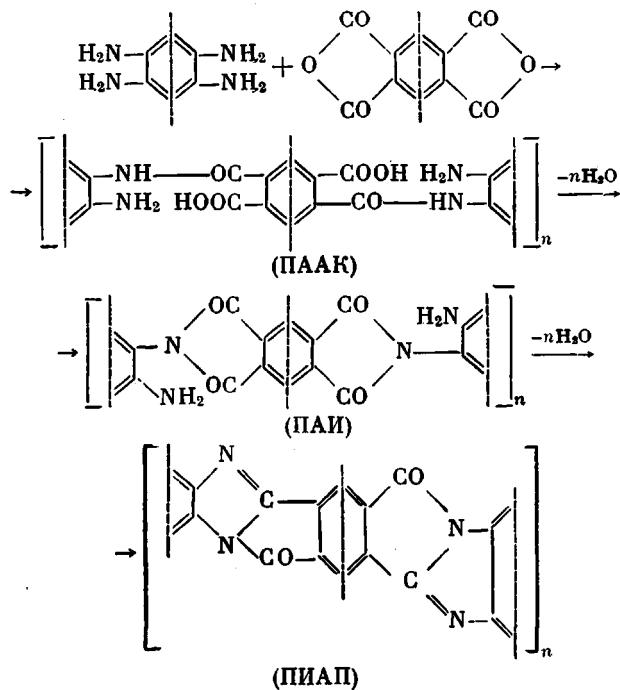


УДК 678.675:541.64:535-15

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДАЗОПИРРОЛОНОВ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон,  
Ф. С. Флоринский

В связи с проблемой повышения термостойкости полимеров большое внимание привлекают наряду с циклоцепными лестничные полимеры, в частности, полиимидазопирролоны (пирроны) [1–6]. Синтез пирронов осуществляется в три стадии, последовательность которых может быть представлена следующей схемой:



Первую стадию — взаимодействие ароматического тетраамина и дигидрида ароматической тетракарбоновой кислоты — проводят в высокополярном растворителе (диметилацетамиде, диметилформамиде и др.). Продукт этой реакции — полииаминоимидокислота (ПААК) — получается в растворе, из которого выделяется в виде пленки, волокна или порошка. При нагревании этих объектов происходят последовательные реакции дегидроциклизации с образованием полииамидоимида (ПАИ) и полиимидазопирролона (ПИАП). В работах [5, 6] образование имидных циклов наблюдалось при 130—160°, пирроновых — при 250—350°. Более подробных данных о ходе этих реакций в литературе до последнего времени не было.

Мономеры, использованные для синтеза полимидаэзоцирролонов

Полимер.	Диангидрид		Тетраамин	
	Формула	т. пл.	Формула	т. пл.
I		286—288		153—154
II		239—240		153—154
III		163—164		153—154
IV		286—287		153—154

В данной работе методом ИК-спектроскопии изучалась циклизация нескольких ПААК при их ступенчатой термообработке. Имелось в виду получение сведений о протекании этого процесса в обычно реализуемых на практике условиях и одновременно необходимых для постановки дальнейших исследований. Строение исходных для получения ПААК мономеров представлено в таблице.

#### Методика

**Получение мономеров.** Диангидрид 4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенила получали нагреванием 4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенилоскиса при 290°/80 мм [7]. Диангидрид 4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенилоскиса получали нагреванием 4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенилоскиса при 250°/80 мм [7]. Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина получали нагреванием бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина при 190°/80 мм [8]. Пиромеллитовый диангидрид возгоняли при 225—240° при остаточном давлении 1 мм. 3,3',4,4'-тетраамино-дифениловый эфир был получен из Института органической химии СО АН ССР. N,N-диметилформамид сушили над гидридом кальция и перегоняли в вакууме.

**Получение ПААК.** К раствору тетраамина в диметилформамиде при непрерывном перемешивании в атмосфере аргона присыпали небольшими порциями эквимолекулярное количество диангидрида. Реакцию с пиромеллитовым диангидридом проводили при —20—30°, с остальными диангидридами — при комнатной температуре. После прибавления всего диангидрида перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре. Затем вязкий раствор ПААК разбавляли диметилформамидом и отфильтровывали от геля. Количество образующегося геля было незначительным. Для определения характеристической вязкости  $[\eta]$  ПААК осаждали ацетоном, осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 20° до постоянного веса. Значения  $[\eta]$  для трех ПААК при 20° в диметилформамиде составляют: I — 0,75; II — 0,70; III — 0,40. Все эти полимеры были получены впервые.

**Обработка пленок.** Из растворов ПААК отливали пленки толщиной 4—5  $\mu\text{m}$ . Пленки прогревали в термокамере, продуваемой азотом, при повышении температуры от 80 до 400° ступенями по 10—30°. При каждой температуре образцы выдерживали 10 мин., а затем извлекали из термокамеры для регистрации их ИК-спектров на спектрофотометре UR-20.

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены примеры ИК-спектров полимеров I и IV на разных стадиях термообработки. У исходных образцов имеется широкая область поглощения 1660—1720  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная колебаниями C = O-групп амидокислоты.

На начальной стадии обработки (80—120°) появляются полосы, характерные для имидных циклов: 1780  $\text{cm}^{-1}$  в дублете с 1720, 1380  $\text{cm}^{-1}$  и в области 720—755  $\text{cm}^{-1}$  (положение полосы зависит от типа полимера). Начинает уменьшаться интенсивность полосы амида I. Интенсивность «имидных» полос возрастает до 200—250°, а затем начинает убывать.

После 120—150° появляется интенсивная полоса 1770  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям C=O-групп пирронового цикла. Возникает и растет по интенсивности полоса 1630  $\text{см}^{-1}$ . По-видимому, она относится к валентным колебаниям связи C=N, проявляющимся для разных соединений в области от 1480 до 1700  $\text{см}^{-1}$  [9]. В области частот плоскостных колебаний фенильных ядер возникает полоса 1470 и исчезает полоса 1510  $\text{см}^{-1}$ . По-видимому, эти полосы можно отнести к фенильным ядрам

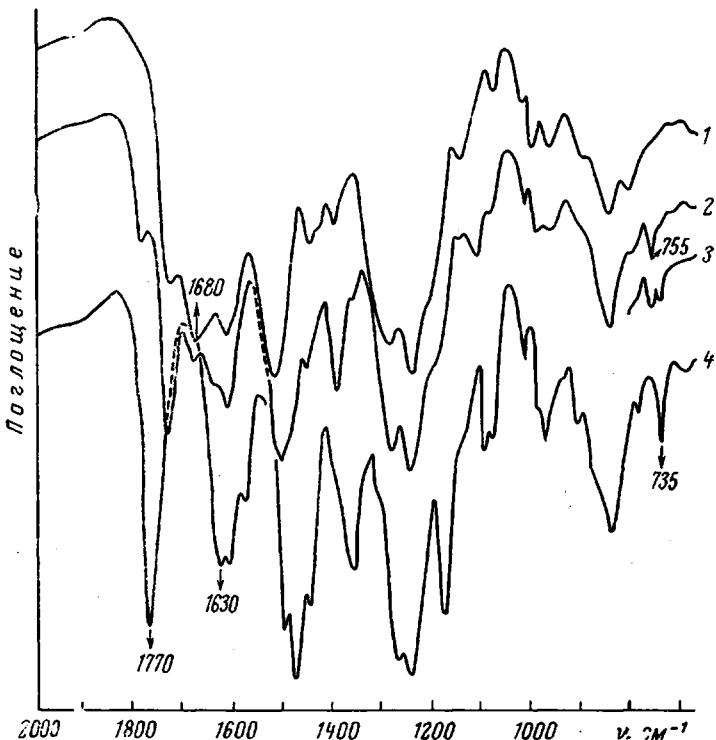


Рис. 1. ИК-спектры полимера I, полученного на основе 3,3',4,4'-тетрааминового эфира и диангидрида 4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)дифенила, на разных этапах термообработки:

1 — исходный образец, 2, 3, 4 — после прогрева соответственно при 170, 220 и 400° по 10 мин.

аминной компоненты звена, а изменение частоты связать с образованием примыкающих к ядрам пирроновых циклов. Подобные случаи известны [9]. Вместо имидной полосы в области 720—755  $\text{см}^{-1}$  возникает полоса примерно такой же интенсивности, но смещенная в область низких частот. Сдвиг по частоте ( $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ ) четко наблюдается для полимеров I, II, III, полосы узкие и хорошо разрешаются.

По спектрам, в основном методом базовой линии, рассчитывали оптические плотности  $D$  характерных полос для разных стадий термообработки. По значениям  $D$  определяли относительные концентрации:  $a$  — аминно-амидокислотных,  $i$  — имидных и  $p$  — пирроновых группировок. При этом предполагали, что всегда соблюдается условие

$$a + i + p = 1,$$

т. е. одновременно существует не более трех типов структур и только соответствующих принятой схеме превращений. Предполагалось также, что по температурным ходам оптической плотности можно обоснованно указать точки, где  $i$  и  $p$  принимают значения, равные (ближкие) 0 или 1.

На рис. 3,  $a$  показан ход изменения оптической плотности ряда полос для полимера I. Плотности «пирроновых» полос  $D_{735}$  и  $D_{1770}$  достигают

максимального значения при  $350^\circ$ . Было принято, что в этом случае  $p = 1$ , а уменьшение оптической плотности после прогрева при  $400^\circ$  обусловлено термодеструкционным распадом пирроновых циклов. Это позволяет рассчитать значения степени пирронизации  $p$  при всех остальных температурах. Как видно из рис. 3, б, расчет по обеим полосам дает примерно один и тот же результат.

После прогрева при  $170^\circ$  оптическая плотность имидной полосы  $D_{755}$  максимальна. Одновременно в спектре исчезают последние следы полосы

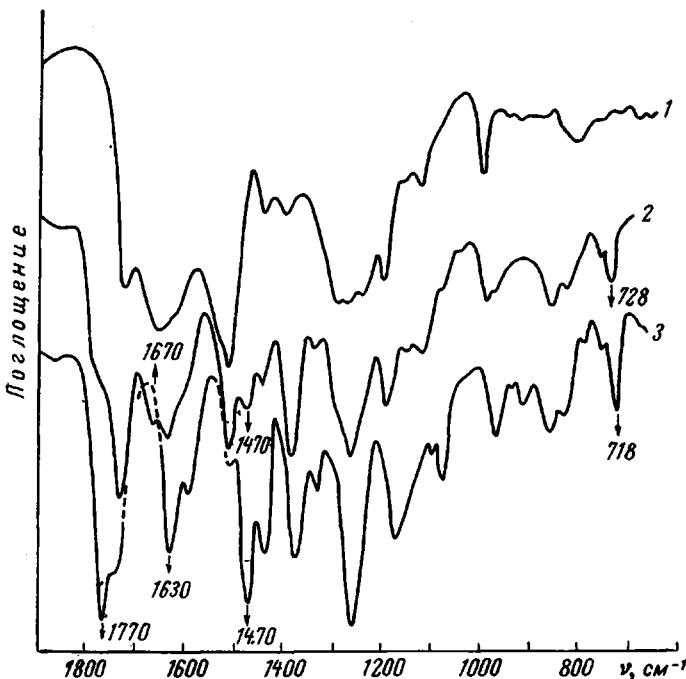


Рис. 2. ИК-спектры полимера IV, полученного на основе 3,3',4,4'-тетрааминового эфира и пиromеллитового диангидрида:

1 — исходный образец, 2 и 3 — после прогрева соответственно при  $200$  и  $415^\circ$  по 10 мин.

$1680 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, для температур  $\geqslant 170^\circ$  можно считать, что  $i + p = 1$ ,  $a = 0$ . При  $170^\circ$   $p = 0,22$  (рис. 3, б),  $i = 0,78$ . Последнее значение принималось в качестве нормировочного для расчета всей зависимости  $i$  от температуры ( $T$ ) (рис. 3, б, кривая 3), пользуясь температурным ходом оптической плотности полосы  $755 \text{ см}^{-1}$ \*. Часть кривой  $i - T$ , лежащую правее нормировочной точки, можно также построить по разности  $i = 1 - p$  (рис. 3, б, пунктир). Полного наложения на кривую 3 не наблюдается, однако различия не особенно велики ( $\Delta i_{\max} \sim 0,1$ ) и в известной мере дают представление о точности расчетов. По разности  $a = 1 - (i + p)$  можно рассчитать изменение содержания аминоамидокислотных группировок (рис. 3, б, кривая 4).

\* Нужно отметить, что полоса  $755 \text{ см}^{-1}$  не исчезает полностью после прогрева при  $350-400^\circ$ . Остаточная оптическая плотность составляет  $0,1-0,15$  от максимального значения (рис. 3, а). Это можно считать признаком сохранения в окончательно прогретом полимере некоторого количества имидных структур вследствие неучтенных побочных реакций или неполного превращения аминоимида в пиррон. В таком случае приведенные здесь значения  $p$  окажутся завышенными на  $10-15\%$ . Следует, однако, иметь в виду, что другие имидные полосы в тех же условиях исчезают полностью. Поэтому не исключено, что слабое поглощение при  $755 \text{ см}^{-1}$  могут иметь и пирроновые структуры. Тогда при расчете величины  $i$  в оптическую плотность  $D_{755}$  нужно вводить отрицательную поправку, пропорциональную  $p$  (так и было сделано в наших расчетах для данного случая).

Аналогичным путем были определены зависимости величин  $a$ ,  $i$  и  $p$  от температуры обработки для полимеров I, II и III. При этом существенных отличий от случая полимера I не было обнаружено.

Для полимера IV полосы, характерные для имидных и пирроновых структур, в области  $720-750 \text{ см}^{-1}$  не разрешались. Наблюдалась одна полоса, максимум которой при термообработке смещается от  $728$  до  $718 \text{ см}^{-1}$ . Интегральная оптическая плотность этой полосы возрастает до  $250^\circ$  и при

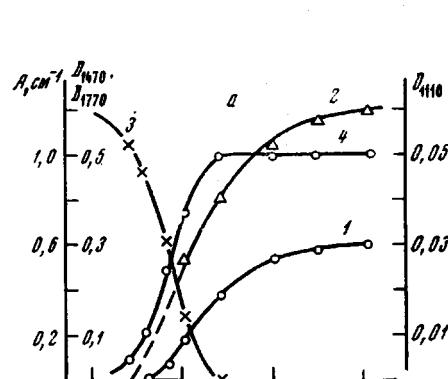
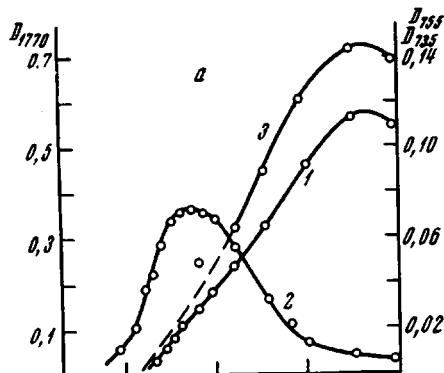


Рис. 3

Рис. 3. а — Изменение оптической плотности полос при термообработке полимера I: 1 —  $735$ , 2 —  $755$ , 3 —  $1770 \text{ см}^{-1}$ ; б — изменение величин  $a$ ,  $i$ ,  $p$  при термообработке полимера I: 1 —  $p_{1470}$ , 2 —  $p_{735}$ , 3 —  $i$ , 4 —  $a$

Рис. 4. а — Изменение оптической плотности полос при термообработке полимера IV: 1 —  $1470$ , 2 —  $1770$ , 3 —  $1110 \text{ см}^{-1}$ , 4 — интегральная оптическая плотность полосы  $728-718 \text{ см}^{-1}$ ; б — изменение величин  $a$ ,  $i$ ,  $p$  при термообработке полимера IV: 1 —  $(i + p)_{728-718}$ , 2 —  $p_{1470}$ , 3 —  $p_{1770}$ , 4 —  $i_{cp}$ , 5 —  $a_{vych}$ , 6 —  $a_{1110}$ .

дальнейшем прогреве не изменяется (рис. 4, а, кривая 4). Можно предположить, что эта полоса является суммой имидной и пирроновой полос с частотами, соответственно равными  $728$  и  $718 \text{ см}^{-1}$ . Тогда постоянство плотности означает, что при  $T \geq 250^\circ$   $i + p = 1$ ,  $a = 0$ \*. Последнее равенство подтверждается тем, что после прогрева при  $250^\circ$  исчезают следы полосы амид I при  $1670 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 4, а приведены также данные об изменении оптических плотностей полос  $1470$ ,  $1770$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$ . Последняя полоса полностью исчезает к  $250^\circ$  и связана, по-видимому, с аминоамидокислотными структурами.

По аналогии с предыдущими случаями были рассчитаны значения  $p$  — по полосам  $1770$  и  $1470 \text{ см}^{-1}$ ,  $i + p$  — по полосе  $728-718 \text{ см}^{-1}$ ,  $a$  — по раз-

\* Плато на кривой означает также, что коэффициент поглощения в данной области при переходе от имида к пиррону сохраняется примерно постоянным.

ности  $1 - (i + p)$  и по полосе  $1110 \text{ см}^{-1}$ . Величину  $i$  можно было рассчитать четырьмя разными способами по уравнениям

$$i = (p + i)_{718-728} - p_{1770}; \quad i = 1 - (a_{1110} + p_{1770});$$
$$i = (p + i)_{718-728} - p_{1470}; \quad i = 1 - (a_{1110} + p_{1770});$$

Приведенная на рис. 4, б кривая 4 построена по средним значениям  $i$ , вычисленным этими способами. При этом оказалось, что максимальное отклонение от среднего значения  $i$  составляет  $\pm 0,125$ , а среднеквадратичная ошибка, усредненная по всем температурам, составляет 0,036.

Как видно из предыдущего, строгое отнесение частот полос к определенным группам и типам колебаний провести не удалось. Тем не менее, поскольку интересующие нас структуры можно было характеризовать несколькими полосами и рассчитывать степени превращения несколькими взаимно контролирующими способами, картина хода последовательных процессов образования циклов, представленная на рис. 3 и 4, вполне достоверна.

Эти результаты показывают, что образование пирроновых циклов начинается до полного завершения первой стадии циклообразования — имидизации. При этом обнаруживается существенное различие между полимером IV, у которого циклообразующие реакционные группировки разделены цепью сопряженных связей и полимерами I, II и III, у которых цепь сопряжения прервана простыми эфирными группами. В первом случае образование имидных и пирроновых циклов начинается при более высоких температурах. Скорость пирронизации высока уже при малых степенях имидизации. В результате максимальное значение степени имидизации не превышает 0,3—0,4. Область температур, где одновременно существуют все три типа полимерных структур, весьма велика (от 150 до  $250^\circ$ , рис. 4, б). Для полимеров I—III начало появления имидных и пирроновых циклов смещено в сторону меньших температур на  $30$ — $50^\circ$  по сравнению с полимером IV. Области имидизации и пирронизации сильнее разнесены по температурной шкале и перекрываются значительно меньше. Максимальная степень имидизации достигает 0,8—0,9.

Количественные заключения о кинетике образования имидных и пирроновых циклов по приведенным данным сделать затруднительно. Ориентировочная оценка показывает, что энергии активации этих процессов близки.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы вторая и третья стадии процесса образования полиимидазопирроловонов.

2. В области температур примерно от  $120$  до  $240^\circ$  имидизация и пирронизация происходят одновременно, в большей или меньшей мере перекрываясь. Наибольшее перекрывание наблюдалось для полимера на основе пиromеллитового диангидрида.

3. Образование пирроновых циклов завершается не ниже  $350$ — $400^\circ$ , т. е. вблизи начала термодеструкционных процессов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977, 1965.
2. J. G. Colson, R. U. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 57, 1966.
3. F. Davans, C. Margvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
4. Н. А. Адрюса, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
5. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
6. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.

7. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Ж. органич. химии, 6, 88, 1970.
8. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Ж. органич. химии, 4, 774, 1968.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит. 1963.

---

**SYNTHESIS OF POLYIMIDAZOPYRROLONES AS STUDIED  
BY INFRARED SPECTROSCOPY**

*L. A. Latus, M. I. Bessonov, M. M. Koton,  
F. S. Florinskii*

S u m m a r y

Two last stages of synthesis of polyimidazopyrrolones based on 3,3',4,4'-tetraamino-diphenyl ether and different aromatic dianhydrides have been studied. At temperatures 120—240° C both reactions (imidation and pyrronation) occur practically simultaneously. Up to 350—400° C the polyaminoimid is converted into pyrron. The chemical structure of the dianhydride affects the rate of the process.

---