

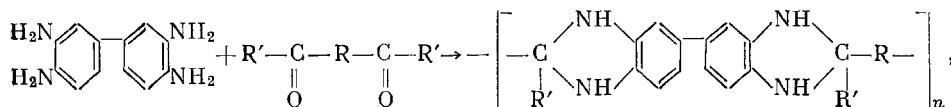
УДК 541.64+678.675

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛИНОВЫМИ
ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ*Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон*

В последнее время появилось большое число работ, посвященных получению термически стабильных полимеров, содержащих в основной цепи ароматические и гетероциклические звенья. Так, высокой термической стабильностью обладают полимеры, содержащие в основной цепи бензимидазольные [1, 2], оксиазольные и триазольные циклы [3], и некоторые другие полимеры.

Целью настоящей работы явилось получение новых термически стабильных полимеров, содержащих в основной цепи бензимидазолиновые звенья. Для этого впервые использована реакция 3,3',4,4'-тетрааминодифенила (ТАД) с диальдегидами и дикетонами. Синтез полимеров проводили методом поликонденсации в расплаве ТАД с терефталевым и изофталевым альдегидами, их ацеталиями, а также диацетилдифенилметаном и диацетилдифениловым эфиrom.

Реакция поликонденсации может быть представлена следующей схемой:

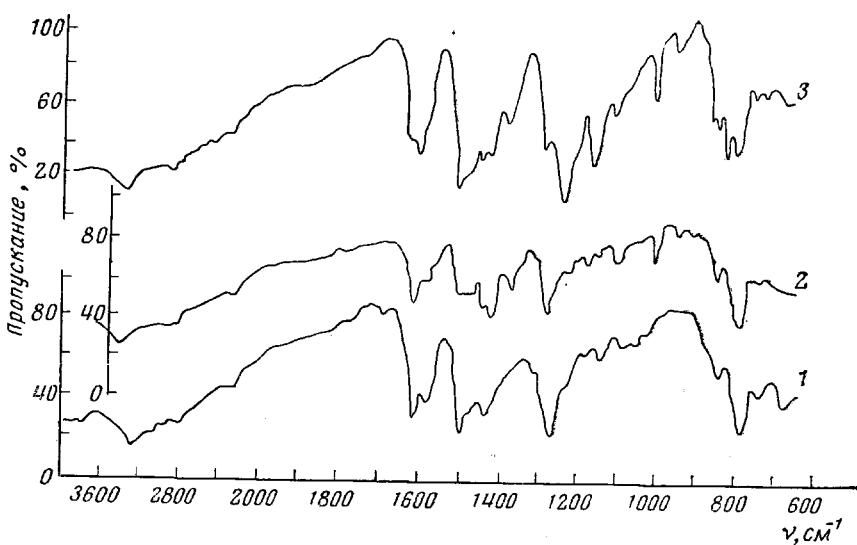


где: 1) $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-$; $\text{R}' = \text{H}$; 2) $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$; $\text{R}' = \text{CH}_3$;
3) $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-$; $\text{R}' = \text{CH}_3$.

Полученные полимеры представляли собой нерастворимые неплавкие порошки темно-коричневого цвета. Строение полимеров было подтверж-

Таблица 1
Термическая стабильность полимеров, содержащих
бензимидазолиновые звенья

Продукты поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенила с	Потеря веса полимера (%) при		
	300°	400°	500°
терефталевым альдегидом	2,99	12,27	48,1
изофталевым альдегидом	7,6	14,5	38,7
бутилациеталем терефталевого альдегида	3,0	13,2	34,6
бутилациеталем изофталевого альдегида	6,9	11,9	40,5
диацетилдифенилметаном	0,5	6,8	60,7
диацетилдифениловым эфи- ром	1,3	7,8	58,2



ИК-спектры полимеров, полученных поликонденсацией тетраминодифенила с дикарбонильными соединениями:

1 — терефталевым альдегидом, 2 — диацетилдифенилметаном, 3 — диацетилдифениловым эфиrom

дено ИК-спектрами. Наличие в спектрах интенсивных полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям NH -группы ($3300—3350 \text{ cm}^{-1}$), указывает на замыкание бензимидазолиновых циклов (см. рисунок).

Термическая стабильность полимеров представлена в табл. 1.

Экспериментальная часть

3,3',4,4'-Тетраамидофенил (ТАД) получали из бензидина нитрованием его в 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенил и последующим восстановлением его двуххлористым оловом в соляной кислоте [1]; т. пл. 178° (по литературным данным т. пл. $177—179^\circ$).

Терефталевый и изофталевый альдегиды получали из *n*-ксилола и *m*-ксилола обычным путем [4]; т. пл. терефталевого альдегида 115° (по литературным данным т. пл. $115—116^\circ$), т. пл. изофталевого альдегида 89° (по литературным данным т. пл. $89—90^\circ$).

Бутилацетали терефталевого и изофталевого альдегидов получали известным путем [5]. Свойства полученных ацеталей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства бутилацеталей изофталевого и терефталевого альдегидов

Ацеталь	Т. кип. при 4 мм, $^\circ\text{C}$	n_D^{21}	d_4^{21}	MR	
				найдено	вычислено
Бутилацеталь терефталевого альдегида	180—181	1,4802	0,964	116,3	116,0
Бутилацеталь изофталевого альдегида	190—192	1,4750	0,954	116,4	116,0

Диацетилдифенилметан получали ацетилированием дифенилметана хлористым ацетилом в сероуглероде в присутствии безводного хлористого алюминия [6]. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 92° (по литературным данным т. пл. $92—93^\circ$).

Диацетилдифениловый эфир получали из дифенилового эфира [7]. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 100° (по литературным данным т. пл. $100—101^\circ$).

Поликонденсацию ТАД с дикарбонильными соединениями проводили в токе инертного газа при нагревании в течение 3 час. при $250—270^\circ$ и 1 часа в вак-

кууме при остаточном давлении 0,1 мм при той же температуре. Для полученных полимеров определяли потерю веса при нагревании их на воздухе, при 300, 400 и 500° последовательно по одному часу при каждой температуре. Для растворимых полимеров была изменена характеристическая вязкость 1%-ного раствора в муравьиной кислоте при 20°.

Характеристическая вязкость полимера из диацетилдифенилметана составляет 0,10, из диацетилдифенилового эфира — 0,11. Образцы для ИК-спектров приготавливали прессованием с бромистым калием.

Авторы приносят благодарность Е. И. Покровскому за снятие ИК-спектров.

Выходы

Поликонденсацией 3,3',4,4'-тетрааминоdifенила с дикарбонильными соединениями впервые синтезированы полимеры, содержащие в основной цепи бензимидазолиновые звенья.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
3. C. I. Abschirle, C. S. Marvel, Makromolek. Chem., 44—46, 388, 1961.
4. Синтезы органических препаратов, сб. 3, Изд. ил. лит., 1952, стр. 397.
5. Ш. Мамедов, М. А. Аванесян, Ж. общ. химии, 32, 2836, 1962.
6. H. Duval, Compt. rend., 146, 341, 1908.
7. W. Dilthey, E. Bach, H. Crüterling, E. Haasdorfer, J. prakt. Chem., 117, 337, 1927.

SYNTHESIS OF NEW POLYMERS WITH BENZIMIDAZOLINE UNITS IN THE PRINCIPAL CHAIN

N. A. Adrova, A. M. Dubnova, M. M. Koton

Summary

Polymers with benzimidazoline units in the principal chain have been synthesized by polycondensation of 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl with aromatic dicarbonyl compounds. The latter comprised aromatic dialdehydes and their acetals and aromatic diacetyl compounds. The polymers were obtained in the form of non-fusible, light brown powders.