

УДК 541.64:542.952/954

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ  
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОПИРРОЛОНОВ И ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ  
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

***A. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников***

Свойства многих жесткоцепных полимеров, получаемых методами двухстадийной поликонденсации, должны в значительной степени зависеть от полноты проведения второй стадии реакции — внутримолекулярной циклодегидратации (циклизации). Действительно, присутствие даже незначительных количеств незациклизованных звеньев в исследованных полимерах (например, полипиромеллитимидах, полибензимидазопирролонах, полибензимидазолах, полибензоксазолах и др.) может привести к ухудшению многих свойств этих полимеров и прежде всего их термической стабильности, так как по своей природе незациклизованные участки цепей (чаще всего амидные группы) являются термически менее стабильными, чем циклические структуры конечных полимеров. По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что, несмотря на большие различия в структуре синтезированных за последнее время жестокоцепных ароматических полимеров, температуры начала разложения их лежат в довольно узком интервале ( $500$ — $550^\circ$ ) (см., например, [1—3]).

С другой стороны, исследование реакций циклизации полипиромеллитимидов [4], полибензимидазолов [5], полибензоксазолов [6] показывает, что во всех случаях зависимость степени циклизации от времени носит предельный характер. Такое поведение этих систем связано, по-видимому, с повышением жесткости полимерных цепей по мере протекания реакции. Действительно, в [4] показано, что энергия активации реакции циклизации полиамидокислоты (ПАК), полученной из 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) и пиromеллитового ангидрида (ПДА), практически не зависит от глубины превращения, в то время как энтропия активации изменяется при этом весьма существенно.

Ранее было высказано предположение о том, что присутствие незациклизованных звеньев в полипиромеллитимидах [7] или полибензимидазопирролонах [5] приводит к образованию в продуктах термической деструкции этих полимеров углекислоты в результате гидролитического распада амидных связей и декарбоксилирования карбоксильных групп. В настоящей работе это явление изучено более подробно и сделана попытка оценить полноту циклизации полибензимидазопирролонов и полипиромеллитимидов из данных масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов деструкции.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили пленки полипиромеллитимидов, полученных известными методами [8] из ДАДФО или бензидина и ПДА, и пленки полибензимидазопирролонов на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО) и ПДА [9]. Исходные диамины очищали перекристаллизацией в инертной атмосфере из этанола с последующей сублимацией в вакууме; т. пл. бензидина  $128$ — $129^\circ$ , а ДАДФО  $190,5$ — $191,5^\circ$ .

ТАДФО синтезировали как описано в [10]; т. пл.  $150$ — $151^\circ$ . ПДА очищали кипчением в уксусном ангидриде в течение 4 час. с последующей перекристаллизацией из уксусного ангидрида и сублимацией в вакууме; т. пл.  $286,5$ — $287^\circ$ .

2,5-Дикарбометокситерефталоилхлорид синтезировали из ПДА по методике [11]; т. пл.  $136$ — $137,5^\circ$ .

Поликонденсацию диаминов или тетрааминов с ПДА проводили в соответствии с [8, 9] в растворе в N,N-диметилацетамиде (DMA). Из реакционных рас-

творов отливали тонкие (до 10 мк) пленки, которые сушили в атмосфере аргона при 70° в течение 30 мин., а затем в вакууме при 100° в течение 12 час.

Логарифмическую вязкость 0,5%-ных растворов ПАК или полиаминоамидокислот (ПААК) в DMA измеряли при 25°.

Для циклизации пленки нагревали в вакууме с постоянной скоростью 2,5 град/мин до определенной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Перед деструкцией циклизованные пленки кондиционировали путем нагревания их в высоком вакууме при 100° в течение 1 часа.

Газообразные продукты деструкции полимеров анализировали на масс-спектрометре МИ-1305, а количество выделившегося газа определяли с помощью насоса Теллера. При изучении кинетики выделения газообразных продуктов деструкции ампулу с навеской полимера (15 мг) присоединяли к системе напуска масс-спектрометра и нагревали в изотермических условиях. Образующиеся газообразные продукты накапливались в баллоне напуска и через патекатель в молекулярном режиме натекания поступали в камеру анализатора масс-спектрометра; одновременно производили непрерывную запись ионного тока, соответствующего  $m/e$  28 (CO) или  $m/e$  44 (CO<sub>2</sub>). Таким образом, в каждом отдельном опыте непосредственно получали кинетическую кривую выделения CO<sub>2</sub>, а при расчете кривых выделения CO учитывали вклад массы 28 от углекислоты (8,7% от  $m/e = 44$ ). Для получения дифференциальных кривых выделения CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O навеску полимера помещали непосредственно в источник ионов масс-спектрометров и нагревали со скоростью 0,5 град/мин.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты анализа газообразных продуктов, образующихся на разной глубине деструкции полибензимидазопирролона (сумма CO и CO<sub>2</sub> принята за 100% \*).

В этих опытах ампулу с полимером прогревали при 500° сначала в течение 1 мин., образовавшийся газ анализировали, потом полностью удаляли из ампулы, а полимер снова прогревали еще в течение 2 мин., снова анализировали газ, откачивали ампулу и т. д.

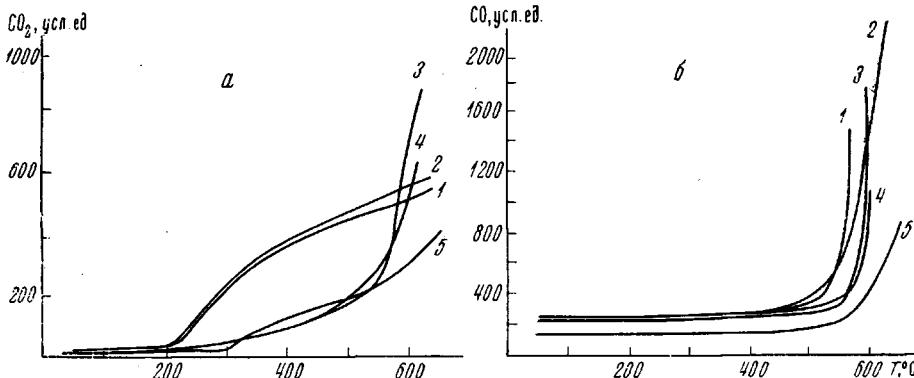


Рис. 1. Кривые выделения CO<sub>2</sub> (а) и CO (б) при нагревании пленок ПААК (1, 2) и ПАК (3—5) в динамических условиях со скоростью 2,5 град/мин:

1, 2 — ПААК из ПДА и ТАДФО; 3, 4 — ПАК из ПДА и ДАДФО; 5 — ПАК из ПДА и бензидина

Из табл. 1 видно, что на первых стадиях деструкции выделяется главным образом углекислота, а на более глубоких стадиях деструкции образование CO<sub>2</sub> практически прекращается.

Этот результат можно объяснить присутствием в полимере каких-то слабых связей, распадающихся на первых стадиях деструкции с выделением CO<sub>2</sub>.

\* Кроме CO и CO<sub>2</sub> в состав газообразных продуктов деструкции полибензимидазопирролона входят H<sub>2</sub> (1—7%), CH<sub>4</sub> (1—1,5%) и вода, количественное определение которой было затруднено тем, что при комнатной температуре значительная часть ее адсорбируется на внутренних стенах системы напуска и камеры анализатора масс-спектрометра.

Из рис. 1, а видно, что выделение  $\text{CO}_2$  начинается при температуре около 200 для ПААК и около 300° — для ПАК. По-видимому, это обусловлено тем, что при данных температурах с процессом циклизации начинает конкурировать реакция гидролиза незациклизованных амидных звеньев и декарбоксилирования карбоксильных групп. При более высоких температурах скорость выделения  $\text{CO}_2$  из ПААК заметно понижается, тогда как из ПАК,

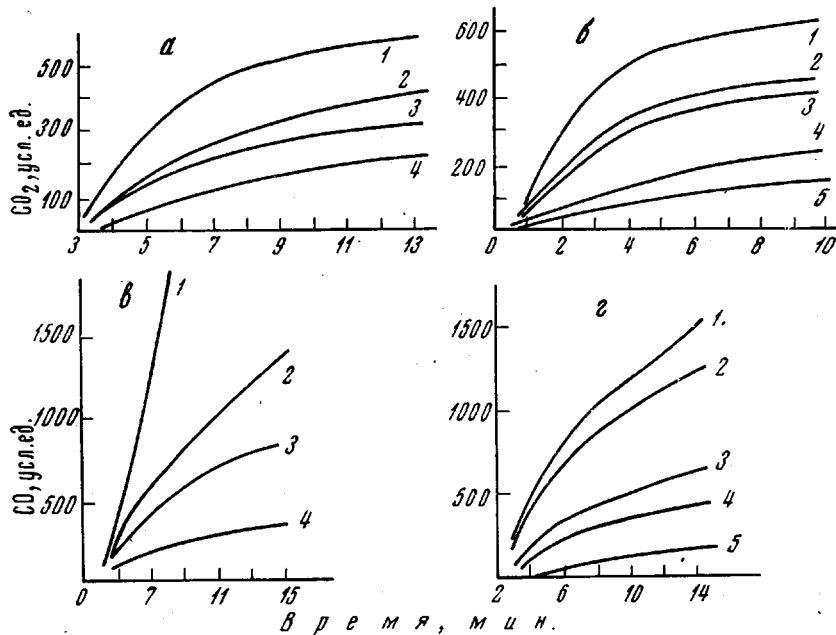


Рис. 2. Начальные участки кривых выделения  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при деструкции полипиромеллитимида (а, в) и полибензимидазопирролона (б, г)

Температура: а: 1 — 295, 2 — 280, 3 — 268, 4 — 253°; б: 1 — 245, 2 — 219, 3 — 204, 4 — 175, 5 — 163°; в: 1 — 564, 2 — 546, 3 — 538, 4 — 510°; г: 1 — 547, 2 — 530, 3 — 508, 4 — 494, 5 — 469°

наоборот, резко возрастает. Последнее явление, по-видимому, обусловленное превращениями уже зациклизованного полимера, будет обсуждено ниже. Выделение  $\text{CO}$  (рис. 1, б) в обоих случаях наблюдается лишь при температуре около 500° и, очевидно, связано с термическим разложением имидных и пирролоновых циклов.

Таблица 1

Количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в продуктах деструкции

Компоненты	Содержание $\text{CO}$ и $\text{CO}_2$ (%) в зависимости от продолжительности деструкции, мин.				
	1	2	3	5	15
$\text{CO}_2$	91,5	87,0	25,5	17,5	14,5
$\text{CO}$	8,5	13,0	74,5	82,5	85,5

В пользу предположения о том, что образование  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  при деструкции полиимидов и полибензимидазопирролонов обусловлено распадом незациклизованных и циклизованных участков полимерных цепей, соответственно, свидетельствуют также результаты изучения кинетики выделения этих продуктов при термической деструкции изученных полимеров. Энергия активации выделения  $\text{CO}_2$ , рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых (рис. 2, а, б), составила  $20 \pm 2$  ккал/моль для полипиромеллитимида и  $14 \pm 2$  ккал/моль для полибензимидазопирролона на основе ПДА и ТАДФО. Полученные значения довольно близки к величинам,

энергии активации гидролитического распада ароматических полiamидов (10—20 ккал/моль [12]). С другой стороны, энергия активации выделения CO<sub>2</sub> (рис. 2, в, г) составляет 60 ± 2 и 50 ± 3 ккал/моль соответственно. Последние величины соответствуют энергии активации термической деструкции полипиромеллитимидов [7] и полибензимидазопирролонов [13] указанного строения.

Дальнейшим подтверждением предположения о том, что источником выделения CO<sub>2</sub> являются незациклизованные участки полимерных цепей, служит независимость количества CO<sub>2</sub> от температуры в интервале температур 450—600° (рис. 3, а). Резкое возрастание выхода CO<sub>2</sub> из полипиромеллитимида при температуре около 500° (рис. 3, б) заставляет предположить, что в этих условиях существует какой-то другой механизм образования CO<sub>2</sub>. К этому выводу приводят также анализы кривых на рис. 1, а.

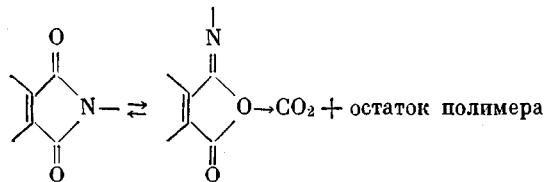
Для проверки этого предположения была осуществлена деструкция полипиромеллитимида на основе ДАДФО и ПДА в печном источнике ионов масс-спектрометра при непрерывном нагревании образца со скоростью 0,5 град/мин. Условия проведения этого опыта были таковы, что регистрировались дифференциальные кривые выделения воды ( $m/e = 18$ ), окиси углерода ( $m/e = 28$ ) и двуокиси углерода ( $m/e = 44$ ). Результаты опыта показаны на рис. 4, на котором видны четыре пика выделения CO<sub>2</sub> при температурах 160, 310, 420 и 500°.

Для проверки этого предположения была осуществлена деструкция полипиромеллитимида на основе ДАДФО и ПДА в печном источнике ионов масс-спектрометра при непрерывном нагревании образца со скоростью 0,5 град/мин. Условия проведения этого опыта были таковы, что регистрировались дифференциальные кривые выделения воды ( $m/e = 18$ ), окиси углерода ( $m/e = 28$ ) и двуокиси углерода ( $m/e = 44$ ). Результаты опыта показаны на рис. 4, на котором видны четыре пика выделения CO<sub>2</sub> при температурах 160, 310, 420 и 500°.

Рис. 3. Зависимость выхода CO<sub>2</sub> от температуры деструкции полибензимидазопирролона (а) и полипиромеллитимида (б). Продолжительность нагревания 0,5 часа

500° и три пика выделения воды при 150—160°, 300—310° и 420—500°. Пики при 150—160°, по-видимому, обусловлены выделением адсорбированных CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O из образца или распадом каких-то очень слабых связей. Образование воды при 300° можно объяснить завершением циклизации полимера, а CO<sub>2</sub> — одновременным гидролизом незациклизованных амидных звеньев. Возрастание выхода CO<sub>2</sub> выше 420°, наблюдающееся также на рис. 1, а и 3, б\*, и не сопровождающееся выделением воды, можно объяснить термическим разложением изоимидных циклов, которые в соответствии с [14] присутствуют в исходном полимере и могут образовываться при высоких температурах.

С этой точки зрения становится легко объяснимым наблюдаемое на рис. 1, а различие в ходе кривых выделения CO<sub>2</sub> выше 400°.



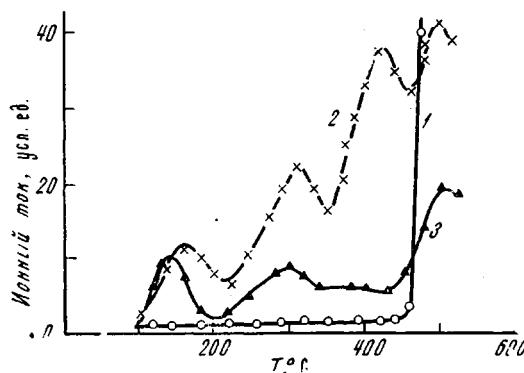
\* Некоторое несоответствие температур резкого возрастания выделения CO<sub>2</sub>, наблюдавшееся на рис. 1, а, 3, б и 4, связано с различием условий проведения опытов (динамический и изотермический нагрев, различная скорость нагревания и т. д.).

Таким образом, полагая, что распад амидокислотного или аминоамидокислотного звена сопровождается выделением четырех молекул  $\text{CO}_2$  [7], можно оценить полноту циклизации изученных полимеров по количеству выделившейся углекислоты. Следует, однако, иметь в виду, что если для полибензимидазопирролона количество  $\text{CO}_2$  практически не зависит от температуры в интервале 400—600°, то для полипиромеллитимида этот интервал значительно уже и лежит в пределах 420—470° (рис. 3, б).

В табл. 2 и 3 приведены полученные таким образом значения содержания незациклизованных звеньев в изученных полимерах, синтезированных

Рис. 4. Дифференциальные кривые выделения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  при нагревании полипиромеллитимида в источнике ионов масс-спектрометра со скоростью 0,5 град/мин:

1 —  $\text{CO}(m/e = 28)$ , 2 —  $\text{CO}_2(m/e = 44)$ , 3 —  $\text{H}_2\text{O}(m/e = 18)$



в различных условиях. Прежде чем рассматривать эти результаты, необходимо сделать два замечания. Во-первых, приведенные значения являются лишь ориентировочными, так как некоторое количество углекислоты может образоваться в результате распада концевых карбоксильных групп, изоимидных циклов и других неучитываемых связей; во-вторых, так как одновременно с гидролизом амидокислотных звеньев протекает и их доциклизация, то количество незациклизованных звеньев, определенное по выходу  $\text{CO}_2$ , будет, очевидно, заниженным. Однако, принимая во внимание, что скорость циклизации при больших степенях превращения и высоких температурах, по-видимому, значительно ниже скорости гидролиза и что для определения степени циклизации деструкцию полимеров проводили в запаянных ампулах, можно ожидать, что этот фактор не будет оказывать существенного влияния.

Из рассмотрения приведенных в табл. 2 и 3 данных можно заключить, что полiamидокислоты циклизуются значительно легче, чем соответствующие полiamиноамидокислоты. Если степень циклизации полипиромеллитимида достигает своего максимального значения уже при 250° и при дальнейшем повышении температуры циклизации не возрастает, то степень циклизации полибензимидазопирролона даже при 400° не превышает 80—90%, а при более низких температурах составляет около 70%\*. Этот результат можно отнести к более высокой жесткости полибензимидазопирролоновой цепи по сравнению с полипиромеллитimidной. Интересно, что проведение реакции циклизации в растворе в полифосфорной кислоте (при синтезе полимера из 3,3'-диаминобензидина и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты), где жесткость цепей, очевидно, не должна контролировать протекание реакций, позволяет получить практически полностью зациклизованный полимер.

Из табл. 3 также видно, что замена карбоксильной группы в полiamидокислоте на сложноэфирную значительно затрудняет протекание реакции циклизации, что находится в соответствии с результатами работы [16].

\* При 570° источником  $\text{CO}_2$ , по-видимому, служат и имидные циклы, которые являются промежуточными при циклизации полiamidoамидокислоты и должны рассматриваться как незациклизованные звенья [5]. Этим можно объяснить заниженное, на наш взгляд, значение степени циклизации полипиромеллитимида (78%), определенное в работе [7] по выходу  $\text{CO}_2$  при 610°.

Таблица 2

## Содержание незациклизованных звеньев в полибензимидацопирролонах \*

Исходные мономеры	η <sub>сг</sub> в DMA форполи- меров	Количество CO <sub>2</sub> при раз- личных температурах циклизации, мл/г			Содержание незациклизован- ных звеньев при различных температурах циклизации, %		
		300	350	400	300	350	400
ПДА + ТАДФО	1,14	80,0	48,3	29,5	36	21	13
ПДА + ТАДФО **	1,68	81,7	57,0	41,7	37	25	18
ПДА + ТАДФО ***	0,98	—	48	—	—	21	—
ВВВ ****	1,7 *****	1,5	—	—	—	0	—

\* Образцы прогревали при 570° в течение 1 часа.

\*\* Полимер получен при использовании 5%-ного избытка ПДА, что приводит к образованию некоторого количества поперечных спивок, распад которых увеличивает содержание CO<sub>2</sub> в продуктах деструкции.

\*\*\* Поликонденсация в растворе в диметилсульфокисиде.

\*\*\*\* Полибензимидацофенантролин, полученный из 3,3'-диаминобензидина и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте [15].

\*\*\*\*\* Характеристическая вязкость в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 3

## Содержание незациклизованных звеньев в полипиромеллитимидах

Исходные мономеры:	η <sub>сг</sub> в DMA форполи- меров	Температура циклизации, °C	Содержание незациклизованных звеньев, определенное при различных темпера- турах деструкции, %		
			420	450	470
ПДА + ДАДФО	1,51	250	2,3	3,9	3,3
ПДА + ДАДФО	0,91	250	—	—	5,1
ПДА + ДАДФО	0,91	300	—	—	5,2
ПДА + бензидин	1,55	250	3,6	—	7,5
ПДА + бензидин	1,55	300	—	5,8	—
ПДА + ДКМТФХ *	0,64	250	—	—	10

\* 2,5-Дикарбометокситерефталоилхлорид.

Совокупность приведенных в работе данных показывает, что при твердофазной циклизации пленок (и, по-видимому, волокон) на основе ПАК или ПААК получение полностью зациклизованных продуктов представляет значительные трудности.

Предлагаемый в работе метод полукачественной оценки полноты циклизации полимеров по количеству образующейся при деструкции углекислоты обладает более высокой чувствительностью, чем ИК-спектроскопические методы, и, по-видимому, может быть распространен и на другие полимеры, синтез которых протекает через стадию образования полиамидов (например полибензоксазолов, поли-1,3,4-оксадиазолов и др.).

## Выводы

1. Показано, что при термической деструкции полипиромеллитимидов или полибензимидацопирролонов выделение CO<sub>2</sub> обусловлено главным образом распадом незациклизованных участков полимерных цепей, а выделение CO — термическим разложением имидных или пирролоновых циклов.

2. Предложен метод оценки полноты циклизации исследованных полимеров по количеству выделяющейся при деструкции углекислоты.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, *J. Macromolec. Sci.*, A1, 7, 1967.
2. Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
3. J. I. Jones, *J. Macromolec. Sci.*, C2, 303, 1968.
4. J. H. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, G. E. Sroog, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 2607, 1966.
5. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
6. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед. A9, 1914, 1967.
7. S. D. Buijsk, *Polymer*, 6, 49, 1965.
8. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, *J. Polymer Sci.*, A3, 1373, 1965.
9. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Pocufler, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 59, 1966.
10. R. Foster, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A3, 417, 1965.
11. V. L. Bell, R. A. Jewell, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 3043, 1967.
12. Е. П. Краснов, Диссертация, 1965.
13. R. A. Jewell, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 1137, 1968.
14. F. P. Gay, C. E. Berg, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1935, 1968.
15. Van Deusen, R. R. Goins, A. J. Sicree, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1777, 1968.
16. С. Кисидзаки, Т. Мороваки, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 71, 1559, 1968.

## MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE<sup>a</sup> BEHAVIOR OF POLYBENZIMIDAZOPYRROLONES AND POLYPYROMELLITIMIDES AT ELEVATED TEMPERATURES

*A. S. Teleshova, E. N. Teleshov, A. N. Pravednikov*

### Summary

The evolution of CO and CO<sub>2</sub> during heat treatment of polybenzimidazopyrrolones and polypyromellitimides under isothermal and dynamic conditions has been studied by mass-spectrometry. It is shown that carbon dioxide is formed as the result of decomposition of uncyclized amido acid units in the polymers. A method is suggested for assessment of the completeness of cyclization of these polymers from the amount of carbon dioxide evolved.