1	0,80				

\*Поликонденсацию проводили в две стадии [4]. На первой стадии исходные вещества нагревали в токе азота при  $220$ — $260^\circ$  в течение 0,5 часа, затем в вакууме (1 мм) при  $260^\circ$  в течение 0,5 часа. После изменения образовавшегося полимера ( $\eta_{\text{прив}} = 0,20$ ) проводили дальнейшую поликонденсацию.

Кроме перечисленных однородных ПБИА, нами был получен ряд смешанных ПБИА на основе ДАБ и смесей дифениловых эфиров дикарбоновых кислот: а) терефталевой — изофтальевой; б) себациновой — изофтальевой и в) себациновой — терефталевой, взятых в различных соотношениях. Некоторые свойства полученных смешанных ПБИА приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что смешанные ПБИА, полученные из аромати-



Термомеханические свойства: а — полибензимидазолов, полученных из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров изофтальевой (1), терефталевой кислот (2) и окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина (3); б — смешанных полибензимидазолов, полученных из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров себациновой и терефталевой кислот

Молярное соотношение дифениловых эфир себациновой кислоты: дифениловый эфир изофтальевой кислоты: 1 — 1,0 : 0,0; 2 — 0,8 : 0,2; 3 — 0,6 : 0,4; 4 — 0,5 : 0,5; 5 — 0,4 : 0,6; 6 — 0,2 : 0,8; 7 — 0,0 : 1,0

ческих компонентов (ДАБ и дифениловых эфиров терефталевой и изофталевой кислот), являются неплавкими полимерами и обладают весьма ограниченной растворимостью, вследствие чего не было возможности даже определить вязкости растворов полученных полимеров. При рассмотрении данных, приведенных в табл. 4, видно, что растворимость этих смешанных ПБИА изменяется в зависимости от состава смеси исходных компонентов. С увеличением содержания в полимерах остатков терефталевой кислоты растворимость их несколько увеличивается. Однако улучшение растворимости, по сравнению с растворимостью однородных полимеров, незначительно. Растворимость полимеров в исследованных растворителях (см. табл. 4) ниже 0,2%. Полученные полимеры оказались нерастворимыми при комнатной температуре в таких сильнополярных растворителях, как крезол, уксусная кислота, бензиловый спирт, диметилформамид.

Смешанные ПБИА, содержащие наряду с ароматическими звеньями и звенья алифатических компонентов, отличаются по своим свойствам (по растворимости, температурам плавления, термостойкости) от смешанных ПБИА, полученных только из ароматических соединений (см. табл. 3

Таблица 3

## Некоторые свойства смешанных полибензимидазолов

Молярное соотношение дифениловых эфиров дикарбоновых кислот	Температура размягчения*, °C	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте
Терефталевая : изофталевая		
1,0 : 0	Не плавится	—
0,8 : 0,2	То же	—
0,6 : 0,4	»	—
0,5 : 0,5	»	—
0,4 : 0,6	»	—
0,2 : 0,8	»	—
0 : 1,0	»	—
Себациновая : изофталевая		
1,0 : 0	235	8,00
0,8 : 0,2	270	2,70
0,6 : 0,4	300	3,06
0,5 : 0,5	320	1,98
0,4 : 0,6	340	1,56
0,2 : 0,8	365	0,98
0 : 1,0	—	—
Себациновая : терефталевая		
0,8 : 0,2	255	2,88
0,5 : 0,5	—	1,58
0,2 : 0,8	—	—

\* Определена из термомеханических кривых.

и рисунок, б). На рисунке б приведены термомеханические свойства смешанных ПБИА, полученных из ДАБ и дифениловых эфиров изофталевой и себациновой кислот. В табл. 4 приведены результаты качественного исследования растворимости смешанных ПБИА, полученных из ДАБ и дифениловых эфиров ряда дикарбоновых кислот. Эти смешанные полимеры растворяются уже в более широком наборе растворителей, а растворимость полимеров несколько возрастает с увеличением содержания в них алифатического компонента (остатков себациновой кислоты).

Все синтезированные ПБИА являются термостойкими полимерами, начинающими разлагаться только при 400—500°, в зависимости от строения полимеров. Более детальное изучение термостойкости полученных полимеров будет приведено в следующей статье.

## Экспериментальная часть

3,3'-Диминобензидин был получен по методике, описанной ранее [4], т. пл. 179—180° (по литературным данным 179—180° [2]).

Дифениловые эфиры терефталевой и изофталевой кислот получали сплавлением фенола с дихлорангидридами соответствующих кислот. Температура плавления дифенилового эфира изофталевой кислоты 136° (по литературным данным 137—138° [5]), терефталевой кислоты 190—191° (по литературным данным 190—191° [5]).

Дифениловый эфир перфторадипиновой кислоты. В колбу с обратным холодильником помещали 2 г хлорангидрида перфторадипиновой кислоты и 1,2 г фенола. Смесь нагревали 3 часа при температуре кипения хлорангидрида (132°). Продукт реакции промывали декалином, а затем перекристаллизовывали из декалина. При перекристаллизации часть вещества осмоляется. Выход 55% от теорет., т. пл. 63—64°.

Найдено, %: C 48,95; 48,86; H 2,42; 2,40; F 34,36; 34,58.  
 $C_{18}H_{10}F_8O_4$ . Вычислено, %: C 48,88; H 2,28; F 34,37.

Поликонденсация. Общая методика проведения поликонденсации описана ранее [2, 4]. Условия синтеза для исследуемых ПБИА приведены в табл. 2.

### Таблица 4

## Растворимость смешанных полибензимидазолов, полученных из 3,3'-диамино-бензидина и дифениловых эфиров некоторых дикарбоновых кислот \*

\* + — растворим; — — нерастворим.

## Выводы

1. Синтезирован фосфорсодержащий полибензимидазол из 3,3'-диаминонобензидина и дифенилового эфира окиси *bis*-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина и изучены его свойства.

2. Осуществлен синтез смешанных полибензимидазолов из 3,3'-диаминонобензидина и дифениловых эфиров терефталевой, изофталевой и себациновой кислот и изучены их свойства.

# Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Brinker, I. M. Robinson, пат. США 2895948; Chem. Abstrs., 53, 18552, 1959.
  2. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
  3. I. E. Mulvaney, C. S. Marvel, там же, 50, 541, 1961.
  4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Куряшев, А. А. Изынцев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2019.
  5. Scheder, Ber. 7, 707, 1874.

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SOME HOMOGENEOUS AND MIXED POLYBENZIMIDAZOLES

**V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashev, G. P. Lopatina**  
Summary

The synthesis of a number of homogeneous and mixed polybenzimidazoles has been carried out and their properties have been investigated. The polybenzimidazoles were prepared by polycondensation of 3,3'-diaminobenzidine with the diphenyl esters of the following dicarboxylic acids: isophthalic, terephthalic, sebacic and *bis*-(*p*-carboxyphenyl)methylphosphin oxide. An attempt was also made to obtain fluorine-containing polybenzimidazole from the same tetramine and diphenyl perfluorodipitate