

УДК 541.64:536.4

ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ И ИХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

B. B. Коршак, B. B. Родз, H. M. Коцоева

Изучено термическое разложение в вакууме полибензимидазолов (ПБИ) различного строения и их низкомолекулярных аналогов. Показано, что распад таких соединений протекает по радикальному механизму и определяется разрушением имидазольного цикла. Найдено, что гидролитическому разложению подвержены лишь незациклизованные участки макроцепи ПБИ.

Высокомолекулярные соединения с бензимидазольным циклом в основной цепи давно привлекают внимание исследователей, прежде всего в связи с высокой термостойкостью [1–7]. Было отмечено, что в зависимости от наличия шарнирных групп в макромолекуле термическая устойчивость полимеров может меняться [3, 6]. Известно также [1, 2], что полибензимидазолы (ПБИ) обычно получают методом, который создает предпосылки для появления в макромолекулах определенной доли незациклизованных структур амидного типа, гидролитическая лабильность которых в настоящее время не вызывает сомнений [1, 8]. Наличие в ПБИ таких «дефектных» структур и дает, видимо, основание для различной трактовки наблюдавших явлений деструкции.

В связи с этим представляло интерес рассмотреть термическую деструкцию некоторых ПБИ, отличающихся строением основной цепи в зависимости от наличия разных шарнирных групп, и проследить влияние гидролиза на термостойкость ПБИ. Такие превращения полимеров сравнивали с деструктивными превращениями низкомолекулярных соединений, моделирующих элементарное звено этих полимеров.

В качестве объектов исследования использовали ПБИ I–V и их низкомолекулярные аналоги VI–IX, строение которых представлено в табл. 1.

ПБИ получали твердофазной поликонденсацией дифенилового эфира терефталевой кислоты с 3,3'-диаминобензидином (I) и 4,4'-диамилино-3,3'-диаминодифенилом (II), а также дифенилового эфира изофталевой кислоты с 3,3', 4,4'-тетрааминодифениловым эфиrom (III) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметаном (IV). Полимер V получали совместной твердофазной поликонденсацией дифенилового эфира изофталевой кислоты со смесью 3,3'-диаминобензидина и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в мольном соотношении 1 : 0,3 : 0,7 в условиях поликонденсации, описанных ранее [9–11]. Синтез бензимидазолов, моделирующих элементарное звено полимеров, проводили в сходных условиях [10, 11]. Очищенные вещества характеризовали ИК-спектрами, температурами плавления и элементным анализом.

Термическую деструкцию полимеров проводили в вакууме (10^{-3} – 10^{-5} torr) в изотермических условиях в интервале температур 400–700° (через 25°) в течение 1 часа на специальной установке [12].

Для изучения термической устойчивости модельных низкомолекулярных веществ использовали ампулы, куда загружали навеску тщательно высушенных соединений ($0,150 \pm 0,001$ г) и откачивали в вакууме (10^{-3} – 10^{-5} torr) в течение 5–8 час. при 60–80°. Ампулы отпаивали и помещали целиком в стальной терmostатированный блок, температуру которого поддерживали с точностью $\pm 1,5^\circ$. Параллельно проводили деструкцию модельных соединений в присутствии воды. В этом случае после высушивания в вакууме в ампулы вносили определенное количество дистиллированной воды, охлаждали смесью изопропилового спирта и сухого льда, снова откачивали в глубоком вакууме в течение 15–30 мин., а затем отпаивали и помещали в блок.

Таблица 1

Исследованные соединения

Соединение	Формула	Название
I		Поли-2,2'-(<i>n</i> -фенилен)-5,5'-дибензимидазол
II		Поли-2,2'-(<i>n</i> -фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-дибензимидазол
III		Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-дибензимидазол-оксид
IV		Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-дибензимидазол-метан
V		Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-дибензимидазол-метан]- <i>ко</i> -[(4,4'-дифенилоксид)-5,5'-дибензимидазолметан)]
VI		2-Фенилбензимидазол
VII		1,2-Дифенилбензимидазол
VIII		4,4'-Дифенилоксид-дибензимидазолил-2,2'
IX		2,2'-Дифенилдибензимидазолилметан

Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе «Цвет-4». Анализ низкомолекулярных продуктов распада проводили методом тонкослойной хроматографии и хроматографией на колонке. Определяли элементный состав продуктов до и после деструкции, а также снимали масс- и ИК-спектры на масс-спектрометре МХ-1303 и на спектрофотометре UR-10 в растворе или в виде порошков, запрессованных с КБг.

Исследования показали, что заметные потери веса рассматриваемых полимеров наблюдаются при температурах выше 450–475° (рис. 1). Наиболее интенсивное разложение полимеров в вакууме происходит в температурной

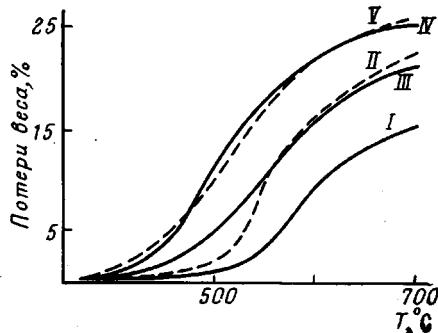


Рис. 1

Рис. 1. Глубина разложения ПБИ в вакууме в течение 1 часа. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у кривых — номера полимеров в табл. 1

Рис. 2. Зависимость константы скорости термической деструкции ПБИ в вакууме от температуры

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости термической деструкции ПБИ в вакууме от обратной температуры

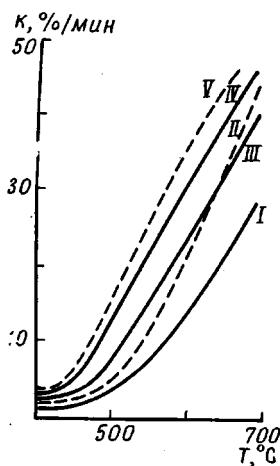


Рис. 2

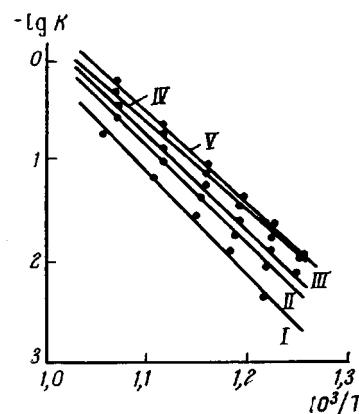


Рис. 3

области 550–650°, после чего процессы распада несколько затормаживаются.

Деструкция ПБИ в вакууме сопровождается выделением заметных количеств летучих низкомолекулярных и газообразных веществ. Вплоть до 450° основным продуктом разложения полимеров является фенол, что свидетельствует о протекании процессов циклизации. При более высоких температурах появляется значительное количество низкомолекулярных веществ, являющихся результатом распада основной цепи. При этом во всех случаях преобладает динитрил соответствующей кислотной компоненты полимеров. Примерно в равных количествах обнаружены бензонитрил и (в зависимости от строения ПБИ) диаминодифенилоксид или диаминодифенилметан. Кроме того, в небольших количествах присутствовал анилин. Среди газообразных продуктов преобладал водород, отмечено также образование аммиака, метана, цианистого водорода и окислов углерода.

С ростом температуры скорость деструкции резко увеличивается (рис. 2) и количество выделяющихся продуктов распада возрастает, что сопровож-

дается глубокой карбонизацией остатков. Это подтверждается и данными ЭПР, когда во всех прогретых образцах, начиная с 500–550°, обнаруживаются четкие сигналы, причем концентрация радикалов растет с температурой и достигает при 700° величин 10^{18} – 10^{19} спин/г.

Анализ состава продуктов распада ПБИ позволяет предположить, что выделение таких веществ как окислы углерода является следствием разложения незациклизованных фрагментов цепи. Именно в этом случае можно ожидать образования CO₂ за счет гидролитических реакций «дефектных»

Таблица 2

Состав продуктов термической деструкции бензимидазолов VI–IX в вакууме

Соединение	Температура деструкции, °C	Количество добавленной воды, мол. %	Продукты деструкции, моль/моль				
			H ₂	CH ₄	CO	C ₆ H ₅ CN *	C ₆ H ₆
VI	500	0	0,003	—	—	—	—
		50	0,003	—	—	—	—
	600	0	0,018	0,003	—	0,007	0,007
		50	0,017	0,003	—	0,007	0,007
VII	500	0	0,003	—	—	Следы	0,011
		50	0,003	—	—	Следы	0,012
	600	0	0,175	0,013	—	0,003	0,274
		50	0,170	0,013	—	0,003	0,279
VIII	500	0	0,023	0,005	—	0,002	0,006
		50	0,024	0,005	—	0,002	0,006
	600	0	0,318	0,014	0,035	0,004	0,012
		50	0,320	0,012	0,036	0,004	0,012
IX	500	0	0,259	0,102	—	0,007	0,013
		50	0,256	0,102	—	0,007	0,013
	600	0	0,319	0,226	—	0,007	0,032
		50	0,322	0,220	—	0,007	0,031

* В случае VIII — динитрил дифенилоксиддикарбоновой кислоты.

аминоамидных структур со следами воды, всегда присутствующей в ПБИ. Образование окиси углерода отмечено в более высокой температурной области по сравнению с CO₂ и, видимо, связано с радикальным распадом аминоамидных связей. Суммарная доля окислов углерода во всех случаях невысока и не превышает 0,05 молей/осново-моль.

Проведение параллельных опытов с тщательно высушеными образцами и в присутствии влаги показало, что потери веса в обоих случаях практически не отличаются, так же как не меняется мольная доля выделяющихся окислов углерода. Это свидетельствует о том, что присутствующей даже в высушенных образцах влаги достаточно для полного гидролиза незациклизованных фрагментов цепи, тогда как сам бензимидазольный цикл остается гидролитически устойчивым.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что основным направлением термического разложения ПБИ является распад по радикальному механизму, что подтверждается также величинами найденных по константам скоростей распада (рис. 3) эффективных энергий активации суммарного процесса (40–45 ккал/моль) и значениями предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса ($1,4 \cdot 10^{-6}$ – $1,4 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹).

Анализ продуктов распада ПБИ показывает, что разложение их носит сходный характер и начинается с разрыва азот-углеродных связей гетероцикла.

Убедительные доказательства предложенного пути разложения ПБИ были получены при изучении термического распада их модельных соедине-

ний (VI—XI). Разложение их в вакууме наступает в тех же температурных пределах, что и в случае соответствующих полимеров. Результаты хроматографического и масс-спектрометрического анализа продуктов распада низкомолекулярных бензимидазолов обнаружили (табл. 2) сходство с продуктами деструкции высокомолекулярных аналогов. Однако распад моделей в вакууме не ведет к образованию окислов углерода. Лишь в случае соединения VIII, содержащего в своей структуре простую эфирную связь, при высоких температурах (600°) в продуктах распада появляется окись углерода, образование которой, по-видимому, объясняется радикальными реакциями, имеющими место при глубоких превращениях эфирных связей.

Добавление в реакционную систему воды практически не меняет картины деструктивных процессов бензимидазолов (табл. 2), как и в случае полимеров.

Таким образом, состав и соотношение продуктов распада модельных бензимидазолов позволяет считать, что разложение их идет исключительно по радикальному механизму, причем в первую очередь подвергается распаду имидазольный цикл. Однако в случае соединения VII (фенильный радикал у азота) этому процессу предшествует расщепление связи азот — фенил, что четко проявляется в составе продуктов разложения этого соединения, где уже на ранних стадиях в заметном количестве выделяется бензол (табл. 2).

В заключение авторы выражают благодарность А. Л. Русанову, М. М. Теплякову, А. А. Изыннееву и Р. Д. Федоровой за любезно предоставленные образцы полимеров и модельных соединений.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, New Linear Polymers, London, 1968.
2. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
3. Y. T Jones, J. Macromolec. Sci., C2, 303, 1968.
4. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A4, 441, 1970.
5. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, J. Macromolec. Sci., C5, 409, 1971.
6. И. Е. Кардаш, З. Н. Телешов, Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, ВНИТИ, 1971.
7. В. В. Родз, Н. М. Коцоева, Г. М. Черкасова, Д. С. Тугуши, Г. М. Цейтлин, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1854, 1970.
8. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.
9. H. Vogel, S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
10. Р. Д. Федорова, Диссертация, 1969.
11. Г. М. Черкасова, Диссертация, 1969.
12. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.