

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

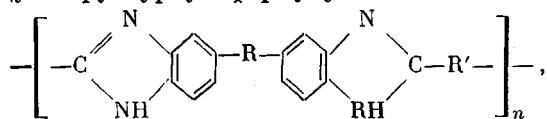
№ 11

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ РЕАКЦИИ ИМИДИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ЦЕПИ

B. B. Коршак, B. M. Мамедов, Г. Е. Голубков

Ранее [1—3] на примере полибензимидазола (ПБИ), полученного на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана (ТАДФ), было показано, что растворимость в зависимости от строения кислотных компонентов изменяется значительно, а термостойкость при этом существенно не меняется. Цель настоящей работы — исследование глубины реакции имидизации ПБИ в зависимости от условий дополнительной термообработки. Исходные ПБИ имели общую структурную формулу



где $\text{R} = (\text{CH}_2)$, $\text{R}' = m\text{-C}_6\text{H}_4$ (ПБИ-1); $\text{R} = \text{O}$, $\text{R}' = m\text{-C}_6\text{H}_4$ (ПБИ-2); $\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{R}' = n, n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$ (ПБИ-3) и $\text{R} = \text{O}$, $\text{R}' = n, n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$ (ПБИ-4).

Экспериментальная часть

Образцы ПБИ были получены в виде пленок толщиной 50 мк поливом на стеклянную подложку растворов полимеров в диметилацетамиде (ДМАА) и диметилформамиде (ДМФА) и последующим удалением растворителей на полуавтоматической установке НИКФИ.

Структуру полимеров определяли по данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектров, снятых на приборе UR-20 до и после дополнительной термообработки (рис. 1), проводившейся при $300^\circ/10^{-6}$ мм в течение 5 час.

Были определены по методике [4, 5] температурные зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v (рис. 2), тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' в широком интервале частот ($50-5 \cdot 10^3$ Гц) и температур ($-160-400^\circ$) (рис. 3).

Было проведено окисление порошков ПБИ (до и после дополнительной термообработки) гидроперекисью третичного бутила и окисью свинца, после чего образцы вакуумировали и исследовали на приборе ЭПР-3.

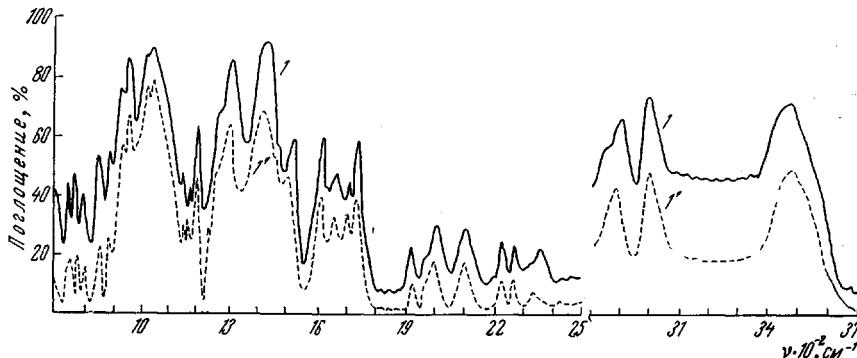


Рис. 1. ИК-спектры ПБИ-1 до (1) и после дополнительной обработки в вакууме (1')

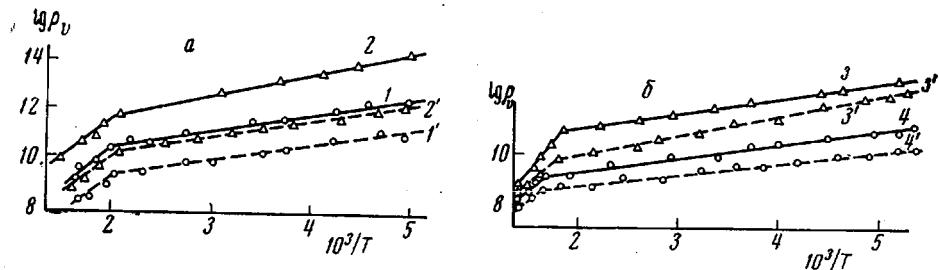


Рис. 2. Температурные зависимости $\lg \rho_v$ до (1, 1', 2, 2') и после (2, 2', 4, 4') дополнительной термообработки:
а — ПБИ-1 (1, 1'), ПБИ-2 (2, 2'); б — ПБИ-3 (3, 3'), ПБИ-4 (4, 4')

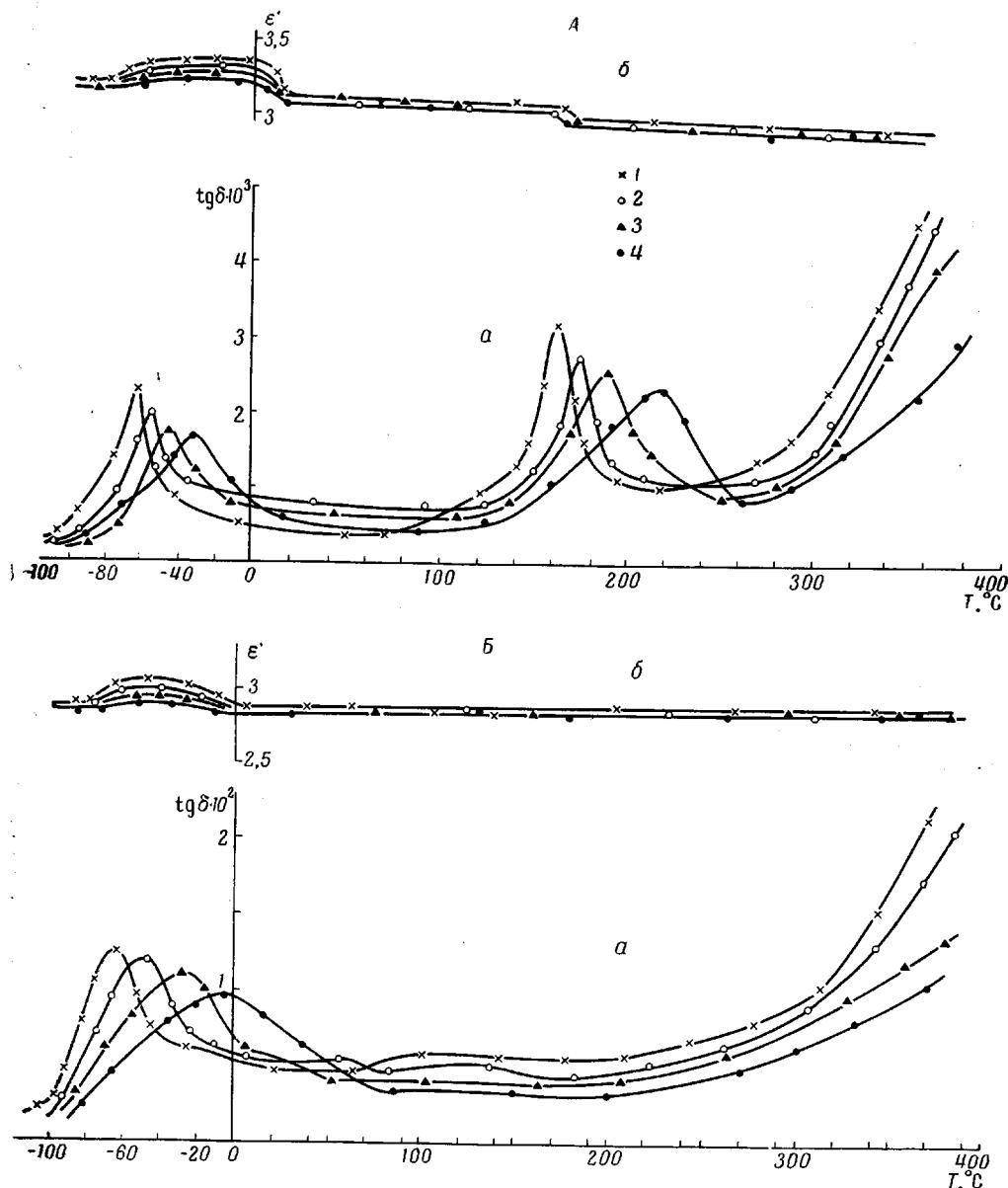


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б). ПБИ-1 (А, Б), ПБИ-2 (В, Г) до (А, Б) и после (Б, Г) дополнительной термообработки. Частота измерений: 1 — 50, 2 — 400, 3 — $1 \cdot 10^3$, 4 — $0.5 \cdot 10^4$ Гц

Обсуждение результатов

Нами изучены некоторые физико-химические свойства и их зависимость от строения ПБИ, подобно тому как это было исследовано [6, 7] для других гетероциклических азотсодержащих термостойких материалов.

Как видно из рис. 2, замена кислородного мостика между фенильными ядрами метиленовой группой в том случае, когда R' – остаток дифенил-оксидикарбоновой кислоты, приводит к увеличению ϵ' , $\operatorname{tg} \delta$ и электро-

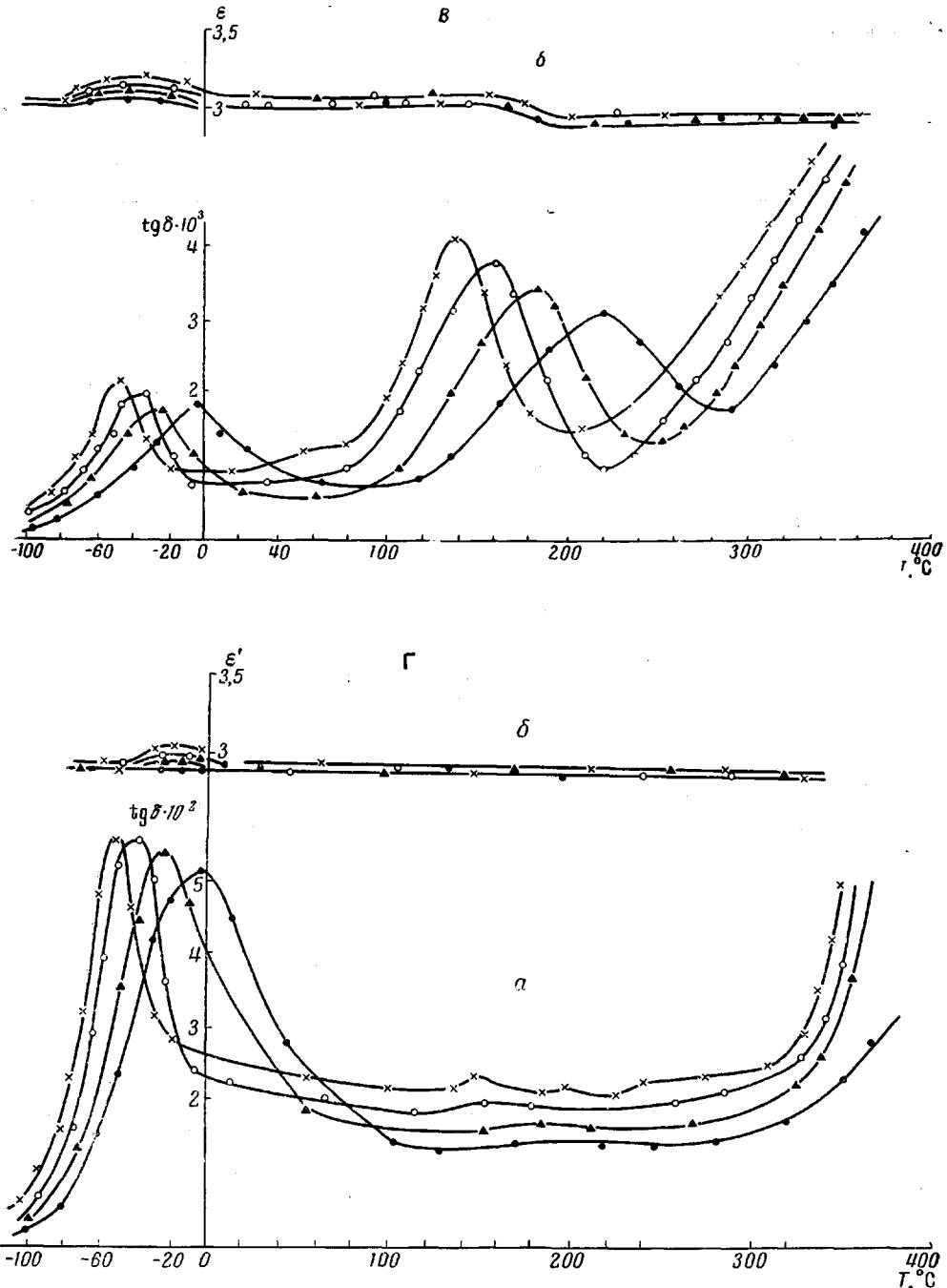


Рис. 3 (B, Г)

проводности для соответствующих ПБИ. Наблюдаемые перегибы на кривых температурных зависимостей электропроводности соответствуют температурам стеклования T_c , определенным на основании термомеханических данных.

Температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ для ПБИ с остатками изофталевой и дифенилоксидкарбоновой кислот существенно отличаются. В первом случае зависимость $\epsilon' = f(T)$ (до и после дополнительной термооб-

Физико-химические свойства ПБИ до и после дополнительной термообработки

ПБИ, №	$T_c, ^\circ\text{C}$				Энергия активации поляризационных процессов, ккал/моль	
	на основании термомеханических кривых	по электропроводности	по диэлектрическим свойствам экстраполяцией к $\ln 2\pi\nu = 0$		НП	ВП
			НП *	ВП *		
До дополнительной термообработки						
1	215	228	-73	66	10,35	31,82
2	230	235	-70	90	14,00	45,83
3	230	237	# -88	125	12,50	35,00
4	260	270	-80	130	14,84	46,45
После дополнительной термообработки						
1	225	243	-76	Отсутствует	12,00	Отсутствует
2	220	250	-86	То же	15,86	То же
3	300	298	-103	»	17,00	»
4	375	300	-70	»	18,72	»

* НП — для низкотемпературных и ВП — для высокотемпературных потерь.

работки) намного уже (рис. 3, б), чем во втором (рис. 3, а), что может свидетельствовать о повышении [5, 8] степени кристалличности в аморфных областях макромолекулярной цепи полимеров. Изменения значений ϵ' и исчезновение высокотемпературных потерь диэлектрической релаксации являются следствием проведенной дополнительной термообработки.

Изучение ПБИ с помощью рентгеноструктурного анализа до и после дополнительной термообработки показало, что они сохраняют свою первоначальную структуру. Анализ ИК-спектров исследованных ПБИ указывает (рис. 1) на наличие поверхностных гидроксильных групп, которые существенно влияют на изменение электропроводности ПБИ. Присутствие влаги и других примесей в ПБИ приводит, во-первых, к аномальному характеру релаксации диэлектрической проницаемости, что было нами показано при изучении температурных зависимостей ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, во-вторых, к понижению энергии активации поляризационных процессов.

Ранее [5] было показано, что замена ароматических группировок R в полимерной цепи алифатическими приводит к заметному понижению температуры стеклования соответствующих ПБИ, но почти не сказывается на характере температурных зависимостей ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, исключая исчезновение высокотемпературных потерь в образцах, подвергшихся дополнительной термообработке. Вероятно, это связано с упорядоченностью структуры полимерных макромолекул, содержащих в цепи имидазольные циклы.

Исследования вышеуказанных электрофизических характеристик для ПБИ показали, что наличие и количество кислородных «шарнирных» мостиков заметно влияет на диэлектрическую релаксацию полимерной цепи (таблица).

После дополнительной термообработки исчезают высокотемпературные потери, а зависимости $\epsilon' = f(T)$ для всех исследованных ПБИ расширяются.

Таким образом, анализируя полученные данные, легко убедиться, что замена кислорода между фенильными ядрами на метиленовую группу приводит к уменьшению температур стеклования и энергии активации полимеризационных процессов (таблица).

В литературе имеются лишь некоторые сведения [9—11] о целесообразности применения метода ЭПР для выяснения механизма проводимости полимеров. Мы исследовали этим методом ПБИ до и после проведения дополнительной термообработки в вакууме при $300^\circ/10^{-6}$ мм для образцов, окисляемых в третичном бутиле и окисью свинца.

Результаты проведенных экспериментов показали, что концентрация свободных радикалов в ПБИ при наличии метиленового мостика между фенильными ядрами намного больше, чем при наличии кислородного мостика. Это, видимо, связано с взаимодействием CH_2 -групп с остатками кислотных фрагментов ароматического характера. Так, в случае ПБИ-3 концентрация свободных радикалов равна 10^{19} спин/ см^3 , а в случае ПБИ-4 — 10^{16} спин/ см^3 . Появление триплета (рис. 4), видимо, обусловлено исчезновением водорода, связанного с азотом в имидазольном цикле с появлением радикала NO^\cdot .

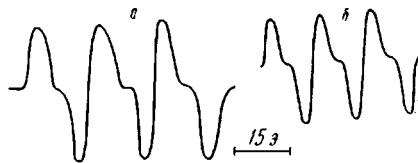


Рис. 4. Сигналы ЭПР при окислении порошков ПБИ-3 (а) и ПБИ-4 (б)

Выводы

1. Изучен ряд физико-химических свойств полибензимидазолов (ПБИ), подвергнутых дополнительной термообработке в широком интервале температур и частот.

2. Определена кажущаяся энергия активации поляризационных процессов и вычислена температура стеклования для ПБИ до и после дополнительной термообработки.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Высокомолек. соед., **A11**, 784, 1969.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Изв. вузов, Химия и химич. технол., **12**, 103, 1969.
3. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, М. М. Тепляков, И. В. Брагина, Р. Д. Федорова, Высокомолек. соед., **A10**, 117, 1968.
4. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, А. Л. Русанов, Г. Е. Голубков, Е. С. Кронгауз, Г. Л. Берестнева, Всесоюзная конференция по гетероциклическим азотсодержащим соединениям, Изд-во Уральского политехнич. ин-та, 1967, стр. 135.
5. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Совещание по электрофизическим свойствам полимеров, Ленинград, Изд-во НИИПМ, 1967, стр. 37.
6. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Д. Р. Туру, Высокомолек. соед., **B12**, 57, 1970.
7. В. В. Коршак, Г. Е. Голубков, В. М. Мамедов, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Всесоюзное совещание по органическим полупроводникам, Изд-во Латвийского ин-та, 1967.
8. Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Т. А. Угарова, А. И. Иконникова, Электронная техника, 1967, № 4, 64.
9. D. Sinog, Advances Polymer Sci., Fortchr. Hochpol. Forsch., **4**, 37, 1966.
10. Л. М. Эфрос, Ж. общ. химии, **22**, 10, 1952.
11. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, **161**, 3, 1965.

EFFECT OF ADDITIONAL THERMAL TREATMENT
ON THE IMIDIZATION DEGREE IN SYNTHESIS
OF POLYBENZIMIDAZOLES WITH VARIOUS CHAIN FRAGMENTS

V. V. Korshak, V. M. Mamedov, G. E. Golubkov

S u m m a r y

The investigation of the electrophysical properties of heat-treated polybenzimidazole (PBI) has shown the activation energy of the polarization processes to depend on the heat-treatment conditions. Oxidation of PBI with PbO and tertiary butyl peroxide increases the free radicals concentration from 10^{16} to 10^{19} spin/cm³. A probable mechanism of formation of NO[•] free radicals in the course of PBI oxidation is discussed.
