

УДК 678.675

**ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ  
3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА \***

**T. M. Фрунзе, B. B. Коршак, A. A. Изынеев**

Полибензимидазолы, описанные как нами [1, 2], так и другими авторами [3, 4] ранее, были синтезированы на основе тетрааминобензола или 3,3'-диаминобензидина. Макромолекулы полибензимидазолов, полученных из этих тетраминов, очень жестки. Нас интересовало, как влияет введение метиленовой группы между бензимидазольными ядрами на свойства полимера, в частности на термостойкость и растворимость. С целью выяснения этого вопроса нами был синтезирован и изучен ряд полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, результаты исследования которых и являются содержанием настоящего сообщения. 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан был получен по способу Мейера и Ротмера [5] и имел т. пл. 138—139° (по литературным данным [5], т. пл. 137—138°). В качестве вторых компонентов использовали дифениловые эфиры дикарбоновых кислот [6, 7].

Синтез полимеров проводили по методике, описанной ранее [2]. Условия получения полибензимидазолов и элементарный состав их приведены в табл. 1. Для полученных полибензимидазолов определяли растворимость в различных растворителях, характеристическую вязкость в концентрированной муравьиной кислоте, снимали термомеханические кривые, УФ-спектры, рентгенограммы, определяли термостойкость. Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 1, температура реакции имеет большое значение в процессе поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана с дифениловыми эфирами как ароматических, так и алифатических кислот.

Здесь, как и в описанном нами ранее [1] случае поликонденсации 3,3'-диаминобензидина с дифениловым эфиром себациновой кислоты, реакция протекает в две стадии. На первой стадии реакции происходит образование полiamиноамидов, а на второй стадии в результате отщепления воды происходит замыкание полибензимидазольных циклов.

В случае алифатических кислот полiamиноамиды образуются при 200°, а в случае ароматических кислот — при 220—260° (см. табл. 1).

Образование полибензимидазолов из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров ароматических кислот (изофталевой и терефталевой) происходит только при высоких температурах (260—320°). Проведение реакции при еще более высоких температурах приводит к образованию нерастворимых продуктов.

Полученные полимеры представляют собой желто-коричневые стеклообразные продукты, размягчающиеся, как видно из данных табл. 2, в пределах 260—400° (в зависимости от второго компонента).

На рисунке приведены термомеханические кривые полученных полибензимидазолов. Кривые 1 и 2 представляют собой деформации

\* 9-е сообщение из серии «Получение полимеров реакцией циклизации».

Таблица 1

Условия получения полимеров на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот

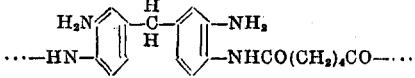
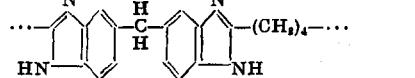
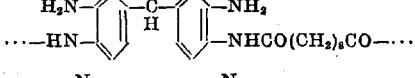
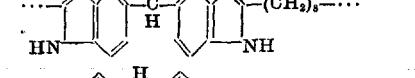
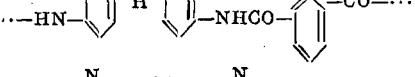
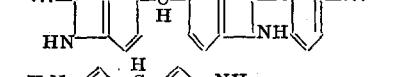
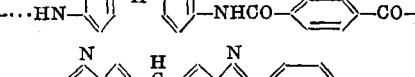
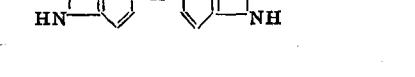
Структурное звено полимера	Условия проведения реакции			Элементарный состав полимеров, %					
	температура, °C	продолжи- тельность, часы	вакуум, мм	вычислено			найдено		
				C	H	N	C	H	N
	200	3	—	67,40	6,55	16,50	68,20 67,93	6,32 6,21	16,31 16,23
	220—260	3	260°, 1 час, 10⁻³	75,45	5,97	18,55	73,61 73,84	6,08 6,12	17,71 17,53
	200	3	—	69,95	7,65	14,17	70,04 70,11	7,73 7,63	14,07 14,27
	220—260	3	260°, 1 час, 10⁻³	77,05	7,31	15,62	75,96 75,83	7,42 7,51	15,09 15,11
	220—260	1	—	70,30	5,06	15,62	71,82 71,75	4,88 4,75	15,84 15,92
	260—320	5	10⁻³	78,22	4,38	17,40	77,65 78,11	4,51 4,43	16,98 17,29
	220—260	1	—	70,30	5,06	15,62	69,55 69,74	4,86 4,70	15,21 15,18
	260—320	5	10⁻³	78,22	4,38	17,40	78,39 78,98	4,74 4,69	17,21 17,18

Таблица 2

Некоторые характеристики полибензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот

Структурное звено полимера	Температура, °С		Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в HCOOH	Характеристическая вязкость в HCOOH	Растворимость *** в:						Относительная растворимость
	размягчения *	начала разложения **			серной кислоте	муравьиной кислоте	трикарбоноле	диметилформамиде	ледяной уксусной кислоте	бензиловом спирте	
	290—300	460	8,16	—	3	3	1	1	1	0	9
	260—270	460	4,62	4,02	3	3	2	2	1	1	12
	380—390	490	1,82	1,70	3	3	1	1	0	0	8
	400—410	500	1,06	0,94	3	3	0	1	0	0	7

\* Определяли под слоем парафина и из термомеханических кривых. \*\* Результаты термогравиметрического исследования. \*\*\* Принятые обозначения: 0 — не растворяется в кипящем растворителе; 1 — растворяется частично в кипящем растворителе, на холоду осаждается; 2 — растворяется в кипящем растворителе; 3 — растворяется при комнатной температуре. Относительная растворимость равна сумме числовых значений для всех исследуемых растворителей.

Таблица 3

Данные о степени кристалличности и УФ-спектрах полибензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминоdifенилметана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот

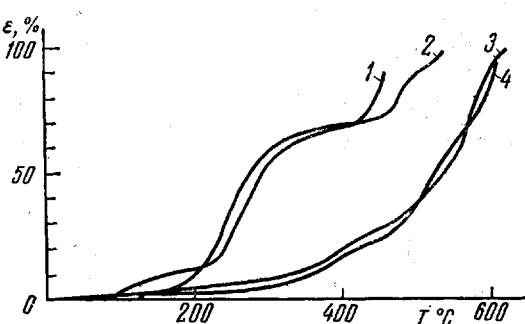
Модельное соединение или структурное звено полимера	Степень кристалличности	$\lambda_{\text{макс}}, \text{мк}$
	—	289 232
	Низкая	294 286 247
	Аморфный	308 282 274
	—	327 * 254
	Аморфный	317 241
	То же	351 253 222

\* Данные об УФ-спектре этого соединения взяты из работы Фогеля и Марвела [3].

полибензимидазолов, содержащих алифатические звенья, кривые 3 и 4 получены для образцов полимеров, содержащих остатки ароматических кислот. Ход этих кривых в сочетании с данными термогравиметрии свидетельствует о том, что эти полимеры можно перерабатывать механически при 250—350°.

Как видно из табл. 3, полученные полимеры обладают в основном аморфной структурой, и лишь полибензимидазол, синтезированный из 3,3',4,4'-тетрааминоdifенилметана и дифениладипината, обладает незначительной степенью кристалличности.

УФ-спектры полибензимидазолов имеют максимумы поглощения, близкие к максимумам поглощения модельных соединений. Однако обнаруживаются батохромный и гипсохромный сдвиги, обусловленные наличием полимерной структуры, о чем упоминают также Фогель и Марвел [3]. Данные о растворимости полученных полибензимидазолов, приведенные в табл. 2, показывают, что наличие метиленовой группы между бензимидазольными кольцами приводит к некоторому увеличению растворимости полимеров.



Термомеханические кривые полибензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминоdifенилметана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот:  
 1 — адииновая, 2 — себациновая, 3 — изофталевая,  
 4 — терефталевая. Диаметр луансона 4 мм,  
 нагрузка 100 г

Так, полибензимидазол, полученный из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифенилсебацината, растворяется при нагревании в трикрезоле, диметилформамиде, частично растворяется в ледяной уксусной кислоте и бензиловом спирте, а соответствующий полибензимидазол, полученный из 3,3'-диаминобензидина, при нагревании лишь частично растворяется в трикрезоле и диметилформамиде и совсем не растворяется в ледяной уксусной кислоте и бензиловом спирте [2]. Кроме того, как и в случае других тетраминов, полибензимидазолы, полученные из тетрааминодифенилметана и содержащие алифатические звенья, обладают лучшей растворимостью, чем полибензимидазолы, содержащие остатки ароматических кислот. Термостойкость полученных полибензимидазолов практически не снижается от введения метиленовой группы. Так, полибензимидазолы, полученные из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров ароматических кислот, начинают разлагаться лишь при 490—500°. Полибензимидазолы, полученные из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров алифатических декарбоновых кислот, устойчивы до 400—450° и начинают разлагаться при 480° (см. табл. 2).

Более подробно результаты изучения термостойкости полученных полибензимидазолов будут приведены в одном из последующих сообщений.

### Выводы

1. Получены полибензимидазолы из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров адипиновой, себациновой, изофтальевой и терефталевой кислот и изучены их свойства.

2. Показано, что введение метиленовой группы между бензимидазольными циклами приводит к некоторому увеличению растворимости полибензимидазолов. Термостойкость полимеров практически не изменяется.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IV.1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
2. А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, Сер. химич., 1963, 1828.
3. H. Vogel, S. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
4. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 5, 1531, 1963.
5. J. Meyer, M. Rohmer, Ber., 33, 250, 1900.
6. A. B. Schreder, Ber., 7, 707, 1874.
7. Словарь органических соединений, т. I, стр. 31.

POLYBENZIMIDAZOLES FROM 3,3',4,4'-TETRAMINODIPHENYLMETHANE  
*T. M. Frunze, V. V. Korshak, A. A. Izynneev*

### Summary

Data have been presented on the synthesis and properties of polybenzimidazoles from 3,3',4,4'-tetraaminodiphenylmethane and diphenyl esters of adipic, sebacic, isophthalic and terephthalic acids.