

УДК 541.64:536.4:542.952/.954

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ  
СОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ  
*ортого*-АМИНОГРУППЫ

*Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов,  
А. Н. Праведников*

Ароматические полииимида можно модифицировать путем взаимодействия с активными группами, введенными в *ортого*-положение к имидному циклу. Примером такой модификации является получение полибензимидацопирролонов (пирронов), протекающее, как установлено [1, 2], через реакцию имидных циклов с первичными *ортого*-аминогруппами. В [3] получены полипиромеллитимиды с окси- и метоксигруппами в *ортого*-положении к имидному циклу и показано, что при высоких температурах происходит превращение имидных звеньев в бензоксазольные. Эти наблюдения указывают на принципиальную возможность своего рода полимераналогичных превращений в полииимидах и других подобных полимерах, содержащих подходящие *ортого*-заместители. Таким путем могут быть получены полимеры, прямой синтез которых двухстадийным методом затруднителен или даже невозможен. Превращения циклов при высоких температурах могут дать также сведения о характере начальных ступеней термической деструкции. Кроме того, интересно проследить влияние *ортого*-заместителей на процессы циклообразования при термической обработке продуктов поликонденсации и получить дополнительную информацию о механизме этих процессов.

В настоящей работе исследованы термические превращения полипиромеллитимидов, содержащих вторичные и третичные аминогруппы в *ортого*-положении к имидному циклу. В качестве диаминных компонентов синтеза полииимида использовали 1,3-диамино-4,6-дианилиновензол (ДДБ), ряд 4,4'-дизамещенных производных 3,3'-диаминодифенила со следующими заместителями:  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , а также 2,6-диаминопиридин (2,6-ДАП), в котором азот пиридинового ядра можно рассматривать как *ортого*-заместитель к образующимся имидным циклам. Нами установлено, что наличие вторичных *ортого*-аминогрупп в продуктах конденсации пиромеллитового диангидрида (ПДА) с названными выше диаминами приводит при термической обработке вплоть до  $400^\circ$  к сложным процессам образования и превращения циклов; в результате получаются N-замещенные полибензимидацолы, содержащие небольшое количество остаточных имидных циклов и в случае  $\text{o}-\text{NHCH}_3$ -групп, по-видимому, бензимидацопирролоновых (пирроновых) звеньев.

Результаты и их обсуждение

Продукты конденсации ПДА с ДДБ и 3,3'-диамино- $\text{N},\text{N}'$ -дифенилбензидином (ДДФБ) при нагревании до  $250^\circ$  в вакууме, как это установлено в работе [4], переходят в соответствующие полииимиды. Прогревание в вакууме при более высокой температуре ( $340-400^\circ$ ) приводит к почти полному исчезновению имидных полос при  $730$ ,  $1720$  и  $1780 \text{ см}^{-1}$  и появлению полосы при  $1630 \text{ см}^{-1}$  (в случае полимера из ДДФБ — при  $1640 \text{ см}^{-1}$ ), отнесенной нами к  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  бензимидацольного звена. Сохраняются полосы  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы при  $700$  и  $760 \text{ см}^{-1}$ . Весьма близкое сходство спектра 2 (рис. 1)

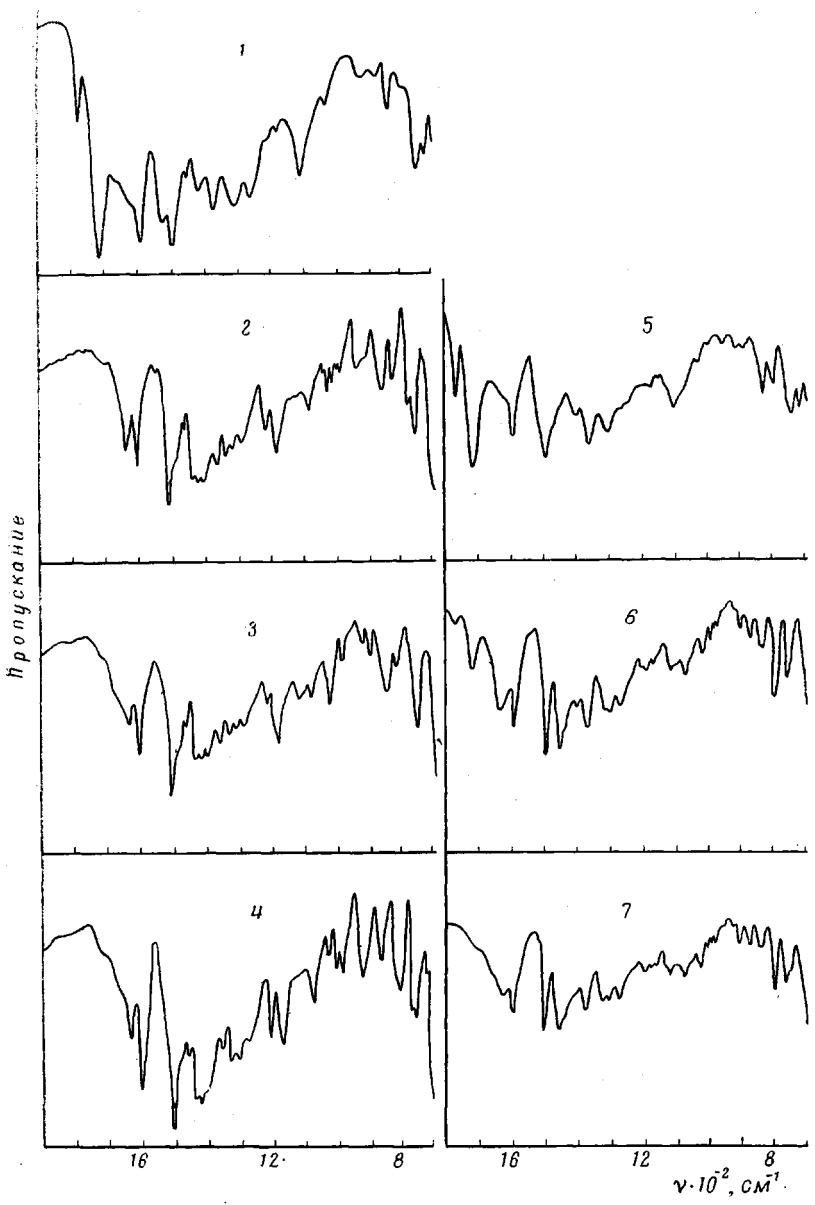
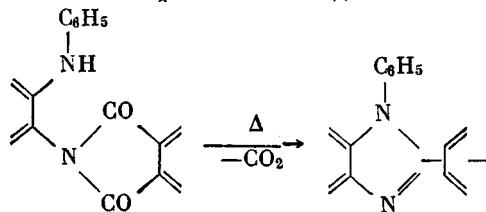


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — полипиромеллитимид из ДДБ, 2 — продукт его термообработки при  $370^\circ$  в вакууме в течение 2 час., 3 — поли-2,2'-(*n*-фенилен)-1,1'-дифенилбенз (1, 2; 4, 5) димидазол, 4 — поли-2,2'-(*m*-фенилен)-1,1'-дифенилбенз (1,2; 4,5) димидазол, 5 — полипиромеллитимид из ДДФБ, 6, 7 — продукты его термообработки в вакууме при  $370$  и  $430^\circ$  соответственно

со спектрами 3 и 4 подтверждает предложенную интерпретацию. На рис. 1 приведены также ИК-спектры полипиромеллитимида на основе ДДФБ (спектр 5) и продуктов его термической обработки в вакууме при  $370$  и  $430^\circ$  в течение 2 час. (спектры 6, 7). Спектр продукта, полученного при  $370^\circ$ , довольно близок к спектру полибензимидазола, синтезированного из ДДФБ иным путем [5]. Основываясь на этих наблюдениях, мы предположили, что при температурах  $\sim 370^\circ$  в результате взаимодействия имидных звеньев с расположеннымными в орто-положении к ним  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ -группами

ми происходит образование N-фенилбензимидазольных звеньев



При этом превращении газообразным продуктом является  $\text{CO}_2$ , почти количественное выделение которого определено масс-спектрометрическим и газохроматографическим методами. Термогравиметрическая кривая продукта конденсации ПДА и ДДФБ (рис. 2) обнаруживает две области потери веса. Первая связана с образованием полиимida и потерей воды и рас-

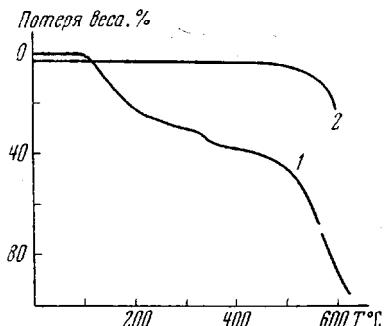


Рис. 2

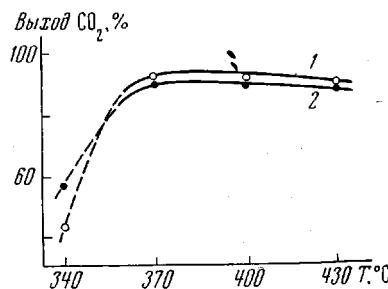


Рис. 3

Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиимидокислоты из пиromеллитового диангидрида и ДДФБ (1) и продукта термообработки при  $370^\circ$  в вакууме соответствующего полипиromеллитимида (2)

Рис. 3. Выход  $\text{CO}_2$  (в % от предельного) при термообработке в вакууме полипиromеллитимидов из ДДБ (1) и ДДФБ (2)

творителя (диметилацетамида), вторая — с превращением полиимida в полибензимидазол по приведенной выше брутто-схеме. Масс-спектрометрический анализ показывает, что состав выделяющегося при высокотемпературной обработке полиимидов газа зависит от температуры и от химической структуры полимера, но всегда  $\text{CO}_2$  является преобладающим компонентом (табл. 1).

Таблица 1

Состав газа при термообработке полиимидов

| Компонент   | Состав газа (%) при термообработке полипиromеллитимида из |         |       |
|---|---|---------|-------|
|   | ДДФБ  |         | ДДБ   |
|   | 370°  | 430°    | 430°  |
| $\text{CO}_2$   | 92,9  | 83,1    | 93,0  |
| CO  | 6,9   | 10,6    | 6,1   |
| $\text{CH}_4^*$   | 0,25  | 6,3     | 0,65  |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 0,8—0,9   | 0,9—1,0 | —     |
| $\text{C}_6\text{H}_6$  | 0,12  | 1,5     | 0,23  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})?$ | —   | 0,5     | Следы |

\* Вероятно, из остатков растворителя, включенных в полимерную цепь.

Продукт термической обработки при  $430^\circ$  полипиромеллитимида из ДДФБ имеет ИК-спектр (рис. 1, спектр 7), несколько отличающийся от спектра продукта термообработки при  $370^\circ$ . Вероятно, это связано с протеканием при  $430^\circ$  помимо основного превращения в значительной степени некоторых деструктивных процессов, что согласуется с изменением состава выделяющегося газа (табл. 1). Относительно большое количество  $\text{CO}_2$ , особенно при  $430^\circ$ , по-видимому, нужно отнести к декарбонилированию имидных циклов, происходящему в заметной степени при температурах выше  $400^\circ$  в обычных полиимидах [6]; следует учесть также длительность нагревания (2 часа).

Основное превращение в полибензимидацол сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ , поэтому количество  $\text{CO}_2$  можно рассматривать в качестве меры степени превращения имидных звеньев в N-фенилбензимидацольные. Результаты хроматографического определения  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры обработки полипиромеллитимидов на основе ДДФБ и ДДБ приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Каждый образец прогревали в течение 2 час. при данной температуре и затем анализировали. На рис. 3 количество выделившегося  $\text{CO}_2$  дано в процентах от максимального возможного, соответствующего полному превращению имидных циклов в бензимидацольные. Видно, что максимальная степень превращения достигается при  $\sim 370^\circ$  и составляет  $\sim 90\%$  и выше. При более высоких температурах количество выделившегося  $\text{CO}_2$  не увеличивается и даже имеет тенденцию к некоторому снижению, связанную, по-видимому с увеличением роли других превращений имидного цикла. Температуру  $\sim 370^\circ$ , вероятно, следует считать оптимальной для термического превращения полиимидов с орто-анилиногруппами в поли-N-фенилбензимидацолы.

При оценке степени превращения по выделившемуся  $\text{CO}_2$  возможна ошибка за счет оставшихся незациклизованными амидокислотных звеньев [6]; эту ошибку можно уменьшить, проводя имидизацию в течение длительного времени при  $250$ — $300^\circ$ , когда превращения имидных циклов в бензимидацольные практически не происходит. Выход  $\text{CO}_2$  при термообработке полиимida из ДДФБ при  $400^\circ$  в течение 2 час. после предварительного прогревания с непрерывной откачкой при  $250^\circ$  (5 час.) соответствует превращению 93—94% имидных звеньев. Прогревание в этих же

Таблица 2

Растворимость полимеров \*

| Растворитель                              | Растворимость полипиромеллитимидов из |       |                        |        | Растворимость полибензимидацолов из |       |                        |       |
|---|---------------------------------------|-------|------------------------|--------|-------------------------------------|-------|------------------------|-------|
|   | ДДБ после $170^\circ$                 |       | ДДФБ после $250^\circ$ |        | ДДБ после $370^\circ$               |       | ДДФБ после $370^\circ$ |       |
|   | А **                                  | Б **  | А                      | Б      | А                                   | Б     | А                      | Б     |
| Диметилформамид                           | +                                     | +     | —                      | +-     | —                                   | —     | —                      | —     |
| Диметилацетамид                           | +                                     | +     | —                      | +-     | —                                   | —     | —                      | —     |
| Диметилсульфоксид                         | +                                     | +     | —                      | +      | —                                   | —     | —                      | —     |
| Ацетонитрил                               | —                                     | —     | —                      | —      | —                                   | —     | —                      | —     |
| Серная кислота<br>(концентрированная)     | +                                     | + *** | —                      | +- *** | +-                                  | + *** | —                      | — *** |
| Муравьиная кислота<br>(концентрированная) | +-                                    | +     | —                      | +      | +                                   | +     | —                      | —     |
| Раствор KOH (25%)                         | —                                     | —     | —                      | —      | —                                   | —     | —                      | —     |

\* + растворим, — нерастворим, +- частично растворим.  
\*\* А — при комнатной температуре, Б — при температуре кипения.  
\*\*\* При  $200^\circ$ .

условиях полипиромеллитимида из 4,4'-диаминодифениламина, близкого по химическому строению к полимеру из ДДФБ и предварительно аналогично прогретого при 250°, дало количество CO<sub>2</sub> в 20 раз меньше, что указывает на незначительность вклада незациклизованных амидокислотных звеньев.

Термическое превращение полиимидов с орто-анилиногруппами в фенилированные полибензимидазолы происходит, вероятно, путем своеобразного аминолиза имидного цикла вторичной орто-аминогруппой и последующего декарбоксилирования образующейся COOH-группы. Не исключено, что аминолизу подвергается не имидный, а изоимидный цикл, существующий, как показано [7], в равновесии с имидным при высоких температурах.

Полимеры претерпевают изменения и во внешнем виде: темно-красные полипиромеллитимиды из ДДФБ и ДДБ приобретают после термообработки при 370° довольно светлую желто-коричневую окраску. После обработки при 430—450° окраска снова углубляется до почти черной, однако элементарный состав продуктов термообработки полиимida из ДДФБ при 370 и 430° почти одинаков. Полученные фенилированные полибензимидазолы обнаруживают довольно высокую термостойкость: они не теряют вес при повторном нагревании на воздухе до температур, превышающих температуру термообработки. Это иллюстрирует рис. 2, где приведена термогравиметрическая кривая для продукта термообработки при 370° полипиромеллитимида на основе ДДФБ. Пленки полученных фенилированных полибензимидазолов внешне не изменяются при длительном кипячении в концентрированных растворах щелочей. Данные о растворимости этих полимеров приведены в табл. 2.

Более сложная картина наблюдается, когда в орто-положении находится NHCH<sub>3</sub>-группа. Поликонденсация с небольшим избытком ПДА или при недостаточно интенсивном перемешивании приводит к образованию геля ввиду близкой активности всех четырех аминогрупп. В спектре исходного продукта конденсации (рис. 4, спектр 1) можно отметить полосы при 1730 ( $\nu_{C=O}$ ) группы COOH, 1670 и 1520  $\text{cm}^{-1}$  (по-видимому, I и II амидные полосы), широкий интенсивный пик при ~1620  $\text{cm}^{-1}$ . Прогревание при 200° приводит к исчезновению амидных полос и появлению

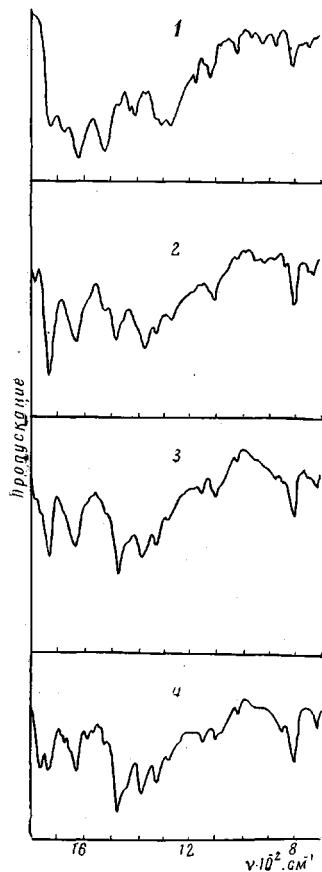


Рис. 4. ИК-спектры продукта конденсации ПДА с ДДМБ (1) и продуктов его термической обработки при 200, 300 и 400° (2—4) соответственно

имидных пиков при 730 и 1780  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса при 1625  $\text{cm}^{-1}$ , остающаяся после прогревания, отнесена нами к валентному колебанию C=N-связи бензимидазольного звена. Можно отметить небольшую интенсивность имидных пиков сравнительно с другими полосами, а также сравнительно с имидными полосами в других полиимидах, и высокую интенсивность карбоксильного поглощения при 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Последующее прогревание при 300° ведет к резкому уменьшению интенсивности имидных полос при сохранении полосы при 1625  $\text{cm}^{-1}$ . Появляются небольшие полосы при 1760 и 720  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к бензимидазопирролоновым (пирроновым) звеньям [1, 2]. Прогревание при 400° увеличивает интенсивность

этих полос при уменьшении интенсивности полосы группы COOH при  $1730 \text{ см}^{-1}$  и, по-видимому, сохранении интенсивности полосы при  $1625 \text{ см}^{-1}$  (предполагаемой  $\nu_{C=N}$ ), которая должна наблюдаться и в случае пирроновых звеньев. Сложный характер процессов, протекающих при термообработке, подтверждается видом кривой потери веса (рис. 5, кривая 1). По данным масс-спектрометрического анализа газ, выделяющийся после термообработки при  $300^\circ$ , состоит целиком из  $\text{CO}_2$ ; при  $350-400^\circ$  появляются заметные количества  $\text{CH}_4$  (до  $\sim 15\%$ ). Воду в этих измерениях вымораживали. В конечном продукте имеются полосы при  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к  $\nu_{C-N}$  группе  $\text{CH}_3$ .

Основываясь на приведенной выше интерпретации ИК-спектров, можно предположить образование в конечном продукте ( $400^\circ$ ) N-метилбензимидазольных и пирроновых звеньев. Конечно, имеющиеся данные не позволяют рассматривать механизм этих сложных превращений. Помимо реакций образования и превращения циклов при  $350-400^\circ$ , вероятно, протекают в некоторой степени процессы с отщеплением группы  $\text{CH}_3$ , на что указывает наличие метана в продуктах термообработки. Возможно, что часть  $\text{CH}_4$  образуется из остатков растворителя — N,N-диметилацетамида, являющихся концами полимерных цепей [8]. Метанол, который должен образоваться одновременно с пирроновыми звеньями, масс-спектрометрическим методом не обнаружен.

Пленки термически обработанного полимера из ПДА и ДДМБ — темно-красного («пиронового») цвета, обладают высокой механической прочностью ( $\sigma \approx 1300-1400 \text{ кГ/см}^2$  при  $\varepsilon = 9-11\%$  после 2 час. обработки при  $400^\circ$ ), не теряют веса при повторном нагревании на воздухе до температуры, при которой завершена обработка (по ТГА, рис. 5, кривая 2). Конечный продукт термообработки ( $400^\circ$ ) нерастворим в органических растворителях и холодной конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , он с трудом растворяется в горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Третичные орто-аминогруппы интересны, прежде всего, с точки зрения влияния на процесс имидизации соответствующих полиамидокислот. ИК-спектроскопическое изучение образования имидных циклов показало, что циклизация полипиромеллитамидокислот (ПАК) из 3,3'-диаминотетраметилендиамина (ДТМБ) и 2,6-ДАП начинается и завершается при существенно более низких температурах, чем для продукта конденсации ПДА с бензидином. При одних и тех же температурах в интервале до  $200^\circ$  скорости имидизации выше в случае орто-замещенных диаминов. По зависимости начальных скоростей от температуры оценены энергии активации имидизации, равные  $\sim 9,5 \pm 1$  и  $25 \pm 3,5 \text{ ккал/моль}$  соответственно для ПАК из ДТМБ и бензидина. Ускорение имидизации третичными орто-аминогруппами согласуется с известным [9, 10] ускоряющим действием третичных аминов. Но в отличие от результатов работы [10], третичные аминогруппы, являющиеся орто-заместителями по отношению к образующемуся имидному циклу, понижают энергию активации имидизации ПАК. В случае добавок третичных аминов [10] изменяется энтропия, но не энергия активации. Отсутствие данных по коэффициентам экстинкции для исследуемых полимеров не позволило определить абсолютные значения констант скорости и рассмотреть изменения предэкспоненциального множителя. По-видимому, в отличие от добавок третичных аминов, третичные орто-аминогруппы влияют не только на реакционную способность карбо-

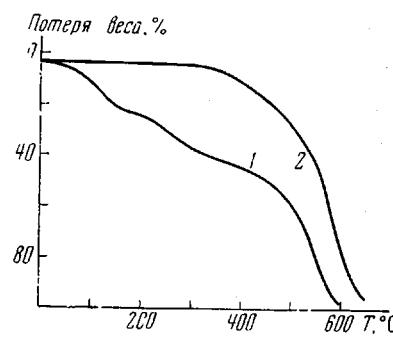


Рис. 5. Термогравиметрические кривые продукта конденсации пиromеллитового дianгида и ДДМБ (1) и продукта его термообработки при  $400^\circ$  (2)

ксилла, связывая протон, но и на активность водорода соприженной с ними амидной группы. Согласно реакционной схеме, предположенной в [10], при имидизации карбоксильная группа в виде аниона отрывается амидный водород. Третичные амины, введенные в пленку ПАК в виде добавок, связывают протон, резко увеличивая концентрацию карбоксилат-ионов, что и проявляется в увеличении предэкспоненты; энергия активации, определяемая отрывом Н, при этом не меняется.

Полипиromеллитимид из ДТМБ не является столь термостойким, как полиимиды из незамещенных органических диаминов: при 300° и выше он подвергается, согласно ИК- и ТГА-данным, значительным изменениям с потерей веса. В отличие от него полипиromеллитимид из 2,6-ДАП не теряет веса на воздухе до 450—460°. Из 2,6-ДАП и ПДА не удается получить высокомолекулярный продукт, способный образовать пленки, несмотря на высокую степень чистоты диамина; возможно, это связано с химическими особенностями самого диамина.

## Экспериментальная часть

Исходные соединения. ПДА дважды перекристаллизовывали из абсолютного ацетона [1], сублимировали в вакууме; т. пл. 285—286°.

N,N-Диметилацетамид (DMAA) сушили KOH, перегоняли, сушили CaH<sub>2</sub> и снова перегоняли в вакууме (т. кип. 55°/2 мм) над свежим CaH<sub>2</sub>.

ДДМБ и ДДФБ синтезировали согласно [12]. ДДМБ дважды перекристаллизовывали из свежеперегнанного толуола и сублимировали; т. пл. 185,5—186°. ДДФБ перекристаллизовывали также из толуола и сублимировали; т. пл. 204,5—205°.

ДДБ синтезировали из *m*-дихлорбензола, следуя [13] с изменением методики восстановления, для которого использовали гидразингидрат в присутствии никеля Ренея. Восстановление проводили в кипящем спирте. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из бензола, предварительно насыщенного аргоном; т. пл. 209—210°.

ДТМБ получали из N,N,N',N'-тетраметилбензидина [14], перекристаллизовывали из спирта и сублимировали; т. пл. 168—169°.

2,6-ДАП дважды перекристаллизовывали из бензола и сублимировали; т. пл. 120,5—121,5°.

Бензидин перекристаллизовывали дважды из спирта и сублимировали; т. пл. 128°.

Поликонденсацию ПДА с диаминами проводили согласно стандартным методикам [15] в растворе в DMAA. Из реакционных растворов отливали при 50—60° пленки полiamидокислоты (ПАК), которые затем сушили в вакууме (~10<sup>-2</sup> мм). Логарифмические вязкости 0,5%-ных растворов ПАК в DMAA при 25° составляли (даны амин и значение вязкости): 2,6-ДАП, 0,12; ДТМБ, 0,26; ДДБ, 0,3; ДДФБ, 0,3; ДДМБ, 1,0 и более, дж/г. В последнем случае получаются прочные и гибкие пленки, в случае ДТМБ, ДДБ и ДДФБ — хрупкие. Циклизацию ПАК проводили в вакууме при постоянной откачке. Для изучения кинетики имидизации отливали пленки толщиной 5—10 мк, которые затем сушили в высоком вакууме при 100°.

Термическую обработку полиимидных пленок проводили как в откаченных и запаянных ампулах, так и при постоянной откачке. Отмечено, что наибольшая полнота превращения в полибензимидазолы достигается при первом способе.

Элементарный состав продукта термообработки полиимida из ДДФБ и ПДА при 370°, %: C 80,16, H 4,31, N 12,9; при 430°: C 80,93, H 4,35, N 12,7. Рассчитано для поли-2,2'-фенилен-1,1'-дифенил-6,6'-дибензимидазола, %: C 83,48; H 4,34; N 12,17; для полипиromеллитимида из ДДФБ: C 74,45; H 3,65; N 10,22%.

Методика измерений. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре UR-10. Кинетику имидизации изучали в специальной кювете, подобной описанной в [2]. Температуру поддерживали с точностью ±1° с помощью специального регулирующего устройства. Скорость имидизации определяли по изменению интенсивности полосы при 730 см<sup>-1</sup>. Из полученных зависимостей оптическая плотность — время определяли начальные скорости имидизации для каждой температуры.

Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе МИ-1305.

Хроматографическое определение CO<sub>2</sub> проводили на газовом хроматографе с колонкой, наполненной активированным углем. Длина колонки 70—80 см, газ-носитель — гелий.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Оксентьевич, А. С. Телешовой, Н. В. Зикеевой и В. А. Рогинскому за помощь в проведении масс-спектрометрического и хроматографического анализа газов.

## Выводы

1. Показано, что при термической обработке в вакууме полипиромеллитимидов, содержащих *ортого*-анилиногруппы, в интервале температур 340—430° происходит почти полное превращение имидных звеньев в N-фенилбензимидазольные с отщеплением CO<sub>2</sub>. Оптимальная температура превращения ~370°, при 400° и выше становятся заметными побочные процессы.

2. Обнаружено, что при термической обработке в вакууме продукта конденсации пиромеллитового диангидрида с 3,3'-диамино-N,N'-диметилбензидином в интервале температур 100—400° наблюдается сложный цикл превращения, приводящий к полимеру, содержащему, по-видимому, N-метилбензимидазольные и бензимидазопирролоновые звенья.

3. Установлено, что третичные аминогруппы, находящиеся в *ортого*-положении к образующемуся имидному циклу, ускоряют имидизацию; при этом понижается энергия активации по сравнению с полиамидокислотами без заместителей.

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

Поступила в редакцию  
11 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Pauffler, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 59, 1966.
2. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Прavedников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
3. И. Е. Кардаш, А. Н. Прavedников, Высокомолек. соед., B9, 873, 1967.
4. В. В. Коршак, А. Л. Русаков, Р. Д. Кацарава, Д. С. Тугушин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1654.
5. Г. М. Черкасова, Диссертация, 1969.
6. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Прavedников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.
7. F. P. Gay, C. E. Veggur, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1935, 1968.
8. А. Я. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970.
9. Пат. США 3242136, 1966.
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Day, C. E. Sroog, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 2607, 1966.
11. M. L. Wallach, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 653, 1967.
12. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. В. Конылов и др., Химия гетероциклич. соед., 1968, 339.
13. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, A1, 1537, 1963.
14. F. Bell, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2710.
15. G. M. Bowers, L. M. Frost, *J. Polymer Sci.*, A1, 3435, 1963.

---

## THERMAL TRANSFORMATIONS OF AROMATIC POLYIMIDES CONTAINING SECONDARY AND TERTIARY *ortho*-AMINO GROUPS

N. D. Malegina, B. V. Kotov, V. V. Kopylov, A. N. Pravednikov

### Summary

It is shown that during heat treatment in vacuo of polypyromellitimides containing *ortho*-anilino groups, in the temperature range 340—430° imide units are almost completely converted to N-phenylbenzimidazole units with elimination of CO<sub>2</sub>. The optimum conversion temperature is ~370°, side reactions becoming apparent at 400° and over. It has been found that during heat treatment in vacuo of the condensation product of pyromellitic dianhydride with 3,3'-dimino-N,N'-dimethylbenzidine in a wide temperature range, from 100 to 400°, a complex cycle of transformations occurs, which yields a polymer containing apparently N-methylbenzimidazole and benzimidazopyrrolone units. The tertiary amino groups in *ortho*-position to the imide ring being formed accelerate imidization, which decreases the activation energy, as compared with polyamido acids without substituents.