

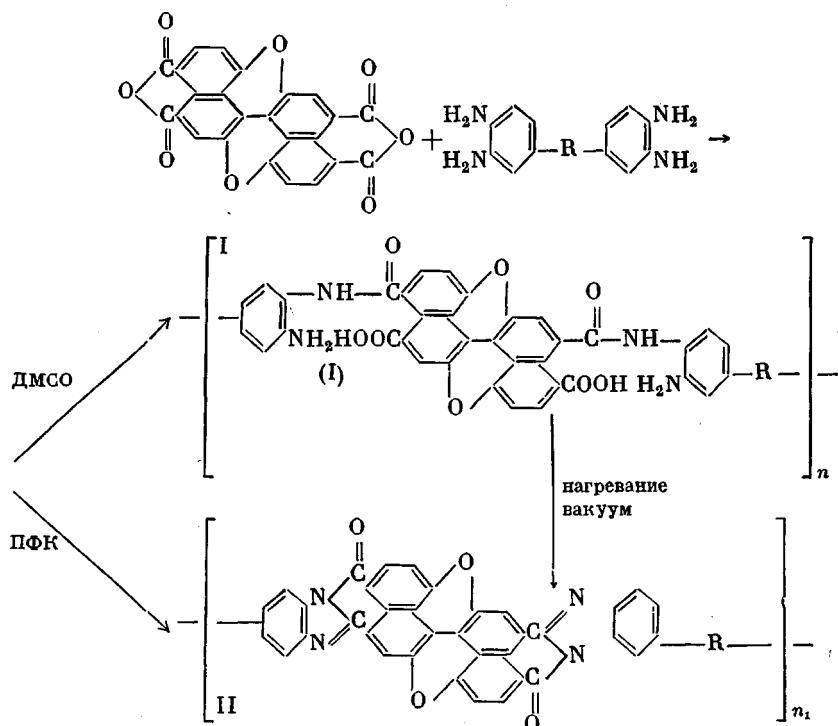
**СИНТЕЗ ПОЛИАРОИЛЕН-бис-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ  
ДИАНГИДРИДА ПЕРИКСАНТЕНОКСАНТЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

**А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, С. И. Белых,  
В. Е. Привалов, М. И. Рудкевич, Г. И. Шрам**

Синтез высокотермостойких полиароилен-бис-бензимидазолов (ПББ) представляет значительный интерес. Ранее сообщалось о синтезе полимеров на основе диангидридов нафталин-, перилен- и бензофенонететракарбоновых кислот [1–3], а также диангидридов, полученных аддуктированием различных бисфурановых производных с малеиновым ангидридом [4].

В настоящей работе в качестве исходного компонента был использован ранее неисследованный для синтеза полимеров аналогичной структуры диангидрид периксантеноксантентетракарбоновой кислоты (ДАПК).

Взаимодействие ДАПК с 3,3'-диаминобензидином (ДАБ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном (ТАДФМ) осуществляли как через стадию выделения полииаминоамидокислоты (ПААК), так и одностадийно в полифосфорной кислоте (ПФК).



где R отсутствует или  $-\text{CH}_2-$ .

Первую стадию поликонденсации проводили в среде сухого диметилсульфоксида (ДМСО) при 75–80° и продолжительности не более 6 час. В этих условиях наряду с растворимым форполимером, приведенная вязкость 0,5%-ного раствора которого была менее 0,1 (в ДМСО), образуется и нерастворимый продукт, количество которого не превышает 18% от общего выхода.

Строение ПААК подтверждается данными элементарного анализа (таблица) и ИК-спектров (рис. 1), в которых содержатся полосы поглощения при 3400, 2900 и 1650  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие поглощению NH-групп, OH-связей карбоксильной группы и амидного карбонила.

При проведении синтеза в ПФК на выход и свойства продуктов существенное влияние оказывают температура и продолжительность реакции, а также строение тетраамина.

Увеличение времени и температуры реакции вызывает значительное повышение выхода нерастворимых продуктов. Так выход нерастворимых продуктов при  $200$  и  $210^\circ$  за 8 час. при использовании ДАБ составляет 52 и 72% соответственно; при  $200^\circ$  выход нерастворимого продукта увели-

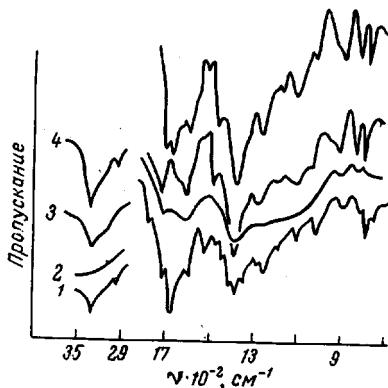


Рис. 1

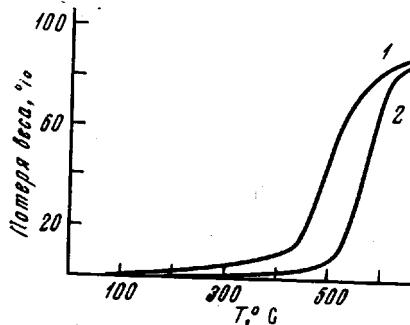


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — ПАААК ( $R = -\text{CH}_2-$ ); 2 — ПББ, полученный двухстадийным методом ( $R = -\text{CH}_2-$ ); 3, 4 — ПББ, полученный в ПФК при  $210^\circ$  ( $R$  отсутствует); растворимый (3) и нерастворимый (4) в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Рис. 2. Кривые ТГА при нагревании ПББ на воздухе со скоростью 3 град/мин: 1 —  $R = -\text{CH}_2-$ ; 2 —  $R$  отсутствует

чивается с 24% за 4 часа до 52% за 8 час. В то же время увеличение температуры приводит к заметному повышению характеристической вязкости, которая при  $210^\circ$  достигает 0,58 (в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Последующее увеличение продолжительности реакции приводит не к увеличению молекулярного веса, а лишь к уменьшению количества растворимой фракции.

Сравнение ИК-спектров растворимого и нерастворимого продуктов позволяет предположить, что последний образуется не за счет раскрытия оксидного цикла диангидрида, а вследствие образования поперечных амидных спшивок, что подтверждается не только наличием интенсивных полос поглощения в области  $3400$  и  $2900 \text{ см}^{-1}$ , но и отчетливым максимумом при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим поглощению амидного карбонила.

Аналогичная картина наблюдается и при использовании ТАДФМ, однако выход растворимых продуктов в аналогичных условиях несколько выше, чем при использовании ДАБ, а характеристическая вязкость ниже и достигает за 8 час. реакции при  $210^\circ$  0,34.

Полученные в ДМСО форполимеры подвергали циклизации в вакууме ( $10^{-2} \text{ мм}$ ) при  $250^\circ$  в течение 4 час. При этом продукты циклизации сохранили растворимость в ПФК и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Данные ИК-спектров продуктов циклизации хорошо согласуются с конечной структурой II (рис. 1). Проведение циклизации при  $300^\circ$  в течение 6 час. приводит к полностью нерастворимому продукту.

Полученные полимеры обладают высокой термической стабильностью (рис. 2). Полимеры на основе ТАДФМ начинают разлагаться при  $450^\circ$ , а на основе ДАБ — при  $500^\circ$ .

Условия синтеза и элементарный состав полимеров \*

Формула звена	Растворитель	Температура, °C	Время, часы	Выход полимера, %		Содержание, % **		
				растворимого	нерасторови- мого	C	H	N
	ДМСО	75	6	76	14	67,1 68,3	3,92 3,39	8,86 8,62
	ПФК	240	8	28	72	74,9 76,7	2,46 2,13	10,3 9,90
	ПФК	240	8	49,7	50,3	75,2 76,8	2,91 2,46	9,84 9,69

\* Приведен состав для растворимых фракций полимеров.

\*\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для приведенных структур.

## Экспериментальная часть

ДАПК получали дегидрированием 3-оксиафталевого ангидрида в кипящем нитробензоле в присутствии  $\text{CuCl}_2$ ; т. пл. 358—359° (по литературным данным 370° [5]).

Получение ПААК. К суспензии 0,211 г ДАПК в 2,1 мл ДМСО при 75° добавляли раствор 0,108 г ТАДФМ в 1,1 мл ДМСО и выдерживали при этой температуре 6 час. Затем реакционную смесь выливали в 10-кратный избыток метанола, отфильтровывали, промывали метанолом, ацетоном и высушивали. Выход ПААК 0,19 г (60,5% от теории). ПААК циклизовали в вакууме  $10^{-2}$  мм при 250° в течение 4 час.

Получение ПББ. 0,180 г солянокислого ДАБ нагревали при 140° в 12 г ПФК до прекращения выделения HCl, добавляли 0,211 г ДАПК и в течение 3 час. поднимали температуру до 210°, при которой выдерживали 6 час. Охлажденную реакционную смесь выливали в воду, отфильтровывали, промывали раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , многократно теплой водой, метанолом и ацетоном. Продукт сушили при 90° и  $10^{-1}$  мм. Выход 0,145 г (69,3% от теории). Аналогично получают ПББ на основе ТАДФМ. Выход 0,161 г (76,5% от теории).

## Выводы

Синтезированы полиароилен-бис-бензимидазолы на основе диангидрида периксантеноксантентетракарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов. Полученные полимеры стабильны до 500°.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 I 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
2. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B10**, 574, 1968.
3. В. V. Bell, Q. F. Rezzditz, J. Polymer Sci., **V3**, 974, 1965.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Высокомолек. соед., **B10**, 315, 1968.
5. Пат. ФРГ 545212; Frdl, 18, 1510, 1933.

УДК 678.675:536.4

## О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИИМИДАХ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ НАГРЕВАНИИ

*Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова,  
М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова*

В процессе длительной эксплуатации при повышенных температурах полиимиды аналогично другим полимерам подвергаются старению, приводящему к ухудшению их свойств [1].

Было, однако, замечено, что при кратковременном прогревании некоторых полиимидов при 300—400° в инертной атмосфере механические свойства пленок значительно улучшаются: возрастает прочность и относительное удлинение [2]. По-видимому, еще до начала заметных весовых потерь в полиимидах происходят структурные превращения. По вопросу о природе этих превращений было высказано две точки зрения. Предполагают [3], что в полиимидах происходит обратимый разрыв C—N-связей имидного цикла с образованием межцепочных связей. На примере полиимидов, содержащих в цепи боковые объемные заместители [4], было показано, что прогревание этих полимеров при 300° не вызывает потери растворимости и связано, по мнению авторов, лишь с дальнейшей поликонденсацией по концевым группам.

Учет вторичных процессов, происходящих в полимере, является важным для получения высококачественных материалов. Поэтому нам представлялось интересным путем сопоставления данных по растворимости,