

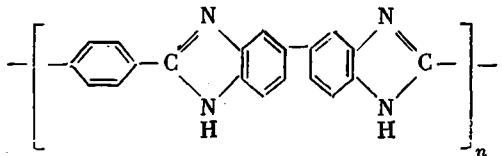
УДК 678.675:66.092

**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

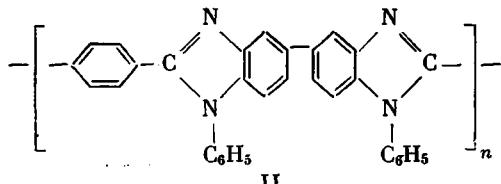
*B. B. Родз, Н. М. Коцоева, Г. М. Черкасова,
Д. С. Тугуши, Г. М. Цейтлин, А. Л. Рusanов,
B. B. Коршак*

В последнее время широко проводятся работы по исследованию путей получения полибензимидазолов, обладающих, в частности, повышенной растворимостью в органических растворителях и, следовательно, перерабатываемых из раствора.

Значительно меньше внимания уделялось изучению их свойств. Имеющиеся в литературе сведения по термостойкости таких полибензимидазолов, представляющие собой в основном данные термогравиметрического анализа, указывают на термическую устойчивость этих полимеров вплоть до 500° [1–3]. В связи с этим представляло интерес более подробно изучить термическое и термоокислительное старение некоторых представителей полибензимидазолов. В качестве объектов были выбраны поли-2,2'-(*n*-фенилен)-5,5'-бензимидазол (I) и его аналог (II), имеющий фенильный заместитель у атома азота в имидазольном цикле



I



II

Экспериментальная часть

Полибензимидазолы I и II были получены твердофазной поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила с дифениловыми эфирами терефталевой кислоты в условиях, описанных ранее [4, 5]. Термическую деструкцию проводили в течение 1 часа в изотермических условиях в интервале температур 400–700° (через 25°) на специальной установке [6] в вакууме (10^{-3} мм) и на воздухе на весах непрерывного взвешивания. Деструкцию полимеров изучали также методом динамического термического анализа на венгерском дериватографе фирмы МОМ.

Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе ХТ-2М. Анализ низкомолекулярных продуктов распада проводили методом тонкослойной хроматографии и хроматографией на колонке. Определяли элементарный состав исходных полимеров и образцов после деструкции, а также снимали ИК-спектры исходных и деструктированных образцов на спектрофотометре UR-10 в виде порошков, запрессованных с КBr.

Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментальные данные показали, что при термодеструкции обоих полимеров в вакууме заметного разрушения образцов не происходит вплоть до 500—550°. Наблюдаемые ниже этих температур потери веса образцов связаны главным образом с завершением процесса циклизации остатков амидоаминных звеньев, о чем, в частности, свидетельствует выделение фенола. С повышением температуры количество фенола растет, достигая некоторого предела при 500—550° и в дальнейшем практически не меняется (таблица). Распад полимеров с выделением заметных количеств низкомолекулярных и газообразных продуктов начинается при температурах выше 550° для полибензимидазола I и выше 500° — для полибензимидазола II (рис. 1).

Среди низкомолекулярных твердых и жидкых продуктов деструкции исследованных полимеров преобладают терефталодинитрил и бензонитрил.

В значительно меньших количествах присутствуют 4,4'-диаминодифенил, анилин и следы *o*-фенилендиамина. Кроме того, в продуктах разложения N-замещенного полибензимидазола II найдены бензол, а также следы дифениламина. С ростом температуры количество выделяющихся продуктов распада полимеров возрастает (таблица), и происходит глубокая карбонизация остатков полимеров.

Остаток полимеров после деструкции представлял собой неплавкую темную массу, нерастворимую в органических растворителях и серной кислоте и, очевидно, является трехмерным скелетом, состоящим из сопряженных ароматических ядер. Это подтверждается также данными ИК-спектров. В случае обоих полимеров остатки после деструкции дают четкие сигналы ЭПР, причем концентрация радикалов возрастает с ростом температуры и достигает при 700° величины 10^{19} спин / г.

Количество газообразных продуктов деструкции полибензимидазолов I и II относительно невелико. Среди них преобладает водород, отмечено также образование NH_3 , HCN , CO и следов CO_2 .

Анализ состава продуктов термической деструкции полибензимидазолов I и II в сочетании с данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии позволяют предположить, что разложение полимеров происходит в результате гомолитического распада бензимидазольного цикла и прежде всего связей углерод — азот. При этом можно считать, что разложение обоих полимеров протекает сходным образом. Однако в случае поли-N-фенилбензимидазола этому процессу предшествует расщепление связей азот — фенил, о чем свидетельствует выделение бензола. В пользу такого хода разложения полимера говорят также данные динамического термического анализа (рис. 2). При температурах 475—500° на кривой потерь веса в случае N-фенилзамещенного полимера II появляется перегиб, которому соответствуют небольшие пики на кривых ДТГ и ДТА, свидетельствующие о выделении бензола. В случае полибензимидазола I такие пики

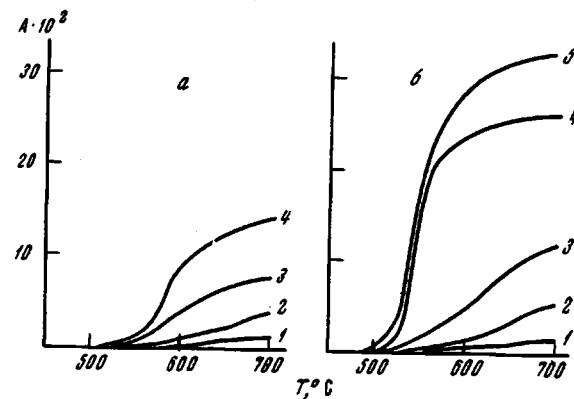


Рис. 1. Образование низкомолекулярных веществ при термической деструкции полибензимидазолов I (а) и II (б) за 1 час:
1 — анилин; 2 — 4,4'-диаминодифенил; 3 — бензонитрил; 4 — терефталодинитрил; 5 — бензол; А — количество вещества в молях на 1 моль структурной единицы.

Состав продуктов термической деструкции полибензимидаолов I и II

Полибензимидаол	Температура, °C	Общие потери веса, %	Низкомолекулярные вещества												Газообразные вещества									
			общее количества, %		фенол		терефтало-динитрил		бензо-нитрил		4,4-диамино-дифенил		анилин		бензол		общее количества, %		H ₂		CO		NH ₃	
			вес. %	A*	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A		
I	400	0,77	0,77	0,025	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--		
	450	1,32	1,32	0,044	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--		
	500	1,57	1,53	0,049	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,04	0,02	0,03	0,02	0,002	--	--		
	550	2,68	1,94	0,049	0,35	0,008	0,10	0,003	Следы	--	--	--	--	--	--	0,74	0,42	0,65	0,18	0,020	0,090	0,0016		
	600	9,76	8,20	0,049	4,25	0,097	1,71	0,051	0,60	0,010	0,15	0,0049	--	--	--	1,56	0,70	1,07	0,32	0,035	0,370	0,067		
	650	12,26	9,73	0,049	4,98	0,125	1,85	0,061	1,23	0,021	0,18	0,006	--	--	--	2,53	1,20	1,84	0,42	0,046	0,470	0,084		
	700	15,37	12,59	0,049	5,90	0,142	2,68	0,080	2,18	0,0366	0,25	0,009	--	--	--	2,87	1,40	2,20	0,47	0,052	0,510	0,092		
																					0,49	0,054		
II	400	0,75	0,75	0,75	0,037	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--		
	450	0,81	0,81	0,81	0,039	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	Следы	--	--	--	--	--	--		
	500	1,88	1,57	0,90	0,044	0,36	0,013	0,11	0,004	0,05	0,001	Следы	0,150	0,009	0,31	0,11	0,25	0,12	0,020	0,05	0,014	Следы		
	550	11,04	10,79	0,91	0,044	5,20	0,180	0,45	0,020	0,22	0,006	0,110	0,005	3,90	0,150	1,25	0,80	1,86	0,17	0,027	0,16	0,043		
	600	16,00	13,80	0,92	0,045	6,50	0,232	0,98	0,044	0,60	0,015	0,180	0,0089	4,82	0,290	2,0	1,10	2,52	0,20	0,033	0,30	0,081		
	650	20,15	17,49	0,92	0,045	7,05	0,253	2,00	0,090	1,35	0,033	0,220	0,011	5,94	0,320	2,67	1,44	3,30	0,23	0,038	0,53	0,143		
	700	23,13	20,13	0,92	0,045	7,35	0,264	2,80	0,117	2,25	0,056	0,270	0,014	6,54	0,340	3,00	1,65	3,80	0,26	0,043	0,60	0,162		
																				0,52	0,088			

* A — количество вещества в молях на моль структурной единицы.

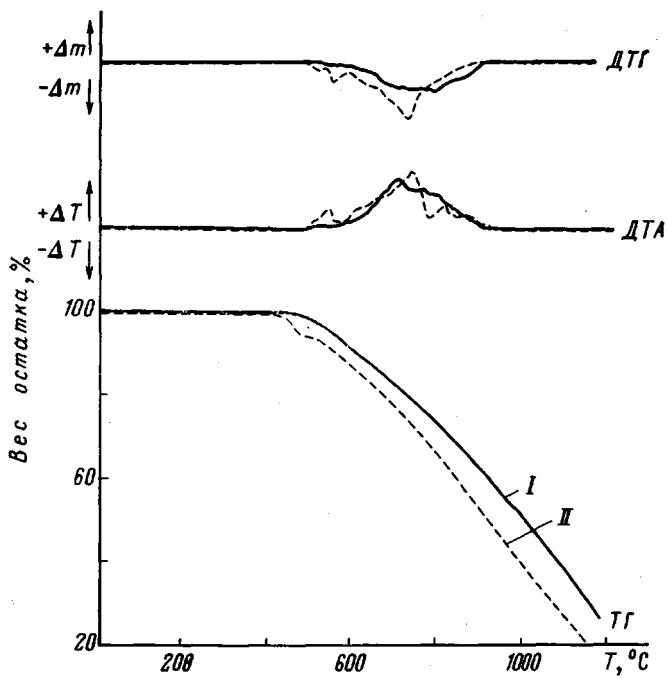


Рис. 2. Динамический термический анализ полимеров I и II в аргоне (скорость нагрева — 6 град/мин)

и перегиб не наблюдались. Эти данные находятся в хорошем соответствии с имеющимися представлениями об отсутствии сопряжения между фенильным (в положении 1) и бензимидазольным циклами [7, 8], а также с расчетами этих структур по методу ЛКАО МО в π-электронном приближении Хюкеля [9].

Предложенная схема распада полимеров I и II подтверждается также результатами кинетических исследований. Анализ кинетических кри-

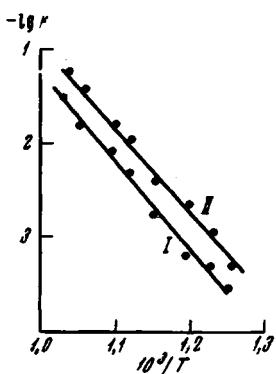


Рис. 3

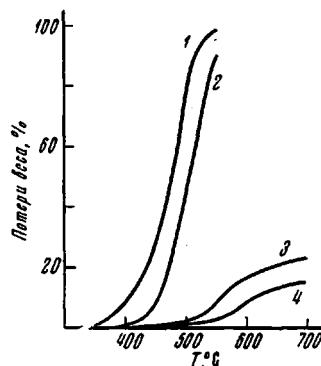


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости термической деструкции полимеров I и II от обратной температуры

Рис. 4. Глубина разложения полимеров I и II в вакууме (1, 2) и на воздухе (3, 4)

вых показал, что процесс термораспада обоих полимеров протекает как реакция первого порядка и подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3). Найденная эффективная энергия активации суммарного процесса для

полибензимидазолов I и II составляла 45,0 и 42,3 ккал/моль соответственно. Эти значения также подтверждают, что основным направлением распада полимеров в вакууме является разрушение гетероцикла.

Если в условиях вакуума распад поли-N-фенилбензимидазола наступает при более низких температурах и глубина его разложения больше,

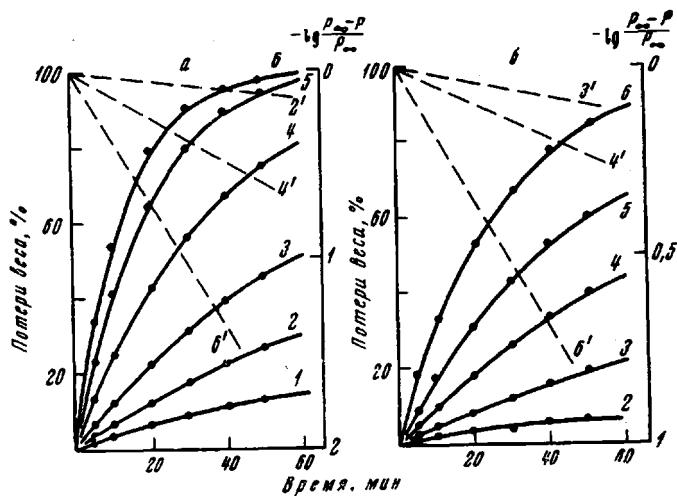


Рис. 5. Кинетические кривые (сплошные линии) термоокисления полибензимидазолов I (a) и II (b) и некоторые их анаморфозы (пунктирные линии) при температурах: 425 (1), 450 (2, 2'), 475 (3, 3'), 500 (4, 4'), 525 (5), 550° (6, 6')

по сравнению с незамещенным полимером I, то при разложении на воздухе картина меняется. Как видно из рис. 4, где приведена глубина разложения обоих полимеров после прогрева в течение 1 часа при различных температурах в вакууме и на воздухе, температуры начала разложения поли-N-фенилбензимидазола II как в вакууме, так и на воздухе достаточно близки, тогда как начало термоокислительной деструкции незамещенного полибензимидазола заметно сдвинуто в область более низких температур.

Это, очевидно, связано с тем, что наличие подвижного атома водорода в бензимидазольном цикле полимера I приводит к его окислению, что вызывает более быстрое разрушение этого полимера на воздухе.

Полученные закономерности хорошо подтверждаются исследованиями кинетики потерь веса полимеров на воздухе. И в этом случае разложение полимеров протекает как реакция первого порядка (рис. 5), подчиняясь уравнению Аррениуса (рис. 6). Вычисленные эффективные энергии активации термоокисления полимеров I и II равны соответственно 35,4 и 38,5 ккал/моль, указывая на большую термостойкость поли-N-фенилбензимидазола в условиях термоокисления. При распаде этого полимера на воздухе так же, как и при окислительном разложении других полностью ароматических систем, кислород, по-видимому, участвует главным образом в окислении вторичных про-

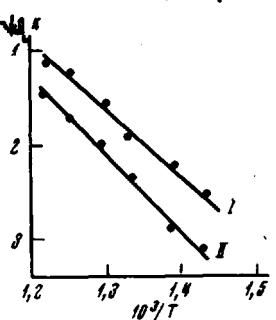


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости термоокислительной деструкции полимеров I и II от обратной температуры

дуктов распада, увеличивая в то же время скорость передачи кинетической цепи, чем вызвано заметное увеличение скорости распада полимера на воздухе.

Выводы

1. Изучена термическая и термоокислительная деструкция поли-2,2'-(*p*-фенилен)-5,5'-бензимидазола и его аналога, имеющего фенильный заместитель у атома азота в имидазольном цикле. Установлено, что термораспад полимеров начинается с разложения гетероцикла. В случае фенилированного полимера этому предшествует разрыв связи азот — фенил.

2. Найдено, что в условиях термоокисления поли-*N*-фенилбензимидазол более устойчив, чем его незамещенный аналог.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Shulman, W. Lochte, J. Macromolec. Sci., A1, 413, 1967.
2. H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, New Linear Polymers, Pergamon Press, London, 1968.
3. J. T. Yones, J. Macromolec. Sci., C2, 303, 1968.
4. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова, А. Л. Русанов, Н. А. Бerezкина, Высокомолек. соед., A11, 22, 1969.
5. H. Vogel, C. Magveil, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
6. И. В. Журавлева, В. В. Рода, С. Р. Рафикова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.
7. Л. Н. Пушкин, С. А. Мазалов, И. Я. Постовский, Ж. органич. химии, 32, 2624, 1962.
8. А. В. Коблик, Диссертация, 1968.
9. Г. М. Черкасова, Диссертация, 1969.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF SOME POLYBENZIMIDAZOLES AT HIGH TEMPERATURES

*V. V. Rode, N. M. Kotsoeva, G. M. Tseitlin, G. M. Cherkasova,
A. L. Rusanov, V. V. Korshak*

Summary

Thermal and thermooxidative degradation of poly-2,2'-(*p*-phenylene)-5,5'-dibenzimidazole and its analog with phenyl group in the imidazole cycle have been studied. The degradation starts with rapture of the heterocycle. In the case of the phenylated polymer this stage is preceded by scission of *N*-phenyl bond. The phenylated polymer is more stable in thermooxidative degradation.
