

УДК 678.6 : 536.4

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ  
ТЕРМОСТОЙКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*A. Н. Праведников, И. Е. Кардами, Э. Н. Телешов,  
Б. В. Котов*

Среди известных в настоящее время термостойких полимеров полигетероциклы (полиимида, полибензимидазолы, полибензоксазолы и т. д.) представляют наибольший интерес в связи с их высокой термостойкостью и выдающимися физико-механическими характеристиками. Основным способом получения большинства из этих полимеров является двухстадийный метод. Этот метод состоит в получении на первой стадии перерабатываемого (растворимого или плавкого) форполимера, который на второй стадии в результате термической или химической обработки переводится в термостойкий гетероциклический полимер. Свойства конечных полимеров в значительной степени определяются условиями проведения обеих стадий, которые должны обеспечивать достижение максимально возможного молекулярного веса и полноты превращения форполимера в конечный полигетероцикл. В связи с этим возникает необходимость подробного изучения кинетики и механизма реакций поликонденсации и циклизации. В работе рассматриваются некоторые закономерности взаимодействия ароматических ди- и тетрааминов с производными карбоновых кислот, приводящего к образованию форполимеров, термическая циклизация форполимеров, и некоторые факторы, влияющие на термостабильность гетероциклических полимеров.

**Поликонденсация. Взаимодействие ароматических аминов  
с производными карбоновых кислот**

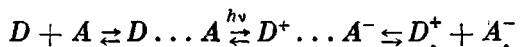
Общим для синтеза большинства гетероциклических полимеров (табл. 1) является получение на первой стадии ароматического полиамида, содержащего в орто-положении функциональные группы (например COOH, NH<sub>2</sub>, OH или CONH<sub>2</sub>) при поликонденсации ароматических ди- и тетрааминов с производными карбоновых кислот (диангидридами или дихлорангидридами). Таким образом, реакции роста макромолекул форполимеров представляют собой последовательные реакции ацилирования ароматических аминов, протекающие по механизму нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода. Они обычно рассматриваются как атака карбонильного атома углерода производного карбоновой кислоты неподеленной электронной парой нуклеофила (амина) с последующим вытеснением пары электронов, образующей C=O-связь, на атом кислорода и образованием новой C—N-связи. При этом возможно образование сравнительно стабильного промежуточного продукта с тетраэдрическим карбонильным атомом углерода и отрицательным зарядом на кислороде.

Таблица 1

Основные классы гетероциклических полимеров и исходные соединения для их синтеза

| Исходные соединения |                      | Формула повторяющегося звена |                  | Название конечного полимера |
|---------------------|----------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| аминная компонента  | кислотная компонента | Форполимер                   | конечный полимер |                             |
|                     |                      |                              |                  | Полиимиды                   |
|                     |                      |                              |                  | Полибензимидазолы           |
|                     |                      |                              |                  | Полибензоксазолы            |
|                     |                      |                              |                  | Пирроны                     |
|                     |                      |                              |                  | Полиизоиндолхиназолидионы   |
|                     |                      |                              |                  | Полибензоксазины            |
|                     |                      |                              |                  | Полихинаэлидинионы          |

Нам представляется весьма перспективным рассмотрение механизма такого рода реакций с точки зрения электронодонорно-акцепторного взаимодействия реагентов, позволяющее более детально подойти к механизму реакций. Оно возникает в результате электронного взаимодействия между молекулами (*D*), обладающими сравнительно низким потенциалом ионизации, и соответственно молекулами (*A*), имеющими определенное сродство к электрону, и приводит к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ)



Донорно-акцепторное взаимодействие удерживает реагирующие молекулы друг возле друга в определенной конфигурации, способствуя образованию

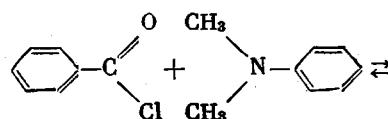
переходного состояния реакции, и непосредственно влияет на его энергетику.

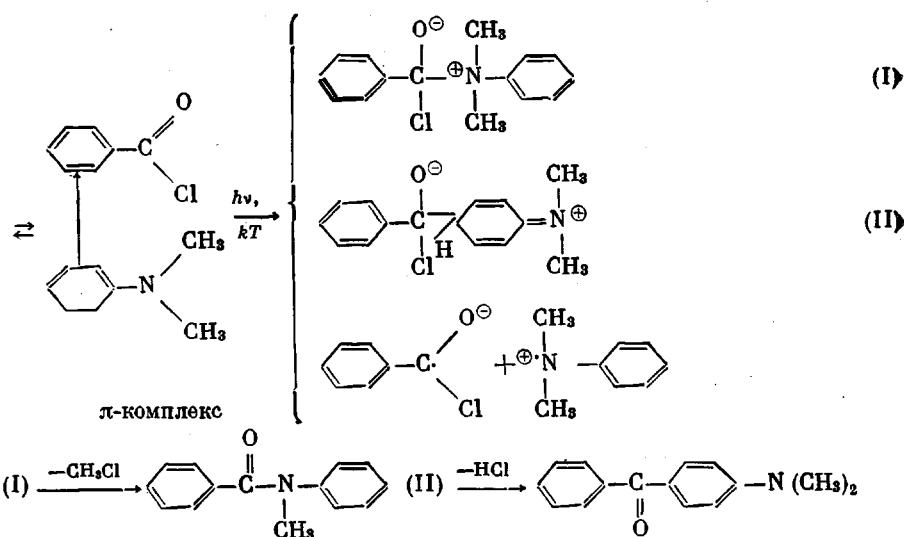
Обычно образование КПЗ идентифицируется по появлению полосы поглощения, отсутствующей в электронных спектрах отдельных компонентов, т. е. полосы, соответствующей переходу из основного в возбужденное состояние комплекса.

При проведении поликонденсации пиromеллитового диангидрида с различными ароматическими диаминами нами было отмечено образование КПЗ по появлению быстро исчезающего окрашивания раствора [1]. В случае слабоосновных диаминов в определенных условиях были выделены и твердые комплексы [2]. Однако сравнительно высокие скорости реакции ароматических аминов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот делают затруднительным в большинстве случаев идентификацию и характеристику донорно-акцепторного взаимодействия в этих системах. Удобными объектами для этой цели являются третичные амины, реакции которых с производными карбоновых кислот протекают только в сравнительно жестких условиях (температура, фотооблучение).

Исследование электронных спектров ряда систем хлорангидрид и ангидрид — третичный амин показало [1, 3], что появляется широкая бесструктурная полоса поглощения, отсутствующая у отдельных компонентов и лежащая в более длинноволновой области спектра. При этом, в высокополярных растворителях (ацетонитриле или диметилацетамиде) наряду с полосой переноса заряда в случае систем пиromеллитовый диангидрид (ПДА) или изофталоилхлорид — N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин наблюдается поглощение катион-радикала амина, что указывает на диссоциацию КПЗ в этих условиях.

Известно, что в случае достаточно сильного донорно-акцепторного взаимодействия могут быть выделены твердые комплексы, в некоторых случаях имеющие парамагнитную природу. Действительно, нам удалось выделить два типа твердых аддуктов, один из которых соответствует основному состоянию КПЗ, а второй имеет биполярную структуру, аналогичную структуре предполагаемого промежуточного продукта при реакции аминов с производными карбоновых кислот [3]. Весьма важным результатом явилось обнаружение того факта, что биполярный аддукт образуется как под действием тепла, так и под действием света в области полосы переноса заряда. Это позволило высказать предположение, что продукты фотохимической реакции в области полосы переноса заряда и термической реакции, протекающей через промежуточное образование КПЗ, должны быть идентичными. Проверка этого предположения проводилась в двух направлениях. Во-первых, была исследована способность систем третичный амин — производные карбоновых кислот инициировать полимеризацию винильных мономеров, поскольку перенос заряда может приводить не только к образованию биполярного аддукта, но и к ион-радикалам. Было показано [4], что такие системы как фталевый ангидрид — диметиланилин или бензоилхлорид — диметиланилин инициируют полимеризацию метилметакрилата как при термическом воздействии, так и при облучении светом в области полосы переноса заряда. Во-вторых, были исследованы продукты фотохимической и термической реакции диметиланилина с бензоилхлоридом. Было найдено [5], что основными продуктами в обоих случаях являются N-метилбензанилид и N,N-диметил-*n*-бензофенон. На основании полученных результатов может быть представлена следующая общая схема взаимодействия хлорангидридов с третичными аминами:





Эта схема предусматривает образование между реагентами  $\pi$ -комплекса, в котором доля перенесенного заряда незначительна. При фото- или термовозбуждении КПЗ происходит полный перенос электрона, что приводит к образованию биполярных аддуктов, дающих при дегидрохлорировании и дехлорметилировании конечные продукты реакции. Кроме того, возможно образование ион-радикалов, которые сами, а скорее, через продукты своего распада [4] инициируют полимеризацию винильных мономеров.

Таким образом, наши результаты на системах третичный амин — производные карбоновых кислот показывают, что донорно-акцепторное взаимодействие в них является существенным, и при действии тепла или света в области полосы переноса заряда реализуется полный перенос электрона, приводящий к образованию продуктов реакции.

Однако перенесение этих результатов на взаимодействие первичных аминов с производными карбоновых кислот может вызывать некоторые сомнения, связанные с тем, что в этом случае возможен другой тип комплексообразования, а именно образование водородной связи. Поэтому наши усилия были направлены на получение смесей первичных аминов с производными карбоновых кислот в условиях, в которых реакция между ними не протекала или была бы сильно замедлена [6]. Для этой цели была использована вакуумная кварцевая кювета, позволяющая сублимировать два различных вещества на охлаждаемую жидким азотом поверхность кварцевого окошка. При этом нам удалось найти условия, позволяющие получать однородные аморфные смеси соединений, обладающие высокой прозрачностью. Исследование электронных спектров поглощения систем, полученных совместной сублимацией ряда акцепторов с первичными аминами — *n*-фенилендиамином, *n*-диаминодуролом,ベンзидином, *m*-фенилендиамином и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином — показало, что в видимой области спектра возникают широкие полосы поглощения, отсутствующие у индивидуальных соединений, что свидетельствует об образовании КПЗ и в этих системах (табл. 2). Идентичный характер спектров и совпадение значений  $\lambda_{\text{макс}}$  полос переноса заряда для комплексов хлоранила с аминами, полученных сублимационным методом и в растворе [6], указывает на то, что разработанный нами сублимационный метод получения КПЗ не вносит каких-либо специфических взаимодействий между компонентами и в то же время дает возможность получать устойчивые комплексы между реакционноспособными соединениями. ИК-спектроскопическое исследование комплексов *n*-фенилендиамин — фталевый ангидрид и *n*-фенилендиамин — терефталоилхлорид, полученных сублимационным

Таблица 2

**Положение полос переноса заряда комплексов, полученных совместной сублимацией компонентов при 77° К**

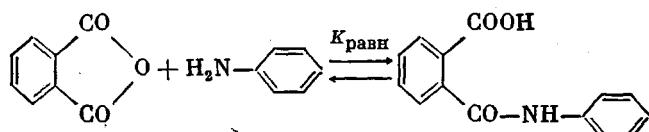
| Акцептор                   | Донор  | $\lambda_{\text{макс}} \text{ полосы переноса заряда, } \text{мкм}$ |
|----------------------------|--|---|
| <b>Терефталоилхлорид</b>   | <i>m</i> -Фенилендиамин                          | 400   |
|                            | Бензидин   | 455   |
|                            | <i>n</i> -Фенилендиамин                          | 465   |
|                            | N, N, N', N'-Тетраметилбензидин                  | 505   |
|                            | N, N, N', N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин | 530   |
|                            | <i>n</i> -Диаминодурол                           | 555—560   |
| <b>Изофталоилхлорид</b>    | N, N, N', N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин | 420   |
|                            | <i>n</i> -Диаминодурол                           | 430   |
| <b>Фталевый ангидрид</b>   | <i>n</i> -Фенилендиамин                          | 415—420   |
|                            | <i>n</i> -Диаминодурол                           | 470   |
| <b>Малеиновый ангидрид</b> | <i>n</i> -Фенилендиамин                          | 470   |
|                            | <i>n</i> -Диаминодурол                           | 520   |
| <b>Хлоранил</b>            | <i>n</i> -Фенилендиамин                          | 720   |
|                            | N, N, N', N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин | 840   |

методом, показало, что их спектры при 90° К практически совпадают со спектрами отдельных компонентов. При этом полосы валентных колебаний N—H-групп амина, сильно изменяющие частоту при образовании водородных связей, существенно не изменяют своего положения в комплексах. Это позволяет утверждать, что донорно-акцепторное взаимодействие в такого рода системах является более предпочтительным, чем образование водородных связей.

Электронные и ИК-спектры сублимированных систем практически не изменяются со временем при 77—90° К. Однако разогревание до 140—160° К приводит к исчезновению полосы переноса заряда в электронных спектрах поглощения и существенному изменению ИК-спектров, позволяющему утверждать о прогекции химических реакций между компонентами систем с образованием амидов [6].

Таким образом, нам удалось наблюдать протекание в твердой фазе реакций ангидридов и хлорангидридов кислот с ароматическими аминами при сравнительно низких температурах (140—160° К). При этом реакции предшествовало образование электронодонорно-акцепторных комплексов, что подтверждает высказанное предположение об участии КПЗ в протекании реакций ацилирования ароматических первичных аминов. Образование промежуточных биполярных аддуктов в случае первичных аминов не наблюдается, по-видимому, вследствие малого времени их жизни, из-за большой скорости их превращения в конечные продукты реакции.

Важной особенностью реакции конденсации ангидридов кислот с аминами, на которой основан синтез полиимидов, является отсутствие побочного продукта, который мог бы быть выведен из реакционной зоны или химически связан



Это побудило нас исследовать возможность существования равновесия в таких реакциях в используемых для синтеза полиимидов условиях [7].

ИК-спектроскопическое исследование системы фталевый ангидрид — анилин в ряде растворителей при 10—55° С показало, что реакция является равновесной и её  $K_{\text{равн}}$  существенно возрастает с увеличением основности применяемого растворителя ( $K_{\text{равн}}^{40^\circ} = 1970, 2550, 17600$  и  $> 10^5 \text{ л/моль}$ , соответственно для ацетонитрила, метилэтилкетона, тетрагидрофурана и диметилацетамида). Это находит отражение и в изменении теплового эффекта реакции:  $\Delta H$  в ацетонитриле и тетрагидрофуране составляет соответственно 11,5 и 13,0 ккал/моль.  $K_{\text{равн}}$  реакции ангидридов с аминами определяется также строением реагентов. Реакции аминов, обладающих большей основностью (например *n*-толуидин, *n*-анизидин, N,N-диметил-*n*-фенилендиамин), характеризуются большими константами равновесия.

ИК-спектроскопическое изучение *o*-карбоксиамидов, образующихся при реакции ангидридов кислот с аминами, показало, что в растворе наблюдается ассоциация карбоксильных групп молекулами растворителя, усиливающаяся с возрастанием его основности (наблюдается уменьшение частоты валентных колебаний C=O-связи в *o*-карбоксибензилиде от 1731 см<sup>-1</sup> в ацетонитриле до 1722 см<sup>-1</sup> в диметилацетамиде). Эта ассоциация, безусловно, вносит вклад в энергетику процесса и, следовательно, влияет на его  $K_{\text{равн}}$ . Можно ожидать, что  $K_{\text{равн}}$  реакции должна существенно возрастать не только при возрастании основности применяемого растворителя, но и при использовании ангидридов более сильных кислот.

В случае таких поликонденсационных систем, как пиromеллитовый ангидрид — *n*- или *m*-фенилендиамин и 4,4'-диаминодифениловый эфир, нам не удалось получить значений равновесных концентраций реагентов и, исходя из чувствительности ИК-спектроскопического метода, можно предположить для этих систем значения  $K_{\text{равн}} > 10^5 \text{ л/моль}$ . Это соответствует низшему пределу молекулярного веса около 10<sup>5</sup>. То, что такое значение молекулярного веса не всегда достигается на практике, по-видимому, связано с дополнительным влиянием на процесс поликонденсации побочных реакций. Для поликонденсации слабоосновных диаминов, например 4,4'-диаминооктафтордифенилового эфира или 4,4'-диаминодифенильсульфона, с пиromеллитовым диангидридом  $K_{\text{равн}}$  низки и это является определенным препятствием для получения высокомолекулярных полiamидокислот.

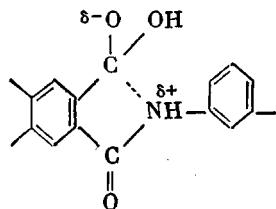
Обнаруженная нами равновесность реакции ангидридов с аминами позволяет объяснить ряд особенностей синтеза и свойств полiamидокислот и полиимидов. В частности, неустойчивость растворов полiamидокислот можно рассматривать как следствие гибели концевых ангидридных групп в результате их взаимодействия с растворителями или их примесями, приводящее к нарушению их равновесного соотношения с амидокислотными звеньями и, следовательно, к диссоциации последних. Аналогично объясняется гидролитическая неустойчивость полiamидокислот. Это подтверждается тем, что скорость гидролиза фталаминовой кислоты на много порядков выше скорости гидролиза бензамида и терефталаминовой кислоты, и ее гидролиз протекает через промежуточное образование фталевого ангидрида [8]. Кроме того, наблюдаемое при термической циклизации в интервале температур 150—250° ухудшение механических свойств полiamидокислотных пленок также находит свое объяснение с точки зрения уменьшения молекулярного веса полiamидокислоты с подъемом температуры ( $K_{\text{равн}}$  уменьшается). Это подтверждается появлением в ИК-спектрах полiamидокислотных пленок, прогретых при 150—200°, полосы поглощения концевых ангидридных групп. При прогреве до более высоких температур (350—400°) механические свойства пленок значительно улучшаются и при этом исчезают полосы поглощения ангидридных групп, что позволяет предполагать взаимосвязь этих явлений, обусловленных твердофазными реакциями концевых групп (в неравновесных условиях), приводящих к значительному возрастанию молекулярного веса.

## Циклизация формполимеров

Вторая стадия получения ароматических полиимидов заключается в образовании имидных циклов дегидратацией амидокислотных звеньев при термическом, либо химическом воздействии. Имидизация полиамидокислот и соответствующих модельных соединений в растворе протекает по первому порядку [9, 10], как это и естественно ожидать для реакции в одном структурном звене. Однако в твердой фазе реакция имидизации не может быть охарактеризована каким-либо порядком [9, 10], кинетические кривые носят ярко выраженный предельный характер, причем предел особенно быстро достигается при высоких температурах. С ростом степени превращения увеличиваются энергия активации и предэкспоненциальный множитель [11]. Такое кинетическое поведение и быстро достигаемая предельная степень превращения при данной температуре указывают на сильно выраженную зависимость константы скорости имидизации от увеличивающейся жесткости полимерной цепи. С ростом степени превращения конфигурация, необходимая для образования переходного состояния реакции имидизации, достигается с большим трудом, так как для этого необходимо вращение или перемещение все больших по размеру «жестких» участков полимерной цепи. Это обязательно должно приводить к определенной доле амидокислотных звеньев, остающихся незациклизованными даже в условиях самой жесткой допустимой и длительной термообработки. Все достаточно надежные количественные данные по имидизации получены ИК-спектроскопическим методом, однако он не позволяет достаточно точно оценить долю непревращенных звеньев в полиимиде. Вероятно, она мала в предельно (по ИК-спектрам) зациклизованных полиимидах, но в то же время играет, по-видимому, важную роль в термической стабильности этих полимеров. В настоящее время нет метода, позволяющего количественно оценить дефектность химического строения полиимидов, хотя некоторые результаты можно получить косвенным путем из данных по термической деструкции (см. ниже).

Еще большей дефектности следует ожидать в случае лестничных и полулестничных полимеров, таких как полибензимидазопирролоны (пирроны), где вторая стадия циклизации протекает в значительно более жесткой цепи. Это обстоятельство, вероятно, существенно снижает термостойкость пирронов и подобных полимеров [12, 13] и не позволяет проявить им какие-либо существенные преимущества по сравнению, например, с полиимидами.

Интересной особенностью образования полигетероциклов является селективность процесса циклизации, т. е. реакция протекает исключительно внутримолекулярно, на что указывает, например, растворимость большинства циклизованных полимеров. Такая селективность объясняется термодинамической выгодностью образования гетероцикла по сравнению с образованием межмолекулярных связей, а так же и кинетическими факторами. Нам представляется весьма важным фактором, обеспечивающим селективность этого процесса, электронное взаимодействие групп, участвующих в образовании гетероцикла, через бензольные кольца. Например, в случае полиамидокислот смещение электронной плотности с амидной связи на электроноакцепторную COOH-группу способствует образованию циклического переходного состояния реакции.



Наличие *o*-аминогрупп в остатке амина должно увеличивать это смещение, на что, в частности, указывает понижение энергии активации имидизации полиамидокислоты в присутствии *o*-аминогрупп в остатке аминной компоненты [14]. Было обнаружено, что в этом случае имидизация ускоряется, и процесс начинается и завершается при существенно более низких температурах, чем в полииамидокислотах на основе диаминов без *ортого*-заместителей. Оценка энергии активации имидизации полипиромеллитамидокислот на основе 3,3'-диамино-N,N,N',N'-тетраметилбензидина и бензидина дает значения  $9,5 \pm 1,0$  и  $25,0 \pm 3,5$  ккал/моль соответственно. Подобное же снижение энергии активации имидизации (до 6–9 ккал/моль) отмечено нами и в продуктах конденсации пиромеллитового диангидрида с 3,3'-диаминобензидином и другими тетрааминами, где *ортого*-заместителем является первичная аминогруппа. Возможен и альтернативный механизм имидизации. Кройц и др. [10] пришли к выводу, что имидизация протекает через промежуточное образование карбоксилатаиона. Подтверждение этого они видят в ускоряющем действии третичных алифатических аминов на процесс. При этом возрастает предэкспоненциальный множитель при неизменности величины энергии активации.

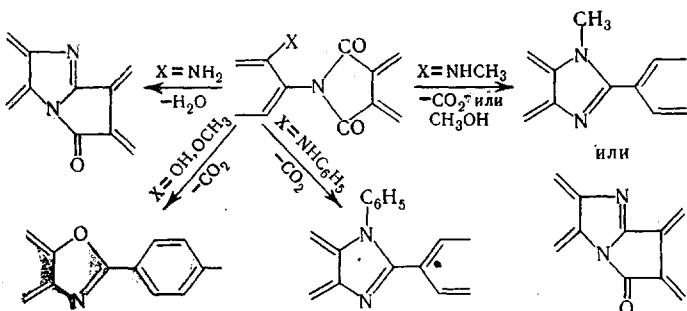
Превращение поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы может быть осуществлено лишь термическим путем. При этом температуры, требуемые для проведения этого процесса, значительно выше, чем при циклизации полииамидокислот (на 100–150° С). Поли-*o*-оксиамиды могут быть сравнительно легко освобождены от остатков растворителя (по сравнению с полииамидокислотами), что позволяет изучить кинетику их циклизации весовым методом. Было найдено [15], что, как и в случае полииамидокислот, кинетические кривые циклизации носят ярко выраженный предельный характер, причем начальные участки кривых соответствуют реакции первого порядка. Оценка энергий активации по этим участкам показывает, что их значение зависит от гибкости цепи исходного поли-*o*-оксиамида — введение «шарнирных» связей (например —O—) приводит к заметному снижению энергии активации. При степенях превращения, близких к предельным, наблюдается возрастание энергии активации и предэкспоненциального множителя. Низкомолекулярный кристаллический аналог полии-*o*-оксиамидов-N,N'-дibenзоил-3,3'-диоксибензидин подвергается циклизации только выше температуры плавления (308–309°), т. е. несколько выше, чем поли-*o*-оксиамиды, имеющие в основном аморфную структуру. Изучение кинетики циклизации поли-*o*-оксиамидных волокон в зависимости от их структуры и степени вытяжки показало, что растяжение волокна на 170% при сохранении аморфной структуры полимера сравнительно мало уменьшает скорость циклизации; однако при растяжении волокна на 360% скорость циклизации уменьшается существенно и резко падает предельно достигаемая в данных условиях степень циклизации. Еще большее влияние на кинетику процесса оказывает кристаллизация волокна при вытяжке.

Из этих данных становится очевидным, что кинетика и термодинамика процесса циклизации определяются не только химизмом реакции в элементарном звене полимера, но и жесткостью соседних с ним участков полимерных цепей и физическим состоянием полимера.

В связи с исследованием превращения поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы возник вопрос о возможной роли амид-имидольной тautомерии в протекании реакций циклизации. Однако изучение УФ- и ИК-спектров ряда модельных соединений (бензанилида, *o*- и *n*-оксибензанилида, *o*- и *n*-метоксибензанилида и N-метил-*o*-оксибензанилида) и циклизации N-метил-*o*-оксибензанилида показало, что образование переходного состояния, по-видимому, происходит непосредственно из амидной формы [16].

## Превращения циклов в полиимидах

Помимо влияния на ход имидизации орто-заместители в полиимидах могут реагировать при повышенных температурах с имидными циклами. Примером подобного превращения является получение полибензимида-пирролонов (пирронов), протекающее через реакцию имидных циклов с первичными *o*-аминогруппами [12, 17]. Более сложный характер имеют превращения полиимидов в присутствии окси-, метокси- и вторичных аминогрупп при 350° и выше [14, 18]. Наблюдаемые превращения могут быть представлены следующей схемой



Образующиеся полимеры были идентифицированы по ИК-спектрам и сравнением с образцами, полученными независимо известными методами. Газообразные продукты превращений состоят в основном из CO<sub>2</sub> (на 90% и выше), имеется также небольшое количество CO и ничтожные количества других продуктов. В наиболее изученном случае с X = NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> степень превращения имидных циклов в N-фенилбензимидаольные, определенная по количеству выделившегося CO<sub>2</sub>, составляет 90% и выше [14], что позволяет говорить о способе получения через полиимиды некоторых гетероциклических полимеров, прямой синтез которых двухстадийным методом затруднителен или даже невозможен. Температуру ~370° следует считать, по-видимому, оптимальной для термического превращения полиимидов с *o*-NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группами в поли-N-фенилбензимидалы, так как при ней достигается предельный выход CO<sub>2</sub>, а побочные реакции, характеризующиеся отщеплением CO, не столь существенны. При оценке степени превращения по выделившейся CO<sub>2</sub> возможна ошибка за счет оставшихся незациклизованных амидокислотных звеньев [13], однако термическая обработка в вакууме при 400° полипиромеллитимида на основе 4,4'-диаминодифениламина дает количество CO<sub>2</sub> в 20 раз меньшее, чем в случае полипиромеллитимида на основе 3,3'-диамино-N,N'-дифенилбензидина, превращающегося в этих условиях в соответствующий поли-N-фенилбензимидаол. Конечные полимеры характеризуются довольно высокой термостойкостью и гидролитической стабильностью.

Превращение полиимидов, содержащих орто-заместители, в полигетероциклы других классов происходит при взаимодействии имидных циклов с орто-заместителями по механизму, сходному с рассмотренным выше механизмом циклизации формполимеров. Не исключено, что превращению подвергается не имидный, а изоимидный цикл, существующий, как предполагается [19], в равновесии с имидным при высоких температурах.

### Термическая деструкция гетероциклических полимеров

Термическая устойчивость большинства гетероциклических полимеров, оцененная по температуре начала быстрого разложения, практически не зависит от природы гетероцикла и лежит в интервале температур 500—550° [11, 20, 21], что свидетельствует о присутствии в молекуле этих по-

лимеров слабых звеньев с приблизительно одинаковой термической стабильностью. В то же время выше было показано, что термическая циклизация практически никогда не протекает на 100%, и в конечном полимере всегда присутствуют незациклизованные участки (обычно амидные звенья). С другой стороны, данные по термической стабильности изомерных полиамидов на основе фталевых кислот и фенилендиаминов показывают [22], что термическая устойчивость амидной связи в полимерах в значительной степени определяется жесткостью полимерных цепей. Так, температура начала разложения наиболее высокотермостойкого полимера на основе терефталоилхлорида и *n*-фенилендиамина, примерно равна температуре начала быстрого разложения большинства гетероциклических полимеров. Принимая во внимание, что механизм процессов циклизации большинства гетероциклических полимеров весьма близок и что фактором, определяющим глубину циклизации, является жесткость полимерных цепей, можно ожидать, что максимальной степени циклизации, неодинаковой для различных полимеров, будет соответствовать примерно одинаковая жесткость полимерной системы. В этом случае конечный полимер можно рассматривать как систему, состоящую из полимерных цепей примерно равной жесткости, содержащих слабые связи (в данном случае амидные), чем и объясняется независимость температуры начала разложения полимеров от химического строения элементарного звена.

С целью проверки этого предположения нами была исследована термическая деструкция полипиромеллитимидов на основе диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и бензидина, а также пирронов на основе пиромеллитового диангидрида (ПДА) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФЭ) или 3,3'-диамиnobензидина (ДАБ), полимеров, жесткость которых при 100%-ной циклизации должна существенно различаться.

Совокупность данных по составу и закономерностям выделения газообразных продуктов деструкции этих полимеров [13] (состав газа на различных глубинах деструкции, кинетика выделения CO и CO<sub>2</sub> в динамических и изотермических условиях нагревания, энергия активации выделения этих продуктов) показывает, что образование CO обусловлено разложением имидных или пирролоновых циклов, тогда как источником CO<sub>2</sub> является распад незациклизованных звеньев \*.

Последнее обстоятельство позволяет использовать данные по выходу CO<sub>2</sub> для полуколичественной оценки степени циклизации этих полимеров.

В табл. 3 и 4 приведены результаты расчета полноты циклизации исследованных полимеров. Из приведенных данных видно, что циклизация полиамидокислоты протекает до большей глубины, чем циклизация полииаминоамидокислот аналогичного строения. Если степень циклизации полиимидов достигает максимального значения уже при 250°, то циклизация пирронов даже при 400° не превышает 80—90%. Это различие, по всей вероятности, связано с большей жесткостью полибензимидаопирролоновой цепи. Высказанное предположение подтверждается также тем, что при проведении циклизации в растворе в полифосфорной кислоте (при синтезе пиррона ВВВ), где жесткость цепей, очевидно, не должна контролировать протекание реакции, образуется практически полностью зациклизованный полимер. Влияние жесткости цепи на глубину циклизации можно также проследить при сравнении полипиромеллитимидов на основе ДАДФЭ и бензидина: первый полимер содержит гибкие кислородные мостики и циклизуется до большей глубины.

Таким образом, при температурах до 500° основным процессом, приводящим к разложению гетероциклических полимеров, является распад незациклизованных звеньев. Очевидно, что скорость деструкции в этом случае будет мало зависеть от химической структуры полимера и опреде-

\* При деструкции полипиромеллитимидов выше 450° выделение значительных количеств CO<sub>2</sub> обусловлено разложением изоимидных циклов [19].

Таблица 3

## Содержание незациклизованных звеньев в пирронах \*

| Полимер         | $\eta_{\text{ДМА}}$ | Выход CO <sub>2</sub> при различных температурах циклизации, мл/г |      |      | Содержание незациклизованных звеньев, % ** |     |     |
|-----------------|---------------------|---|------|------|--|-----|-----|
|                 |                     | Temperatura, °C   |      |      |  |     |     |
|                 |                     | 300   | 350  | 400  | 300  | 350 | 400 |
| ПДА — ТАДФЭ     | 1,14                | 80,0  | 48,3 | 29,5 | 36   | 21  | 13  |
| ПДА — ТАДФЭ *** | 1,68                | 81,7  | 57,0 | 41,7 | 37   | 25  | 18  |
| БВВ ****        | 1,7 *****           | —   | 1,5  | —    | 0  | —   | —   |

\* Образцы полиаминоамидокислоты циклизовали при различных температурах, а затем прогревали при 570° в течение 1 часа в вакууме.

\*\* Содержание незациклизованных звеньев рассчитывали из предположения, что при распаде одного незациклизованного звена выделяется четыре молекулы CO<sub>2</sub> [23].

\*\*\* Полимер получают при использовании 5% -ного избытка ПДА, что приводит к образованию небольшого количества поперечных связей, распад которых увеличивает выход CO<sub>2</sub> (ТАДФЭ — тетрааминодифениловый эфир).

\*\*\*\* Полибензимидазофенантролин получен из диаминобензидина и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте.

\*\*\*\*\* Характеристическая вязкость в концентрированной серной кислоте при 25°.

Таблица 4

## Содержание незациклизованных звеньев в полипиромеллитимидах

| Полимер        | $\eta_{\text{ДМА}}$ | Temperatura циклизации, °C | Содержание незациклизованных звеньев, определенное при различных температурах деструкции (°C), % * |     |     |
|----------------|---------------------|----------------------------|--|-----|-----|
|                |                     |                            | 420  | 450 | 470 |
| ПДА — ДАДФЭ    | 1,52                | 250                        | 2,3  | 3,9 | 3,3 |
| ПДА — ДАДФЭ    | 0,91                | 250                        | —  | —   | 5,1 |
| ПДА — ДАДФЭ    | 0,91                | 300                        | —  | —   | 5,2 |
| ПДА — бензидин | 1,55                | 250                        | 3,6  | —   | 7,5 |
| ПДА — бензидин | 1,55                | 300                        | —  | 5,8 | —   |

\* См. сноску \*\* в табл. 3.

ляться содержанием в нем незациклизованных звеньев. Однако, поскольку разница в содержании этих звеньев в полимерах обычно сравнительно невелика, а механические свойства полимеров весьма чувствительны даже к небольшому числу разрывов в цепи, неудивительно, что максимальные температуры длительной эксплуатации полимеров этого типа весьма близки (300°) и практически не зависят от химического строения полимера.

Выше 500—550° скорость термической деструкции полимера должна зависеть от его химической структуры, в первую очередь от термической стабильности гетероцикла и жесткости полимерной цепи.

Влияние жесткости полимерных цепей на термическую стабильность может быть показано на примере полибензоксазолов различного строения. Нами была исследована кинетика термодеструкции полибензоксазолов на основе 3,3'-диоксибензинидина и изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот при 500—650° [24]. Энергия активации деструкции для всех трех исследованных полимеров одинакова и составляет 58±3 ккал/моль, что соответствует приблизительно одинаковой прочности связей в этих полимерах. В то же время скорости их деструкции возрастают с увеличением гибкости цепей (в результате введения шарнирных связей или уменьшения длины сопряжения в цепи) вследствие увеличения предэкспоненциального множителя.

Таким образом, термическая устойчивость гетероциклических полимеров в условиях эксплуатации определяется не столько структурой полимера, сколько степенью его циклизации. Поэтому в настоящее время важнейшей задачей в области получения высокотермостойких полимеров является разработка методов синтеза, обеспечивающих 100%-ную циклизацию полимеров.

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

Поступила в редакцию  
6 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
2. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
3. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 876, 1966.
4. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1136, 1966.
5. Н. П. Глухоедов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 187, 597, 1969.
6. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 191, 391, 1970.
7. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед. (в печати).
8. M. L. Bender, J. L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
9. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимины — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 36.
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. U. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1 2607, 1966.
11. Л. А. Лайус, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистов, Н. А. Адрова, Тезисы XIV научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1967, стр. 25.
12. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 422, 1968.
13. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед. (в печати).
14. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Конылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед. (в печати).
15. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
16. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 710, 1967.
17. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
18. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 873, 1967.
19. F. P. Gay, C. E. Berg, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.
20. H. A. Frazer, High-temperature resistant polymers, v. 5, N. Y., 1969.
21. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969, стр. 211.
22. R. A. Dine-Hart, B. J. Mooge, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
23. S. D. Bruck, Polymer, 6, 49, 1965.
24. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А11, 1996, 1970.

#### SEVERAL REGULARITIES OF THE FORMATION AND DEGRADATION OF THERMOSTABLE HETEROCYCLIC POLYMERS

A. N. Pravednikov, I. E. Kardash, E. N. Teleshov, B. V. Kотов

#### Summary

The fundamental regularities of the two stage synthesis of heterocyclic thermostable polymers mainly polypyromellitimides, polybenzoxazoles and polybenimidazopyrrolones are discussed. The first stage is the reaction of amines with carboxylic acid derivatives forming prepolymers. This stage was studied in detail. It was shown that the mechanism of this reaction can be discussed from a donor-acceptor interaction point of view. Other different factors which influence the intramolecular cyclization of the prepolymers are analyzed. The cyclization reaction of heterocyclic polymers containing different functional groups is also examined. The influence of the degree of cyclization and rigidity of the polymer chain on the thermal degradation is discussed.