

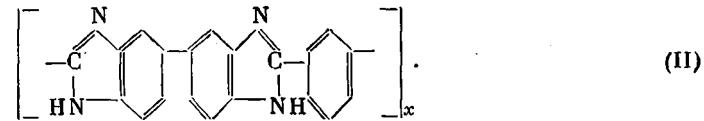
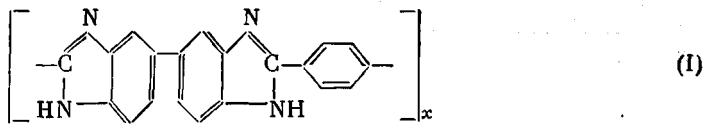
УДК 678.01:53+678.67

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ  
НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

***B. И. Касаточкин, В. В. Коршак, В. В. Курашев,  
З. С. Смуткина, Т. М. Фрунзе, Т. М. Хренкова***

Ранее в литературе сообщалось о синтезе полибензимидазолов [1—4] — новых полимеров, обладающих высокой термостабильностью. Интересно отметить, что полибензимидазолы, получаемые только из ароматических компонентов, должны включать систему сопряженных связей. Отсюда изучение как термических, так и электрофизических свойств этих полимеров, несомненно, представляет значительный интерес.

В настоящей работе проводятся результаты сравнительного исследования свойств и структуры полибензимидазолов, синтезированных из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров терефталевой и изофталевой кислот. Схематически эти полимеры могут быть представлены следующими формулами:



При изучении закономерностей образования поли-2,2-(октаметилен)-5,5-дibenзимидазола было показано [4], что наряду с имидазольными звеньями в молекулярной цепи полимера содержатся также амидные звенья. С повышением температуры синтеза нарастает содержание имидазольных и уменьшается относительное количество амидных звеньев. Подобная закономерность наблюдалась нами и при синтезе полибензимидазолов из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот.

**Полученные результаты и их обсуждение**

В настоящем исследовании были изучены структуры и свойства продуктов поликонденсации, полученных нагреванием смеси реагентов в течение 3,5 час. при повышении температуры до  $380^\circ$  и вакууме  $4 \cdot 10^{-2}$  мм.

На рис. 1а и б приведены изменения атомного отношения С / N и С / H в зависимости от температуры нагревания полибензимидазолов.

Были получены рентгенограммы полибензимидазолов I и II при применении Ка-излучения железа, в цилиндрической камере радиуса 2,67 см.

В табл. 1 даны брэгговские периоды, отвечающие дифракционным полосам на рентгенограммах. Судя по характеру рентгенограмм, образцы полибензимидазола II (на основе изофталевой кислоты) имеют аморфную структуру. Интенсивное гало на рентгенограммах, отвечающее среднему

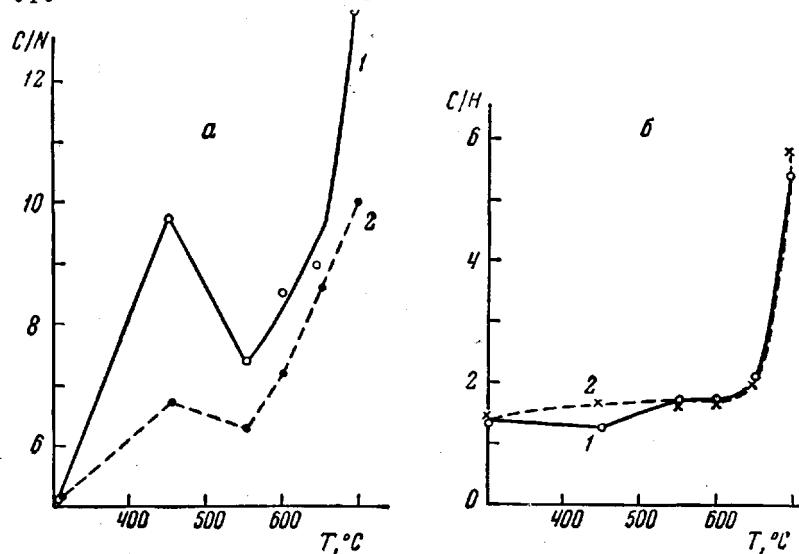


Рис. 1. *a* и *б* — Влияние температуры нагревания на изменение атомного отношения  $\text{C}/\text{N}$  и  $\text{C}/\text{H}$  в полибензимидазолах I (1) и II (2)

периоду  $d_1 = 3,97 \text{ \AA}$ , указывает на то, что ближний порядок определяется межмолекулярными контактами. Величина периода хорошо согласуется с диаметром цилиндра, в который вписаны врачающиеся звенья молекуларной цепи при учете ван-дер-ваальсовских радиусов.

Таблица 1  
Рентгенографическая характеристика исходных  
и прогретых полибензимидазолов

Образец	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$L_c$	$L_a$
Полибензимидазол I	4,72	3,28	1,96		
То же, прогретый при $500^\circ$ 2 часа	4,72	3,28	1,96		
То же при $600^\circ$	4,38		1,98		
»     » $650^\circ$	4,04		2,10		
»     » $675^\circ$	4,06		2,17		
»     » $800^\circ$	3,507		2,06	16,97	20,56
Полибензимидазол II	3,97		2,01		
То же, прогретый при $500^\circ$ 2 часа	3,95		1,86		
То же при $600^\circ$	3,98		2,06		
»     » $650^\circ$	4,04		2,10		
»     » $700^\circ$	3,93		2,12		
»     » $800^\circ$	3,51		2,051	17,09	23,18

Образцы полибензимидазола I (на основе терефталевой кислоты), в отличие от полимера II, характеризуются кристаллической структурой с относительно большим количеством достаточно резких дифракционных полос на рентгенограмме.

Сравнение рентгенограмм обоих типов полимеров приводит к выводу, что введение в молекулярную цепь фенильной группы с *мета*-замещением,

в отличие от *пара*-замещения, служит основным фактором, препятствующим укладке молекулярных звеньев в кристаллическую решетку. Причиной этого являются, по-видимому, стерические препятствия, возникающие при поворотах фенильного кольца вокруг боковых ординарных связей.

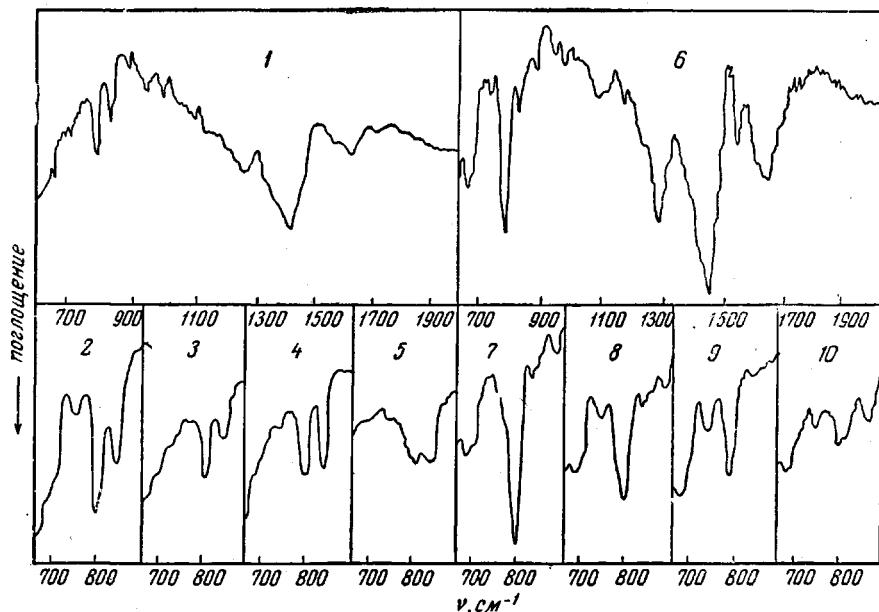


Рис. 2. ИК-спектры полибензимидаолов:

1 — исходный полибензимидаол I и тот же полибензимидаол, прогретый в течение 2 час. при 450° (2), 500° (3), 550° (4) и 600° (5); 6 — исходный полибензимидаол II и тот же полибензимидаол, прогретый в течение 2 час. при 450° (7), 500° (8), 550° (9) и 600° (10)

Рентгеновская дифракционная картина для обоих типов полимеров существенно не изменяется до температур, близких к 500°, что отвечает сохранению исходной структуры — кристаллической для полибензимидаола I и аморфной для полимера II. При 600° на рентгенограмме полибензимидаола I наблюдаются уменьшение резкости дифракционных полос и смещение их в сторону малых углов рассеяния. Это указывает на нарушение кристаллической укладки звеньев соседних молекулярных цепей и увеличение межмолекулярных расстояний; однако еще сохраняется высокая упорядоченность в их относительном расположении.

На рентгенограмме полибензимидаола II при 600° также наблюдаются аналогичное смещение интенсивного гало и размытость его в сторону малых углов, указывающие на уменьшение плотности молекулярной упаковки звеньев.

Существенное изменение дифракционной картины полимеров для более высоких температур обработки вплоть до 800° отвечает полному преобразованию исходной структуры с прогрессирующим вкладом угольной структуры в виде пакетов плоских слоев ароматического углерода [6].

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения полимеров, полученные на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14. Образцы были изготовлены в виде таблеток, запрессованных с бромистым калием. Спектры хорошо согласуются с предполагаемой структурой для обоих полимеров и подтверждают строение звеньев молекулярных цепей, изображенных формулами I и II.

В спектрах содержатся некоторые общие для обоих полимеров полосы поглощения, свидетельствующие о наличии одинаковых атомных группировок в звеньях их молекулярных цепей. К ним следует отнести две полу-

сы при  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$  (сильная) и  $\sim 845 \text{ см}^{-1}$  (слабая), отвечающие колебаниям ароматических СН-групп в бензольных кольцах с 1,2,4-замещением [5]. Полосы поглощения при  $\sim 1278 \text{ см}^{-1}$  (относящиеся, вероятно, к колебаниям группировки  $=\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{N}=$ ) и при  $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$  (колебания ароматического кольца), по-видимому, характеризуют имидазольную группировку. Кроме того, общей является широкая полоса с максимумом поглощения при  $1630 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям группы  $\text{C}=\text{N}$  и ароматических колец.

Таблица 2

Электрофизические характеристики исходных и прогретых полибензимидазолов

Образец	$\rho, \text{ ом} \cdot \text{см}$	$\Delta E, \text{ эВ}$
Полибензимидазол I	$3,0 \cdot 10^{13}$	0,84
То же, прогретый при $500^\circ$ 2 часа	$2,44 \cdot 10^{13}$	0,84
Полибензимидазол II	$1,8 \cdot 10^{13}$	0,64
То же, прогретый при $500^\circ$ 2 часа	$7,5 \cdot 10^{13}$	1,2
»      » $600^\circ$ 1 »	$3,2 \cdot 10^8$	0,56
»      » $800^\circ$ 2 »	6,3	0,36

К специфическим полосам поглощения полибензимидазола II (с *мета*-замещенной фенильной группой), отличающим его от полимера I (с *пара*-замещенной фенильной группой), относится полоса при  $680 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний ароматических СН с 1,3-замещением водорода бензольного кольца. Другая полоса этих колебаний при  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$  накладывается на полосу колебаний СН с 1,2,4-замещением и увеличивает ее интенсивность. Весьма специфическими полосами поглощения в этом типе полимера являются также полосы при  $\sim 1530$  и  $\sim 1685 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям в *мета*-замещенном ароматическом кольце.

Характерным для спектра полибензимидазола I является повышенная интенсивность полосы при  $\sim 840 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям ароматических СН в *пара*-замещенных фенильных группах.

В ИК-спектрах обоих полимеров, прогретых при  $500^\circ$ , содержатся все основные полосы поглощения; остаются также практически без изменения полосы, специфические для обоих типов полимеров. Это указывает на сохранение молекулярных цепей полимеров. При более высоких температурах наблюдаются изменения спектра, характеризующие существенные преобразования молекулярных цепей, связанные с процессами термической деструкции и синтеза.

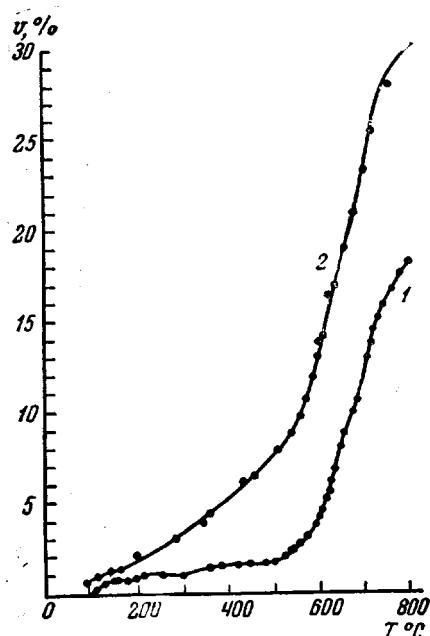


Рис. 3. Зависимость выхода летучих веществ от температуры нагревания полибензимидазолов:  
1 — полибензимидазол I, 2 — полибензимидазол II

спектра, характеризующие существенные преобразования молекулярных цепей, связанные с процессами термической деструкции и синтеза.

Особенно наглядны изменения спектра в области  $700-900 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), характеризующиеся преобразованием типов замещения и конденсацией ароматических колец имидазольных группировок, за счет реакций деструкции и сшивания молекулярных цепей. Следует отметить возрастание относительной интенсивности полосы при  $\sim 840 \text{ см}^{-1}$  пара-замещенных фенильных групп в полибензимидазоле I, а также полосы при  $700 \text{ см}^{-1}$  мета-замещенных фенильных групп в полимере II до высоких температур ( $600^\circ$ ). По-видимому, преобразование звеньев при высоких температурах происходит в первую очередь по имидазольным, а не по фенильным группировкам.

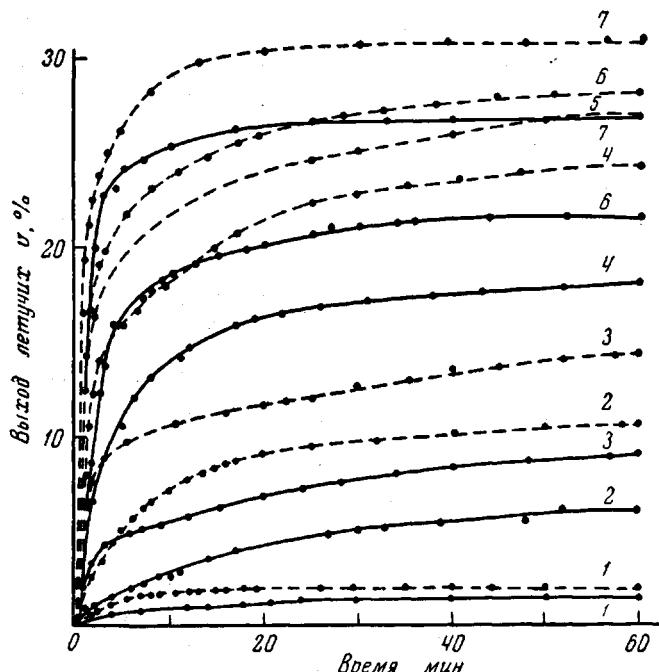


Рис. 4. Кинетические кривые зависимости выхода летучих веществ полибензимидазолов от температуры и продолжительности процесса.

Сплошные кривые — полибензимидазол I, пунктирные — полибензимидазол II; 1 —  $500^\circ$ , 2 —  $600^\circ$ , 3 —  $650^\circ$ , 4 —  $675^\circ$ , 5 —  $690^\circ$ , 6 —  $700^\circ$ , 7 —  $714^\circ$ .

Были измерены величины удельного сопротивления  $\rho$  исходных полимеров методом разряда конденсатора. По температурной зависимости  $\rho$  определены энергии активации проводимости  $\Delta E$ . В табл. 2 приведены результаты этих измерений.

Оба полимера имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления и характеризуются полупроводниковыми свойствами.

Для полибензимидазола I, обработанного при  $500^\circ$  в течение 2 час., величины  $\rho$  и  $\Delta E$  остаются практически без изменения (табл. 2). Это служит подтверждением сохранения его исходной структуры. Для полибензимидазола II при тех же условиях обработки наблюдается значительное возрастание  $\Delta E$  по сравнению с исходным полимером. Это согласуется с относительно меньшей термостойкостью полимера II, для которого структурные преобразования возникают при более низких температурах в отличие от полибензимидазола I.

На рис. 3 приведена зависимость выхода летучих веществ от температуры нагревания полимеров. Как видно из графиков, оба типа полимеров

обладают высокой термостойкостью. Следует отметить более высокую термостойкость полибензимидазола I (на основе терефталевой кислоты) по сравнению с полимером типа II (на основе изофталевой кислоты). Сравнение образцов, полученных при двух параллельных синтезах, показывает некоторые различия в ходе кривой потери веса. Это, по-видимому, связано с наличием примесей в полимере, которые, однако, как выяснилось при дальнейшем исследовании, не оказывают существенного влияния на механизм процесса термического разложения.

Следует отметить (см. рис. 1, а и б) значительные изменения атомного отношения C / N с максимумом при 450° для полибензимидазола II в отличие от сравнительно малых изменений для полимера I. Вместе с тем атомное отношение C / H изменяется незначительно. Можно предполагать, что указанные изменения имеют место главным образом за счет деструкции и преобразования конечных групп в молекулярных цепях полимера и, возможно, частично за счет удаления примесей.

Основные изменения элементарного состава оба типа полимеров претерпевают при 550° в соответствии с существенным возрастанием выхода летучих веществ (рис. 3). Этот температурный интервал соответствует началу интенсивной термической деструкции полимеров.

На рис. 4 приведены кинетические кривые выхода летучих веществ при термическом разложении в изотермических условиях для обоих типов полимеров. Расчет скорости и энергии активации проводили по уравнению первого порядка для приведенных на рис. 4 кривых в интервале температур 675—714° до степени разложения  $\alpha = V_\tau / V_0 = 0,5$ , где  $V_\tau$  — выход летучих за время  $\tau$  и  $V_0$  — выход летучих после двухчасовой выдержки при 800°.

Полибензимидазол I характеризуется более высокими значениями кажущейся энергии активации ( $E_1 = 43,1$  ккал/моль) и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса ( $K_0 = 1 \cdot 10^9$ ) по сравнению с полибензимидазолом II, для которого  $E_2 = 37,2$  ккал/моль и  $K_0 = 2,8 \cdot 10^7$ .

Следует полагать, что отмеченные нами более высокие температуры начала интенсивной деструкции полибензимидазола I, отвечающие большей его термостабильности по сравнению с полимером II, определяются повышенным значением энергии активации процесса деструкции.

Учитывая подобие типов связи в молекулярных звеньях обоих полимеров, есть основания предполагать, что различие в энергии активации процесса термической деструкции определяется вкладом в эту величину для полибензимидазола I теплоты разупорядочения его кристаллической решетки.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 3,3'-Диаминобензидин был получен по методике, описанной ранее [4]; т. пл. 179—180° (по литературным данным т. пл. 179—180° [2]). Синтез дифениловых эфиров терефталевой и изофталевой кислот осуществляли сплавлением фенола с дихлорангидридами соответствующих кислот; т. пл. дифенилового эфира изофталевой кислоты 136° (по литературным данным 137—138° [7]), дифенилового эфира терефталевой кислоты 190—191° (по литературным данным 190—191° [7]).

**Поликонденсация.** Общая методика проведения поликонденсации описана ранее [4]. Условия режима для исследуемых полибензимидазолов приведены в табл. 1.

**Полупроводниковые свойства** определяли измерением сопротивления образцов полимера в зависимости от температуры. Образцы исследовали в виде порошков под давлением 50 кГ/см<sup>2</sup> методом разряда конденсатора.

**Термостойкость** определяли измерением выхода летучих по потере веса на установке с пружинными кварцевыми весами в токе аргона при непрерывном повышении температуры со скоростью 2 град/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 2 час. Схема установки с кварцевыми пружинными весами и более подробная методика описаны ранее [8].

## Выходы

1. Проведено сравнительное изучение кинетики термической деструкции и электрофизических свойств полибензимидазолов, синтезированных на основе эфиров терефталевой (I) и изофталевой (II) кислот, а также дана рентгенографическая и спектральная характеристика структуры этих полибензимидазолов.

2. Изученные полимеры обладают высокой термостойкостью и начинают заметно разлагаться при температуре выше 550°. Показана более высокая термостабильность полибензимидазола I по сравнению с полимером II.

3. Полибензимидазолы I и II обладают полупроводниковыми свойствами. Показано, что для полибензимидазола I, в отличие от полимера II, существенное преобразование исходной структуры и заметное измерение электрофизических характеристик происходят только при температурах выше 500°.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Brinker, J. M. Robinson, Пат. США 2895948, 1959; РЖХим, 18П141, 1961.
2. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
3. I. E. Muscavene, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 541, 1961.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыпев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1828.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. ин. лит., 1963.
6. В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1951, 1321; 1953, 2401; Докл. АН СССР, 86, 759, 1952.
7. J. Schreder, Ber., 7, 707, 1874.
8. В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина, Докл. АН СССР, 113, 1314, 1957.

## THE STRUCTURE AND STABILITY OF SOME POLYBENZIMIDAZOLES

*V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak, V. V. Kurashev, Z. S. Smutkina,  
T. M. Frunze, T. M. Khrenkova*

### Summary

The results of a comparative study of some properties and the structures of polybenzimidazoles synthesized from 3,3'-di-aminobenzidine and diphenyl terephthalates (I) and isophthalates (II) have been presented. Investigations have been made of the kinetics of thermal decomposition and of the electrophysical properties and the X-ray and spectral characteristics of the structures of these compounds have been given. The polybenzimidazoles (II) are of amorphous structure, whereas the polybenzimidazoles (I) are crystalline with the X-ray diagrams showing a relatively large number of quite sharp diffraction bands. Appreciable changes in the diffractional picture of the polymers at temperatures above 500° correspond to complete transformation of the initial structure with progressing contribution of the carbon stucture in the form of bundles of flat layers of aromatic carbon. Both types of polymers are highly termostable, beginning to decompose vigorously only above 550°. Polybenzimidazole (I) is characterized by a higher value of the apparent activation energy ( $E_1 = 43,1$  kcal/mole) and pre-exponential factor in the Arrhenius equation ( $K_0 = 1 \cdot 10^9$ ) than polybenzimidazole (II) ( $E_2 = 37,2$  kcal/mole and  $K_0 = 2,8 \cdot 10^7$ ). A study of the electrical resistance of the polymers has shown them to belong to organic semiconductors with high resistance ( $10^{13}$  ohm/cm). The activation energy of electrical resistance of (I) is  $\Delta E_1 = 0,84$  eV and of (II) is  $\Delta E_2 = 0,64$  eV. Thermal treatment up to 500° has little effect on the resistivity of (I). At 600° there is a fall in the resistance and in the activation energy of resistance.