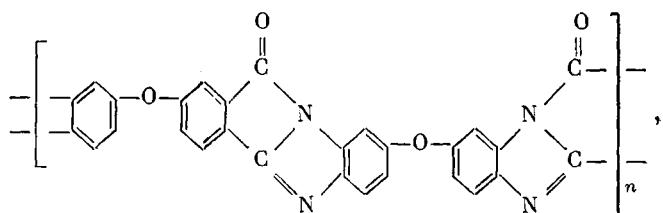


О ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИБЕНЗОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА

*В. В. Родз, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак,
А. Л. Русанов, Р. Д. Кацараша, Т. Н. Балыкова*

Ранее некоторыми из нас был синтезирован ряд полибензоиленбензимидазолов различного строения, описаны условия их получения и некоторые свойства [1—3]. Настоящая работа включает результаты дальнейшего исследования полимеров этого класса и посвящена изучению закономерностей их термической и термоокислительной деструкции.

В качестве объекта исследования нами выбран полибензоиленбензимида-
зол следующего строения:



полученный двухстадийным методом [1–3].

Кинетику термораспада изучали в интервале 400—600° (через 25°) на установке, описанной ранее [4] и позволяющей вести процесс в вакууме с одновременным отбором проб газа и анализом его на хроматографе.

Таблица 1

Состав продуктов деструкции полибензоиленбензимидазола в вакууме в течение 1 часа

Температура, °С	Общие потери, вес. %	Низкомолекулярные продукты				Газообразные продукты							
		общие потери, вес. %	ПДБ * вес. %	полимерная плёнка, вес. %	вода, вес. %	водород		CO		CO ₂			
425	1,07	0,87	0,36	0,10	0,41	0,2	Следы	Следы	0,20	0,026	—	—	
450	3,06	2,22	1,10	0,71	0,41	0,84	0,03	0,006	0,81	0,106	—	—	
475	4,51	3,16	1,91	0,83	0,42	1,35	0,03	0,006	1,32	0,174	Следы	Следы	
500	6,51	4,27	2,82	1,02	0,43	2,24	0,04	0,007	2,00	0,265	0,20	0,017	
525	8,99	5,13	3,60	1,10	0,43	3,86	0,12	0,022	3,12	0,410	0,62	0,052	
550	10,92	6,07	4,39	1,24	0,44	4,85	0,27	0,050	4,45	0,585	1,30	0,109	
575	14,08	7,76	4,92	4,40	0,44	7,32	0,36	0,066	5,34	0,701	1,62	0,137	
600	15,59	7,44	5,38	1,62	0,44	8,15	0,41	0,075	5,96	0,784	1,78	0,148	

* ПДБ — низкомолекулярные продукты деструкции, содержащие бензоиленбензимидазольные циклы.

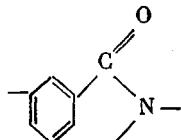
** А — количество вещества в молях на 1 моль структурной единицы.

Закономерности термоокислительной деструкции исследовали на весах непрерывного взвешивания.

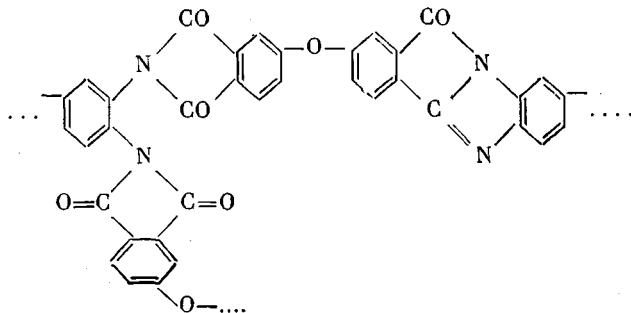
В условиях термической деструкции вплоть до 400° не наблюдается ощутимых потерь веса. Лишь при 425° и выше (табл. 1) происходит разрушение полимерной цепи с выделением заметных количеств газообразных и низкомолекулярных жидких и твердых летучих продуктов.

При этом среди газообразных веществ были найдены водород, окись и двуокись углерода. Образование окиси углерода происходит по механизму, характерному для термических превращений полииимидов [5], вслед-

ствие наличия в структуре исследуемого полимера групп



Двуокись углерода выделяется, по-видимому, за счет разрушения «дефектных» структур — карбоксильных групп и имидных циклов. Первые из них сохраняются в аминоамидокислотных фрагментах макромолекул в результате неполной циклизации. Недоциклизованные фрагменты содержат и имидные циклы. Кроме того, образование последних может быть следствием межмолекулярных сшивок



Выделение CO_2 за счет распада имидных циклов подтверждается увеличенным содержанием этого газа в продуктах деструкции полибензоиленбензимидазола, полученного прогревом полiamиноамидокислоты в предварительно нагретом блоке. Например, при деструкции такого полимера в вакууме при 550° было обнаружено до 8 вес.% двуокиси углерода, тогда как образец, полученный в условиях постепенного подъема температуры, давал в этих условиях 1,3% CO_2 . Эти результаты хорошо согласуются с данными Марвела и сотр. [6], исследовавших модельные реакции и показавших, что в результате циклизации в предварительно нагретом блоке образуются полимеры с повышенным содержанием имидных циклов.

Таблица 2

Элементарный анализ остатков полимера после термодеструкции в вакууме в течение 1 часа

Температура, $^\circ\text{C}$	C	H	N	Температура, $^\circ\text{C}$	C	H	N
Исходный образец	69,46	3,34	11,95	525	70,93	3,48	11,24
450	70,08	3,56	8,96	550	72,74	3,42	10,02
475	69,05	3,52	11,15	575	73,02	3,34	9,98
500	70,09	3,26	11,24	600	73,81	3,25	9,83

Среди газообразных продуктов деструкции исследуемого полимера был найден также водород. Его выделение можно объяснить наличием процесса, происходящего в ароматических фрагментах под воздействием тепла и приводящего, кроме того, к образованию карбонизированного остатка, состоящего в основном из конденсированных ароматических колец.

Твердые летучие продукты, осевшие на холодных стенках реакционной пробирки, состоят из двух слоев. Нижний слой представляет собой прозрачную, слегка желтоватую полимерную пленку, нерастворимую в органических растворителях и обладающую большой адгезией к стеклу. Образование такой пленки, наблюдавшееся также Шамраевым и др. [7],

происходит, вероятно, за счет рекомбинации радикалов, возникающих в процессе термодеструкции и возгоняющихся из массы полимера. Верхний слой — порошкообразное вещество оранжевого цвета, растворимое в спирте, ацетоне и других растворителях. Из сравнения ИК-спектра этого продукта с ИК-спектром исходного полимера и модельного соединения (рис. 1) видно, что они содержат в основном одни и те же полосы по-

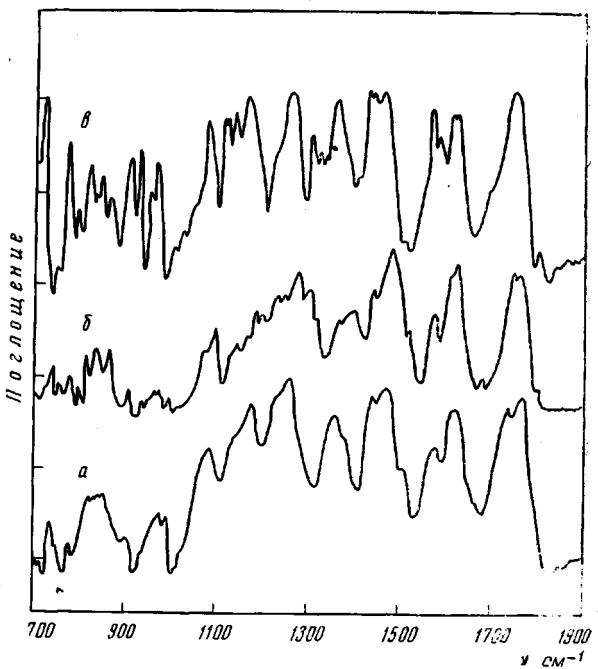


Рис. 1. ИК-спектры исходного полибензоилиденбензимидазола (а), твердого продукта деструкции этого полимера (б) и модельного соединения — дифенилбензимидазолоксида (в)

глощения. Следовательно, в процессе термической деструкции происходит разрыв связей с образованием сравнительно низкомолекулярных фрагментов, включающих бензоилиденбензимидазольные гетероциклы. Наличие бензоилиденбензимидазольных гетероциклов в продуктах деструкции указывает на то, что по своей устойчивости эти фрагменты близки к дифенил оксидным фрагментам. Поэтому при температурах выше 500°, при которых происходит деструкция и дифенилового эфира [8], разрушение макромолекулярных цепей определяется распадом как гетероциклов, так и дифенил оксидных фрагментов.

Продукты деструкции имеют одно и то же происхождение, что подтверждается также результатами динамического термического анализа и данными элементарного анализа остатков полимеров. Наличие на кривых рис. 2 по одному пику свидетельствует о том, что здесь имеет место один процесс. Сравнение данных табл. 2 показывает, что содержание элементов мало изменяется с ростом температуры, несмотря на значительные потери веса при соответствующих температурах опыта. Однако, деструктивным превращениям подвергаются в некоторой степени и сами гетероциклы, о чем свидетельствует наличие окиси углерода.

Как видно из табл. 1, при деструкции исследуемого полимера выделяется и вода, количество которой мало меняется в исследуемом интервале температур.

В литературе имеются данные [9] о том, что полимеры этого класса способны удерживать некоторое количество воды даже в процессе сушки.

Ступенчатый прогрев полимера с гидридом кальция при 150 и 375°, т. е. при температуре, несколько превышающей температуру синтеза, но не вызывающей еще деструкции, показал, что и в этом случае выделяется некоторое количество воды. Сюда, по-видимому, входит как адсорбционная вода, так и вода, выделившаяся в процессе дополнительной циклизации так называемых «дефектных» структур. Наличие таких должно

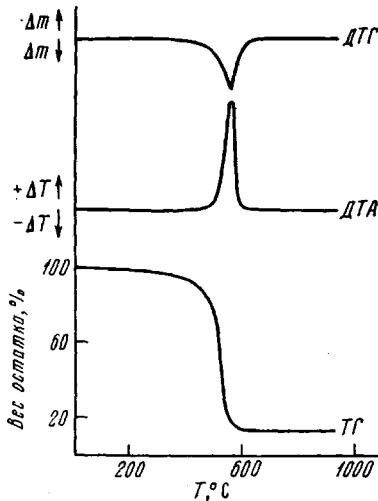


Рис. 2

Рис. 2. Динамический термический анализ полибензоиленбензимидазола

Рис. 3. Кинетика термоокисления исследованного полимера на воздухе при 400 (1), 425 (2), 450 (3), 475 (4), 500 (5), 525° (6)

Рис. 4. Зависимость константы скорости распада полибензоиленбензимидазола на воздухе от обратной температуры

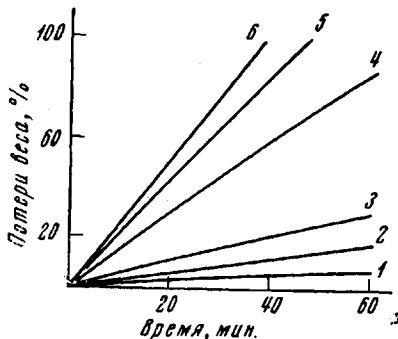


Рис. 3

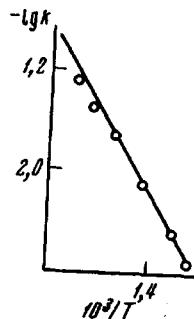


Рис. 4

сказаться на энергетической характеристике изучаемого процесса. Действительно, вычисление эффективной энергии активации деструкции полимера по данным кинетического исследования этого процесса на весах непрерывного взвешивания (рис. 3 и 4) дало величину 30,5 ккал/моль.

Сравнение температурных областей разложения полибензоиленбензимидазола с температурами разложения поли-1,3,4-оксадиазола соответствующего строения, исследованного ранее [10], показало, что полибензоиленбензимидазол разлагается примерно на 75° выше, чем поли-1,3,4-оксадиазол.

Выводы

1. Изучены закономерности деструкции одного из представителей полибензоиленбензимидазолов. Показано, что основными продуктами распада являются низкомолекулярные фрагменты макромолекулярной цепи.

2. Найдено, что на характер деструктивных превращений полимера оказывают влияние незациклизованные участки цепи, в первую очередь подвергающиеся разрушению.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
2. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 182, 1327, 1968.
3. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., A11, 2090, 1969.
4. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич. 1965, 269.
5. S. D. Bück, Polymer, 6, 49, 1965.
6. F. Davans, C. S. Margel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
7. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Пигоноцкий, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 401, 1970.
8. J. B. Jones, E. A. McElhile, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.
9. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
10. Е. М. Бондаренко, Диссертация, 1969.

УДК 541.64:539.107

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛВИНИЛЕНОВ

*Е. И. Меркулов, А. П. Колесников, И. Д. Михайлов,
А. В. Ванников*

Изучены оптические электронные спектры поглощения, температурная зависимость проводимости и дрейфовая подвижность носителей заряда в пленках полифенилацетилена (ПФАЦ), полидифенилацетилена (ПДФАЦ), осажденных из раствора в CCl_4 , и их возгонах, которые были получены в вакууме 10^{-5} мм при 500° . Изучение электрических характеристик пленок проводили в слоистых ячейках с золотыми электродами.

Как сообщалось ранее [1], модификация полифенилвиниленов приводит к значительному росту подвижности носителей заряда. Так, дрейфовая подвижность дырок в возгонных пленках ПФАЦ увеличивается по сравнению с подвижностью дырок в пленках, осажденных из раствора, с $2 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 0,1 \text{ см}^2/\text{сек}$. При этом, как следует из рис. 1, энергия активации проводимости уменьшается с 2,5 до 1,4 эв для ПФАЦ и с 2,4 до 1,3 эв для ПДФАЦ. Температурная зависимость подвижности дырок для ПДФАЦ, представленная на рис. 2, с ростом температуры претерпевает качественное изменение: активационный участок ($\varepsilon = 0,2 \text{ эв}$) указывает на значительную концентрацию мелких ловушек, которыми в принципе могут быть слабо сопряженные с основной цепью бензольные кольца, уменьшение же подвижности с температурой при более высоких температурах указывает на возможность зонного механизма проводимости.