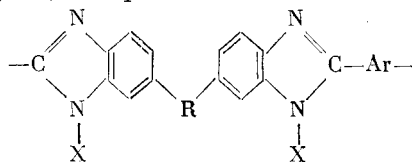


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,  
Н. М. КОЦОЕВА, В. В. РОДЭ

### ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Ароматические полимеры с бензимидазольными фрагментами в макромолекуле являются одними из наиболее термически устойчивых высокомолекулярных соединений (<sup>1, 2</sup>).

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования превращений при повышенных температурах в присутствии кислорода ряда полибензимидазолов следующего строения:



- I. Ar = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = H; II. Ar = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
III. Ar = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = O, X = H; IV. Ar = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>2</sub>, X = H.

Наряду с ними исследованию подвергали бензимидазолы, моделирующие элементарное звено полимеров: 2-фенилбензимидазол (V), 1-2-дифенилбензимидазол (VI), 4,4'-дифенилоксидибензимидазолил-2,2' (VII) и 2,2'-дифенилдибензимидазолилметан (VIII). Полимеры и модельные соединения были получены путем полициклизации соответствующих кислот и аминов (<sup>3-5</sup>). Очищенные вещества характеризовали и.к. спектрами, температурами плавления и элементарным анализом. Деструкцию полимеров проводили в изотермических условиях в интервале температур 250–700° (через 25°) в замкнутой системе при давлении кислорода 150 мм рт. ст. или на воздухе на весах непрерывного взвешивания (<sup>6</sup>). Разложение модельных веществ проводили в ампулах при давлении кислорода 700–750 мм рт. ст. в стальном термостатированном блоке, температуру в котором поддерживали с точностью ±1,5°.

Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе Цвет-4. Анализ низкомолекулярных продуктов проводили методом тонкослойной хроматографии и хроматографией на колонке, а также характеризовали их методами элементного анализа и и.к. спектроскопии. Как видно из данных, представленных на рис. 1, изменение веса полибензимидазолов I – IV наступает при температурах 250–300°. В отличие от многих других полигетероариленов (<sup>7</sup>) в области этих температур наблюдались не потери, а увеличение веса образцов; одновременно с этим отмечалось поглощение кислорода в системе (рис. 2). Уменьшение же веса образцов полимеров I – IV происходило при температурах выше 475–500°.

Как показали исследования, присес образцов полибензимидазолов составляет 1–2% (рис. 1) и, судя по данным элементного анализа, обусловлен исключительно поглощением кислорода. Уменьшение веса полимеров при прогреве выше 500–550° сопровождается выделением газообразных и низкомолекулярных продуктов: водорода, цианистого водорода, нитрилов и динитрилов соответствующих кислот. При этом их состав и соотношение во многом сходны с продуктами разложения этих полимеров в вакууме (<sup>8</sup>). Вместе с тем выделяются заметные количества H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>, а вещества аминного характера практически отсутствуют.

Медленнее других окисляется полимер II, при этом на ранних стадиях его окисления, как и в условиях термораспада, основным продуктом де-струкции является бензол. Это позволяет считать, что окисление N-фенил-замещенного полибензимидазола II развивается параллельно с термиче-ским разрывом связи азот — фенил.

Исходя из известных литературных данных (<sup>9, 10</sup>) о снижении устойчи-вости бензольного ядра, сопряженного с имидазольным циклом, следовало

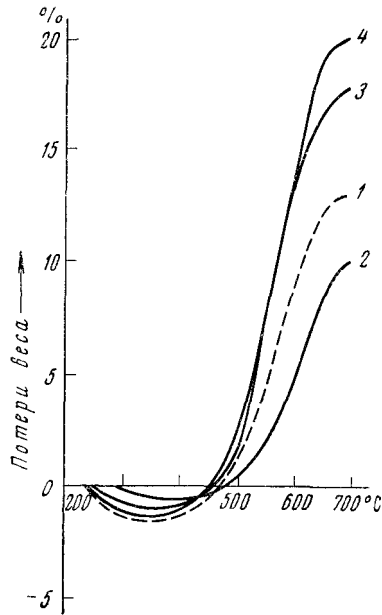


Рис. 1

Рис. 1. Глубина разложе-ния полибензимидазолов I (1), II (2), III (3) и IV (4) в присутствии кислорода в замкнутой системе в тече-ние 1 часа

Рис. 2. Поглощение кисло-рода в замкнутой системе при температурах 250° (1), 300° (2), 350° (3), 400° (4), 450° (5), 500° (6)

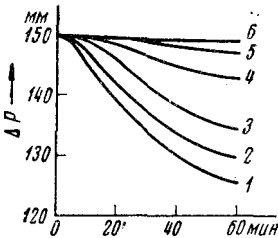


Рис. 2

предположить, что поглощение кислорода в процессе окисления полибен-зимидазолов связано прежде всего с реакционной способностью этих бензольных ядер. Это предположение нашло свое подтверждение при ана-лизе и.-к. спектров исходных и прогретых образцов полибензимидазолов. В спектрах окисленных полимеров, при сохранении основных характерных пиков исходных образцов, было отмечено появление полос поглощения карбонильных групп в области 1620, 1670 см<sup>-1</sup> (рис. 3а). Из литературы (<sup>11</sup>) известно, что подобные полосы характерны для производных 6,7-бен-

Таблица 1

Состав продуктов термоокислительной де-струкции модельных бензимидазолов (мол. %)

| Соедине-ние | Т-ра де-струк-ции, °С | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | Бензонит-рил |
|-------------|-----------------------|----------------|-----------------|------|-----------------|------------------|-------------------------------|--------------|
| V           | 400                   | 0,07           | —               | 57,7 | 106,0           | 2,17             | —                             | 0,07         |
|             | 450                   | 0,78           | —               | 50,6 | 215,3           | 3,43             | —                             | 0,12         |
|             | 500                   | 1,05           | 0,15            | 36,4 | 308,5           | 8,14             | 0,07                          | 0,17         |
| VI          | 500                   | 0,05           | —               | 12,9 | 37,4            | 0,75             | —                             | —            |
|             | 550                   | 0,19           | —               | 8,4  | 108,0           | 1,72             | 8,72                          | 0,09         |
|             | 600                   | 0,21           | 0,65            | 3,3  | 127,6           | 3,88             | 18,61                         | 0,18         |
| VII         | 400                   | 0,08           | —               | 55,1 | 232,2           | 3,19             | 0,28                          | 0,38         |
|             | 450                   | 0,26           | 0,22            | 30,3 | 805,5           | 6,67             | 0,67                          | 0,51         |
|             | 500                   | 1,50           | 1,60            | 18,9 | 1354,6          | 10,38            | 1,71                          | 0,67         |
| VIII        | 400                   | 0,08           | —               | 37,8 | 216,4           | 3,48             | —                             | 0,08         |
|             | 450                   | 1,98           | 0,12            | 15,0 | 906,7           | 7,27             | —                             | 0,11         |
|             | 500                   | 3,26           | 0,71            | 8,5  | 1380,0          | 12,18            | 0,48                          | 0,15         |

зимидазолхинона и, очевидно, свидетельствуют об образовании хиноидных структур и в случае окисления исследованных полибензимидазолов I—IV.

Для подтверждения этого аналогичному окислению были подвергнуты низкомолекулярные модельные бензимидазолы V—VIII. И в этом случае анализ п.-к. спектров в начальный период окисления показывает появление расщепленных полос поглощения в области 1625, 1670  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3б). Однако повышение температуры окисления модельных бензимидазолов

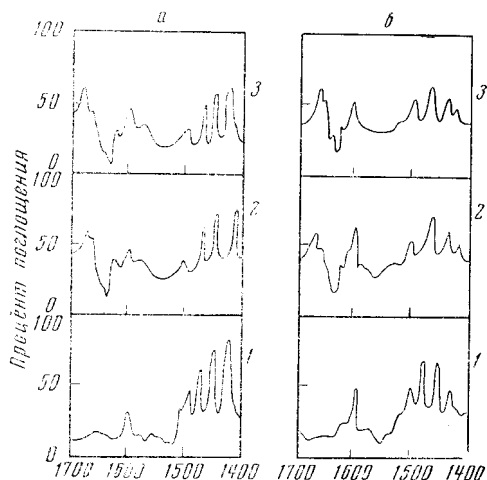


Рис. 3. И.-к. спектры исходных (1) и окисленных при 250° (2) и 300° (3) образцов полибензимидазола I (а) и 2-фенилбензимидазола V (б)

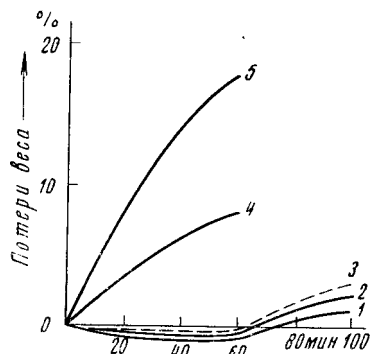


Рис. 4. Кинетические кривые окисления полибензимидазола III на воздухе при температурах 350° (1), 375° (2), 400° (3), 425° (4), 450° (5)

выше 400—500° приводит к их полному разрушению с выделением значительных количеств окислов углерода (табл. 1). Следует отметить, что скорости потерь веса полимеров заметно ниже соответствующих величин для модельных соединений, при этом абсолютные значения уменьшения веса полимеров в кислороде много меньше, чем при разложении их в вакууме (8). Также явление, на наш взгляд, связано со стабилизирующим действием образовавшихся полимерных хиноидных структур на устойчивость полибензимидазолов к окислению.

Проведение окисления полимеров на воздухе на весах непрерывного взвешивания показывает, что стабилизирующий эффект проявляется и в этом случае, когда при температурах 300—350° удастся отметить некоторое увеличение веса образцов с дальнейшим снижением скорости окисления полимеров (рис. 4).

Рассмотрение кинетики глубокого окисления полимеров на воздухе позволило найти значения эффективной энергии активации суммарного процесса деструкции (34—38 ккал.), а также значения предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса ( $0,8\text{--}5,4 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ ), величины которых указывают на радикальный характер развивающихся реакций.

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

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 VII 1972

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Lee, D. Stooffey, K. Neville, New Linear Polymers, London, 1968.
- <sup>2</sup> V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, J. Macromol. Sci., C5, 409 (1971).
- <sup>3</sup> H. Vogel, S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 541 (1961).
- <sup>4</sup> Г. М. Черкасова, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
- <sup>5</sup> Р. Д. Федорова, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
- <sup>6</sup> В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Зав. лаб., 30, 1518 (1964).
- <sup>7</sup> П. Н. Грибкова, В. В. Родэ и др., Высокомолек. соед., A12, 220 (1970).
- <sup>8</sup> В. В. Родэ, Н. М. Коцоева и др., Высокомолек. соед., A12, 1854 (1970).
- <sup>9</sup> К. Д. Неницеску, Органическая химия, 1, ИЛ, 1962.
- <sup>10</sup> Б. А. Порай-Кошиц, Л. Н. Кононова, Л. С. Эфрос, ЖОХ, 24, 507 (1954).
- <sup>11</sup> Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос, ЖОХ, 34, 1633 (1964).