

УДК 678.01:54.678.6

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИ(АРОИЛЕН-бис-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ)  
И ПОЛИ(АРИЛЕН-бис-БЕНЗИМИДОВ)**

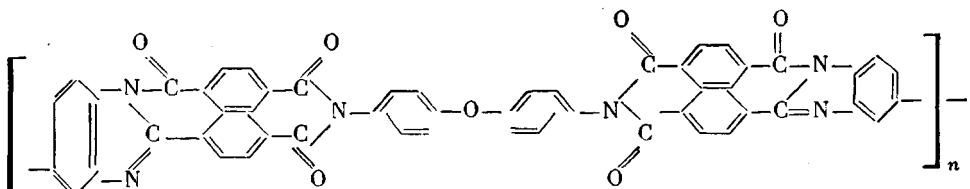
**A. A. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький,  
Г. М. Шамраев**

В работах по синтезу и исследованию полибензимидазолов и полиимидов различной структуры отмечается их высокая стойкость к термической и термоокислительной деструкции [1—3]. В данной работе проведено сравнительное исследование термостойкости поли(ароилен-бис-бензимидазолов) (ПАБ) и поли(арилен-бис-бензимидов) (ПИ), синтез которых на основе диангидридов нафталин-1,4,5,8- и периллен-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот описан в [4—6]. Выбор для синтеза диангидридов с конденсированными сопряженными циклами обусловлен значительной склонностью их к образованию термостойких ароматических структур при тепловых воздействиях.

**Результаты и их обсуждение**

Изучена термостойкость ПАБ, синтезированных по двухстадийному методу, а также полученных в полифосфорной кислоте (ПФК) при непрерывном повышении температуры без стадии выделения форполимеров [5]. Исследованные ПИ были синтезированы в ПФК.

Изучена также термостойкость сополимеров, синтезированных в ПФК из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и смеси 3,3'-диамиnobензидина и 4,4'-диаминодифенилоксида при различном мольном соотношении (1,0 : 0,2 : 0,8; 1,0 : 0,5 : 0,5; 1,0 : 0,8 : 0,2). В этом случае продукты имели смешанную имидо-бензимидазольную структуру элементарного звена



(Звено сополимера при соотношении диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, ди- и тетраамина 1,0 : 0,5 : 0,5.)

Элементарный состав и некоторые характеристики исследованных полимеров представлены в табл. 1. На рис. 1 приведены кривые термической и термоокислительной деструкции. Термогравиметрическое исследование на воздухе показало (рис. 1), что термостойкость в ряду поли(нафтоилен-бис-бензимидазолов) уменьшается при введении в полимерную цепь метиленовых или кислородных мостиков (кривые I—VII). Наблюда-

Таблица 1

## Некоторые характеристики исходных полимеров

Полимер	Формула элементарного звена	[η]*	Найдено, %			Способ получения
			С	Н	Н	
I		1,0	72,51	2,86	12,74	В ПФК
II	То же	0,37	70,23	3,14	12,74	Двухстадийно
III	» »	1,9	73,86	3,02	13,00	В ПФК
IV		1,1	69,97	2,82	13,33	В ПФК
V		0,74	70,42	2,64	13,18	Двухстадийно
VI		0,82	73,15	3,00	12,72	То же
VI		1,4	75,71	2,86	12,96	В ПФК
VIII		0,20	79,01	3,19	11,10	То же
IX		—	73,50	3,07	6,78	» »
X		0,67	69,79	3,23	7,27	» »
XI	1 : 02 : 0,8 **	0,28	71,04	2,82	12,06	» »
XII	1 : 0,5 : 0,5 **	0,18	70,93	3,11	11,21	» »
XIII	1 : 0,8 : 0,2 **	0,59	71,95	3,76	8,93	» »

\* Характеристическая вязкость измерена в концентрированной  $H_2SO_4$ .

\*\* Мольное соотношение дианидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, 4,4'-диамино, дифенилового эфира и 3,3'-диаминобензидина, из которых получены сополимеры.

ется повышенная устойчивость к термоокислительной деструкции ПАБ, полученного в ПФК по сравнению с тем же полимером, синтезированным при нагревании полиаминоамидокислоты в вакууме. Для ПАБ с промежуточными группами в цепи эта разница менее значительна. Как отмечалось ранее [5], в ПФК получаются полимеры с более завершенной структурой и более высоким молекулярным весом. Это, по-видимому, и является причиной их более высокой стойкости к термоокислительной деструкции. Влияние молекулярного веса на стойкость ПАБ к термоокислительной деструкции проявляется наглядно для полимеров I и III, полученных в ПФК и отличающихся только по величине молекулярного веса.

Отмеченное выше влияние молекулярного веса почти не сказывается

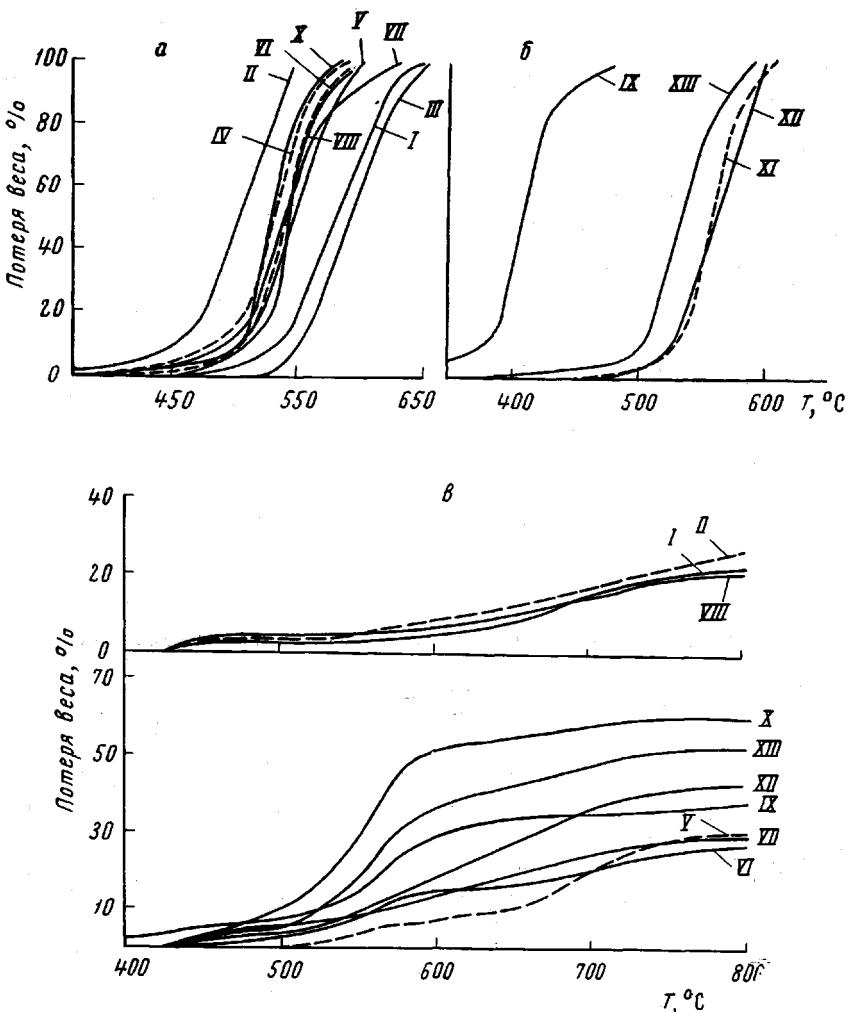


Рис. 1. Кривые термоокислительной деструкции ПАБ (а), ПИ и сополимеров (б), а также термической деструкции в вакууме (в). Обозначения те же, что и в табл. 1

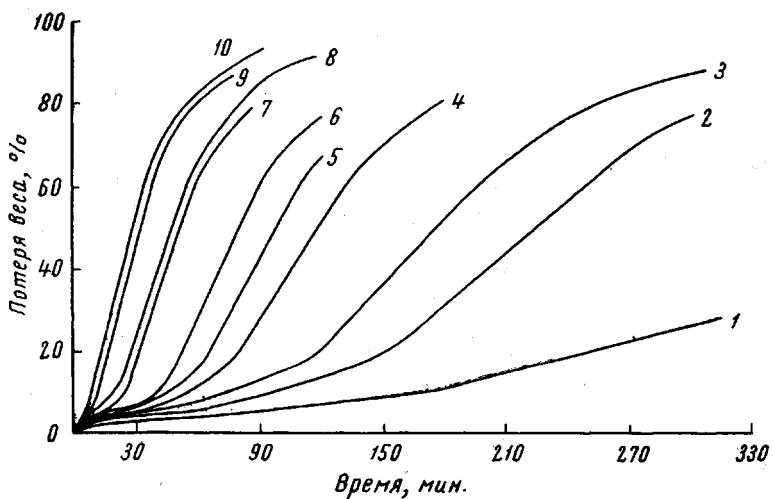


Рис. 2. Кинетика термоокислительной деструкции полимера I:  
1 — 450, 2 — 470, 3 — 481, 4 — 490, 5 — 502, 6 — 510, 7 — 520, 8 — 534, 9 — 550, 10 — 572°

при термодеструкции полимеров в вакууме. В данном случае существенно лишь различие в структуре.

Введение периленового цикла повышает термическую и термоокислительную устойчивость ПАБ, что видно из сравнения кривых для полимеров II и VIII (рис. 1). Молекулярные веса этих полимеров сопоставимы.

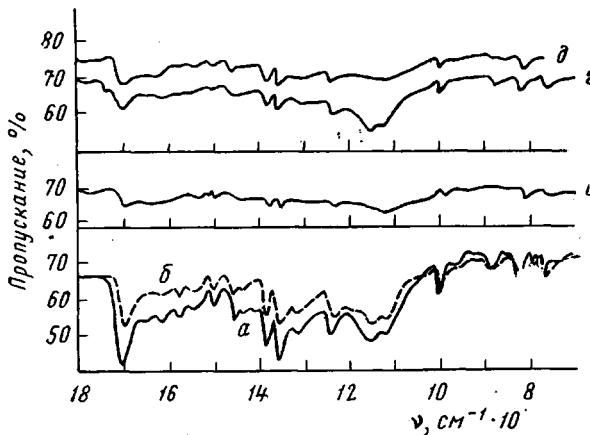


Рис. 3. ИК-спектры полимера I:  
а — исходного, б — прогретого на воздухе при  $400^\circ$  8 час.,  
в — Ia, г — Ib, д — Iг

Однако высокомолекулярным ПАБ (I и III) полимер VIII значительно уступает по стойкости к термоокислительной деструкции. Причина относительно низкого молекулярного веса VIII, как указывалось в [6], состоит в пассивирующем влиянии ангидридного цикла при переходе от диангидрида нафтилин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты к диангидриду перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты.

Следует также отметить, что термостойкость в вакууме и на воздухе существенно уменьшается лишь для сополимера XIII, полученного при большом избытке диаминодифенилового эфира.

Кинетику термоокислительной деструкции ПАБ изучали на примере полимера I в интервале температур  $450$ — $570^\circ$  (рис. 2). При более низких температурах потери в весе несущественны и при  $400^\circ$  не превышают 10% за 7—8 час. Отсутствие заметной деструкции и сохранение исходной структуры полимера подтверждается ИК-спектрами (рис. 3, кривые а, б), хотя некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения и частичная потеря растворимости в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  указывает на протекание процессов структурирования. Кривые термоокислительной деструкции полимера I имеют S-образный характер (рис. 2). На кривых скоростей деструкции (рис. 4) в данном случае имеется горизонтальное плато, где процесс идет с постоянной скоростью, а не максимум, в отличие от полипиромеллитимида [3].

Рис. 4. Зависимость скорости термоокислительной деструкции полимера I ( $\dot{W}$ ) от степени превращения:

1 —  $470$ , 2 —  $481$ , 3 —  $490^\circ$

где процесс идет с постоянной скоростью, а не максимум, в отличие от полипиромеллитимида [3].

Аналогичные зависимости наблюдались нами и для других полимеров с системой сопряжения, что более подробно будет обсуждено в следующем сообщении, а также в работе [7] при исследовании термодеструкции полистирола в вакууме. Эффективная энергия активации термоокислительной деструкции полимера I, рассчитанная на участках с постоянной скоростью, в области температур  $470$ — $502^\circ$ , составляет  $28,8 \text{ ккал/моль}$ . При

более высоких температурах процесс идет без индукционного периода, и эффективная энергия активации его уменьшается до 7,4 ккал/моль, что свидетельствует об изменении механизма термоокислительной деструкции (рис. 5).

Обычно автокатализический характер таких кривых объясняют тем, что термоокислительная деструкция протекает по цепному механизму с вырожденными разветвлениями. В случае насыщенных карбоцепных полимеров разветвляющим агентом очень часто оказываются перекисные соединения. Однако ранее отмечено [8], что для ароматических полимеров автокатализ на воздухе не является характерным. На этом основании сделан вывод о том, что для таких полимеров кислород не является инициатором термоокислительной деструкции, но он может принимать участие в окислении продуктов деструкции.

В изучаемом случае трудно предположить, что автокатализ вызывается накоплением продуктов перекисного характера, так как накопление перекисей в условиях столь высоких температур маловероятно. Кроме того, ранее было показано [9], что полимеры с системой сопряжения инициируют распад органических перекисей.

Для полимера I были сняты ЭПР-спектры и сделан элементарный анализ некоторых остатков после термообработки (табл. 2). Оказалось, что

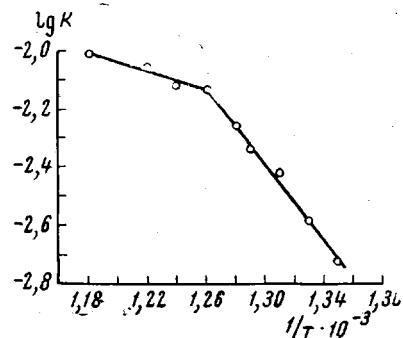


Рис. 5. Кривая Аррениуса для полимера I

Таблица 2

Свойства продуктов термообработки полимеров I и X

Поли- мер	Условия термообра- ботки	Найдено, %			C/(H + O)	C/N	ЭПР	
		C	H	N			расстояние между точ- ками макси- мального наклона	концентра- ция, сплн/ $g \cdot 10^{-17}$
I	Исходный	72,51	2,86	12,74	4,88	5,70	7,6	0,8
Ia	1 час на воздухе при 481°	73,24	2,63	12,87	5,27	5,73	7,2	2,9
Iб	2 часа на воздухе при 481°	71,03	2,49	13,42	4,58	5,28	6,4	10
Iв	На воздухе до 500° *	70,78	2,73	13,48	4,50	5,25	4,8	170
Iг	В вакууме до 500° *	74,54	2,52	13,23	6,08	5,63	6,4 **	40
Iд	В вакууме до 800° *	83,98	1,13	13,42	32,2	6,25	3,6 **	108
X	Исходный	69,79	3,23	7,27	3,04	9,5	4,4	420
Xa	В вакууме до 600° *	79,75	2,66	6,61	5,85	12,1	4,0	680
Xб	В вакууме до 800° *	84,26	1,77	4,44	7,45	19,0	8,8 **	540

\* Скорость подъема температуры 2 град/мин.

\*\* Сигнал ЭПР — несимметричный синглет.

в течение индукционного периода при 481° идет нарастание интенсивности и уменьшение ширины сигнала ЭПР.

К концу индукционного периода ширина сигнала не меняется, а интенсивность продолжает возрастать. Увеличение концентрации неспаренных электронов и после индукционного периода свидетельствует о том, что сигнал ЭПР обусловлен не только делокализацией π-электронов, характерной для полимеров с системой сопряжения, но и накоплением относительно более активных застрявших радикалов. Последние не являются

перекисными, что подтверждается симметричностью наблюдаемых в данном случае сигналов ЭПР. К концу индукционного периода полимер полностью теряет растворимость в концентрированной  $H_2SO_4$ . В ИК-спектрах остатков полимера после термообработки наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при очень незначительных потерях в весе (рис. 3, в), что можно объяснить образованием сетчатых структур. Этот факт для полибензимидазолов отмечали и ранее [10].

Образцы полимера I, прогретые со скоростью 2 град/мин до 500° на воздухе или в вакууме, имеют аналогичные ИК-спектры (рис. 3, г, д), близкие к исходному. При этом сохраняется характер основных полос по-

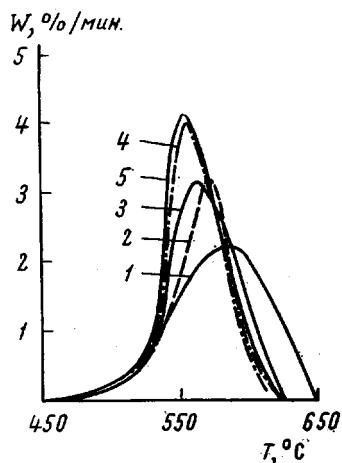


Рис.

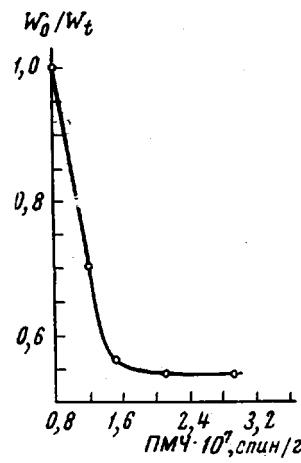


Рис. 7

Рис. 6. Влияние добавки полимера I<sub>g</sub> на скорость термоокислительной деструкции ( $W$ ) полимера I:  
1 — полимер I, 2 — полимер I, прогретый 12 час. в вакууме при 350°; 3, 4, 5 — полимер I с 1, 2 и 3% добавки, соответственно

Рис. 7. Зависимость максимальной скорости термоокислительной деструкции полимера I от суммарного количества спинов в образце.  $W_0$  и  $W_t$  — максимальные скорости деструкции полимера I до и после внесения добавки полимера I<sub>g</sub>

глещения при общей тенденции к уменьшению их интенсивности. Это, вероятно, связано с тем, что как в вакууме, так и на воздухе (в течение индукционного периода) в основном идут процессы структурирования, в том числе протекающие по механизму квазирадикальной полимеризации [11] и обусловленные чисто термическим воздействием. Поскольку термоокислительная деструкция ПАБ протекает при участии свободных радикалов, представлялось интересным исследовать влияние добавок предварительно термообработанного полимера I на термоокислительную деструкцию последнего. Условия термообработки и некоторые характеристики полимеров, использованных в качестве добавок, представлены в табл. 2. Добавки отличаются от исходного полимера повышенным содержанием парамагнитных частиц и частичной потерей растворимости. Полимер I<sub>v</sub> значительно хуже растворим в концентрированной  $H_2SO_4$ , чем I<sub>g</sub>.

Как видно из рис. 6, парамагнитная добавка полимера I<sub>g</sub> вызывает увеличение максимальной скорости термоокислительной деструкции и сдвигает максимум скорости в сторону более низких температур. Добавка I<sub>v</sub> оказывает аналогичное, но более слабое действие. На рис. 7 представлена зависимость максимальной скорости процесса от суммарного количества спинов на 1 г полимера (с учетом добавки), откуда видно, что наиболее существенное изменение скорости наблюдается при малых добавках предварительно прогретого полимера (<1%). Добавка полимера в количестве, большем, чем 2—3%, не приводит к дальнейшему увеличе-

нию максимальной скорости, а только сдвигает максимум скорости в сторону более низких температур. Аналогичная картина наблюдается и в том случае, если предварительно термообработать полимер I длительное время в вакууме ( $350^\circ$ , рост  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст., 12 час.) (кривая 2, рис. 6).

В условиях термодеструкции в вакууме добавка Іг к исходному полимеру не оказывает влияния на скорость процесса и величину потери в весе; аналогичное явление наблюдали ранее при термодеструкции поликарилонитрила [12]. Следовательно, в изучаемом нами случае роль добавки сводится к ускорению процесса взаимодействия полимера с кислородом воздуха. Этот факт можно объяснить каталитическим действием застрявших радикалов, а также с позиции эффекта локальной активации \* [11, 13]. Вследствие нарушения структурного соответствия между исходным и предварительно термообработанным полимером, используемым в качестве добавки, последний не может комплексоваться с исходным (нарушение матричного эффекта). Повышенная концентрация неспаренных спинов ведет к ускорению термоокислительной деструкции в соответствии с ранее отмеченной экстремальной зависимостью ингибирующей и каталитической активности полимеров с системой сопряжения от концентрации в них парамагнитных частиц [13]. Выше указывалось, что при термообработке ПАБ претерпевают сложные химические превращения, в результате которых в полимере увеличивается область делокализации  $\pi$ -электронов (уменьшение ширины сигнала ЭПР и увеличение его интенсивности) и, соответственно, увеличиваются блоки сопряжения. Такие макромолекулы, вероятно, являются сильными донорами электронов и более активно взаимодействуют с кислородом воздуха. Исходя из этой гипотезы, автокатализический характер кривых термоокислительной деструкции ПАБ можно объяснить активирующим действием парамагнитных частиц, имевшихся или образовавшихся в полимере в результате его термообработки. Однако на основании экспериментальных данных не представляется возможным однозначно ответить на вопрос о характере парамагнетизма, ответственного за ускоряющее действие.

Термоокислительная деструкция ПИ, изученная на примере полимера IX, существенно отличается от ПАБ. Отсутствие автокатализа отличает IX и от исследованных ранее полииimidов (полипиромеллитимид) [13]. Следует отметить, что формально несопряженный полимер IX обладает парамагнетизмом. Как указывалось в [5], полисопряжение в данном случае может осуществляться за счет образования в полимере блоков изоамидной структуры.

Энергия активации термоокислительной деструкции IX, рассчитанная по начальным участкам, составляет 9,2 ккал/моль. ПИ значительно менее устойчивы на воздухе и в вакууме по сравнению с ПАБ. Введение блоков имидазольной структуры существенно повышает термоокислительную стойкость сополимеров.

Термическая деструкция в вакууме ПАБ и ПИ сопровождается интенсивной карбонизацией и ростом интенсивности сигнала ЭПР, причем при высоких температурах ( $800^\circ$ ) сигнал становится несимметричным, вероятно, из-за анизотропии  $g$ -фактора.

Кинетическое исследование деструкции в вакууме в изотермических условиях и расчет энергии активации не представляется возможным из-за чрезвычайно высоких начальных скоростей деструкции (характерно для полимеров с системой сопряжения).

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов деструкции полимеров I и IX, представленные в табл. 3, указывают на значительное содержание в летучих продуктах ПИ и ПАБ окиси углерода и азота, причем в случае ПАБ выделяется больше азота и меньше окиси углерода.

\* Для полимеров с системой сопряжения эффект локальной активации состоит в активирующем влиянии парамагнитных полимергомологов на комплексующиеся с ними диамагнитные макромолекулы в реакциях с кислородом, радикалами и т. д.

По-видимому, аналогичные данные позволили сделать вывод [14] об образовании при высокотемпературной обработке полипиромеллитимида фрагментов графита, практически не содержащих азота. Однако данные табл. 2 противоречат такому выводу и указывают на значительное содержание азота в остатках ПАБ и ПИ после термообработки в вакууме. В случае полимера Iд содержание азота даже выше, чем в исходном.

Таблица 3

**Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов деструкции полимеров I и IX \***

Продукт деструкции	Содержание в газовой смеси, %			
	полимер IX		полимер I	
	450°	800°	450°	800°
CO <sub>2</sub>	4	5,5	10	25
CO	60	67	22	18
N <sub>2</sub>	33	—	65	11
H <sub>2</sub>	—	24	—	42
H <sub>2</sub> O	1,5–2,0 (по разности)	3–4 (по разности)	Следы	6(H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> )
O <sub>2</sub>	—	—	2–2,5	—

\* Полимеры сначала прогревали до 450°, затем температуру опыта повышали до 800°; выдержка при каждой температуре – 20 мин.

Значительная часть летучих при 450°, вероятно, образуется при деструкции макромолекул, имеющих незавершенную циклическую структуру [5]. С этой точки зрения, понятно более высокое содержание свободного азота при деструкции полимера I. При более высоких температурах (800°) ПАБ и ПИ подвергаются, в основном, ароматизации, сопровождающейся выделением водорода и воды. Образующиеся при этом макромолекулы, очевидно, содержат сопряженные карбо- и гетероциклы.

### Экспериментальная часть

Изучение термостойкости проводили термогравиметрическим методом (скорость повышения температуры 2 град/мин) на воздухе и в вакууме ( $p_{\text{ост}} = 2-3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.) на автоматических термовесах и изотермических условиях. Навеска образца в любом случае не превышала 50 мг. ИК-спектры сняты на приборе UR-10 для полимеров, таблетированных с КBr. Спектр ЭПР измеряли в запаянных стеклянных ампулах, предварительно отвакуумированных длительное время (6–8 час.,  $p_{\text{ост}} \sim 10^{-5}$  мм рт. ст.). Масс-спектрометрическое исследование продуктов деструкции проводили сжиганием навески полимера в циролитической ячейке масс-спектрометра МХ-130Г без вымораживания летучих продуктов жидким азотом.

Авторы приносят благодарность А. И. Малахову и Е. М. Михайлову за снятие ЭПР- и масс-спектров.

### Выводы

1. Изучена термостойкость на воздухе и в вакууме поли(арилен-бис-бензимидазолов) на основе диангидридов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, поли(арилен-бис-бензимидов) на основе нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, а также сополимеров смешанной имидо-имидазольной структуры.

2. Показано, что термическая и термоокислительная устойчивость значительно выше у полимеров имидазольной структуры по сравнению с полимерами имидной структуры. Введение блоков имидазольной структуры в случае сополимеров значительно повышает их термостойкость.

3. Кривые термоокислительной деструкции поли(нафтоилен-бис-бензимидазола) в отличие от поли(нафтилен-бис-бензимида) имеют S-образ-

ный характер; эффективные энергии активации термоокислительной деструкции равны 28,8 и 9,2 ккал/моль соответственно.

4. Обнаружено катализирующее влияние предварительно термообработанного поли(нафтоилен-бис-бензимидазола) на скорость термоокислительной деструкции последнего. Высказаны предположения о возможных причинах наблюдаемого автокатализа.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
2. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, В. В. Курашев, З. С. Смуткина, Т. М. Фрунзе, Т. М. Хренкова, Высокомолек. соед., 7, 1147, 1965.
3. D. S. Bruck, Polymer, 5, 435, 1964.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова. Высокомолек. соед., A9, 1936, 1967.
6. Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B10, № 8, 1968.
7. S. L. Madorsky, D. McIntyre, J. H. O'Mara, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, A66, 307, 1962.
8. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, Вестник технико-экономической информации, 1964, № 12, 13.
9. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Л. И. Махонина, О. Г. Сельская, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.
10. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
11. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 881.
12. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
13. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
14. S. D. Bruck, Polymer, 6, 319, 1965.

---

#### THERMAL AND THERMOOXIDATION DEGRADATION OF POLY-(AROLENE-*bis*-BENZIMIDOZOLES) AND POLY-(ARYLENE-*bis*-BENZIMIDES)

*A. A. Berlin, G. V. Belova, B. I. Liogon'kit, G. M. Shamraev*

#### Summary

Heat resistance in air and in vacuum of polymers obtained from dianhydrides of tetracarboxylic acids based on polycyclic aromatic hydrocarbons and aromatic diamines or tetraamines and of mixed imidazole copolymers has been studied. Imidazole polymers show much higher heat resistance than the ones of imide structure. Accelerating effect of paramagnetic additives on thermooxidation degradation of poly-(naphtoilene-*bis*-benzimidazole) has been discovered.

---