

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 2

УДК 678.01:53+678.675

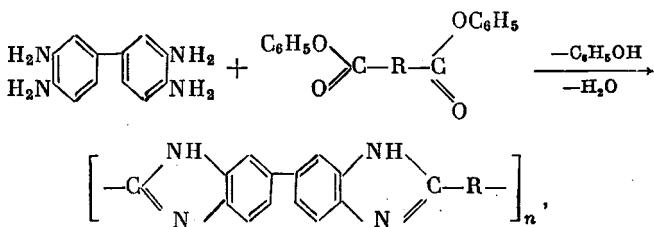
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЗВЕНЬЯ

*Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. М. Дубнова,  
Е. М. Москвина, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова*

Рядом авторов [1—3] было показано, что полимеры, содержащие в основной цепи бензимидазольные звенья, обладают высокой термической стабильностью. Вместе с тем до настоящего времени отсутствовали систематические исследования по изучению влияния строения цепи полимеров на их термическую стабильность и другие свойства. Для нахождения оптимальной структуры полициклических полимеров нами был получен ряд полидибензимидазолов, содержащих в основной цепи различное количество метиленовых групп (от 0 до 8).

Полимеры получали поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами различных алифатических дикарбоновых кислот. Для сравнения был синтезирован полимер, содержащий в основной цепи *n*-фениленовые звенья.

Реакция поликонденсации протекает по общему уравнению, предложенному Марвелом:

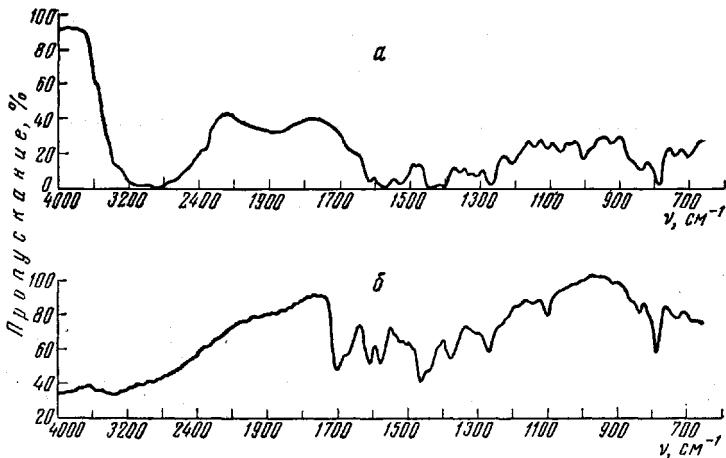


где R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 0, 1, 2, 3, 4, 8; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Полидибензимидазолы с метиленовыми группами в основной цепи представляли собой желто-коричневые порошки, растворимые в муравьиной кислоте и обладавшие высокой термической устойчивостью при нагревании на воздухе и в атмосфере азота. Свойства полученных полимеров представлены в таблице.

В отличие от данных Марвела [3], который при взаимодействии 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами щавелевой и малоновой кислот получал циклические амида, мы наблюдали образование полимеров, содержащих в основной цепи дибензимидазольные звенья. Образование этих полимеров подтверждено как данными элементарного анализа, так и данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры (рисунок) содержат все полосы поглощения, характерные для полимеров этого типа.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что по мере увеличения числа метиленовых групп в исходной дикарбоновой кислоте полимеры получались с более высокими характеристическими вязкостями.



ИК-спектры поглощения полибензимидазолов, полученных поликонденсацией, 3,3'-диаминобензидина: а — с дифениловым эфиром себациновой кислоты, б — с дифениловым эфиром щавелевой кислоты

Увеличение числа метиленовых групп в элементарном звене полимера приводит к улучшению механических свойств полимера. Полимер, содержащий восемь метиленовых групп между дубензимидазольными звеньями, — поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дубензимидазол — дает прочные пленки и волокна.

#### Свойства полимеров, полученных поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот

| Исходная дикарбоновая кислота | $[\eta]$ | Потеря в весе(%) при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ) |       |       |
|-------------------------------|----------|---|-------|-------|
|                               |          | 300   | 400   | 500   |
| Щавелевая                     | 0,3      | 1,7   | 20,40 | 98,50 |
| Малоновая                     | 0,3      | 2,35  | 30,64 | 66,34 |
| Янтарная                      | 1,2      | 3,61  | 14,80 | 71,38 |
| Глутаровая                    | 2,15     | 4,09  | 19,97 | 81,10 |
| Адипиновая                    | 3,3      | 3,84  | 16,64 | 73,94 |
| Себациновая *                 | 1,5—13,0 | 1,3   | 4,2   | 56,8  |
| Терефталевая                  | —        | 5,2   | 7,6   | 23,1  |

\* Термическая стабильность определена для полимера с  $[\eta] = 9,2$ .

Полибензимидазолы с алифатическими звеньями в основной цепи устойчивы при нагревании на воздухе в интервале температур 300—400°, в то время как полибензимидазолы с *n*-фениленовыми звеньями в основной цепи устойчивы до 400° и выше.

#### Экспериментальная часть

3,3'-Диаминобензидин [1] получали из бензидина нитрованием его в 3,3'-динитробензидин с последующим восстановлением двуххлористым оловом в соляной кислоте. 3,3'-Диаминобензидин имел т. пл. 178—179° (по литературным данным т. пл. 179°).

Дифениловые эфиры-арил- и алкильдикарбоновых кислот получали взаимодействием хлорангидридов соответствующих дикарбоновых кислот с фенолом в присутствии пиридина. Дифениловые эфиры дикарбоновых кислот очищали перекристаллизацией из спирта и они имели следующие температуры плавления: дифенилоксалат 103—105°, дифенилмалонат 50—51°, дифенилсукцинат 120—122°.

дифенилглутарат 55—56°, дифениладипинат 105—106°, дифенилсебацинат 64—66°, дифенилтерефталат 190—191°.

Общий метод получения полимеров. Эквимолекулярную смесь реагирующих веществ нагревали в ампуле в токе аргона в течение 2—3 час. при 250—270°, после чего нагревание продолжали в течение 0,5—1 часа в вакууме при остаточном давлении 0,03 мм при 270°. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли в 0,1—0,2%-ном растворе в муравьиной кислоте. Термическую стабильность полимеров определяли нагреванием образцов полимеров на воздухе последовательно при 300, 400 и 500°, по одному часу при каждой температуре.

### Выводы

1. Получен ряд полибензимидазолов, содержащих в основной цепи различное количество метиленовых групп (от 0 до 8).

2. Показано, что при определенном сочетании жестких гетероциклических группировок с метиленовыми группами получаются термостабильные полимеры с удовлетворительным комплексом физико-механических свойств.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1964

### 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. Изынин, Докл. АН СССР, **149**, 104, 1963.
3. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A1**, 1531, 1963.

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYBENZIMIDAZOLES CONTAINING ALIPHATIC UNITS IN THE MAIN CHAIN

N. A. Adrova, M. M. Kotom, A. M. Dubnova, E. M. Moskvina,  
E. I. Pokrovskii, E. F. Fedorova

#### Summary

A number of polyalkylenedibenzimidazoles have been synthesized by polycondensation of 3,3'-diaminobenzidine with the phenyl esters of a number of aliphatic dicarboxylic acids. An increase in the number of methylene groups in the repeating unit of the polymer (from 0 to 8) leads to polymers with high molecular weights and a satisfactory combination of physicomechanical properties.