

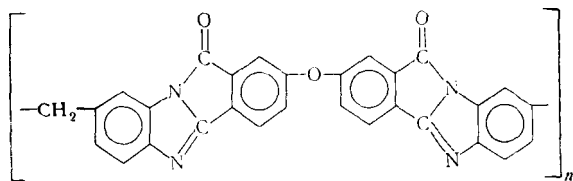
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА,
П. Н. ГРИБКОВА, И. В. ВЛАСОВА, А. Л. РУСАНОВ, В. В. РОДЭ

О ВЛИЯНИИ ВЛАГИ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИБЕНЗОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Ранее рядом авторов было предпринято изучение процессов термической и термоокислительной деструкции различных полибензоиленбензимидазолов (¹⁻⁷). Большинство авторов высказано предположение, что относительная низкая термостойкость исследованных полимеров обусловлена химической дефектностью макромолекул, в частности, низкой степенью циклизации. Наличие незациклизованных звеньев может быть связано как с затруднениями, возникающими в ходе процесса циклизации, так и с реакциями полного расщепления бензоиленбензимидазольных циклов. Нами было предпринято изучение устойчивости полимеров, содержащих 1,2-бензоиленбензимидазольный цикл, к гетеролитическим реакциям их разложения. Поскольку полибензоиленбензимидазолы, синтезированные в стандартных условиях (максимальная температура циклизации 350°), имеют степень циклизации около 70% (^{4, 8}), на процессы разложения 1,2-бензоиленбензимидазольного цикла будет накладываться деструкция незациклизованных фрагментов полимера. Поэтому исследование гидролиза бензоиленбензимидазольных циклов в чистом виде мы проводили на 1,2-бензоиленбензимидазоле — простейшем соединении, моделирующем полибензоиленбензимидазолы.

1,2-бензоиленбензимидазол был получен и очищен по ранее описанной методике (⁹). Т. пл. 212—213°, что соответствует литературным данным (⁹).

В качестве исследуемого полибензоиленбензимидазола был выбран полимер, отвечающий идеализированной структурной формуле



Этот полимер был получен по ранее описанной методике (¹⁰). Полимер очищали экстракцией в аппарате Сохлета метанолом и сушили в вакууме при 100—120°. Содержание влаги в высушенных образцах полимера составляло 0,8 ÷ 1,2%, а в 1,2-бензоиленбензимидазоле 0,1% по Фишеру.

Деструкцию модельного соединения и полимера проводили в изотермических условиях в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Была изучена деструкция образцов модельного соединения и полимера: а) тщательно высушенных в вакууме при 120° и б) в присутствии избытка влаги. Продукты разложения анализировали на хроматографе «Цвет-4».

Было установлено, что глубина и характер разложения 1,2-бензоиленбензимидазола существенно зависят от условий проведения деструкции. Так, если газообразные продукты разложения в высушенном образце начинают появляться только при температуре 435°, то в атмосфере, насыщенной парами воды, уже при 350° обнаруживаются заметные количества CO₂, а начиная с 425°, появляется и окись углерода (табл. 1).

Образование газообразных продуктов деструкции 1,2-бензоилбензимидазола в присутствии воды носит сложный характер: в диапазоне температур 350 ÷ 450° скорость их образования довольно велика, выше 450° наблюдается ее заметное снижение.

Для того, чтобы оценить влияние влаги на устойчивость 1,2-бензоилбензимидазола, было проведено количественное определение CO и CO₂. Было обнаружено, что количество CO₂ в тщательно высушенном образце

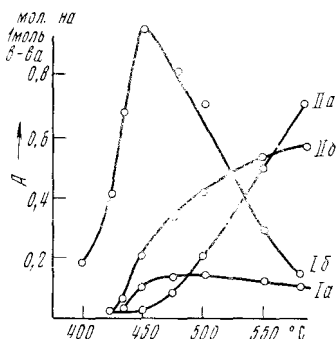


Рис. 1. Количества CO₂ (I) и CO (II), образующихся при деструкции тщательно высушенного образца (а) и образца, содержащего 50—60 вес. % влаги (б)

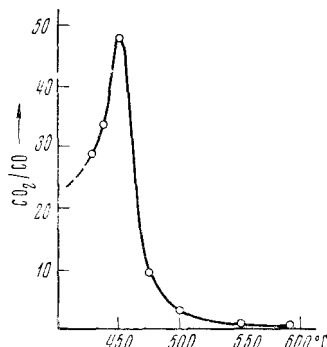


Рис. 2. Изменение соотношений окислов углерода при деструкции 1,2-бензоилбензимидазола, содержащего 50—60 вес. % влаги

в интервале температур 450—550° составляет примерно одну и ту же величину, т. е. процесс образования CO₂ с ростом температуры практически не развивается (рис. 1). При проведении же деструкции 1,2-бензоилбензимидазола в присутствии влаги в интервале 350 ÷ 450° происходит интенсивное выделение CO₂ (табл. 1).

Выше 450° в заметной степени начинают развиваться реакции образования CO и снижается скорость образования CO₂ (рис. 1). Количественная оценка газообразных продуктов деструкции 1,2-бензоилбензими-

Т а б л и ц а 1

Состав газообразных продуктов деструкции полимера и 1,2-бензоилбензимидазола в вакууме в течение 1 часа

Т-ра, °C	Условия проведения деструкции	Газообразные продукты деструкции								
		общее колич., %	CO ₂		CO		H ₂		CH ₄	
			вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A
1,2-Бензоилбензимидазол										
400	а	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	б	3,65	3,65	0,483	—	—	—	—	—	—
435	а	1,53	0,88	0,044	0,65	0,052	Следы		—	—
	б	13,75	13,53	0,680	0,22	0,016	»		—	—
450	а	5,01	2,30	0,115	2,71	0,213	»		—	—
	б	19,45	19,21	0,962	0,24	0,019	»		—	—
500	а	8,27	3,01	0,152	5,25	0,413	0,012	0,014	—	—
	б	16,83	14,22	0,710	2,60	0,242	0,014	0,015	—	—
550	а	9,56	2,46	0,123	6,94	0,542	0,162	0,180	Следы	
	б	12,63	5,89	0,295	6,57	0,512	0,173	0,191	»	
Полибензоилбензимидазол										
450	а	4,52	3,81	0,48	0,71	0,14	Следы		—	—
	б	13,20	13,20	1,76	Следы		»		—	—

Примечания. а — образцы высушены в вакууме при 120°, б — образцы содержали 5—60 вес. % воды, А — в молях на моль структурной единицы вещества.

Изменение количества продуктов разложения 1,2-бензоилбензимидазола в вакууме при 425° (в молях на моль вещества)

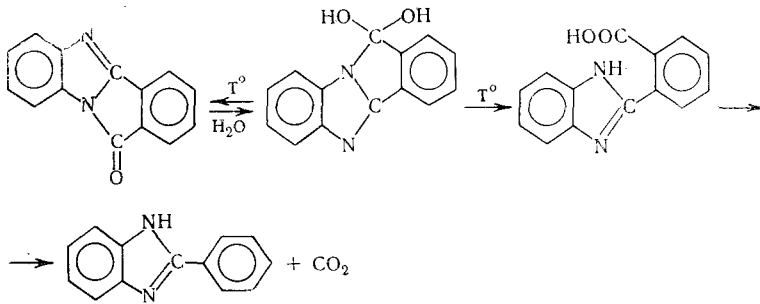
Продукты разложения	Продолжительность нагревания, час.					
	1	2	3	5	8	10
CO ₂	0,41	0,85	0,91	0,95	1,00	0,98
CO	0,014	0,015	0,016	0,018	0,021	0,023
H ₂	—	—	—	0,002	0,008	0,008
2-фенилбензимидазол	0,34	0,69	0,87	0,90	0,93	0,91

дазола и соотношения окислов углерода показали, что в температурном интервале 350—450° процесс распада 1,2-бензоилбензимидазола сопровождается в основном выделением CO₂ (рис. 1); при 450—550° развиваются процессы, связанные с образованием CO (табл. 1).

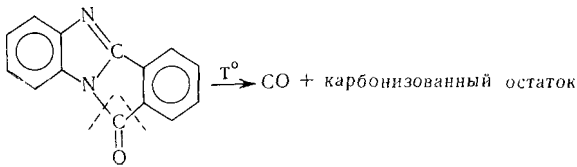
Исследование гидролитической устойчивости 1,2-бензоилбензимидазола в изотермических условиях при 425° в течение 10 час. показало, что уже через 3 часа процесс разложения заканчивается почти с количественными выходами CO₂ и 2-фенилбензимидазола (табл. 2).

Полученные данные позволяют сформулировать наиболее вероятный ход деструкции 1,2-бензоилбензимидазола в данных условиях:

I. Гетеролитический распад $\begin{matrix} >N-C \\ || \\ O \end{matrix}$ -связи бензоилбензимидазольного цикла



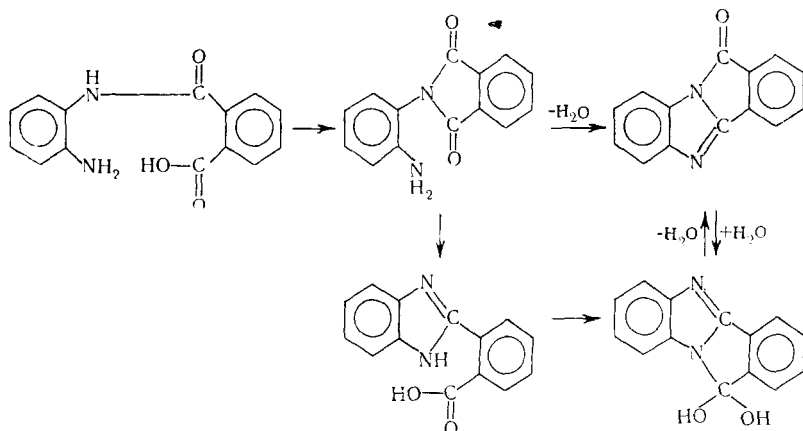
II. Гомолитический распад $\begin{matrix} >N-C \\ || \\ O \end{matrix}$ -связи



Отсюда следует, что в интервале 350 ÷ 450° распад 1,2-бензоилбензимидазольного цикла в присутствии влаги обуславливается в первую очередь реакцией высокотемпературного гидролиза. Выше 450° наряду с гидролизом начинает развиваться и гомолитический распад соединения, в результате которого образуются большие количества CO.

Поскольку ранее было показано ⁽¹¹⁾, что реакция циклизации N-(o-аминофенил)-фталановой кислоты до 1,2-бензоилбензимидазола

протекает по схеме:



полученные данные можно рассматривать как подтверждение равновесного характера рассматриваемой реакции циклизации (⁸).

Результаты, указывающие на протекание реакций высокотемпературного гидролиза, были получены и при исследовании термодеструкции полибензоилбензимидазола (см. табл. 1).

Таким образом, наличие CO_2 в продуктах деструкции полибензоилбензимидазолов в присутствии влаги является следствием не только дефектности макромолекул, которая связана с процессами незавершенности реакций циклизации (⁴, ⁶), но и реакцией высокотемпературного гидролиза 1,2-бензоилбензимидазольного цикла.

На основании полученных данных можно предположить, что незациклизованные звенья возникают в полигетероариленах не только вследствие определенных трудностей в ходе реакции циклизации, но и в результате гидролиза продуктов циклизации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. H. Bell, R. A. Javell, *J. Polym. Sci.*, **5**, A-1, 3043 (1967). ² R. A. Javell, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1137 (1968). ³ Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 422 (1968). ⁴ А. С. Телешева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 2309 (1971). ⁵ А. П. Рудаков, Ф. С. Флоренский и др., *Высокомолек. соед.*, **A14**, 169 (1972). ⁶ В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко и др., *Высокомолек. соед.*, **B13**, 732 (1971). ⁷ В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., *ДАН*, **200**, № 6, 1361 (1971). ⁸ И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов и др., *ДАН*, **198**, 597 (1971). ⁹ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 2090 (1969). ¹⁰ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *Высокомолек. соед.*, **A14**, 186 (1972). ¹¹ Р. Д. Кацарава, Кандидатская диссертация МХТИ им. Д. И. Менделеева, (1971).