Полиамидоимид ПФАФИ был получен известным способом [2, 3] на основе диаминодифенилового эфира и 4-хлорформил-N-парахлорформилфенилфтальимида в растворе в N-метилпирролидоне; $\eta_{пр}$=0,9–2,5 *дл/г*, что соответствует M=18 000–45 000. Пленки отливали из 10–15%-ного раствора в N-метилпирролидоне на стеклянных пластинках как из непереосажденного, так и переосажденного образцов ПФАФИ с последующей сушкой при 100–120° в течение 5–7 суток. Значение $\eta_{пр}$ переосажденного в воду образца – 2,8 *дл/г* (до переосаждения 1,5 *дл/г*). Вязкость определяли для 0,5%-ных растворов в N-метилпирролидоне при 20°. Динамический и изотермический ТГА проводили на дериватографе со скоростью нагревания 4,5 *град/мин*. Навеска ПФАФИ составляла 50 *мг*. Изотермическое нагревание осуществляли с точностью ±1,5° в течение 250 час. при 150 и 350°.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Wrasidlo, M. Augl*, J. Polymer Sci., *7, A-1*, 321, 1969.
2. *M. Strul, G. Neamtu, E. Mantaluta, J. Zugravescu*, Rev. Roum. chim., *16*, 941, 1971.
3. *J. Preston, W. Deivinter, W. Black*, J. Polymer Sci., *10, A-1*, 1377, 1972.

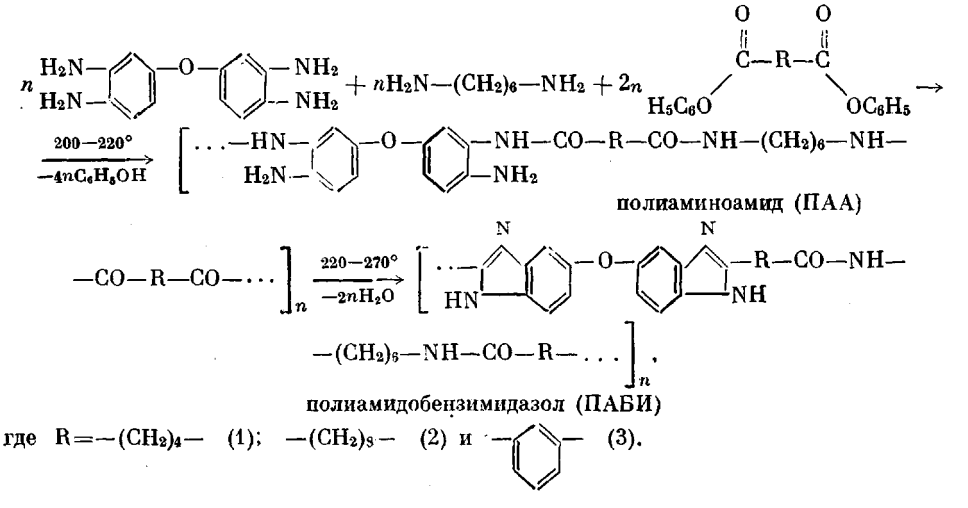
УДК 541.64:547.551

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3,3′,4,4′-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

В. В. Коршак, А. А. Изынеев, И. С. Новак

Ранее [1, 2] было описано получение полиамидобензимидазолов совместной поликонденсацией дифениловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот соответственно со смесью гексаметилендиамина и 3,3′,4,4′-тетрааминодифенилметана или 3,3′-диаминобензидина.

В данной работе синтезированы полиамидобензимидазолы на основе 3,3′,4,4′-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФО), гексаметилендиамина (ГМДА) и дифениловых эфиров адипиновой (ДФА) и себациновой (ДФС) кислот:



где R=—$(CH_2)_4$— (1); —$(CH_2)_8$— (2) и —⬡— (3).

Синтез полимеров проводили по методике [1]. Полученные с количественным выходом полиалкиленамидобензимидазолы представляют собой порошки от темно-коричневого до желто-коричневого цвета. Состав полученных полимеров хорошо совпадает с вычисленным для ПАА и ПАБИ с соответствующими значениями радикалов R.

Некоторые свойства ПАБИ на основе 3,3′,4,4′-тетрааминодифенилоксида

Исходные мономеры и их мольное соотношение	Т. размягч., °С	$\eta_{пр}$ 0,5%-ного раствора в HCOOH, *дл/г*	Растворимость в растворителях *					
			серная кислота	муравьиная кислота	трикрезол	диметилформамид	ледяная уксусная кислота	бензиловый спирт
ТАДФО : ГМД : ДФА								
0,0 : 1,0 : 1,0	250	—	4	4	3	1	2	3
0,2 : 0,8 : 1,0	198—204	1,48	4	4	3	1	2	2
0,4 : 0,6 : 1,0	196—202	1,80	4	4	2	1	2	2
0,5 : 0,5 : 1,0	204—208	2,02	4	4	2	1	2	2
0,6 : 0,4 : 1,0	220—230	3,54	4	4	2	1	1	1
0,8 : 0,2 : 1,0	240—250	3,90	4	4	2	1	1	1
1,0 : 0,0 : 1,0	250—260	6,36	4	4	2	2	1	1
ТАДФО : ГМД : ДФС								
0,0 : 1,0 : 1,0	205—210	0,36	4	4	4	2	3	3
0,2 : 0,8 : 1,0	165—170	0,90	4	4	4	2	3	3
0,4 : 0,6 : 1,0	175—180	1,40	4	4	2	2	3	3
0,5 : 0,5 : 1,0	180—190	2,32	4	4	2	2	3	3
0,6 : 0,4 : 1,0	185—190	3,08	4	4	2	2	3	3
0,8 : 0,2 : 1,0	190—200	3,52	4	4	2	2	3	3
1,0 : 0,0 : 1,0	240—250	3,86	4	4	2	2	3	3
ТАДФО : ГМД : ДФИ								
0,0 : 1,0 : 1,0	164—174	—	4	4	4	3	1	1
0,2 : 0,8 : 1,0	175—185	0,53	4	4	4	3	1	1
0,4 : 0,6 : 1,0	220—240	0,87	4	4	2	4	1	1
0,5 : 0,5 : 1,0	230—248	0,90	4	4	2	4	1	1
0,6 : 0,4 : 1,0	252—270	1,05	4	4	2	1	1	1
0,8 : 0,2 : 1,0	260—272	1,19	4	4	2	4	1	1
1,0 : 0,0 : 1,0	340—350	1,76	4	4	2	4	1	1
ДАБ : ГМД : ДФС								
0,5 : 0,5 : 1,0	176—180	3,42	4	4	2	2	1	2

* 4 — полимер растворим полностью при комнатной температуре, 3 — частично при комнатной температуре, 2 — полностью при нагревании, 1 — частично при нагревании.

Как видно из таблицы, ПАБИ на основе ТАДФО, ГМД и ДФА хуже растворяются в органических растворителях, чем ПАБИ, содержащие в своей макромолекуле остатки себациновой кислоты. По-видимому, введение более короткой алифатической цепи в молекулу полимера приводит к понижению ее гибкости и уменьшению растворимости.

ПАБИ, содержащие эфирный кислород между бензимидазольными циклами, растворимы лучше в органических растворителях, чем полимеры на основе 3,3′-диаминобензидина (ДАБ).

Следует отметить, что с увеличением содержания в сополимерах бензимидазольных циклов увеличивается и молекулярный вес полимеров.

Из таблицы также видно, что алифатические сополимеры, содержащие в цепи макромолекулы остатки адипиновой и себациновой кислот, имеют бо́льшие молекулярные веса по сравнению с ПАБИ, содержащими остатки изофталевой кислоты, что, возможно, связано с большей реакционной способностью алифатических дикарбоновых кислот.

Строение полученных сополимеров подтверждают ИК-спектры (рис. 1). Так, в частности, для полимеров на основе ТАДФО, ГМД и ДФС поглощение в области 1680—1630 $см^{-1}$ обусловлено колебаниями $>$ C=O вторичных амидов, а пики 1570—1515 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии деформационных колебаний групп NH; явно выраженные полосы поглощения в области 2900—2800 $см^{-1}$ подтверждают наличие метиленовых групп.

Исследование сополимеров методом динамического ТГА, выполненного на воздухе при скорости нагревания 4,5 *град/мин*, показало, что интенсивное разрушение сополимеров на основе мономеров ТАДФО+ГМД+ДФИ, ТАДФО+ГМД+ДФА и ТАДФО+ГМД+ДФС начинается при 350, 310 и 260° соответственно (рис. 2).

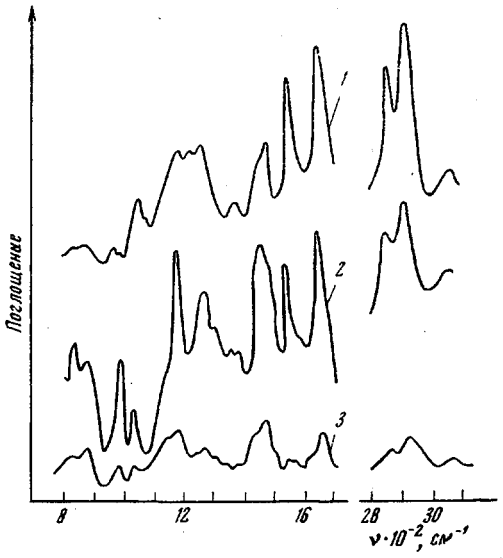


Рис. 1

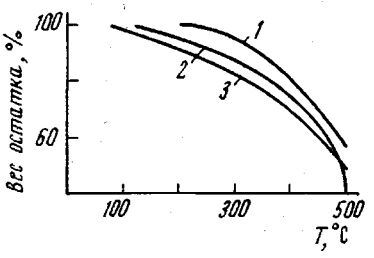


Рис. 2

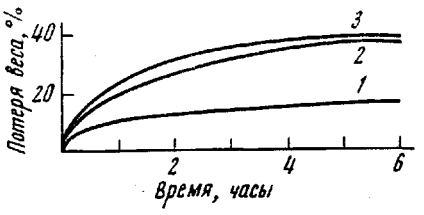


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектры ПАБИ, полученных из ТАДФО, ГМДА и дифенилсебацината при мольных соотношениях тетраамин : диамин: *1* – 0,2 : 0,8; *2* – 0,5 : 0,5; *3* – 0,8 : 0,2

Рис. 2. Кривые ТГА полиамидобензимидазолов на основе равномольных смесей ТАДФО с ГМДА и ДФИ (*1*), ДФА (*2*) и ДФС (*3*). Скорость нагревания на воздухе 4,5 *град/мин*

Рис. 3. Изотермический ТГА полиамидобензимидазола, полученного при равномольном соотношении 3, 3′, 4, 4′-тетрааминодифенилоксида, ГМДА и дифенилизофталата, проведенный на воздухе при 300 (*1*), 350 (*2*) и 375° (*3*)

Согласно данным изотермического ТГА сополимеров на основе ТАДФО+ГМД+ДФИ, проведенного при 300, 350 и 375° в течение 6 час., потери в весе составляют 13,0; 37,0 и 40,0% соответственно (рис. 3).

Синтез исходных мономеров и полимеров. 3,3′,4,4′-Тетрааминодифенилоксид синтезирован по методике [3]; т. пл. 150–151°, что соответствует лит. данным [3].

ГМДА очищали перегонкой; т. пл. 42°, что соответствует лит. данным [4].

Дифениловые эфиры адипиновой, себациновой и изофталевой кислот получали сплавлением соответствующих дихлорангидридов кислот с фенолом; т. пл. полученных эфиров соответствуют лит. данным [4–6].

Синтез ПАБИ проводили по методике [1].

Институт естественных наук
Бурятского филиала СО
АН СССР
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, Т. Н. Шишкина,* Высокомолек. соед., *6,* 901, 1964.
2. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев,* Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2104.
3. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова,* Авт. свид. 176398, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 22.
4. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, т. 1.
5. *C. Marangoni,* Chem. Zbl., *1,* 95, 1939.
6. *J. Scheder,* Ber., *7,* 707, 1874.