

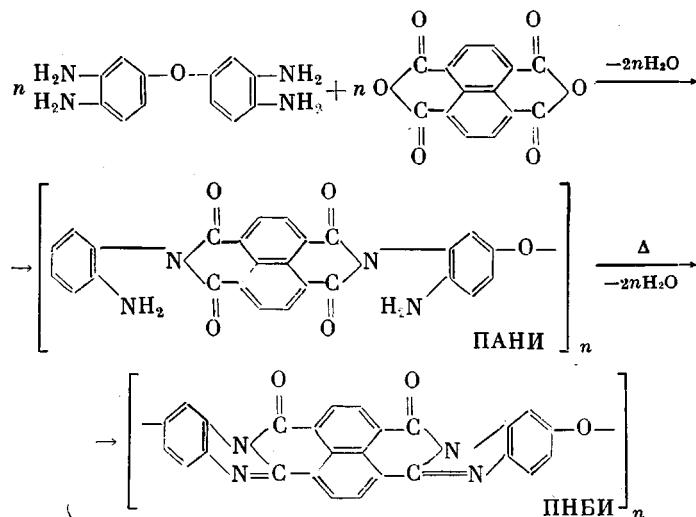
УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ В ПОСТАДИЙНОМ СИНТЕЗЕ  
ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМАДОЛОВ**

*Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ормоцадзе Н. Ш.,  
Чеснокова А. Е., Размерова М. П., Русанов А. Л.,  
Берлин А. М., Лекишвили Н. Г.*

Проведено сравнительное изучение закономерностей термической внутримолекулярной полиликлоидегидратации поли-*N*-(*o*-аминофенил)-нафталымида и его низкомолекулярного аналога — *N*-(*o*-аминофенил)-нафталымида. Проанализированы причины, затрудняющие достижение в полинафтоиленбензимидазолах степеней циклизации, близких к количественным. Изучен характер изменения тепло- и термостойкости полимеров, образующихся в результате термических превращений формополимера, в зависимости от соотношения *N*-(*o*-аминофенил)нафталымидных и нафтоиленбензимидазольных фрагментов.

Ранее [1] при изучении постадийного процесса синтеза полинафтоиленбензимидазолов (**ПНБИ**) было установлено, что на первой стадии процесса в результате взаимодействия 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и диандигидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в среде *N*-метилпирролидона (**Н-МП**) образуется поли-(*o*-аминофенилнафталымид) (**ПАНИ**), способный при термических воздействиях претерпевать внутримолекулярную циклодегидратацию, приводящую к образованию нафтоиленбензимидазольных циклов в цепях макромолекул



В связи с этим цель данного исследования — изучение закономерностей процесса термической внутримолекулярной полиликлоидегидратации **ПАНИ**, а также характеристика свойств образующихся при этом **ПНБИ**.

Синтез формополимера был осуществлен по методике работы [1];  $\eta_{\text{пп}}$  в ДМАА составляла 0,63 дL/г, в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,43 дL/г. Термическую полиликлоидегидратацию проводили в изотермических режимах в широком диапазоне температур (150–400°) в вакууме 1,33 Па или в среде аргона. Синтез модельных соединений *N*-(*o*-аминофенил)нафталымида и 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола осуществляли по известным методикам [2]. Т. пл. *N*-(*o*-аминофенил)нафталымида и 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола составляли соответственно 271–272 и 206°, что соответствует литературным данным [2].

Исследование кинетики реакции термической внутримолекулярной полициклодегидратации ПАНИ проводили по ранее разработанной методике [3]. ИК-спектры полимеров и модельных соединений снимали на спектрофотометре UR-20 с призмами LiF и NaCl; для исследований использовали тонкие пленки форполимера, полученные нанесением свежеприготовленного раствора форполимера на поверхность призмы. Термическую обработку таких пленок проводили в тех же условиях, в которых исследовали кинетику реакции термической полициклодегидратации форполимера. Термическую деструкцию полимеров изучали в условиях динамического подъема температуры (скорость 5 град/мин) на термовесах В-60 (Seteram) в токе аргона; одновременно с ТГА проводили анализ летучих продуктов термодеструкции на хроматографе ЛХМ-8МД. Деформационно-прочностные испытания пленок исходного ПАНИ и пленок полимеров различенного строения проводили на динамометре типа Поляни при комнатной температуре.

С целью изучения общих закономерностей реакции термической внутримолекулярной циклодегидратации, протекающей в реакционноспособных о-(аминофенил)нафталимидных фрагментах макромолекул, было прове-

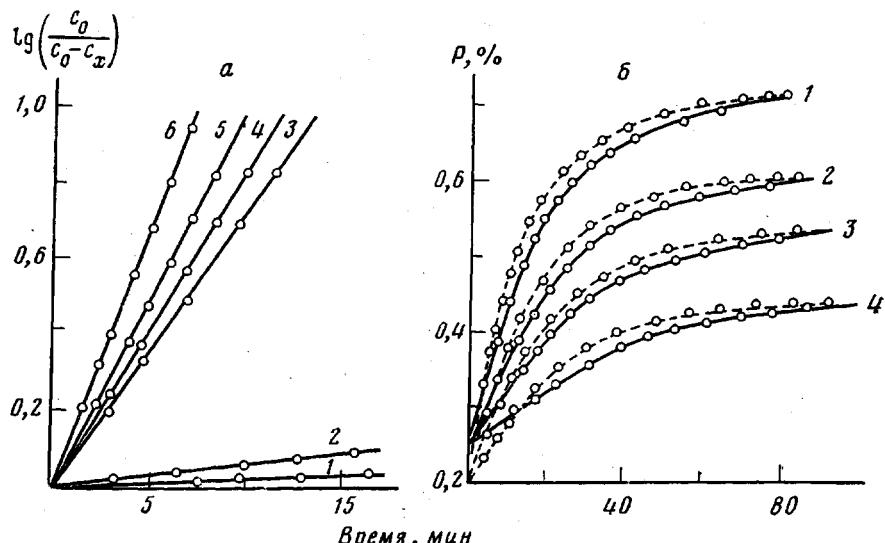
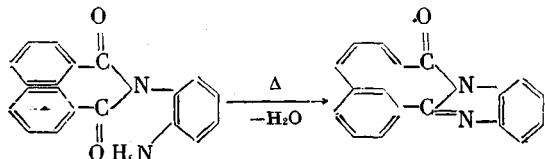


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы (а) реакции термической внутримолекулярной циклодегидратации N-(*o*-аминофенил)нафталимида при температуре реакции 200 (1), 250 (2), 285 (3), 290 (4), 300 (5), 310° (6) и кинетические кривые (б) реакции термической внутримолекулярной полициклодегидратации форполимеров с соотношением N-(*o*-аминофенил)нафталимидных и НБИ-фрагментов 0,75 : 0,25 (сплошные линии) и 0,8 : 0,2 (штриховые линии) при температуре реакции 260 (1), 240 (2), 220 (3), 200° (4)

дено исследование процесса термической внутримолекулярной дегидратации N-(*o*-аминофенил)нафталимида — низкомолекулярного аналога форполимера



Исследование термических превращений свободного от сорбционной влаги N-(*o*-аминофенил)нафталимида, проведенное с помощью реакционной газовой хроматографии, показало, что термическая обработка этого соединения в среде аргона в течение 10 мин в диапазоне температур 200–270° сопровождается выделением паров воды; одновременно с этим в ИК-спектрах твердых продуктов наблюдали исчезновение полос при 1660 и 3340–3430 см<sup>-1</sup>, характерных соответственно для карбонила шестичленного имидного цикла и аминогрупп [4], и появление новых полос поглощения при 1710–1715 см<sup>-1</sup>, приписываемых карбонилу в нафтоиленбензимидазольном цикле, и полос поглощения в области 1550–1560 см<sup>-1</sup>, ха-

рактерных для связей  $C=N$  в гетероцикле [4]. Из сопоставления ИК-спектров следует, что образование 1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазола наблюдается уже в твердой фазе.

Результаты кинетического исследования показывают (рис. 1, а), что внутримолекулярная циклодегидратация в твердой фазе протекает с меньшими скоростями, чем при температурах выше температуры плавления. Кинетические кривые термической циклодегидратации N-(*o*-аминофенил)нафталимида в полулогарифмических координатах надежно описываются уравнением реакций первого порядка; энергия активации реакции термической внутримолекулярной циклодегидратации N-(*o*-аминофенил)нафталимида составляет 55,4 кДж/моль. Можно полагать, что легкость реализации таких внутримолекулярных взаимодействий в условиях ниже температуры плавления исходного вещества связана с удобным для внутримолекулярного циклообразования расположением реакционноспособных групп в пространстве. Анализ взаимного положения этих групп, проведенный с помощью пространственных моделей Стюарта, показал, что наиболее близкое расположение аминогруппы по отношению к любому из карбонилов может быть достигнуто в результате небольших поворотов бензольного ядра на угол не более  $30^\circ$  вокруг связи N—C<sub>ap</sub> компланарного нафталимидного фрагмента.

Ранее нами было обнаружено, что внутримолекулярная циклодегидратация в макромолекулах ПАНИ протекает достаточно интенсивно уже при хранении форполимера, вследствие чего практически всегда структура его является разнозвенной [1]. Корректное проведение кинетических исследований реакции термической дегидратации связано с необходимостью практически полного удаления из образцов сорбционной влаги. Экспериментально с помощью газовой хроматографии, спектроскопии ЯМР  $^{13}C=\{^1H\}$  и определения связанной воды по Фишеру было установлено, что достаточно полное удаление сорбционной влаги из образцов достигается в результате термических обработок форполимера при  $150^\circ$  в течение 5 ч. Однако при этом одновременно с удалением сорбционной влаги происходит также образование НБИ-фрагментов в макромолекулах форполимера. Поэтому образующийся в этих условиях полимер принимали за эталонный; соотношение АНИ- и НБИ-фрагментов в таком эталонном полимере разнозвенного строения, определенное по методике, основанной на спектроскопии ЯМР  $^{13}C=\{^1H\}$ , варьировалось от партии к партии и составляло от 0,7 : 0,3 до 0,8 : 0,2.

Изучение закономерностей реакции термической внутримолекулярной полициклодегидратации эталонных образцов полимеров разнозвенного строения показало, что в широком диапазоне температур кинетические кривые носят типичный для подобных реакций «пределный» характер (рис. 1, б).

Из сопоставления результатов экспериментального изучения изменения температуры размягчения полимера разнозвенного строения (таблица), проведенного по методике работы [5]<sup>1</sup>, в зависимости от соотношения АНИ- и НБИ-фрагментов и кинетики циклодегидратации макромолекул форполимера (рис. 1, б) следует, что процесс внутримолекулярной полициклодегидратации реализуется при температуре ниже температуры размягчения эталонного форполимера, т. е. в стеклообразном состоянии. В связи с этим можно полагать, что наблюдаемое интенсивное замедление реакции связано как с увеличением жесткости макромолекул полимерного реагента в процессе превращения, так и с участием во внутримолекулярных реакциях молекул цепного строения. Действительно, процесс внутримолекулярной циклизации в звеньях макромолекул сопровождается образованием новой химической связи  $>C=N-$ , которая существенно короче межатомного расстояния валентно несвязанных атомов углерода карбонила нафталимидного цикла и азота аминогруппы. Такая перестройка должна сопровождаться изменением линейных размеров макромолекул, приводящим в свою очередь к изменению конфор-

<sup>1</sup> Авторы благодарят А. А. Аскадского за помощь при проведении эксперимента.

маций цепей и возникновению в твердом полимере усадочных напряжений. Поскольку при температуре ниже температуры размягчения восстановление равновесного расположения структурных элементов вследствие высокой вязкости среды затруднено, процесс внутримолекулярной поликлодегидратации, протекающий в макромолекулах, сопровождается накоплением усадочных напряжений, препятствующих эффективному внутримолекулярному взаимодействию функциональных групп и приводящих в итоге в кинетической остановке процесса.

Возможность реализации в ПНБИ, получаемых постадийным методом, достаточно высоких степеней превращения в сочетании с растворимостью

#### Некоторые свойства полимеров разнозвенного строения

Условия проведения реакции циклодегидратации		$P$ , %	$\sigma_0$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$T^{\circ}$ размягч
$T^{\circ}$	время, мин				
150	180	20	137	15,0	290
200	100	45	132	14,5	340
240	70	70	128	14,0	380
260	60	80	123	13,5	410
260+350	60+60	93	98	12,0	440

форполимеров ПНБИ в амидных апротонных растворителях способствует решению проблемы, связанной с получением пленочных материалов на их основе. В связи с этим была проведена оценка деформационно-прочностных свойств изотропных пленок форполимера и полимеров разнозвенного строения, образующихся при различных режимах проведения реакции.

Из приведенных в таблице данных следует, что с ростом температуры реакции несколько уменьшаются величины разрывной прочности и разрывного удлинения.

Полученные в изотермических условиях поликлодегидратации полимеры вплоть до температуры реакции 260° были растворимы в серной кислоте, причем величина  $\eta_{sp}$  полимеров различной степени циклизации оставалась практически неизменной [1]. Однако при повышении температуры до 300–350° наблюдали потерю растворимости образующегося полимера, что, по-видимому, связано с интенсификацией процессов межмолекулярного взаимодействия.

В связи с этим представляло интерес провести оценку термической устойчивости полимеров, полученных в различных температурных условиях. Как следует из рассмотрения результатов, приведенных на рис. 2, деструкция ПНБИ, полученного одностадийным методом [6], в условиях динамического ТГА наблюдается лишь при 525–550°; основные продукты деструкции – окись углерода, водород и метан. На кривых ТГА полимеров разнозвенного строения можно выделить два участка, отвечающих потерям в весе исходных образцов. На первом участке (200–500°) потери в весе изменяются симбатно со степенью циклизации форполимера ПНБИ; единственным летучим продуктом, образующимся при этих температурах и регистрируемым с помощью газовой хроматографии, является вода. Второй участок на кривых ТГА  $\geq 525^{\circ}$  характеризуется интенсивными потерями, обусловленными деструкцией цепей макромолекул; в этих условиях среди газообразных продуктов деструкции зарегистрированы окись углерода, водород и метан. Дифференциальные кривые выделения газообразных продуктов деструкции независимо от химического строения макромолекул исходных полимеров имеют весьма близкий характер. При этом наблюдается соответствие как в положении основных температурных максимумов, так и в количественных характеристиках, отражающих образование этих газообразных продуктов деструкции на один и тех же этапах процесса. Поскольку характер высокотемпературных процессов деструкции разнозвенных образцов при температуре выше 525° подчиняется одним и тем же закономерностям,

можно полагать, что потери в весе, наблюдавшиеся на первом участке кривых ТГА этих полимеров, связаны в основном лишь с процессами термической полициклогидратации.

Несколько отличную картину термической деструкции наблюдали у полимера, полученного при  $400^\circ$  (полимер был нерастворим в серной кислоте). Как видно из рис. 2, а (кривая 5), начало выделения газообразных продуктов деструкции наблюдается при более низкой темпера-

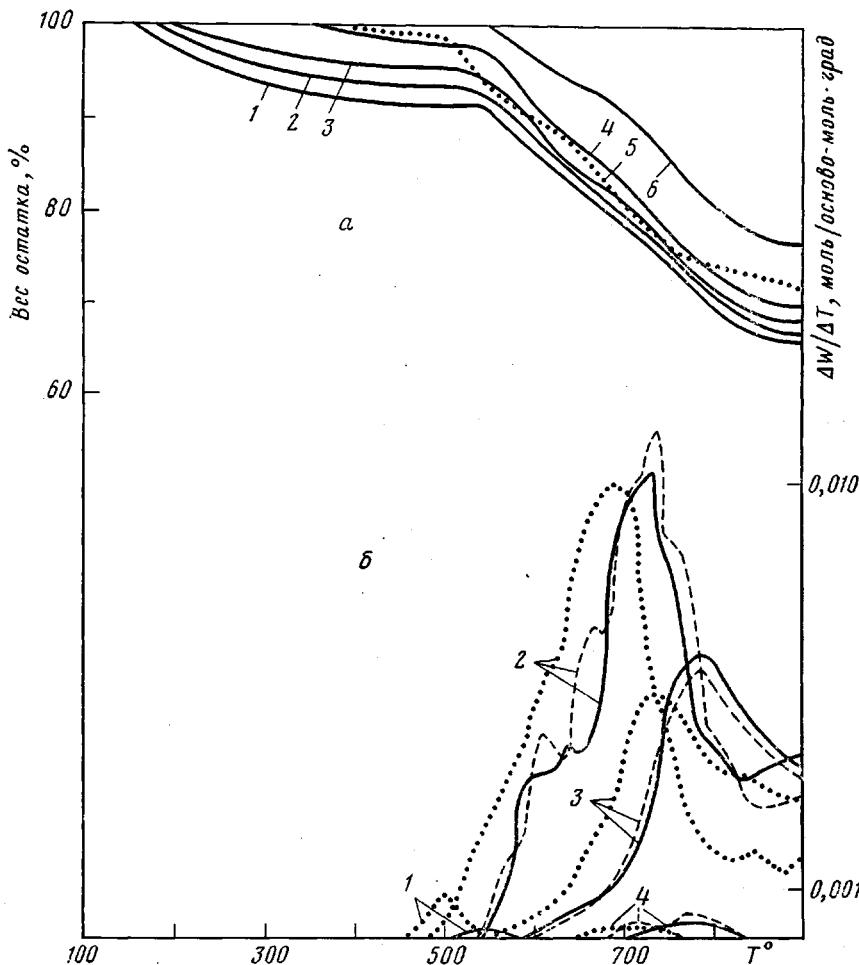


Рис. 2. Интегральные кривые динамического ТГА (а) ПНБИ, полученных в условиях термической циклодегидратации (1–5) и в условиях одностадийной полициклоцендесации (6) при 150 (1), 220 (2), 240 (3), 260 (4), 400<sup>o</sup> (5), и дифференциальные кривые газовыделения (б) ПНБИ, полученных в условиях термической циклодегидратации при 260 (штриховые линии) и 400<sup>o</sup> (пунктирные линии), и ПНБИ, полученного в условиях одностадийной полициклоцендесации (сплошные линии); 1 –  $\text{CO}_2$ , 2 –  $\text{CO}$ , 3 –  $\text{H}_2$ , 4 –  $\text{CH}_4$

туре ( $\sim 450^\circ$ ), при этом регистрируется образование углекислого газа и окиси углерода, что само по себе может являться критерием наличия в полимере аномальных фрагментов пониженной термической устойчивости. Поскольку основные газообразные продукты, образующиеся в результате гомолитического распада НБИ-циклов (окись углерода, водород, метан), образуются при более высоких температурах (выше  $550^\circ$ ), можно полагать, что в данном случае выделение вышеуказанных газообразных продуктов обусловлено деструкцией аномальных фрагментов, образующихся вследствие процесса межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что в рассмотренных изотермических режимах полициклогидратации форполимера ПНБИ не удается достигнуть степени циклизации, близкой

к количественной, так как с увеличением температуры реакции наблюдается интенсификация процессов межмолекулярного взаимодействия, приводящая к образованию спирального полимера, содержащего различные аномальные звенья. Это в конечном итоге приводит к существенному понижению термических характеристик образующегося в этих условиях ПНБИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Петровский П. В., Ормоцадзе Н. Ш., Русанов А. Л., Берлин А. М., Адырханова Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1730.
2. Arient I., Mahan I. Czechosl. Chem. Communis, v. 26, 1961, № 1, p. 2774.
3. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
4. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 938.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Нурмухаметов Ф. И., Слонимский Г. Л., Тартаковский Б. Д. Механика полимеров, 1975, вып. 2, с. 340.
6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырханова Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 68.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25.XI.1981

#### STUDY OF REACTIONS OF THERMAL SOLID-PHASE POLYCYCLOCODEHYDRATATION DURING STEPWISE SYNTHESIS OF POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLS

*Korshak V. V., Berestneva G. L., Ormotsadze N. Sh., Chesnokova A. Ye.,  
Razmerova M. P., Rusanov A. L., Berlin A. M., Lekitishvili N. G.*

#### Summary

The regularities of thermal intramolecular polycyclodehydratation of poly-N-(o-aminophenyl)naphthalimide and of its low-molecular analog N-(o-aminophenyl)naphthalimide have been comparatively studied. The reasons preventing degrees of cyclization close to quantitative ones were analysed. The character of the change of heat and thermal resistance of polymers formed as a result of thermal transformations of prepolymer was studied as a function of the ratio of N-(o-aminophenyl)naphthalimide and naphthoylene benzimidazol fragments.