

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (A) XI

№ 9

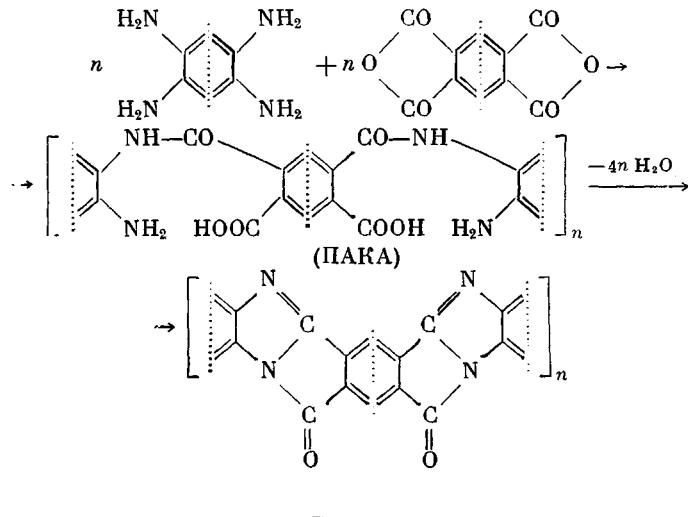
УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОПИРРОЛОНОВ
НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА
И РЯДА бис-*o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

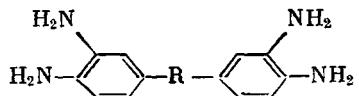
B. B. Коршак, A. L. Русанов, P. D. Кацарава

Создание термостойких перерабатываемых полимеров является одной из наиболее актуальных проблем в современной химии высокомолекулярных соединений. В последние годы особое внимание исследователей привлекает синтез полимеров, обладающих так называемой «лестничной» структурой. Подобные полимеры, макромолекулы которых содержат как бы «сдвоенные» цепи, должны согласно теоретическим расчетам Тесслерса [1], обладать большей термостойкостью, чем обычные циклоцепные полимеры. В ряду лестничных полимеров наибольшее внимание исследователей привлекли полибензимидазопирролоны (ПБИАП) — продукты взаимодействия ароматических тетракарбоновых кислот или их производных с бис-*o*-фенилендиаминалами [2—13]. В литературе описаны различные методы получения ПБИАП: 1) проведение реакции бис-*o*-фенилендиаминалов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в расплаве [2]; 2) проведение реакции бис-*o*-фенилендиаминалов или их тетрагидрохлоридов с ароматическими тетракарбоновыми кислотами или их диангидридами в среде полифосфорной кислоты [2—6]; 3) проведение взаимодействия бис-*o*-фенилендиаминалов с диангидридами тетракарбоновых кислот в среде амидных растворителей при пониженных температурах с образованием линейных полиаминокарбоксиамидов (ПАКА), растворимых в органических растворителях и перерабатываемых в изделия с последующей термообработкой (ПАКА) или изделий на их основе в температурном интервале 150—350° [7—13].

Несмотря на то что некоторые авторы [2, 3, 5, 6] указывали на растворимость ПБИАП в различных органических растворителях, эти данные нельзя рассматривать как окончательные, тем более, что в большинстве работ, посвященных синтезу и исследованию ПБИАП, указывается, что эти полимеры растворяются только в сильных кислотных растворителях [7—13]. Последнее обстоятельство в значительной степени затрудняет переработку ПБИАП в изделия, что, в свою очередь, ставит под сомнение целесообразность получения ПБИАП в расплаве, как и в среде полифосфорной кислоты. Поэтому в качестве общего метода синтеза ПБИАП мы выбрали многостадийный процесс, принципиальная схема которого приведена ниже:

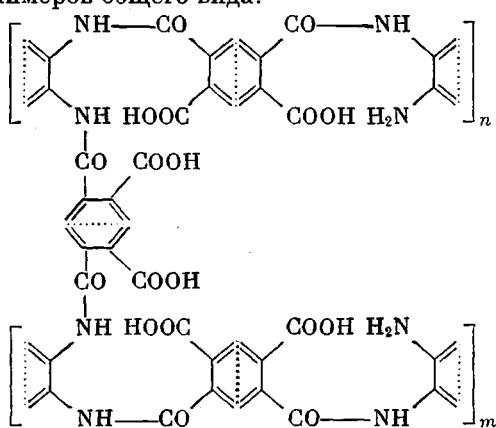


В качестве исходных соединений для синтеза ПБИАП мы выбрали наиболее широко распространенный диангидрид тетракарбоновой кислоты — пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) — и *бис*-*o*-фенилендиамины общей формулы:

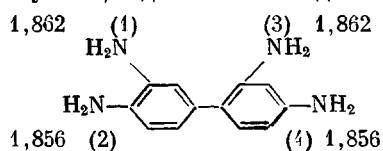


3,3'-диаминобензидин ($R = -$); *3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан* ($R = -\text{CH}_2-$); *3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид* ($R = -\text{O}-$); *3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир гидрохинона* ($R = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{O}-$).

Синтез ПАКА осуществляли мягким взаимодействием *бис*-*o*-фенилендиаминов с ПМДА в среде диметилформамида (ДМФА). Основной трудностью в процессе ацилирования *бис*-*o*-фенилендиаминов является проведение селективного полиамидирования с целью избежать образования пространственных полимеров общего вида:

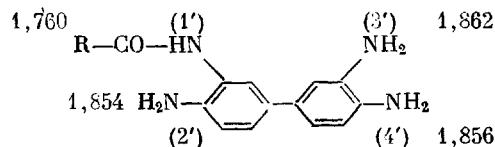


Легкость образования пространственных структур при получении ПАКА объясняется близкой нуклеофильной реакционной способностью аминогрупп, находящихся в одном фенильном ядре в *ортого*-положении друг к другу. Ранее нами было показано [14, 15], что нуклеофильная реакционная способность R_N ароматических полииаминов является функцией их основности, которая, в свою очередь, определяется величиной электронной плотности на атоме азота и может быть определена на основании расчетов по методу ЛКАО МО в π -электронном приближении Хюккеля в системе ранее выбранных параметров [14, 15]. Молекулярная диаграмма расчитанной таким образом молекулы *3,3'-диаминобензидина* имеет следующий вид:

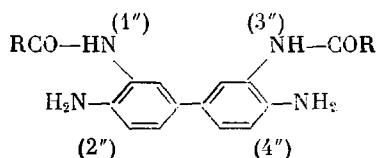


Как видно, значения электронных плотностей на атомах азота соседних аминогрупп (1 и 2; 3 и 4) очень близки, что и определяет сравнимость R_N этих реакционных центров. Из этого, однако, не следует, что невозможно провести селективное ацилирование с образованием линейного полимера, поскольку в моноацилированном *3,3'-диаминобензидине*, молекулярная диаграмма которого приведена ниже, электронная плотность на атоме азота аминогруппы, находящейся в *ортого*-положении к ацилированному нуклеофильному центру, несколько понижена по сравнению с аналогичной ве-

личиной в неацилированном 3,3'-диаминобензидине (2 и 2'):



Это понижение электронной плотности у реакционного центра в совокупности с определенными стерическими препятствиями и возможностью образования водородной связи между аминогруппой реакционного центра 2' с карбонильной группой амида определяет пониженную R_N реакционного центра 2' по сравнению с реакционными центрами 3', 4' или аминогруппами неацилированного 3,3'-диаминобензидина. Как показывает анализ молекулярной диаграммы моноацилированного 3,3'-диаминобензидина предпочтительным центром электрофильной атаки является аминогруппа 3', поскольку атом азота в этом реакционном центре обладает наибольшей электронной плотностью. Поэтому наиболее вероятным диацильным производным 3,3'-диаминобензидина является соединение, обладающее структурной формулой:



что и определяет принципиальную возможность получения линейных ПАКА. Однако вследствие достаточно высокой R_N реакционного центра 2' для получения линейного полимера требуется соблюдение специфических условий процесса, отличных от условий ацилирования ароматических диаминов, дигидразидов, бис-*o*-аминофенолов и других полифункциональных нуклеофилов в среде амидных аprotонных растворителей. Специфика ацилирования бис-*o*-фенилендиаминов с образованием линейных полимеров сводится к следующим основным условиям: 1) процесс предпочтительно проводить при пониженных температурах (0—30°); температура реакции должна быть тем ниже, чем выше электрофильная реакционная способность используемого диангидрида и чем меньше различие в R_N реакционных центров 2' и 3' или 4'; 2) диангидрид не должен быть в избытке ни в системе в целом, ни в отдельных местах реакционного сосуда; поэтому диангидрид следует прибавлять к раствору бис-*o*-фенилендиамина в ДМФА не в твердом виде, а в виде раствора во избежание образования локального избытка диангидрида в системе. По этой же причине скорость перемешивания реакционной массы должна быть высокой. При изменении порядка введения реагентов, т. е. при добавлении бис-*o*-фенилендиамина к раствору диангидрида наблюдалось мгновенное гелеобразование; 3) скорость подачи диангидрида следует уменьшать во времени и последние порции его вводить как можно медленнее.

Наиболее ответственным моментом этой реакции является окончание ее, т. е. доведение количества вводимого диангидрида до эквимолярного соотношения со взятым в реакцию бис-*o*-фенилендиамином.

Это объясняется, вероятно, следующим образом: по мере роста полимерной цепи в ней остается все меньше исходного бис-*o*-фенилендиамина и концевых фрагментов *o*-фенилендиамина, т. е. таких реакционных центров, ацилирование которых не приводит к образованию разветвленного или спирального полимера. В то же время увеличивается число аминогрупп типа 2'' и 4''. Естественно, что при этом в силу чисто статистических факторов увеличивается возможность ацилирования по группам типа 2'' или 4'' и, следовательно, возможность разветвления и последующей спшивки макромолекул. Поэтому окончание ацилирования следует проводить при макси-

мально пониженной температуре и возможно более медленном вводе диангирида.

При соблюдении всех вышеперечисленных условий нам удалось стабильно получать неспицтые и растворимые в органических растворителях ПАКА, легко перерабатываемые из раствора в изделие.

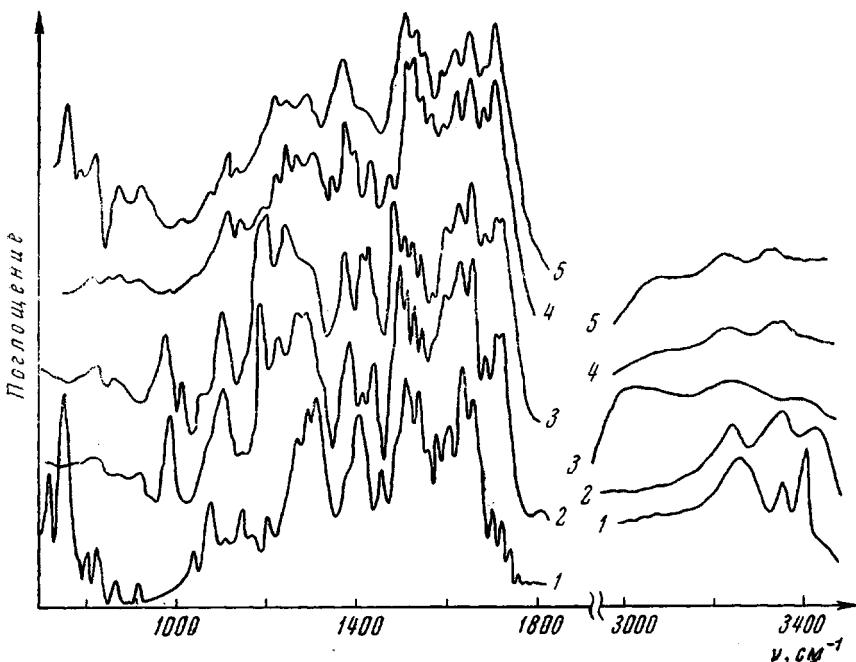
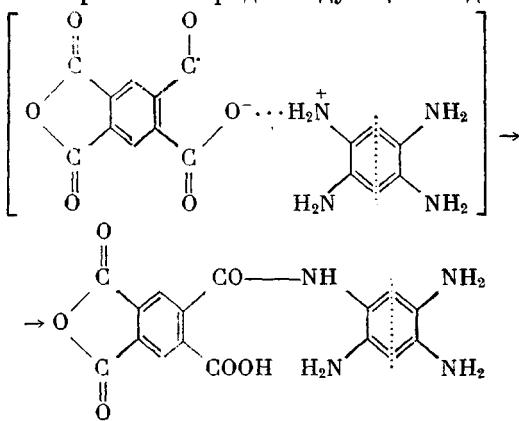


Рис. 1. ИК-спектры модельных и полимерных *o*-амино-*o*-карбоксиамидов:
 1 — N-(*o*-Аминофенил)фталамовой кислоты; 2—5 — ПАКА на основе ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодинифенилоскисида (2); 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира гидрохинона) (3); 3,3',4,4'-тетрааминодиниметана (4) и 3,3'-аминоизобензодиазина (5)

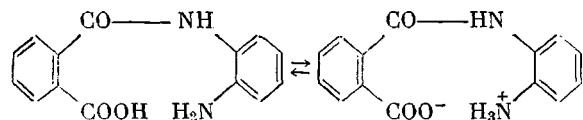
При введении каждой порции раствора диангидрида в раствор бис-*o*-фенилендиамина наблюдалось появление интенсивной окраски, которая сразу же исчезала. Появление окраски можно, вероятно, приписать образованию комплекса с переносом заряда следующего вида:



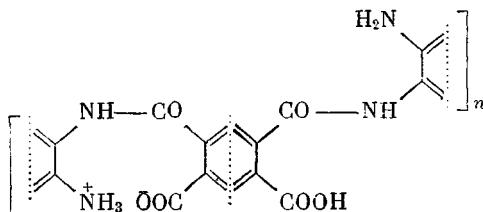
аналогично тому, что было найдено при синтезе полиамовых кислот — исходных полимеров для синтеза полиимидов [16].

Образование ПАК на основе ПМДА и использованных бис-*o*-фенилендиаминов было показано сравнением ИК-спектров полученных полимеров с ИК-спектром модельного соединения — N-(*o*-аминофенил)фталамовой

кислоты (рис. 1). Так, в частности, как в спектре модельного соединения, так и в спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, характерные для амидных связей: 1305, 1540 и 1640 см^{-1} . Интересно отметить, что в спектрах N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты не содержится максимумов поглощения, характерных для C=O карбоксильной группы (1720 см^{-1}), но имеется пик, соответствующий поглощению карбоксилат-иона — COO⁻ (1600 см^{-1}). Это, вероятно, объясняется тем, что указанное модельное соединение существует в ионизованной форме:



В то же время для ИК-спектров ПАКА характерно наличие как максимумов поглощения, ответственных за карбоксилат-ион, так и за карбоксильную группу, что может быть объяснено затруднением вращения связей вследствие наличия стерических препятствий и существованием в полимерной цепи ПАКА чередующихся фрагментов типа [13]:



Полученные растворы ПАКА в ДМФА представляли собой вязкие однородные жидкости. Приведенные вязкости стандартных растворов ПАКА достигали 0,7—1,5 дL/g. При длительном пребывании в ДМФА вязкость ПАКА постепенно уменьшалась. Аналогичное явление наблюдалось некоторыми авторами на примере полиамовых кислот [17] и объяснялось катализитическим действием карбоксильной группы на реакцию гидролиза амидной связи. Сравнительное изучение стабильности растворов полиамовых кислот и ПАКА соответствующих структур показало, что вязкость ПАКА падает во времени быстрее, чем вязкость полиамовой кислоты (рис. 2).

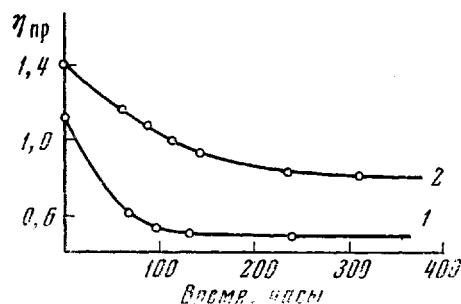


Рис. 2. Сравнительные кривые уменьшения вязкости ПАКА и ПАА во времени в растворе в ДМФА при 25°:

1 — ПАКА на основе ПМДА и 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира гидрохинона);
2 — ПАА на основе ПМДА и 4,4'-диамино(дифенилового эфира гидрохинона)

хим ацетоном с получением волокнистых, слегка кремоватых, полимеров. ПАКА хорошо растворялись в ДМФА, диметилацетамиде, диметилсульфоксида, N-метилпирролидоне. Рентгеноструктурный анализ этих полимеров показал, что все ПАКА аморфны.

Реакция циклизации ПАКА до ПБИАП может в принципе протекать по двум различным направлениям с выделением двух различных стабиль-

ных структур. Стабильность растворов ПАКА в ДМФА в значительной степени определяется стабильностью амидной связи. Стабильность амидной связи зависит от природы аминогруппы и карбоксильной группы. Аминогруппы, содержащие атомы азота, способны образовывать водородные связи с карбоксильной группой, что способствует стабилизации амидной связи. Карбоксильные группы, содержащие атомы кислорода, способны образовывать водородные связи с аминогруппами, что также способствует стабилизации амидной связи.

Вероятно, это связано с катализитическим действием на гидролиз амидной связи не только карбоксильных, но и аминных групп, т. е. с явлением бифункционального катализа гидролиза амида.

ПАКА выделяли из растворов поливом тонких прочных желтоватых пленок с последующей сушкой их в вакууме, либо осаждением ПАКА су-

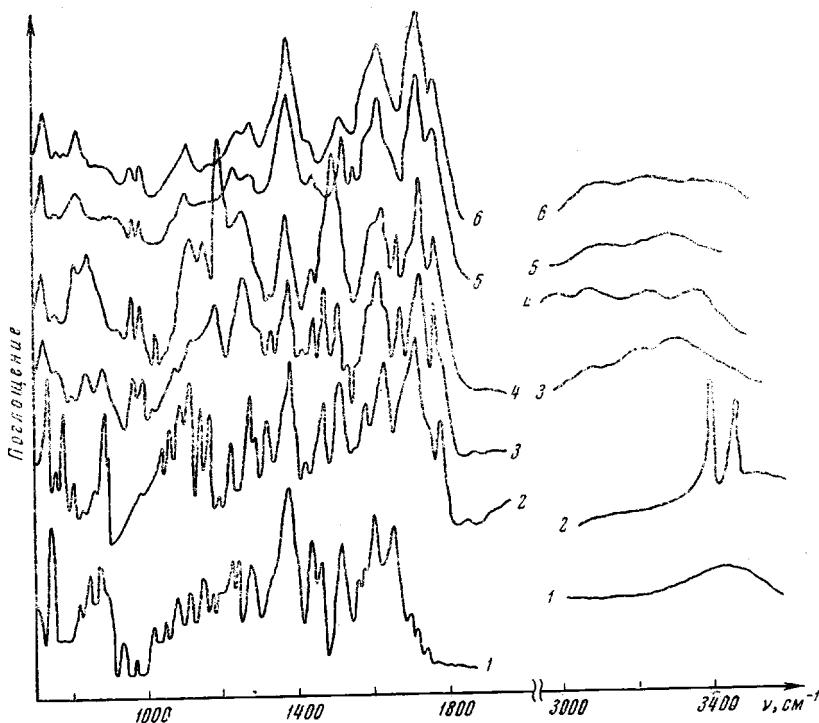


Рис. 3. ИК-спектры модельных соединений и полимерных ПАИ:
 1 — 2-(o-Карбоксифенил)бензимидазола; 2 — N-(o-аминофенил)фталимида; 3—6 —
 ПАИ на основе ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (3); 3,3',4,4'-тетра-
 амино(дифенилового эфира гидрохинона) (4); 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана
 (5) и 3,3'-диаминобензидина (6)

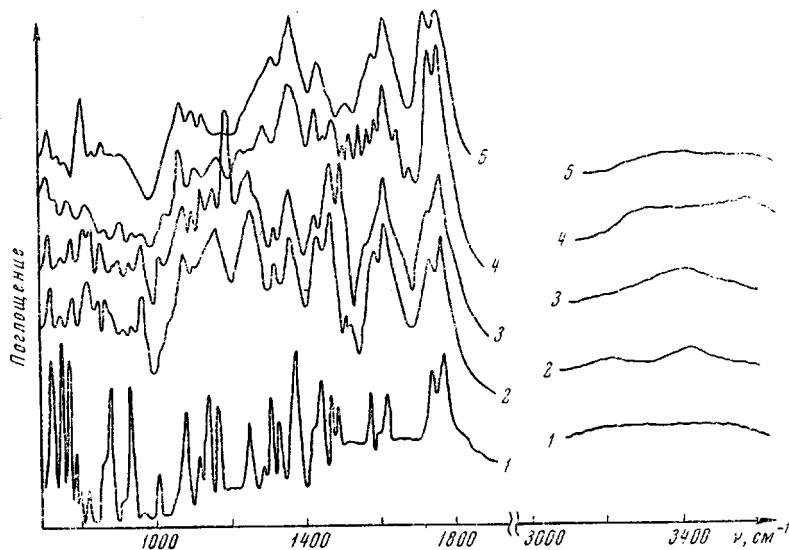
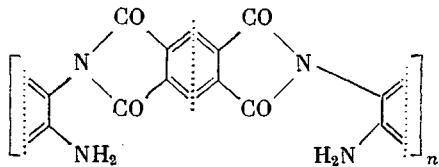
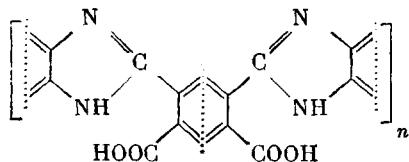


Рис. 4. ИК-спектры модельного соединения и полимерных БИАП:
 1 — 1,2-Бензоиленбензимидазола, 2—5 — ПБИАП на основе ПМДА и 3,3',4,4'-
 тетрааминодифенилоксида (2); 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира гидро-
 хинона) (3); 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (4) и 3,3'-диаминобензидина (5)

ных промежуточных полимеров структур: полиаминоимидов (ПАИ)



и поликарбоксибензимидазолов (ПКБИ)



Сравнение ИК-спектров продуктов термообработки пленок или порошков ПАКА в температурном интервале 150—160° в течение 5 час. в вакууме с ИК-спектрами модельных соединений —N-(*o*-аминофенил)фталимида и 2-(*o*-карбоксифенил)бензимидазола показало, что продукты циклизации ПАКА отвечают структуре ПАИ (рис. 3).

Как видно из рис. 3, в ИК-спектрах N-(*o*-аминофенил)фталимида и в ИК-спектрах ПАИ имеются полосы поглощения в области 730, 1720 и 1780 cm^{-1} , характерные для имидных циклов. С целью более детального исследования механизма циклизации нами была предпринята попытка изучения процесса циклизации модельного соединения —N-(*o*-аминофенил)-фталамовой кислоты. ИК-спектральный анализ и ЯМР показали наличие в продуктах циклизации значительного количества аминоимидной структуры и небольшого количества карбоксибензимидазола. Однако в силу того, что образование карбоксибензимидазола может быть следствием вторичных процессов, имеющих место в ходе реакции циклизации, довольно трудно однозначно утверждать, что карбоксибензимидазольные соединения являются прямыми продуктами циклизации ПАКА.

Синтезированные ПАИ представляли собой пленки или порошки более темной окраски, чем соответствующие ПАКА; они не растворялись в органических растворителях, а пленки на их основе обладали прозрачностью и эластичностью. Рентгеноструктурный анализ ПАИ показал, что, как и исходные ПАКА, эти полимеры аморфны.

При последующей термообработке ПАИ в высоком вакууме в температурном интервале 150—350° в течение 10 час. были получены полимеры, обладающие в тонких пленках окрасками от малиновой до вишневой, а в порошках — оранжево-красной окраской. Сравнение ИК-спектров полученных полимеров с ИК-спектром модельного соединения 1,2-бензоиленбензимидазола — показало, что эти полимеры отвечают полиароиленбензимидазольной или, что то же, полибензимидазопирролоновой структуре (рис. 4).

Для модельного соединения и ПБИАП характерно, в противоположность аминоимиду, более интенсивное поглощение в области 1760 cm^{-1} , чем в области 1730 cm^{-1} , интенсивное поглощение при 720 cm^{-1} и отсутствие валентных колебаний аминогруппы.

Полученные ПБИАП обладали, как и ПАКА и ПАИ аморфной структурой. ПБИАП характеризуются высокими температурами размягчения и разложения. Для сравнения нами были по ранее описанным методиками [17] синтезированы полиииды (ПИ) соответствующего строения, т. е. ПИ на основе ПМДА и ароматических диаминов: бензидина, 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона. На рис. 5 и 6 приведены сравнительные термомеханические кривые синтезированных ПИ и ПБИАП.

Сравнение термомеханических кривых синтезированных ПИ и ПБИАП показало, что в тех случаях, когда и те, и другие полимеры размягчаются без разложения, ПБИАП имеют более высокие температуры размягчения. Это, вероятно, объясняется большей жесткостью структуры ПБИАП и меньшей сегментальной подвижностью их макромолекул. Это преимущество ПБИАП по сравнению с ПИ очень важно в связи с тем, что оно опреде-

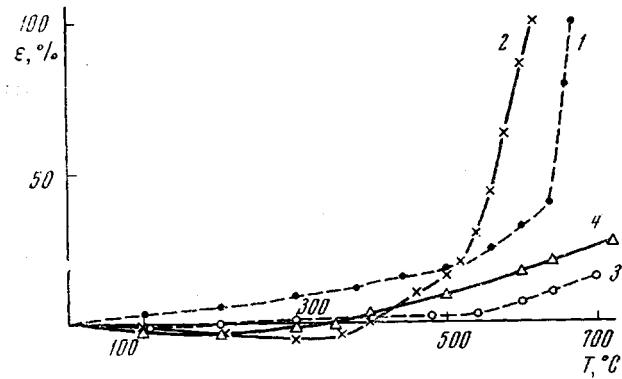


Рис. 5. Термомеханические кривые ПИ и ПБИАП:

1, 2 — ПБИАП на основе ПМДА и 3,3'-диаминобензидина (1); ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (2); 3, 4 — ПИ на основе: ПМДА и бензидина (3); ПМДА и 4,4'-диамино-дифенилметана (4)

ляют более высокие температуры формостойчивости, и, следовательно, потенциально более высокие температуры эксплуатации ПБИАП.

С другой стороны, ПБИАП обладают высокими температурами разложения. Сравнение данных термогравиметрического анализа ПБИАП и ПИ показало (рис. 7 и 8), что ПБИАП разлагаются в среднем на 20—25° выше соответствующих ПИ.

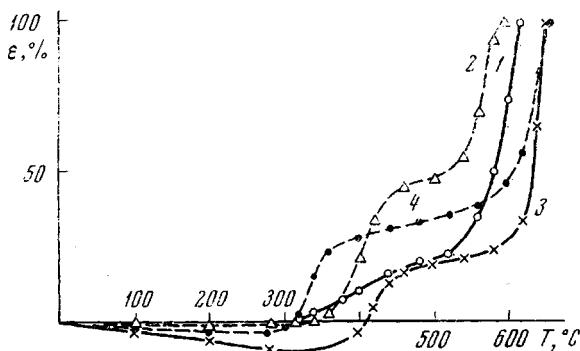


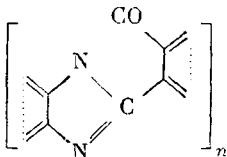
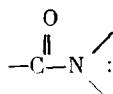
Рис. 6. Термомеханические кривые ПИ и ПБИАП, содержащих простые эфирные связи:

1, 2 — ПБИАП на основе ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (1), ПМДА и 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира гидрохинона) (2); 3, 4 — ПИ на основе ПМДА и 4,4'-диаминодифенилоксида (3) ПМДА и 4,4'-диамино(дифенилового эфира гидрохинона) (4)

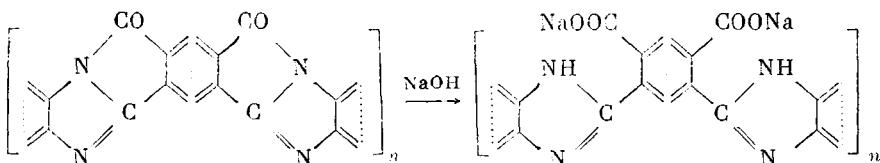
Температуры начала разложения ПБИАП лежат в пределах 400—500°. Вероятно, с углублением процесса циклизации и образованием ПБИАП, не содержащих незациклизованных участков, термические характеристики этих полимеров будут еще выше.

ПБИАП растворяются с разложением в горячей H_2SO_4 и разлагаются при комнатной температуре в гидразингидрате и водных растворах щелочей. Слабой связью, как в низкомолекулярных индивидуальных соедине-

ниях, так и в полимерах, является, очевидно, связь



Ранее сообщалось [18], что при обработке ПБИАП водными растворами щелочей получаются соответствующие соли поликарбоксибензимидазолов:



Образование подобных полимеров открывает интересные возможности синтеза полибензимидазолов, содержащих в *ортого*-положении к бензимидазольному циклу различные объемистые полярные заместители — бензимидазольный, бензоксазольный,ベンтиазольный циклы, и придания, таким

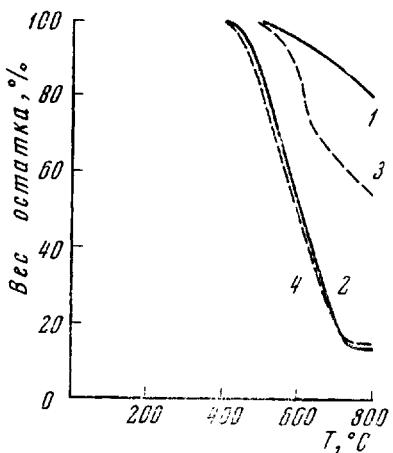


Рис. 7

Рис. 7. Кривые динамического термогравиметрического анализа ПБИАП и ПИ (argon; скорость подъема температуры 4,5°/мин.):

1, 2 — ПБИАП на основе ПМДА и 3,3'-диаминобензидина (1), ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (2); 3, 4 — ПИ на основе ПМДА и бензидина (3), ПМДА и 4,4'-диаминодифенилметана (4)

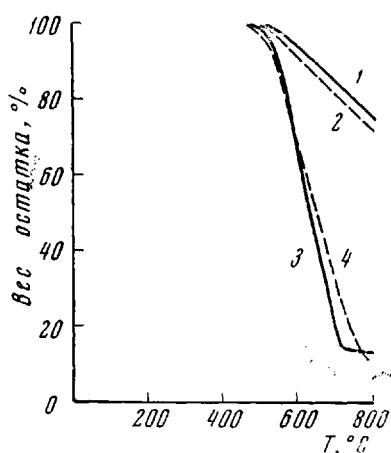
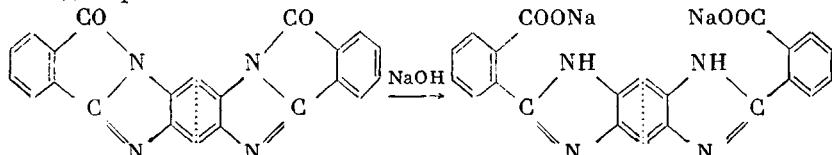


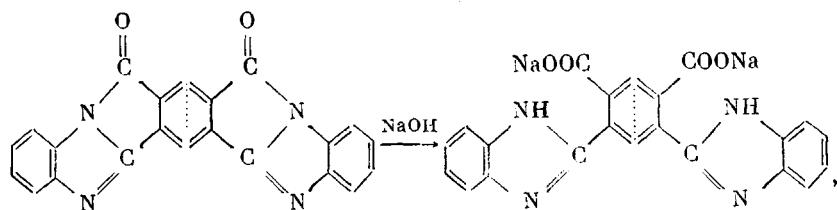
Рис. 8

Рис. 8. Кривые динамического термогравиметрического анализа ПБИАП и ПИ, содержащих простые эфирные связи (аргон; скорость подъема температуры 4,5°/мин.):

1, 2 — ПБИАП на основе ПМДА и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (1); ПМДА и 3,3',4,4'-тетраамино(дифенилового эфира гидрохинона) (2); 3, 4 — ПИ на основе ПМДА и 4,4'-диамино(дифенилового эфира гидрохинона) (3), ПМДА и 4,4'-диамино(дифенилового эфира гидрохинона) (4)

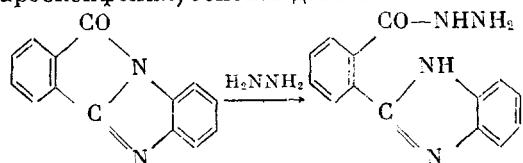
образом, этим полимерам повышенной растворимости. При обработке индивидуальных ароиленбензимидазолов могут быть выделены соли ароматических дикарбоновых кислот:



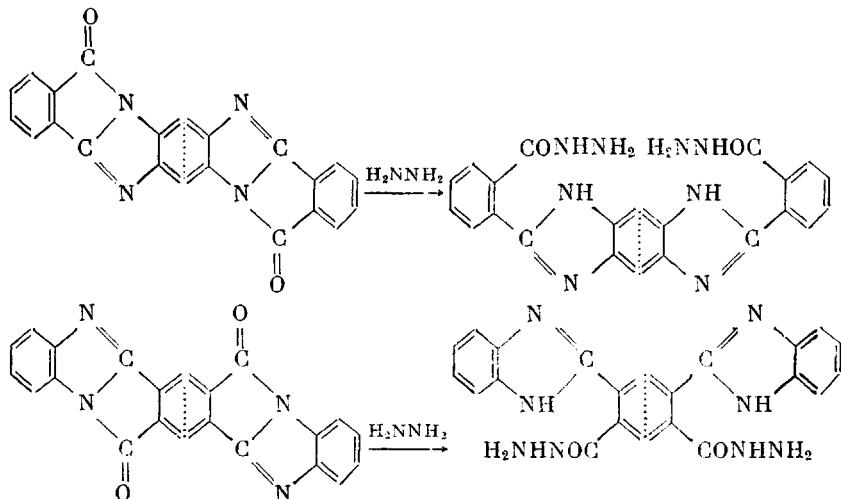


которые, вероятно, могут быть использованы для синтеза различных полигетероариленов, содержащих бензимидазольные циклы как в основной цепи, так и в качестве объемистых заместителей.

При обработке модельного соединения — 1,2-бензоиленбензимидазола — гидразингидратом при комнатной температуре нами был выделен гидразид 2-(*o*-карбоксифенил)бензимидазола:



Этим же методом это соединение было ранее получено Быстрицким с сотр. [19]. При распространении этой реакции на более сложные индивидуальные соединения можно получить дигидразиды ароматических дикарбоноевых кислот, содержащих бензимидазольные циклы:



На основе подобных соединений могут быть получены полигидразиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полiamидоимиды и другие полимеры, содержащие бензимидазольные циклы в основной цепи или в качестве боковых заместителей.

По отношению к другим реагентам ПБИАП проявляли высокую устойчивость и не растворялись ни в одном органическом растворителе.

На основе всех синтезированных ПБИАП были получены пленки, сравнимые с полиимидными пленками по прочности при растяжении (1000—1300 кГ/см²), но значительно уступающие по эластичности (разрывное удлинение 3—4 %).

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров и растворителей. Фталевый ангидрид был очищен перекристаллизацией из бензола, т. пл. 131°; по литературным данным т. пл. 131° [20].

o-Фенилендиамин был очищен возгонкой в вакууме (0,5 мм), т. пл. 103°; по литературным данным т. пл. 102—103° [21].

Пиромеллитовый диангидрид был очищен двойной возгонкой в вакууме через силикагель, т. пл. 287—288°; по литературным данным т. пл. 286° [17].

3,3'-Диаминоизоизин очищали возгонкой в высоком вакууме, т. пл. 179—180°; по литературным данным т. пл. 179—181° [22].

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан очищали перекристаллизацией из обескислороженного бензола, т. пл. 138—139°; по литературным данным т. пл. 138—139° [23].

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид очищали возгонкой в высоком вакууме, т. пл. 149—151°; по литературным данным т. пл. 150—151° [24].

3,3',4,4'-Тетрааминодифениловый эфир гидрохинона получали по ранее описанной методике [13] и очищали возгонкой в высоком вакууме, т. пл. 215—217°.

Диметилформамид сушили над P_2O_5 и перегоняли над свежей порцией P_2O_5 в вакууме в токе аргона, после чего хранили над молекулярными ситами.

Синтез и очистка модельных соединений. N-(o-Аминофенил)фталамовую кислоту получали по ранее описанной методике [7]; т. пл. 150—151°; по литературным данным т. пл. 151—152° [7].

2-(o-Карбоксифенил)бензимидазол получали по ранее описанной методике [25] и очищали перекристаллизацией из этанола, т. пл. 271,5—272°; по литературным данным т. пл. 271—272° [25].

Гидрохлорид N-(o-аминофенил)фталимида получали по ранее предложенной методике [25]. Свободное основание выделяли гидролизом соли и перекристаллизацией из бензола, т. пл. 193°; по литературным данным т. пл. 193° [26].

1,2-Бензоилбензимидазол получали циклизацией N-(o-аминофенил)фталамовой кислоты при повышении температуры от 50 до 300° в вакууме. Полученный продукт сразу же возгонялся, т. пл. 214—216°; по литературным данным т. пл. 211—212° [2].

Синтез полимеров. Синтез ПАКА осуществляли по стандартной методике. В четырехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, термометром, вводом и выводом для инертного газа и капельной воронкой, помещали в токе аргона 0,005 моля бис-o-фенилендиамина, заливали 15—20 мл обескислороженного ДМФА и понижали температуру реакционной смеси до —20——30°. К охлажденному раствору в один прием добавляли раствор 0,004 моля ПМДА в ДМФА. Затем через капельную воронку медленно, в течение 1—2 час., добавляли раствор 0,001 моля ПМДА в 20 мл ДМФА. Полученный желтый вязкий однородный раствор ПАКА разбавляли дополнительно ДМФА, пропускали через фильтр и осаждали сухим ацетоном в виде слегка кремоватого волокнистого продукта или поливали из этого раствора желтоватые прочные пленки. ПАКА сушили в вакууме при 50° до постоянного веса.

При термообработке ПАКА в вакууме в температурном интервале 150—160° в течение 5—6 час. были получены ПАИ, которые, в свою очередь, были превращены и ПБИАП термообработкой в высоком вакууме (10^{-2} — 10^{-3} мм) в течение 10 час. при 300—350°.

ТГА полимеров снимали на дериватографе при скорости повышения температуры 4,5°/мин. в атмосфере аргона и на воздухе.

ИК-спектры полимеров и модельных соединений были сняты на приборе UR-10 с призмами из NaCl и LiF. Спектры полимеров снимали с пленок, нанесенных прямо на призму из NaCl.

Фазовое состояние полимеров оценивали по данным рентгеноструктурного анализа. Съемку производили с пленок на УРС-70.

Вязкость растворов ПАКА определяли в вискозиметре Оствальда при 25° для 0,5%-ных растворов полимеров в ДМФА.

Термомеханические кривые снимали в лаборатории физики полимеров ИНЭОС АН СССР на приборе Цетлина непрерывным методом при постоянной нагрузке 100 г и диаметре пуссона 4 мм.

В заключение авторы приносят благодарность В. В. Родэ и И. В. Журавлевой за снятие кривых ТГА, Б. В. Локшину и Л. И. Комаровой за снятие ИК-спектров и постоянную помощь при их интерпретации, Д. А. Бочвару и И. В. Станкевичу за проведенные квантовомеханические расчеты.

Выходы

1. При взаимодействии пиромеллитового диангидрида с рядом ароматических бис-(o-фенилендиаминов) в среде диметилформамида получены полиаминокарбоксиамиды высокого молекулярного веса. Предложена квантовомеханическая трактовка процесса синтеза полиаминокарбоксиамидов.

2. При термообработке синтезированных полиаминокарбоксиамидов в вакууме были получены полибензимидазопирролоны. Рассмотрена схема циклизации и промежуточные продукты реакции.

3. Проведено сравнительное исследование термических и деформационно-прочностных характеристик полибензимидазопирролонов и полиимидов соответствующей структуры.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Tessler, J. Polymer Sci., **4**, A-1 2524, 1966.
2. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 3549, 1965.
3. B. Sillion, A. Reboul, Compt. Rend., **262C**, 471, 1966.
4. R. H. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211, 1966.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
6. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., **A9**, 1936, 1967.
7. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 59, 1966.
8. V. H. Bell, J. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977, 1965.
9. V. H. Bell, J. Pezdirtz, Polymer Preprints, **6**, 747, 1965.
10. V. H. Bell, R. A. Jewell, Polymer Preprints, **8**, 235, 1967.
11. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **172** 1347, 1967.
12. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, **178**, 105, 1968.
13. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, **182**, 1327, 1968.
14. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Докл. АН СССР, **181**, 885, 1968.
15. В. В. Коршак, А. Л. Русланов, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Докл. АН СССР, **184**, 95, 1969.
16. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **164**, 1293, 1965.
17. G. M. Bowler, L. M. Frost, J. Polymer Sci., **A1**, 3135, 1963.
18. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 3043, 1967.
19. A. Bistrizcki, A. Lecco, Helv. chim. Acta, **4**, 429, 1921.
20. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, т. 3, стр. 475.
21. Там же, т. 3, стр. 402.
22. M. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **50**, 511, 1961.
23. А. А. Изынеев, Диссертация, 1963.
24. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 417, 1965.
25. J. Arient, J. Marhan. Collect. Czechoslov. chem. Communic., **26**, 98, 1961.
26. V. Oschaya, G. Vanags, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, **8**, 45, 1961.

SYNTHESIS AND STUDIES OF POLYBENZIMIDAZOPYRROLONES BASED ON PYROMELLITE DIANHYDRIDE AND SOME *bis-o-PHENYLENEDIAMINES*

V. V. Korshak, A. L. Rusanov, R. D. Katsarava

Summary

High molecular polyaminocarboxyamides have been prepared by reaction of pyromellite dianhydride with some aromatic *bis-o*-phenylenediamines in dimethylformamide. Quantum-mechanical explanation for rising of the linear polymers has been given. At thermal treatment in vacuo polybenzimidazopyrrolones have been formed, cyclization proceeds through intermediate stage of polyaminoimides. Thermal and thermomechanical behavior and chemical stability of polybenzimidazopyrrolones with corresponding polypyromelliteimides have been compared.