

УДК 541.64:547.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ  
ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
3,3', 4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА  
С ДИФЕНИЛИЗОФТАЛАТОМ**

*A. A. Изыннеев, B. P. Мазуревский, B. B. Коршак*

Рассмотрены основные закономерности процесса образования полифениленбензимидазолов на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира и дифенилизофталата (ДФИ). Установлено, что полимер с наибольшим молекулярным весом образуется при 320—330°, продолжительности процесса 6—8 час. и небольшом 0,5—2,0 мол.% избытке ДФИ. Предложен вероятный механизм процесса, заключающийся в том, что промежуточными продуктами реакции являются полiamминоамид и полигидроксивензимидазолин, находящиеся в равновесии при 260—280° и при повышении температуры отщепляющие воду с образованием полибензимидазола.

В связи с высокой термостойкостью и гидролитической стабильностью ароматические полибензимидазолы привлекают в настоящее время внимание многих исследователей [1].

Однако систематического исследования процесса образования указанных полимеров не проводится, а данные о механизме элементарной реакции образования бензимидазольного цикла, приводимые различными авторами [1—3], противоречивы.

Нами была проведена работа по выяснению основных закономерностей и механизма этого процесса.

Объектом исследования была выбрана реакция поликонденсации 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФО) с дифенилизофталатом (ДФИ). Поликонденсацию проводили нагреванием исходных реагентов в токе инертного газа, а в некоторых случаях еще дополнительно в вакууме. ТАДФО был получен по методу [4]; т. пл. 153—154° (лит. данные [4], т. пл. 153—154°). Дифениловый эфир изофталевой кислоты синтезировали обработкой изофталоилхлорида фенолом при 150°; т. пл. полученного эфира 137—139° (лит. данные [5], т. пл. 137—138°).

Как видно из рис. 1, а, температура реакции имеет большое значение в процессе поликонденсации ТАДФО с ДФИ. При высоких температурах 300—330° процесс протекает быстро и приводит к образованию продуктов с достаточно высокой вязкостью растворов, которая может быть далее повышена увеличением продолжительности нагревания. Реакция при 340° приводит к образованию нерастворимых продуктов.

Продолжительность реакции оказывает при разных температурах различное влияние на молекулярный вес образующихся полимеров (рис. 1, б). При 300—320° наблюдается возрастание вязкости по мере увеличения продолжительности реакции (рис. 1, б, кривые 1 и 2). При этом нагревание в течение первых 8 час. сопровождается резким возрастанием вязкости, дальнейшее увеличение продолжительности нагревания уже не оказывается на вязкости полимера. Нагревание при 240° (рис. 1, б, кривая 4) сопровожда-

ется постепенным повышением вязкости раствора полимера в течение первых 4 час., а дальнейшее увеличение продолжительности нагревания не приводит к изменению вязкости.

Приведенная вязкость полимеров, полученных с применением вакуума (рис. 1, в), при низких температурах ( $240-260^{\circ}$ ) несколько выше, чем вяз-

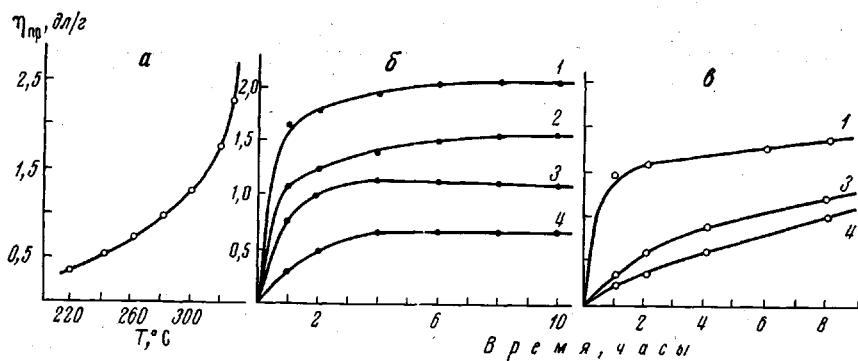


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дibenзимидазолоксида в муравьиной кислоте от температуры (α) и продолжительности реакции при нормальном (β) и пониженном давлении (1 torr) (γ):  
α — продолжительность реакции 6 час.; β, γ: 1 — 320, 2 — 300, 3 — 280 (β) и 260 (γ);  
4 —  $240^{\circ}$

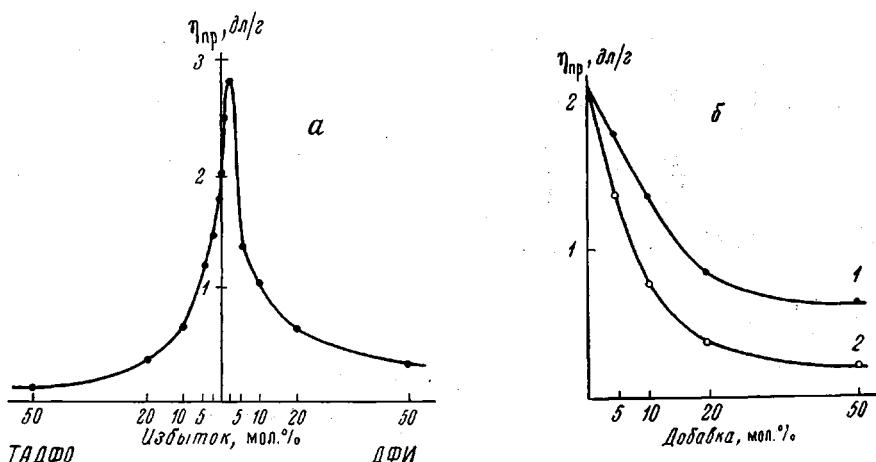


Рис. 2. Влияние избытка исходных реагентов (α) и количества добавок  $\alpha$ -нафтиламина (1), фенилового эфира бензойной кислоты (2) (β) на приведенную вязкость раствора полимера в муравьиной кислоте

кость полимеров, синтезированных в инертной атмосфере при нормальном давлении. Это, видимо, можно объяснить углублением процесса поликлико-конденсации за счет более полного удаления летучих продуктов реакции.

Полимеры с наибольшим значением приведенной вязкости растворов образуются при небольшом избытке (0,5—2,0 моль.-%) ДФИ (рис. 2, а), в отличие от алифатических полибензимидазолов, имеющих наибольшее значение приведенной вязкости при строгом равномольном соотношении вводимых в реакцию веществ. Можно предположить, что при высоких температурах синтеза ароматических полибензимидазолов происходит частичное углущивание с парами фенола и воды взятого в реакцию дифенилового эфира изофталевой кислоты.

Очевидно, на первых этапах реакция является равновесной; это вытекает, в частности, из влияния избытка реагентов (рис. 2, а) и добавок функциональных соединений (рис. 2, б). Процесс образования ароматических полибензимидазолов можно представить схемой, приведенной на стр. 1203.

Выделение фенола происходит на первом этапе реакции. Аналогичное явление обнаружил Грей с сотр. [3] в случае поликлоконденсации ДФИ с 3,3'-диаминобензидином.

Результаты элементного анализа полимеров, полученных при 220—280°, а также количество выделенного фенола в реакции до 260° противоречат

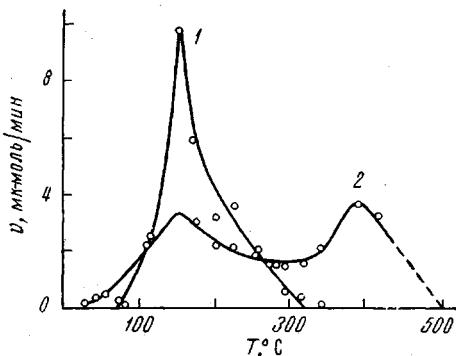


Рис. 3

Рис. 3. Масс-спектрометрический термический анализ смеси ДФИ с 3,3'-диаминобензидином: 1 — фенол; 2 — вода;  $v$  — скорость образования

Рис. 4. ИК-спектры полимера на основе ТАДФО и ДФИ на различных стадиях реакции:

1 — 220; 2 — 240; 3 — 260; 4 — 280;  
5 — 300; 6 — 320; 7 — 330°

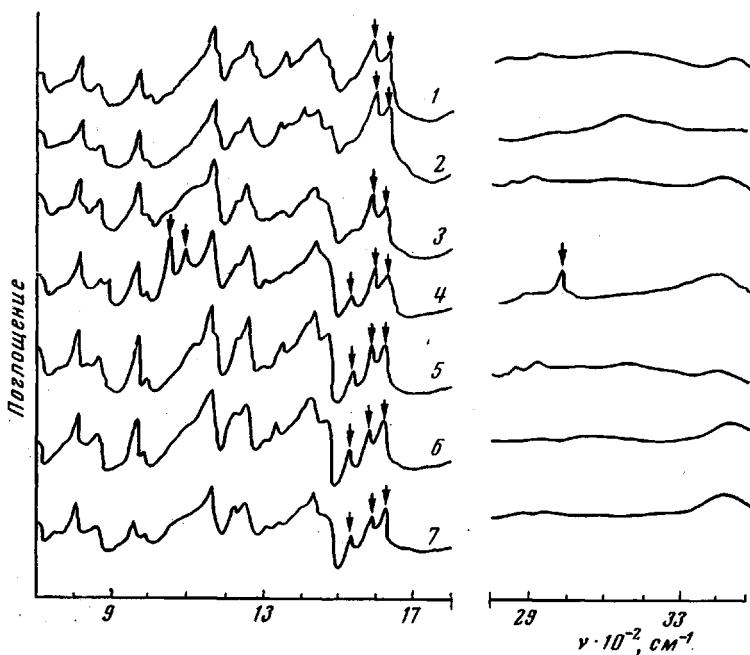
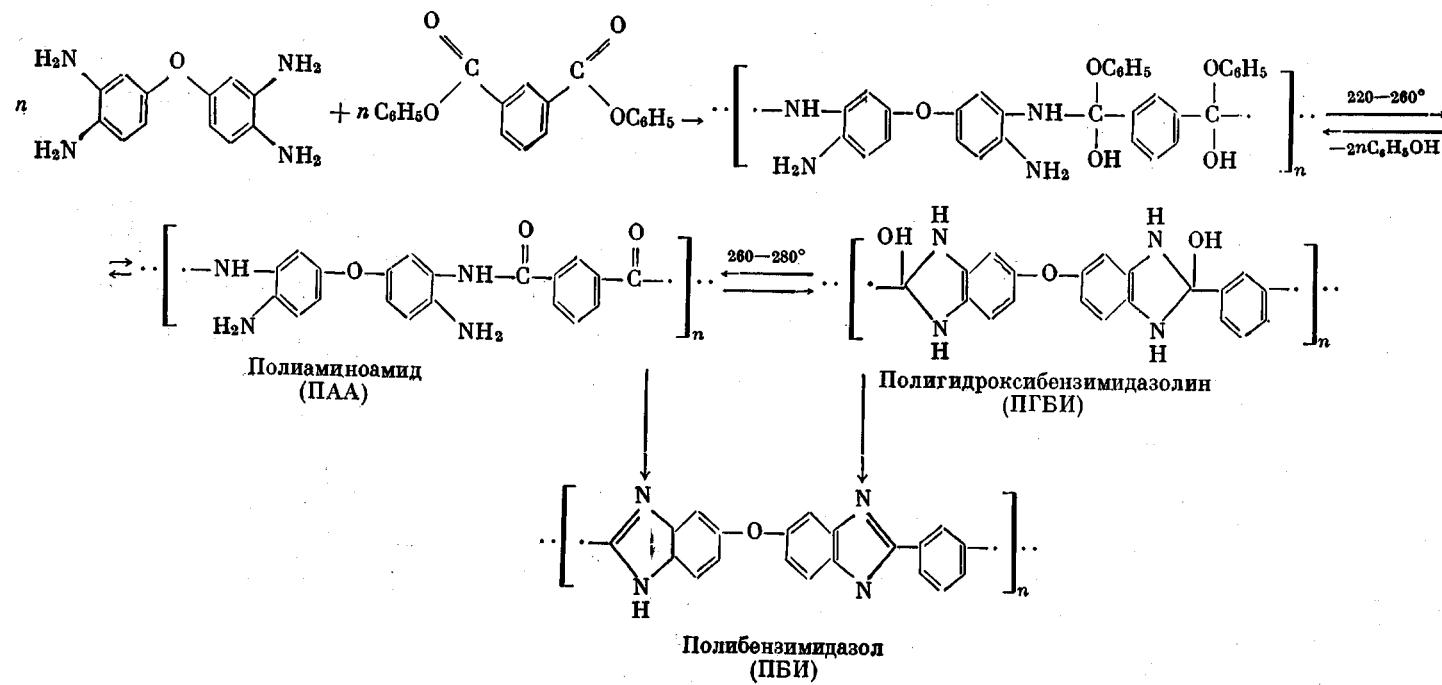


Рис. 4

механизму, предложенному Вразидло и Левиным [2], согласно которому основное выделение фенола должно происходить не в начале, а в конце реакции поликонденсации.

Из рис. 3 видно, что выделение фенола происходит на первом этапе реакции и заканчивается при достижении  $\sim 300^\circ$ . Выделение воды, напротив, достигает максимума  $\sim 400^\circ$  и заканчивается при еще более высокой температуре.



Элементный состав продуктов, полученных при 220 и 240°, соответствует полиаминоамидному звену, а при 260 и 280° — практически соответствует полигидроксибензимидазолиновому и полиаминоамидному звеньям (таблица). Элементный состав продуктов, полученных при более высоких температурах 320 и 330°, приближается к составу звена соответствующего полибензимидазола.

Исследование продуктов реакции ТАДФО с ДФИ, полученных при различных температурах методом ИК-спектроскопии (рис. 4), также подтверждает предложенный механизм реакции. Во всех продуктах, получен-

**Элементный состав и приведенная вязкость растворов  
полимеров**  
(Продолжительность синтеза 6 час.)

T, °C	Найдено, % *			$\eta_{sp}$ 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте, дл/г
	C	H	N	
220	69,92	5,11	15,41	0,44
	69,97	5,16	15,47	
240	70,51	5,07	15,66	0,68
	70,56	5,09	15,69	
260	70,73	4,98	15,71	0,87
	70,75	4,96	15,73	
280	70,81	4,90	15,82	1,16
	70,86	4,87	15,86	
300	73,51	4,85	16,12	1,50
	73,55	4,89	16,17	
320	76,41	4,71	16,72	2,10
	76,45	4,73	16,78	
330	76,82	4,64	17,04	2,68
	76,53	4,67	16,99	
320**	77,01	4,55	17,08	2,18
	77,07	4,57	17,12	

\* Вычислено для элементарного звена ПАА  $C_{20}H_{16}N_4O_3$ , %: C 70,30; H 5,06; N 15,62; для элементарного звена ПГБИ  $C_{20}H_{16}O_3$ , %: C 70,30; H 5,06; N 15,62; для звена ПБИ  $C_{20}H_{12}N_4O$ , %: C 78,22;

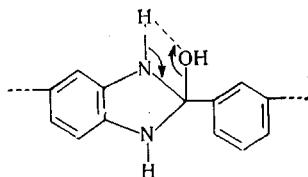
\*\* Полимер получен при 320° в течение 10 час. в вакууме 1 тор.

ных при 240—330°, присутствует полоса  $1590\text{ см}^{-1}$ , характерная для бензимидазольного цикла. Кроме этого, в продуктах реакции при различных температурах присутствуют полосы поглощения при  $1622$ — $1632\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний групп CO (полоса амид I), и полоса при  $1530\text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний групп NH (полоса амид II) [6].

Следует особо отметить, что в продуктах реакции, полученных при 280°, появляется, наряду с амидными, полоса  $1050\text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний гидроксильной группы и валентных колебаний C=O, находящихся при третичном атоме углерода [6]. Кроме этого, в спектре этого продукта появляется полоса  $2975\text{ см}^{-1}$ , указывающая, по-видимому, на возникновение сильной внутримолекулярной водородной связи, а также широкая полоса при  $3400$ — $3200\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний и связанный гидроксильной группы [6].

При более низких и более высоких температурах реакции, чем 280°, полосы поглощения, характерные для группы OH, в спектрах полимеров отсутствуют. Это указывает на то, что при температурах, близких 280°, в процессе реакции наряду с амидными звеньями, образуется гидроксибензими-

## дазолиновая структура



Данное явление подтверждают работы [3] для случая реакции ДФИ с 3,3'-диаминобензидином. Полимеры, полученные при промежуточных температурах, включают, судя по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, звенья ПАА, ПГБИ и ПБИ. При этом с повышением температуры реакции от 280 до 330° в образующихся полимерах наблюдается увеличение содержания имидазольных циклов. Очевидно, замыканию имидазольных циклов способствует более высокая температура. При 220 и 240° реакция идет в основном в сторону образования полиамидной цепи, а при температурах 260 и 280°, вероятно, в основном образуются как полиаминоамидные, так и полигидроксивензимидазолиновые звенья.

Образование нерастворимых продуктов при 340° и выше обусловлено, возможно, спшиванием макромолекул, которое может происходить при этих условиях за счет нескольких реакций. Наиболее вероятными являются реакции переамидирования, протекающие между группой NH<sub>2</sub> аминоамида и амидным звеном другой макромолекулы, а также взаимодействие двух групп NH<sub>2</sub> с образованием вторичных аминогрупп. Можно предположить также реакции, протекающие за счет группы NH имидазольного цикла со сложноэфирной группой другой макромолекулы и за счет взаимодействия группы NH<sub>2</sub> с карбонильной.

Изучаемый процесс нельзя, очевидно, отнести к обычному типу равновесной поликонденсации, характеризующейся наличием равновесного состояния, устанавливающегося в результате прямых процессов поликонденсации и обратных процессов деструкции образующихся макромолекул [7].

На первых этапах, когда происходит главным образом образование аминоамидных звеньев, реакция, вероятно, является равновесной и подчиняется некоторым ее закономерностям [7, 8].

На более поздних этапах реакции, когда макромолекулы в основном содержат бензимидазольные циклы, процесс, очевидно, теряет равновесный характер, так как бензимидазольные циклы очень устойчивы и не деструктируют в условиях реакции.

Институт естественных наук Бурятского филиала  
СО АН СССР

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 X 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Изынеев, М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова, А. Д. Максимов, Успехи химии, 34, 2100, 1967.
2. W. Wrastidlo, H. H. Levine, J. Polymer Sci., A2, 4795, 1964.
3. D. N. Gray, G. P. Shulman, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A1, 395, 1967.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова, Авт. свид. 176398, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 11.
5. А. А. Изынеев, Диссертация, 1964.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1950.
8. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 885.