

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 5

УДК 678.01:53+678.6+678.86

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ЦЕПИ АТОМЫ
О, Р, В, А ТАКЖЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДО-
И ПОЛИЭФИРОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ МЕТОДОМ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА *

*B. B. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изыннеев,
Т. М. Фрунзе*

В предыдущих работах [1—3] нами было показано, что полибензимидазолы, полученные из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров ряда дикарбоновых ароматических и алифатических кислот, обладают значительной химической стойкостью по отношению к кислотам и основаниям.

В настоящей статье приводятся результаты исследования термостойкости некоторых новых полибензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и ряда дифениловых эфиров алифатических и ароматических кислот, а также нового типа полимеров — смешанных полиамидо- и полиэфиробензимидазолов. Кроме того, нами была изучена термостойкость полибензимидазолов, содержащих в основной цепи атомы кислорода, фосфора и бора. Синтез и некоторые свойства этих полимеров описаны нами в предыдущих сообщениях [4—6].

Исследование термостойкости полибензимидазолов проводили в атмосфере азота и на воздухе. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—3.

Термогравиограмма полибензимидазола, полученного из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифенилового эфира адипиновой кислоты, показала, что незначительная потеря веса наблюдается при нагревании до 350°, чему сопутствует размытый пик дифференциальной кривой. Однако химический анализ полимера после нагревания до 350° не показал изменения состава. Резкое и быстрое падение веса наблюдается в интервале температур 438—500°, причем в начале разложения наблюдается небольшой экзотермический эффект и сразу за ним большой эндотермический. За начало разложения мы принимаем температуру резкого изменения веса, т. е. 460°.

Как видно из табл. 1, полимер на основе тетрааминодифенилметана и дифенилтерефталата при нагревании как в азоте, так и на воздухе теряет в весе, начиная с 350°, сначала медленно, а выше 500° — быстрее; но даже при нагревании до 600° потеря веса достигает всего лишь 15,4 и 23,6%.

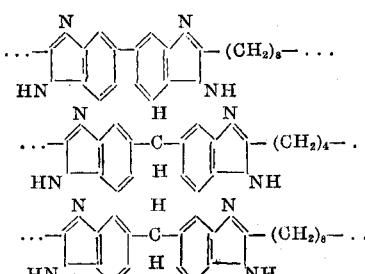
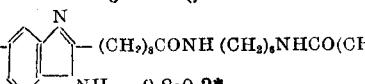
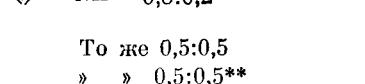
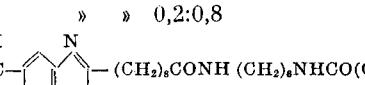
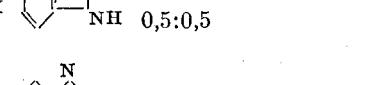
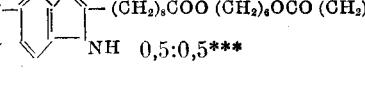
Разложение полимера на воздухе сопровождается экзотермическими эффектами, что, вероятно, связано с процессами окисления.

Из сравнения кривых изменения веса по данным табл. 1 и 2 видно, что полибензимидазол, содержащий остатки ароматической кислоты, более

* 2-е сообщение из серии «Получение полимеров реакцией поликлинизации».

Таблица 1

Термостойкость некоторых полибензимидазолов, содержащих полиметиленовые цепочки

Структурное звено полимера и молярное соотношение	Потери в весе при нагревании в токе азота, %					Температура начала раз- ложения, °С	Температура, при которой происхо- дило резкое па- дение веса, °С
	до 350°	до 400°	до 450°	до 500°	до 550°		
	—	—	—	10,6	32,8	460	480
	9,1	9,4	9,7	33,3	56,3	460	470
	—	—	—	29,4	55,0	460	480
 0,8:0,2*	6,4	7,3	7,7	32,9	50,2	440	460
То же 0,5:0,5	4,1	4,9	10,6	49,1	61,3	430—440	460
» » 0,5:0,5**	6,0	6,6	16,6	45,7	56,4	430—440	460
» » 0,2:0,8	10,5	13,8	23,7	92,0	95,2	320	350
 0,5:0,5	11,9	15,9	27,8	97,5	—	320	350
 0,5:0,5***	4,1	8,1	12,2	—	—	340	400

* Молярное отношение исходных компонентов (тетраамин : диамин).

** Потери в весе определяли нагреванием образцов полимеров на воздухе.

*** Молярное соотношение исходных компонентов (тетраамин : диол).

Таблица 2

Термостойкость ароматических полибензимидазолов и полибензимидазолов, содержащих гетероатомы

Структурное звено полимера	Потери в весе при нагревании в токе азота, %			Температура начала разложения, °C	Температура, при которой происходит резкое падение веса, °C
	до 500°	до 550°	до 600°		
	3,4	7,9	15,4	~500	530
	4,8*	6,7*	23,6*	~500	530
	5,2*	15,4*	31,3*	~490	520
	5,4	7,5	10,2	~474	520
	3,4	7,2	16,2	~500	510
	27,5	39,8	47,8	~486	500
	2,6	7,2	12,8	~450	550

* Потери в весе определяли нагреванием образцов полимеров на воздухе.

устойчив к термической деструкции, чем полибензимидазол, содержащий остатки алифатической кислоты.

Термогравиограммы смешанного полиамидобензимидазола, полученного из 3,3'-диаминобензидина, гексаметилендиамина и дифенилсебацината при молярном соотношении реагентов, равном 1 : 1 : 2, показывают, что сополимер при нагревании как в токе азота, так и на воздухе начинает разлагаться при 435°. Процесс разложения полимера сопровождается эндотермическим эффектом; на воздухе полимер разлагается в две стадии, причем на первой стадии тепло поглощается, а на второй — выделяется, что связано, вероятно, с окислением продуктов разложения (слабо выраженный экзотермический эффект, начало при 500°). Таким образом, этот полимер сравнительно устойчив к термической и термоокислительной деструкции; потери в весе практически одинаковы при нагревании в токе азота и на воздухе (при 500° соответственно 49,1 и 45,7 %).

Смешанный полиамидобензимидазол обладает несколько более низкой термостойкостью, чем соответствующий ароматический гомополибензимидазол. Смешанный полизэфиробензимидазол, т. е. полимер, полученный совместной поликонденсацией дифенилсебацината с 3,3'-диаминобензидином и гексаметиленгликолем, начинает постепенно разлагаться при температуре ~ 470°. Резкое падение веса наблюдается выше 575°.

Кроме того, нами была изучена термостойкость однородных полибензимидазолов, содержащих в основной цепи гетероатомы кислорода, фосфора или бора [4] (рис. 1—3).

На рис. 1 приведена термогравиограмма поли-2,2'-(*n*-дифениленоксида)-5,5'-дibenзимидазола, полученная при нагревании полимера в азоте. Потеря в весе начинается ниже 200°; выше 589° наблюдается резкое падение веса. Разложение полимера начинается при 474°, что следует из наличия двух экзотермических эффектов на кривой дифференциального термического анализа. При нагревании до 600° потеря в весе составляет 10,2%.

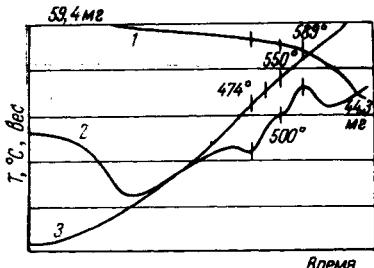


Рис. 1. Термогравиограмма для полибензимидазола, полученного из 3,3'-диаминобензидина и дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксилатного фениленоксида в токе азота:

1 — потеря веса полимера при нагревании, 2 — изменение дифференциальной температуры, 3 — изменение температуры

пу $-\text{CH}_2-$ между бензимидазольными ядрами, обладают довольно жесткой структурой и начинают разлагаться при температурах порядка $490-500^{\circ}$ (табл. 1). Как было показано нами ранее [3], полибензимидазолы, имеющие полностью ароматическое строение, начинают разлагаться при $510-520^{\circ}$.

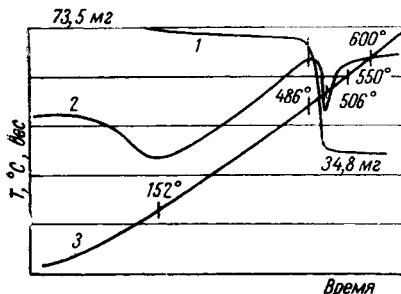


Рис. 2

Рис. 2. Термогравиограмма для полибензимидазола, содержащего в основной цепи атом фосфора, в токе азота

Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 3. Термогравиограмма для полибензборимидазолина, полученного из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметана и тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты, в токе азота

Обозначения те же, что на рис. 1

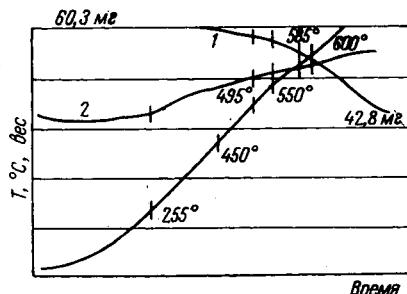


Рис. 3

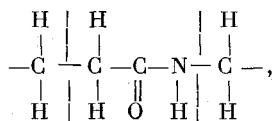
Введение атома фосфора в цепь макромолекулы придает полимерам негорючесть и не снижает термостойкости полимера (рис. 2, табл. 1). Наличие и характер заместителя в боковой цепи макромолекулы сильно влияет на термостойкость карбо- и гетероцепочных полимеров [7]. Возможно, наличие заместителей у атома фосфора способствует быстрому выделению летучих продуктов. Полимер, содержащий в своей цепи атомы бора, также обладает хорошей термостойкостью (рис. 3), очевидно, вследствие

образования при этом циклических звеньев ароматического характера, как это было показано ранее [8—10].

Нами был синтезирован аналогичный полибензборимидазолин из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, который при нагревании до 500° в токе азота имел потерю в весе лишь 2,6 %. Этот полимер, несмотря на наличие группы —CH₂— между бензборимидазолиновыми циклами, обладает практически такой же термостойкостью, как и названный выше полимер, имеющий полностью ароматическое строение.

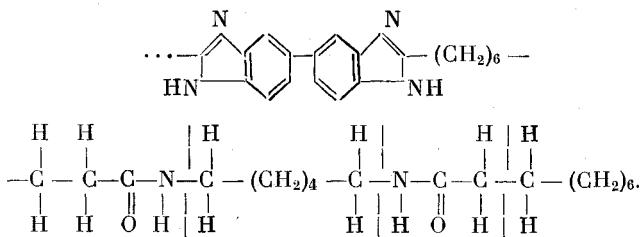
Как видно из табл. 1, этот полимер является весьма термостойким и отличается от поли-2,2'-(*n*-фенилен)-5,5'-дibenзимидазола лучшей растворимостью. Полимер, отличающийся от поли-2,2'-(*n*-дифениленоксида)-5,5'-дibenзимидазола наличием CH₂-группы между бензимидазольными ядрами, обладает также хорошей термостойкостью, и потеря в весе при нагревании в атмосфере азота до 600° составляет 16,20 %; температура начала разложения полимера находится около 500°.

Нами была исследована термостойкость смешанных полиамидобензимидазолов и полиэфиробензимидазола. Из табл. 2 видно, что с увеличением в полиамидобензимидазоле молярной доли 3,3'-диаминобензидина увеличивается термостойкость полимера, и разложение продукта наступает при более высокой температуре. Введение амидных групп понижает термостойкость полиамидобензимидазолов по сравнению с однородными полибензимидазолами. Страус и Уолл [11, 12] считают, что гомолитическое расщепление цепей в однородных полиамидах наиболее вероятно по связям, показанным пунктиром:



т. е. в β-положении к CO-группе и рядом с аминогруппой, так как последняя связь более слабая (энергия C—C-связи составляет 80 ккал/моль, а C—N-связи — 68 ккал/моль).

Разложение полиамидобензимидазолов, вероятно, происходит по связям, показанным пунктиром:

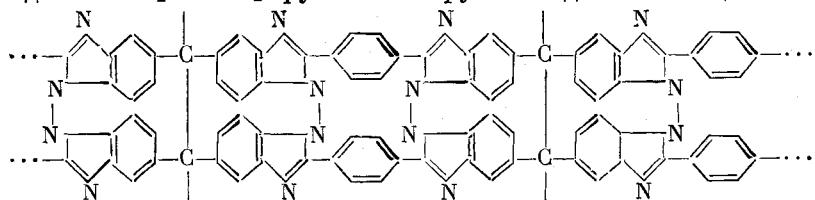


Из табл. 2 видно, что полиэфиробензимидазол является также более термостойким полимером, по сравнению с полиэфирами, и при нагревании до 450° в токе азота уменьшает вес на 12,21 %.

Гильхам [13] на основании изучения ИК-спектров образцов полибензимидазола, подвергнутых термической обработке при 450°, предполагает, что происходит образование спивок за счет N—H-связей имидазольного цикла, поскольку природа N—H-связи сильно изменяется в процессе нагревания.

Известно, что при нагревании полибензимидазолов до 400—420° и остаточном давлении 0,001 мм происходит образование нерастворимых продуктов, что можно объяснить образованием пространственных сеток за-

счет выделения H_2 из CH_2 -групп и NH -групп имидазольного цикла:



На первой стадии, вероятно, происходит незначительное разложение полимеров, обусловленное реакцией концевых групп, и процесс спшивания с образованием поперечных связей между отдельными полимерными цепями, связывание их в более или менее жесткую сетку, что увеличивает термостойкость полимеров. В дальнейшем происходит более глубокое разложение вещества с разрывом цепных молекул.

Процесс разложения полимеров при нагревании в азоте до высоких температур довольно сложен. Деструкция и спшивание являются процессы, изменяющими свойства полимеров при действии столь высоких температур.

Выводы

1. В результате проведенного термогравиметрического исследования ряда полибензимидазолов показано, что полибензимидазолы, содержащие в своей цепи атомы фосфора, бора, кислорода, группы $-CH_2-$ являются весьма термостойкими веществами, устойчивыми при нагревании в азоте и на воздухе до 450—500°.

2. Изучена термостойкость смешанных полиамидобензимидазолов и полиэфиробензимидазолов и установлено, что эти полимеры обладают несколько более низкой термостойкостью, чем соответствующие ароматические гомополибензимидазолы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
2. А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Ш. Алдарова, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2019.
3. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 6, 1394, 1964.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыннеев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2104.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыннеев, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 7, 285, 1965.
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., 7, 280, 1965.
7. Г. Я. Гордон. Стабилизация синтетических полимеров, Москва, Госхимиздат, 1963.
8. E. Nyils, A. H. Soloway, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2681, 1959.
9. R. L. Letsinger, J. B. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5411, 1958.
10. J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 62, 59, 1962.
11. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 39, 1958.
12. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 63A, 269, 1959.
13. J. K. Gillham, Science, 139, 494, 1963.

STUDYING OF THERMOSTABILITY OF SOME POLYBENZIMINAZOLES WITH O, P, B ATOMS IN CHAINS AND ALSO OF MIXED POLYAMIDO- AND POLYETHEROBENZIMINAZOLES BY MEANS OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

V. V. Korshak, I. F. Manutcharova, A. A. Izynneev, T. M. Frunze
Summary

It were given the data of the thermostability study of some new polybenziminazoles with P, O, B atoms in chains and also of mixed polyamido- and polyetherobenziminazoles. The polybenziminazoles are shown to be heat resistant polymers stable at heating in the air and in the nitrogen up to 450—500° C.