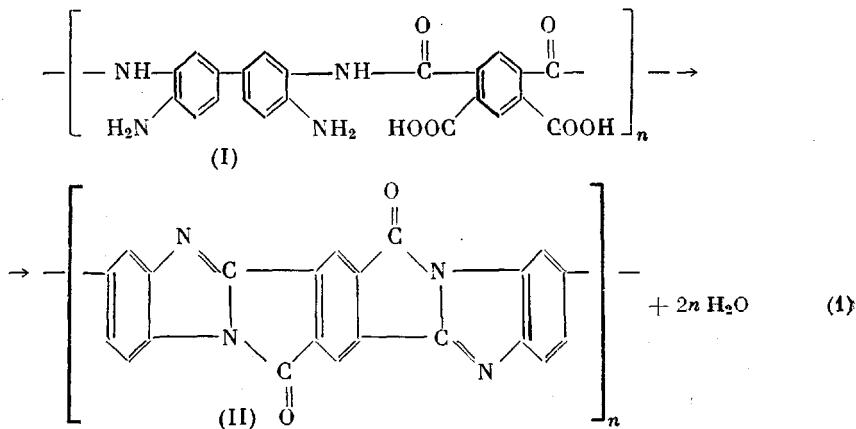


УДК 678.675:678.01:54:678.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИБЕНЗИМИЛАЗОПИРРОЛОНОВ

Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников

Среди синтезированных сравнительно недавно термостойких жесткоцепных гетероциклических полимеров особый интерес представляют так называемые лестничные или полулестничные полимеры, линейные цепи которых состоят из конденсированных ароматических и гетероциклических ядер. Исходя из общих представлений о влиянии строения цепи полимера на его термическую стабильность, можно ожидать, что термостойкость таких полимеров будет выше термостойкости полимеров соответствующего строения, но содержащих в цепи одинарные С—С- или С—Х-связи (Х — гетероатом). Однако, как показывают данные термогравиметрического анализа (ТГА), термическая стабильность лестничных и полулестничных полимеров, полученных, например, поликонденсацией ароматических тетрааминов с пиromеллитовым диангидридом (ПДА) [1–3], не превышает термической стабильности соответствующих полиимидов, синтезированных из ароматических диаминов и ПДА [4]. По-видимому, это объясняется присутствием в цепи полимеров каких-то дефектов, образующихся в процессе синтеза, особенно на второй стадии реакции — термической циклодегидратации, протекающей в твердой фазе полимера. Для проверки этого предположения нами было проведено изучение механизма и кинетики реакции термического превращения полиамидоаминокислоты (ПААК (I)), получаемой при поликонденсации ароматических тетрааминов с ПДА, в полибензимидазопирролон (II):



Так как растворитель (диметилформамид (ДМФ)) образует с ПААК комплекс, разлагающийся при температурах начала циклизации ПААК [1], нельзя применить метод ТГА для изучения кинетики циклизации. Поэтому в работе был использован метод ИК-спектроскопии. Ранее [1] показано, что в ИК-спектре циклизованной пленки полибензимидазопирролона появляется полоса при 720 см^{-1} , характерная для колебания пятичленного пирролонового цикла. По изменению интенсивности этой полосы мы могли судить о протекании реакций циклизации.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 3,3'-Диаминонитрофенол (ДАН) выделяли из тетрагидрохлорида ДАН нейтрализацией водной щелочью в соответствии с [5] и очищали двукратной сублимацией в вакууме, т. пл. 179—180°.

3,3'-4,4'-Тетрааминодифениловый эфир (ТАДФЭ) синтезировали, как описано в [6], т. пл. 150—151°.

ПДА получали из пиromеллитовой кислоты длительным кипячением в уксусном ангидриде и очищали сублимацией, т. пл. 284—286°. Очищенный ПДА хранили в эксикаторе над гидридом кальция.

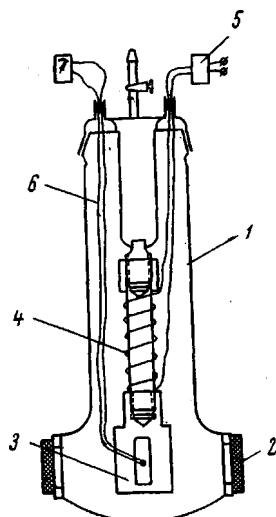


Рис. 1. Кювета для записи ИК-спектров пленок ПААК при различных температурах
Объяснение см. в тексте

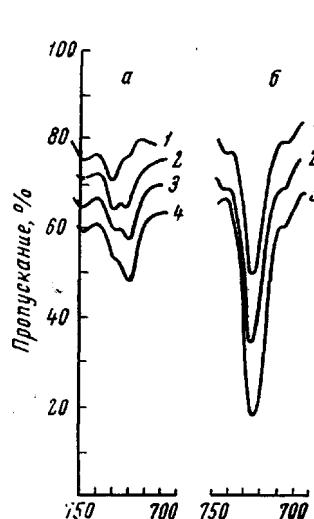


Рис. 2. ИК-спектры пленок ПААК (а) и полиамидокислоты (б), прогретых при 222°:
1—3; 2—6; 3—10; 4—25 мин.

o-Фенилендиамин выделяли из дигидрохлорида нейтрализацией 40%-ным водным едким натром и сублимировали, т. пл. 103—105°.

Фталевый ангидрид дважды перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, т. пл. 132—133°.

ДМФ сушили над фосфорным ангидридом, перегоняли в вакууме (т. кип. 65°/8 мм) и хранили в запаянных ампулах.

Поликонденсацию ПДА с ДАН или ТАДФЭ проводили по методикам, описанным в [2] или в [3]. Из свежих растворов ПААК в ДМФ отливали пленки толщиной 5—10 мк, которые сушили сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в вакууме (10^{-4} мм) при 100°. Циклизацию проводили при 300—400° в вакууме. Модельный 1,2-бензоилбензимидазол получали по [2] кипячением стехиометрических количеств *o*-фенилендиамина и фталевого ангидрида в нитробензоле, т. пл. 212°.

Методы проведения исследований. Для изучения кинетики циклизации ПААК была сконструирована специальная кювета, позволяющая одновременно с нагреванием пленок в вакууме регистрировать изменения в ИК-спектрах. Кювета (рис. 1) представляет собой стеклянный цилиндр 1 с двумя окошками из каменной соли 2. Между окошками помещен массивный медный блок 3, нагреваемый с помощью электропечи 4. Температуру блока регулировали с помощью прибора 5 и измеряли хромель-копелевой термопарой 6. Пленку ПААК зажимали в медном

блоке, кювету откачивали до остаточного давления 10^{-3} мм и помещали в кюветное отделение ИК-спектрометра UR-40. Контрольными опытами было показано, что заданная температура пленки достигается в течение первых 3–4 мин. и поддерживается с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Для определения оптической плотности D полос поглощения при 720 и 730 см^{-1} проводили базовую линию между 690 и 760 см^{-1} , и интенсивность каждого пика определяли графическим вычитанием из суммарного пика, представляющего собой наложение полос при 720 и 730 см^{-1} (рис. 2). Оптическую плотность вычисляли как $D = 2,3 \lg I_0 / I$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света.

TGA циклизованных полимеров проводили в вакууме с непрерывной откачкой летучих продуктов на торзионных весах при скорости нагревания образца $5^\circ/\text{мин}$. Для определения энергии активации деструкции по начальным скоростям разложения образцы нагревали на той же установке при постоянных температурах.

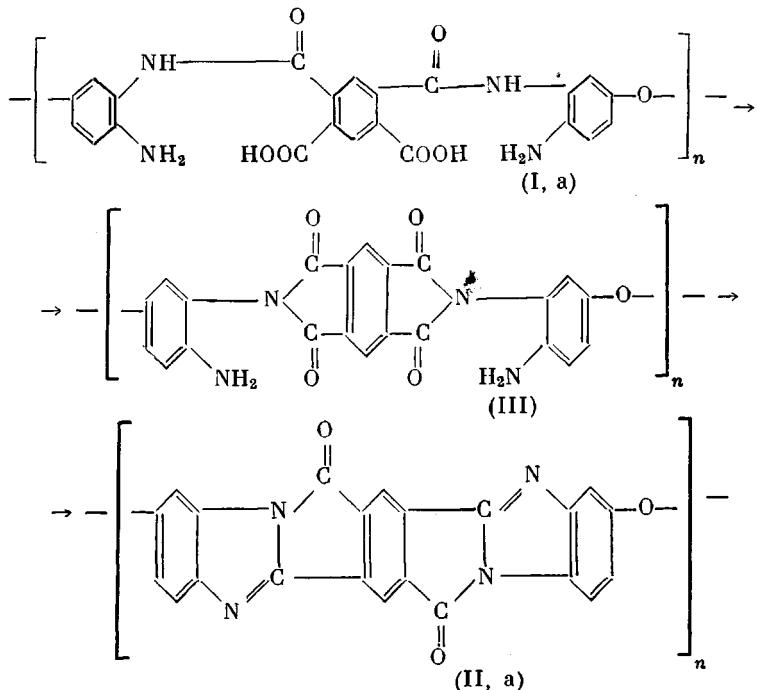
Газообразные продукты деструкции полимеров и модельного соединения анализировали на масс-спектрометре МИ 1305. В этих опытах деструкцию проводили в вакууме в замкнутом объеме (500° , 1 час).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а приведен ИК-спектр пленки ПААК из ПДА и ТАДФЭ в области 700 – 750 см^{-1} , записанный после прогрева пленки в течение 3, 6, 10 и 25 мин. при 222° , соответственно. Из рисунка видно, что вначале появляется полоса при 730 см^{-1} , а затем — пик при 720 см^{-1} , интенсивность которого возрастает во времени, тогда как при циклизации ПААК при температурах 300 – 400° наблюдается только одна полоса при 720 см^{-1} [1–3]. Для выяснения природы этого явления были поставлены параллельные опыты по циклизации при 222° пленки полиамидокислоты, полученной из ПДА и 4,4'-диаминодифенилового эфира. В этом случае происходит образование имидного цикла, и в ИК-спектре пленки наблюдается только одна полоса при 727 см^{-1} (рис. 2, б).

По литературным данным частота колебания имидного цикла в полимидах равна 725 – 730 см^{-1} и во всех случаях наблюдается только одна полоса.

Принимая во внимание этот результат, можно предположить, что реакция циклизации протекает в две стадии: сначала происходит замыкание имидного цикла с образованием промежуточного полиаминоимида (III)



который затем превращается в конечный полибензимидазопирролон. Так как на второй стадии реакции имидный цикл, превращаясь в пирролоновый, более жестко связывается с полимерной цепью, то следует ожидать уменьшения частоты колебания этого цикла, что и подтверждается на опыте.

Следует отметить, что при циклизации ПААК при температурах 150—160° в ИК-спектре наблюдается полоса только при 730 см⁻¹. Однако при этих температурах скорость образования имидного цикла мала, и степень превращения быстро достигает предельного значения. При температурах выше 250° методом ИК-спектроскопии не удается зарегистрировать образования промежуточного имидного цикла: по-видимому, при повышенных температурах стационарная концентрация их низка. Эти результаты находятся в согласии с результатами, полученными при циклизации модельной N-(o-аминофенил)фталамидной кислоты в 1,2-бензоиленбензимидазол [2].

Таким образом, определяя интенсивность полос при 730 и 720 см⁻¹ в ИК-спектрах циклизованных пленок, можно получить кинетические характеристики первой и второй стадий реакции циклизации. На рис. 3 приведены типичные кривые зависимости изменения оптической плотности пленок ПААК при 720 и 730 см⁻¹ от времени при постоянных температурах. Из рис. 3 видно, что образование имидного цикла протекает без какого-либо индукционного периода, тогда как кривые для полосы при 720 см⁻¹ носят S-образный характер, присущий кинетическим кривым последовательно протекающих реакций. Подобные кривые получены и при циклизации ПААК из ПДА и ТАДФЭ. Следует отметить, что степень превращения на первой и второй стадиях циклизации при постоянных температурах быстро достигает предельного значения и только при сравнительно высоких температурах (200°) на кривых «D₇₃₀ см⁻¹ — время» наблюдается максимум (рис. 3).

Такое «запределивание» кинетических кривых можно объяснить увеличением жесткости полимерных цепей, затрудняющей циклизацию. Это явление, наблюдающееся также при циклизации полиимидов [7], полибензоксазолов [8], по-видимому, является общим для циклизации жесткоцепленных ароматических полимеров и значительно затрудняет достижения полной степени циклизации. Так, в работе [9] показано, что полиимид из ПДА и 4,4'-диаминодифенилового эфира (промышленная Н-пленка) содержит до 20% незациклизованных амидных звеньев. Также не удается полностью зацикловать полибензимидазопирролоны [2, 10], жесткость цепей которых, по-видимому, выше, чем у полиимидов. Быстрое «запределивание» кинетических кривых циклизации, а также отсутствие значений коэффициентов экстинкции полос поглощения при 720 и 730 см⁻¹ не позволяет получить количественных кинетических характеристик реакции циклодегидратации.

Присутствие незациклизованных звеньев в молекулах полимера должно понижать его термическую стабильность. Поэтому наряду с изучением реакции циклизации ПААК нами по выделению летучих продуктов исследована кинетика термической деструкции циклизованных полибензимидазопирролонов. Оценка энергии активации деструкции полибензимидазопирролонов, полученных из ПДА и ДАБ или ТАДФЭ, из данных ТГА методами [11, 12], дает величину 30 ± 10 ккал/моль. Приблизительно такое же значение получено по начальным скоростям разложения полимера при постоянных температурах. Начальные скорости выделения летучих определяли по наклону кривых «количество летучих — время» (рис. 4). Полученные значения энергии активации близки к значениям энергии активации деструкции полiamидов (25—45 ккал/моль [13, 14]), поэтому можно было предположить, что слабыми участками полимерных цепей, подвергающимися деструкции, являются незациклизованные амидные звенья. В работе [9] показано, что присутствие амидных звеньев в непол-

ностью циклизованных полиимидов приводит к выделению значительных количеств CO_2 в результате гидролитического распада амидных связей и декарбоксилирования свободных карбоксильных групп, тогда как распад имидных циклов дает главным образом CO . Поэтому присутствие CO_2 в продуктах деструкции полиимидов или родственных им по строению полибензимидазопирролонов указывает на наличие в полимерных молекулах амидных звеньев. Для подтверждения предположения о неполной цикли-

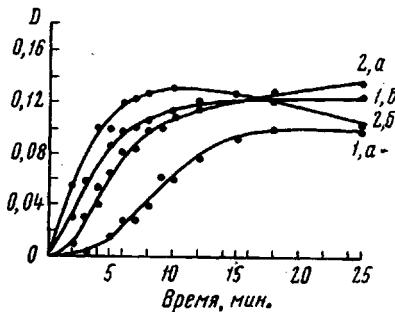


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) пленок ПААК при 720 (a) и 730 см^{-1} (b) от продолжительности прогрева при постоянных температурах: 1 — 173 , 2 — 200°

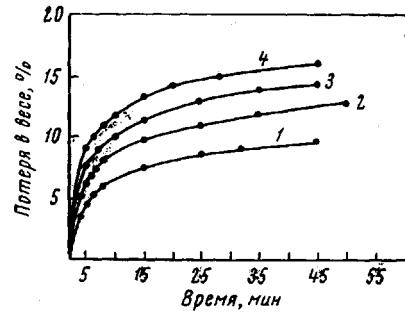


Рис. 4. Зависимость потери в весе образцов полибензимидазопирролона из ПДА и ДАБ от продолжительности прогрева при постоянных температурах:

1 — 531 , 2 — 545 , 3 — 550 , 4 — 568°

зации ПААК были анализированы продукты деструкции полибензимидазопирролонов из ПДА и ДАБ или ТАДФЭ и для сравнения — модельного 1,2-бензоиленбензимидазола. Результаты анализа показаны в таблице.

**Состав газообразных продуктов деструкции
1,2-бензоиленбензимидазола и полибензимидазо-
пирролонов**
(Циклизация 5 час., 400° , деструкция в вакууме
(10^{-5} мм) в запаянных ампулах в течение 1 часа
при 500°)

Компо- ненты	Содержание газообразных продуктов (%) при деструкции		
		полимера из ПДА и ДАБ	полимера из ПДА и ТАДФЭ
H_2	9,4	2,7	1,0
CH_4	5,3	—	—
HCN	0,1	—	—
CO	75,2	31,6	64,6
CO_2	8,0	65,7	34,1
Бензол	1,8	—	0,3
Толуол	0,2	—	—
Вода	Следы *	Следы *	Следы *

* Количественное определение воды затруднено тем, что большая ее часть адсорбируется на внутренних стенах системы напуска и камеры анализатора масс-спектрометра.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что даже после пятичасовой циклизации ПААК при 400° деструкция полимера приводит к выделению значительных количеств CO_2 , тогда как разложение модельного соединения протекает главным образом с выделением CO. Следовательно, наиболее слабыми участками полимерных цепей, деструктирующими в

первую очередь, являются незациклизованные амидные звенья. С этим, по-видимому, связан наблюдаемый нами факт [3], что выделение летучих продуктов деструкции полибензимидаэпирролонов почти полностью прекращается в первые 2—5 мин. прогрева образца.

Следует отметить, что в циклизованном полимере присутствуют не только амидные, но и аминоимидные звенья, образующиеся в результате неполного протекания первой стадии реакции циклизации. Подтвержде-

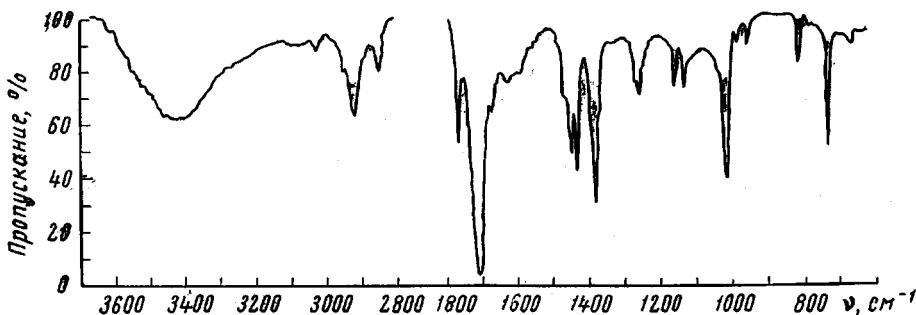


Рис. 5. ИК-спектр твердого продукта деструкции полибензимидаэпирролона из ПДА и ДАБ

нием этого предположения служит ИК-спектроскопический анализ твердых продуктов деструкции полибензимидаэпирролонов. При деструкции полимера из ПДА и ДАБ образуется светло-желтый воскообразный продукт (2—3% веса образца), ИК-спектр которого показан на рис. 5. В спектре наблюдаются полосы при 730 см^{-1} (колебание имидного цикла), 1715 и 1770 см^{-1} (антисимметричные и симметричные колебания карбонилов имида), указывающие на присутствие имидных звеньев. Наблюдается также слабая полоса при 1675 см^{-1} и полоса при 3400 см^{-1} . Первый пик обусловлен колебаниями $\text{C}=\text{O}$ в амивах, а второй — валентными колебаниями NH -связей. Эти результаты дают основание предположить, что исследуемый продукт представляет собой аминоимидные фрагменты цепей, образующиеся при разложении соседних амидных звеньев.

Таким образом, можно считать установленным, что деструкция полибензимидаэпирролонов протекает главным образом в результате разрыва незациклизованных амидных звеньев. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что термическая стабильность исследованных полимеров не превышает термической стабильности соответствующих полиимидов.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии изучена реакция термической циклодегидратации полiamиноамидокислот в полибензимидаэпирролоны. Показано, что реакция протекает в две стадии с образованием промежуточного полiamиномида.

2. Изучена кинетика термической деструкции полибензимидаэпирролонов. На основании сопоставления состава газообразных продуктов деструкции полимеров с кинетическими данными о циклизации и термической деструкции полибензимидаэпирролонов показано, что деструкция исследованных полимеров протекает главным образом в результате распада незациклизованных амидных звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977, 1965.
2. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Pausler, J. Polymer Sci., **A4**, 59, 1966.
3. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **172**, 1347, 1967.
4. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo etc., J. Polymer Sci., **A3**, 1373, 1965.
5. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A1**, 1531, 1963.
6. R. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 417, 1965.
7. J. A. Krenz, A. L. Endrey, F. P. Gray, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., **A4**, 2607, 1966.
8. И. Е. Карадаш, Диссертация, 1967.
9. S. D. Bruck, Polymer, **6**, 49, 1965.
10. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 3549, 1965.
11. L. Reich, J. Polymer Sci., **B3**, 231, 1965.
12. L. Reich, D. W. Levi, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3033, 1965.
13. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, **63A**, 269, 1959.
14. Е. П. Краснов, Диссертация, 1965, стр. 113.

THERMAL CYCLODEHYDRATION OF POLYAMINOAMIDOACIDS AND DEGRADATION OF POLYBENZIMIDAZOPYRROLONES

E. N. Teleshov, N. B. Fel'dblum, A. N. Pravednikov

Summary

Thermal cyclodehydration of polyaminoamidoacids into polybenzimidazopyrrolones has been studied by infrared spectroscopy. The reaction is shown to proceed into two stages with formation of intermediate polyaminoamide. Kinetics of thermal degradation of polybenzimidazopyrrolones has been studied. Comparison of composition of gaseous products of the polymer degradation with kinetics of cyclization and thermal degradation demonstrates that the process occurs mainly as degradation of uncyclized amide units.
