

Выводы

1. На примере диенов, акриловых эфиров и стирола показано, что металлический кальций, содержащийся в продукте неполного его гидрирования водородом, является катализатором процесса анионной полимеризации. Образующиеся полимеры бутадиена и изопрена преимущественно построены из 1,2- и 3,4-звеньев соответственно.

2. В присутствии металлического кальция и безводного хлористого никеля получается 1,4-циклоолибутадиен, что связано с переходом кротильных групп от кальция к атому никеля с образованием соответствующих производных.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Тогчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Kistler, F. Schue, J. P. Dole-Robbe, A. Maillard, M. Brini, Bull. soc. chim. France, 1964, 49.
2. Е. И. Тинякова, Э. З. Эйвазов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1508.
3. J. P. Kistler, Bull. soc. chim. France, 1965, 764.
4. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, Докл. АН СССР, 115, 816, 1957.
5. А. А. Коротков, Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям, Прага, 1957.
6. D. J. Kelly, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 81, 1597, 1959.
7. A. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci., 42, 299, 1960.
8. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.
9. Ю. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
10. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
11. T. G. Fox, B. S. Gaggett, J. Amer. Chem. Soc., 80, 768, 1958.
12. T. S. Lee, J. M. Kolthoff, A. Mairs, J. Polymer Sci., 2, 220, 1947.
13. Л. М. Пырков, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. общ. химии, 29, 2750, 1959.
14. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

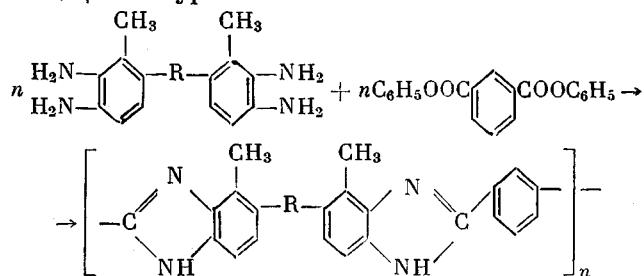
УДК 678.6

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРААМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

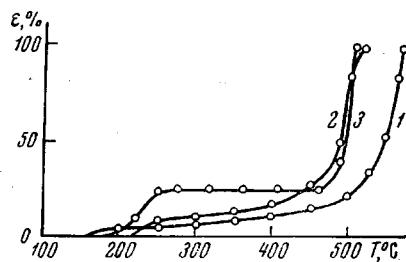
B. B. Коршак, M. M. Тепляков, R. D. Федорова

Полибензимидазолы представляют собой большую группу гетероциклических полимеров, обладающих исключительно высокой термостойкостью [1, 2]. Наиболее подробно исследованы полимеры этого типа, получаемые на основе диаминобензидина [3—9], однако они нерастворимы в обычных органических растворителях, что весьма затрудняет их изучение и применение. Для выяснения возможности улучшения растворимости, а также механических характеристик и, в частности, эластичности полибензимидазолов, нами были получены полимеры на основе тетрааминов, содержащих метильные заместители в бензольном ядре. Для этого были синтезированы 3,3'-диаминотолидин (ДАТ) и 3,3',4,4'-тетрааминодитолилметан (ТАДТ), которые были превращены в соответствующие полибензимидазолы поликонденсацией с дифениловыми эфирами ряда дикарбоновых кислот по ре-

акции, протекающей по уравнению



Поликонденсацию указанных тетрааминов и эфиров дикарбоновых кислот проводили при нагревании смеси исходных веществ по ранее описанной методике [8]. Полученные данные приведены в таблице.



Термомеханический анализ полибензимидазолов на основе дифенилизофталата и:

1 — 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана;
2 — DAT; 3 — ТАДТ

Результаты термогравиметрического анализа (см. таблицу) показали, что введение боковых заместителей существенно не понижает термостойкость.

Свойства полибензимидазолов на основе DAT и ТАДТ и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот

| Опыт, № | Исходные соединения | | $\eta_{\text{пр}}^{\text{в}}$ HCOOH | Потери в весе на воздухе (%) при | | | | Т. начала разложения, °C | Растворимость * | | | | | |
|---------|---------------------|---------------------------------|--|--|------|------|------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---------|--------------------------|--------------------|----------------|
| | тетраамин | дифениловый эфир кислоты | | 300° | 400° | 500° | 600° | | диметил- ацетамид | диметил- формамид | пиридин | бензило- бензил спирт | цикло- гексанон | хлоро- форм |
| 1 | DAT | Адипиновой | 0,76 | — | — | — | — | — | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 0 |
| 2 | DAT | Себациновой | 0,80 | — | — | — | — | — | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 0 |
| 3 | DAT | Изофталевой | 0,40 | 2,0 | 6,1 | 11 | 20 | ~490 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 0 |
| 4 | DAT | Терефталевой | 0,42 | 2,0 | 5,7 | 8,0 | 18 | ~500 | 3 | 1 | 3 | 1 | 2 | 0 |
| 5 | DAT | Изофталевой: терефталевой ** | 0,51 | 2,0 | 6,0 | 10 | 20 | ~490 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 6 | DAT | Адипиновой | 0,71 | — | — | — | — | — | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 7 | ТАДТ | Себациновой | 0,64 | — | — | — | — | — | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 8 | ТАДТ | Изофталевой | 0,47 | 2,5 | 10 | 18 | 25 | ~400 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 9 | ТАДТ | Терефталевой | 0,41 | 2,0 | 7,5 | 13 | 22 | ~450 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 0 |
| 10 | ТАДТ | Изофталевой: терефталевой ** | 0,38 | 2,1 | 10 | 15 | 25 | ~400 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 |

* 0 — Полимер нерастворим. 1 — полимер растворим частично, 2 — выпадает при охлаждении, 3 — полимер растворим полностью.

** Использована смесь дифениловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот при мольном соотношении 0,5 : 0,5.

кости полимеров. Так, потери в весе на воздухе при 600° полибензимидазолов на основе ДАТ или ТАДТ и изофталевой кислоты составляют 20 и 25% соответственно, в то время как потери в весе полибензимидазола на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и изофталевой кислоты — 20%. (Скорость подъема температуры при снятии дериватограмм — 6° в минуту.) Характер термомеханических кривых (см. рисунок) также указывает на то, что теплостойкость синтезированных нами полибензимидазолов изменяется незначительно.

Исследование смешанных полибензимидазолов на основе указанных выше тетрааминов и дифениловых эфиров изофталевой и тетрафталевой кислот (таблица, опыты 5 и 10) показало, что и эти полимеры сочетают хорошую растворимость с высокой термической стойкостью.

Экспериментальная часть

ДАТ и ТАДТ были синтезированы нитрованием соответствующих диаминов (*o*-толидина, т. пл. 128—129°, и диаминодитолилметана, т. пл. 156—158°) с последующим восстановлением.

ДАТ представляет собой белый порошок с т. пл. 150—152°. Найдено, %: С 66,07; Н 8,21; N 25,66. $C_{14}H_{18}N_4$. Вычислено, %: С 66,06; Н 8,26; N 25,69.

ТАДТ представляет собой белый порошок с т. пл. 165—166°. Найдено, %: С 70,35; Н 7,78; N 21,85. $C_{15}H_{20}N_4$. Вычислено, %: С 70,31; Н 7,81; N 21,87.

Дифениловые эфиры адипиновой, себациновой, изофталевой и терефталевой кислот были получены обработкой фенолом дихлорангидридов соответствующих кислот. Их температуры плавления соответствуют литературным данным [10].

Полибензимидазолы были синтезированы по описанной методике [8]. Полученные полибензимидазолы переосаждали из муравьиной кислоты водой и промывали горячей водой до нейтральной реакции.

Выводы

1. Из 3,3'-диаминотолидина и 3,3',4,4'-тетрааминодитолилметана и дифениловых эфиров изофталевой, терефталевой, адипиновой и себациновой кислот получены полибензимидазолы.

2. Найдено, что введение метильных групп в макромолекулы полибензимидазолов приводит к получению продуктов, растворимых в доступных органических растворителях при сохранении высокой термостойкости.

3. Синтезированы 3,3'-диаминотолидин и 3,3',4,4'-тетрааминодитолилметан.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1966

- ЛИТЕРАТУРА
1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 254.
 2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
 3. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
 4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
 5. J. Iwakura, K. Uno, J. Imai, J. Polymer Sci., A2, 2605, 1964.
 6. А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомолек. соед., 6, 838, 1964.
 7. Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Е. М. Москвица, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., 7, 305, 1965.
 8. А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1828.
 9. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
 10. L. Polymeter, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A2, 2559, 1964.