

счет образования комплекса между растущим полимерным радикалом и вводимой добавкой.

При спектрофотометрическом исследовании смесей МАК с Ph₃GeH обнаружено появление новой полосы поглощения, максимум которой соответствует $\lambda_{\text{макс}}=295 \text{ нм}$ и отсутствует в спектрах поглощения индивидуальных веществ. Появление новой полосы, по-видимому, вызвано донорно-акцепторным взаимодействием МАК и Ph₃GeH за счет $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения.

Известно, что если комплекс такого типа образуется между мономером и добавкой, то тем более вероятно его образование с растущим полимерным радикалом [2, 5].

Эффект малых добавок, обнаруженный в наших работах, дает основание полагать, что за изменение относительных активностей ответственным является комплексообразование на уровне макрорадикала, и рост цепи происходит через промежуточный комплекс макрорадикал — КО — мономер.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете

Поступила в редакцию
24 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Е. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек соед., **B9**, 651, 1967.
2. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек соед., **A11**, 2689, 1969.
3. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Морозова, Н. А. Сенина, Высокомолек. соед., **B11**, 656, 1969.
5. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Хватова, Е. Н. Мильченко. Высокомолек. соед., **A15**, 451, 1973.
6. М. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **68**, 1132, 1965.
7. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Докл. АН СССР, **194**, 1338, 1970.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ-(N-ФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*Н. Н. Вознесенская, В. И. Берендеев, Б. В. Котов,
В. С. Воицехов, А. Н. Праведников*

Получение полибензимидазолов (ПБИ) двухстадийным способом из ароматических тетрааминов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, наталкивается на трудности, связанные, прежде всего, с высокой вероятностью спшивания из-за близкой активности всех четырех аминогрупп. Как показано в работах [1–3], вероятность спшивания можно резко уменьшить, если использовать для реакции с дихлорангидридами ароматические бис-(N-фенил-*o*-диамины). В настоящей работе применительно к синтезу поли-*o*-анилиноамидов (ПАА) — форполимеров ПБИ — из дихлорангидридов и бис-(N-фенил-*o*-диаминов) использован разработанный в [4] метод получения полиамидов в инертном растворителе — тетраметиленсульфоне (TMC), позволивший избежать известных отрицательных эффектов, связанных с применением амидных растворителей [4]. Синтезированные ПАА путем термической циклогидратации в вакууме (при 300–370°, в зависимости от структуры ПАА) переведены в соответствующие ПБИ, свойства которых и исследованы в данной работе.

Использовали 1,3-диамино-4,6-дианилинобензол (I), 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенил (II), 2,4-диаминодифениламин (III) и дихлорангидриды

Таблица 1

Условия циклизации, вискоизометрические характеристики и растворимость полученных полимеров

Исходные вещества	η_{inh} ППА *	Условия циклизации, град/часы	η_{inh} ПБИ *	Растворимость ПБИ **				
				ДМФА	N-МП	ТХЭ	HCOOH 85%	конц. H_2SO_4
I + ИК	1,70	345/2	2,98	—	—	—	++	++
I + ТК	0,97	370/1	2,75	—	—	—	++	++
	0,40 ***							
I + ДФО	1,15	340/1	2,90	—	+ —	—	++	++
II + ИК	2,05	320/1	2,66	+ —	+	+	++	++
II + ТК	1,99	350/1	2,86	+ —	+	+	++	++
II + ДФО	1,95	300/1	1,66	+	+	+	++	++
	0,61 ***							
III + ДФО	0,78	250/2	1,21				++	++
IV + ИК	0,68	300/0,5	0,38				++	++
	0,25 ***							
IV + ТК	0,67	330/1	0,45				++	++
IV + ДФО	0,65	300/1	0,40				++	++
	0,44 ***							
V + ДФО	0,38	300/1	0,41				++	++

* Логарифмическая вязкость 0,5%-ных растворов ПАА в ДМФА +2% LiCl при 25° и 0,5%-ных растворов ПБИ в 85%-ной HCOOH при 25°.

** ++ — растворим на холода, + — растворим при нагревании, + — частично растворим, — нерастворим.

*** ПАА получены в растворе N-МП.

Таблица 2

Механические и диэлектрические свойства поли-(N-фенилбензимидазолов)

ПБИ на основе	$\sigma, \kappa\Gamma/cm^2$ *	$\varepsilon, \%$	Диэлектрические показатели		$lg R_V^{***}$	Электрическая прочность, кв/мм
			ε' **	$tg \delta \cdot 10^{-3}$		
I + ИК	1390	16	5,0	4,7	15,57	250
I + ТК	1400	10	4,5	4,1	14,51	230
I + ДФО	800—900	45	4,9	4,1	15,81	250
II + ИК	—	—	4,9	4,3	15,03	240
II + ТК	1300	16	4,4	4,3	13,59	230

* Приведены максимальные значения, полученные на динамометре Instron при 20°.

** Диэлектрическая проницаемость ε' и тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$ определены при 20° на частоте 1000 Гц.

*** Объемное удельное сопротивление измерено при 180° в инертной атмосфере с напыленными Ag-электродами.

терефталевой (ТК), изофталевой (ИК) и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой (ДФО) кислот. В качестве акцептора HCl применяли N-метилпирролидон (N-МП), вводимый в большом избытке над стехиометрическим количеством после прибавления дихлорангидрида к раствору амина в ТМС. Как видно из табл. 1, при поликонденсации в ТМС получаются значительно более высокомолекулярные ПАА, чем при поликонденсации в амидных растворителях.

Завершение процесса циклизации ПАА отмечали по исчезновению полосы амид-I в ИК-спектрах, а также по появлению полосы $\nu_{C=N}$ в области 1620—1635 cm^{-1} . Наиболее трудно циклизуется ПАА на основе I и ТК, легче всего ПАА из II и ДФО, что соответствует уменьшению жесткости цепи. Длительное прогревание ПБИ выше 360—370° приводит, вероятно, к структурированию полимеров и выражается в утрате ими рас-

творимости, ПАА могут быть переведены в ПБИ также в растворе в N-МП при 180° в присутствии HCl согласно методике [1], однако молекулярный вес в этом случае значительно ниже, чем при термической циклизации (η_{inh} 1,5 и 2,9 соответственно для ПБИ из I и ДФО), что, вероятно, связано с переамидированием в среде N-МП [4].

Помимо I—III для поликонденсации с дихлорангидридами были использованы ранее не описанные 1,4-бис-(*o*-аминоанилино)бензол (IV, т.пл. 159—160°) и 4,4'-бис-(*o*-аминоанилино)дифениловый эфир (V, т.пл. 160°), полученные восстановлением соответствующих динитросоединений; в этом случае мы рассчитывали получить при циклизации продуктов конденсации ПБИ с 1,2-строением цепи. Однако при термической обработке ПАА на основе IV и V наряду с циклизацией, на которую указывает появление полосы при 1635 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), по-видимому, происходит деструкция полимерных цепей, что выражается в уменьшении вязкости прогретых полимеров по сравнению с исходными ПАА и в утрате пленками механической прочности.

Пленки ПАА можно получить как непосредственно из реакционных растворов, разбавленных N-МП, так и из растворов переосажденных полимеров в амидных растворителях, однако растворимость переосажденных высокомолекулярных ($\eta_{inh} \approx 1,5-3$) ПАА на основе I зависит от способа выделения полимера из реакционного раствора, как это отмечено в случае и других полиамидов [1,5]. Все ПБИ достаточно хорошо растворимы в HCOOH, растворы характеризуются высокой стабильностью (как и растворы ПАА в амидных растворителях), из них могут быть получены прочные пленки. Потери в весе ПБИ при нагревании на воздухе начинаются в интервале 450—500°, согласно данным динамического ТГА. Механическая прочность пленок ПБИ сохраняется после 12 час. кипячения в 30%-ном KOH; молекулярный вес ПБИ при этом совершенно не меняется.

Механические и диэлектрические характеристики синтезированных ПБИ (табл. 2) показывают, что ПБИ на основе I и II обладают довольно высокой прочностью и гибкостью и являются хорошими высокотемпературными диэлектриками: даже при 300° ПБИ из I и ТК имеет удельное сопротивление $> 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Авторы выражают благодарность Е. А. Синевичу за проведение физико-механических испытаний и Т. А. Федоровой за помощь при синтезе исходных веществ.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lorents, M. Galens, W. Giessler, F. Bodesheim, H. Wieden, G. E. Nischk. Makromolek. Chem., 130, 65, 1969.
2. Франц. пат. 1577469, 1969; Chem. Abstrs, 72, 112082, 1970.
3. Д. С. Тугуши, Диссертация, 1972.
4. А. Я. Якубович, Н. И. Вознесенская, Г. И. Браз, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970; Высокомолек. соед., А14, 1822, 1972.
5. В. М. Савинов, Г. Л. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.