

## **ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYHETEROARYLENES**

*D. M. Mogonov, \*J. Varga, A. I. Batotsyrénova, V. G. Samsonova et A. A. Izynéev*

INSTITUT DES SCIENCES NATURELLES DE BF OS ASUSSR  
ULAN-UDE, U. S. S. R.,  
\*UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE, BUDAPEST, HONGRIE

(Reçu le 16 décembre, 1984)

An investigation was made of the thermal and thermooxidative decompositions of polybenzimidazopyrrolones and polybenzimidazobenzoquinolines, as well as a number of heterocyclic compounds modelling the linkages and individual fragments of these polymers. It was established that in the pyrolyses of the polyheteroarylenes and the corresponding model compounds the destruction of cycles occurs either simultaneously with cleavage of the  $C_{ar}-H$  bond or at a higher temperature. It was shown that the completely aromatic compounds and the heterocyclic compounds condensed with the benzene nucleus are the most thermostable of the investigated compounds. A comparative study revealed a correlation between the structures and thermal stabilities of the studied compounds.

La détermination de la liaison entre la structure et les propriétés des polymères représente le problème fondamental de la chimie des composées macromoléculaires et cela peut faire l'objet d'une étude de la stabilité thermique des composées en fonction de la structure. Dans la majorité des travaux on utilise les résultats de l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour avoir une indication sur la stabilité thermique des polymères. Mais les résultats obtenus dans des conditions différentes ne donnent pas la possibilité de faire une analyse comparative de la stabilité thermique des polymères. En plus, ils ne contiennent pas des informations précises sur la destruction thermique.

Il en résulte la nécessité d'une étude complémentaire qualitative et quantitative des produits de la destruction thermique et la nécessité de déterminer les paramètres cinétiques de la destruction thermique. Dans la plupart des cas on a des polymères à chainons différents, anormaux et défectifs qui complètent l'étude de la stabilité thermique en fonction de la structure [1].

Le but essentiel de ce travail c'est l'analyse comparative de la stabilité thermique des polymères hétérocycliques par les mesures de TGA et l'étude du mécanisme de

transformations chimiques de ces polymères par la méthode cinétique et l'analyse pyrolytique des corps volatils qui forment les chaînons des polymères et les « défauts » de la structure. Dans ce travail nous ne considérons pas le problème principal de l'influence de la structure sur la stabilité thermique. Nous ne considérons que l'aspect chimique de ce problème.

Pour cette étude on a choisi des composées tels que: polybenzimidazopyrolens [2-4], benzoisoquinoline, polybenzimidazobenzoisoquinoline [5, 6, 13], et des polymères à cycles benzimidazoylique [7, 8] (Tableau 1.), sauf les fragments précédents.

Pour l'étude détaillée la stabilité thermique en fonction de la structure chimique on a choisi en plus les composées suivantes: 2-phénylbenzimidazol [9], N-phénylnaphtalimide [10, 11], N-phénylphtalimid [11], benzimidazopyrolene [12] et benzimidazophenantrolyne [13]. (Tableau 2.).

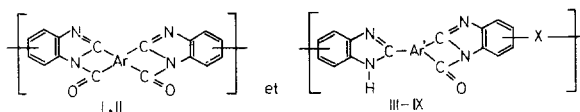
## Expérience

Les polymères et les composées ont été préparées par les méthodes [2-13]. Les conditions de leurs obtentions et leurs propriétés sont présentées dans le Tabl. 1. Les spectres sont enregistrées en « SPECORD 75 I R » dans le domaine  $600-4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse dynamique thermogravimétrique et thermique différentielle en atmosphère normale ont été fait à l'aide de dérivatograf « OD-102 » (« MOM », Hongrie); les poids des polymères sont de l'ordre de 100 mg; les dimensions-200 mesh; la substance de référence est l'oxyde d'aluminium.

L'analyse dynamique thermogravimétrique en atmosphère d'hélium a été faite sur une thermobalance électronique B-60 « DAM », France. Les masses des polymères à étudier; 20mg et leurs dimensions-200 mesh. (200 cuvettes ayants 0,074 mm de diamètre sur une jouce linéaire). L'analyse thermogravimétrique isothermique a été réalisée sur une balance de Mac-Bain pour un cycle de chauffage de 10 heures. La masse des polymères était de 50 mg.

La pyrolyse des polymères et des composées modèles que nous avons étudié dans la cellule pyrolytique ont une masse de 15 mg, la durée du chauffage à la température nécessaire est de 8 minutes. L'identification des corps volatils de la destruction a été faite en « Chrom-3 » (Paropak, Ar, 30 ml/min).

Tableau 1. Polymères à étudier



Numérotation des polymères	Radicaux			Méthode d'obtention*	$\eta$ , visco., Solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5%; 25°C	Solubilité
	Ar	Ar'	X			
I		—	—	A	—	insoluble
II		—	—	B	0,82	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.
III	—		abs.	C	0,20**	partiellement en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.
IV	—		abs.	B	0,70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.
V	—	de même	—O—	C	0,50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., HCOOH, partiel en DMAA**
VI	—	de même	de même	B	0,41	de même
VII	—		de même	C	0,30**	partiellement en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
VIII	—		—CH <sub>2</sub> —	B	0,40	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc., HCOOH, partiel en DMAA
IX	—	de même	—SO <sub>2</sub> —	B	0,42	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.

\* A — en solution de DMAA, cyclisation en phase solide

B — en solution dans l'acide polyphosphorique (PPA)

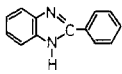
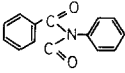
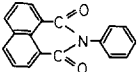
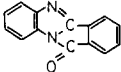
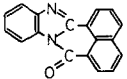
C — bain fondu

\*\* — viscosité de la fraction soluble

## Résultats et discussions

Les résultats de l'étude de la thermostabilité des composées hétérocycliques en vue du modélage de fragments différents des polymères thermostables sont présentés dans le Tabl. 2.

Tableau 2. Température de la décomposition des composés

Composés	Formules des composés	$T_d$ , °C	$n_1$	$T_{dc}$	$n_2$	$n_3$
2-phénylbenzimidazol		400	H <sub>2</sub>	550	H <sub>3</sub> * HC	CH <sub>4</sub>
N-phénylphtalimide		39°	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	390 550	CO <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub>
N-phénylnaphtalimide		38°	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	380 550	CO <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub>
Benzimidazopyrolène		49°	CO H <sub>2</sub>	490	CO	—
Benzimidazophénantrolyne		440	H <sub>2</sub>	600	CO	CH <sub>4</sub>

$T_d$  — température du commencement de la décomposition ;

$n_1$  — produit de la destruction à  $T_d$  ;

$T_{dc}$  — température supposée de la décomposition du cycle ;

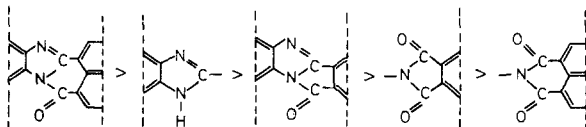
$n_2$  et  $n_3$  — produit de la destruction à  $T_{dc}$  ;

\* — données de [16 et 17]

On voit, que le 1,2-benzoylbenzimidazol est le plus thermostable. La température de dégagement de l'hydrogène et d'autres corps volatils est égale à 490°. La température du dégagement de l'hydrogène d'autres composées correspond à une température comprise entre 380-440°. La température relativement basse de l'émission de l'hydrogène pour d'autres structures étudiées est conditionné par la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe benzidasoylique [14] et de l'hydrogène en  $\alpha$  du N-phénylnaphtylamide et du 1,2-naphtoylbenzimidazol. En plus, on peut constater l'émission du gaz carbonique au cours de la pyrolyse de N-phénylphtalimide limité s'explique par le regroupement imide-isoimide et la décomposition suivante [15].

Le dégagement de l'hydrogène au cours de la destruction des corps modèles ne reflète pas la thermostabilité des liaisons principales en chaînes de polymères. Pour cette raison, nous avons déterminé la thermostabilité des cycles par l'existence des gaz, qui correspondent à la destruction des cycles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . Tabl. 2.).

On peut disposer des hétérocycle dans la succession suivante :



Nous avons étudié la thermostabilité de 4<sup>1</sup> (5<sup>1</sup>) — (2-benzimidazolyl-1,2-pérynaphtoylenbenzimidazol [18], qui forme la chaîne élémentaire des polymères IV-VI et VIII, IX (Tabl. 1.).

La figure 1. montre le dégagement de quantité faible dihydrogène qui a lieu jusqu'à 550°, tandis que la décomposition des cycles, accompagnées par le

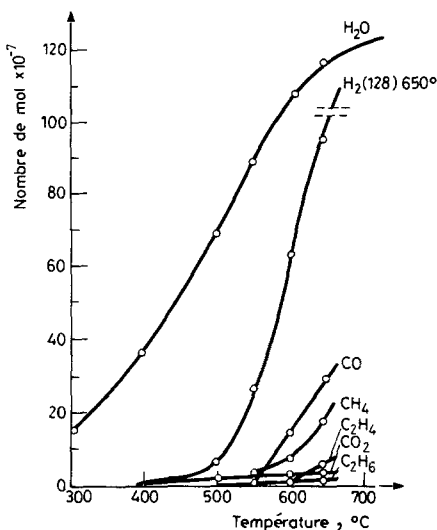


Fig. 1. Les courbes du dégagement des produits de la pyrolyse du 4(5)-(2-benzimidazolyl)-1,2-pérynaphtoylenbenzimidazol

dégagement de  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ , s'effectue à la température supérieure à 550°. Pour une augmentation de la température on peut constater l'existence de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

D'après les données obtenues, nous pouvons dire que la stabilité thermique de ce composé est conditionnée principalement par le fragment benzimidazoylique moins stable.

Selon les données du tableau 2, on peut proposer la stabilité thermique la plus grande pour le polymère 1. Cette constatation correspond aux résultats de l'analyse thermogravimétrique dynamique (Figure 2.) des polymères I-IV (Tabl. 1.). La stabilité thermique relativement basse du pyrron I, peut être conditionnée par l'existence des fragments aminoimidique « défectueux », puisque selon [12], le degré de cyclisation thermique des pyrrons à la transformation de la structure d' aminoimide à benzoylbenzimidazol est égale à 66%.

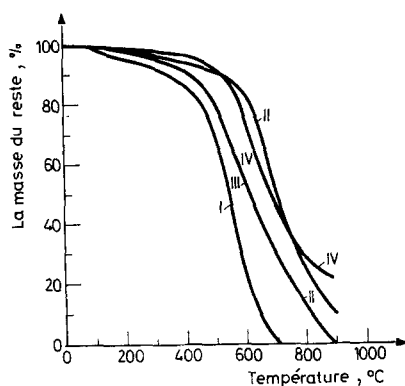


Fig. 2. Les courbes de TGA des polymères chauffés à la pression atmosphérique

En plus, les conditions de synthèse des polymères II et IV en PPA sont plus favorables à la formation de la structure compacte par comparaison avec la polycondensation à deux stades. Le polymère II est un peu plus thermostable que le polymère IV, mais la perte de masse à la température 900° pour le polymère IV est relativement faible. On peut expliquer ce phénomène par la structuration du polymère IV à la température 400-450°, favorisée par la formation de liaisons qui sont accompagnées par le défaut de l'hydrogène du groupement N—H des cycles imidosoyliques [14-19].

Les grandeurs de l'énergie d'activation effective de la destruction des polymères I-IV calculées par la méthode de Freeman et Carrol [20, 21] pour des degrés de transformation comprises entre 10 à 90% sont égales respectivement à 19,6 ; 37,1 ; 20,9 ; 33,5 kcal/mole.

L'énergie d'activation de la destruction du polymère IV en air est égale à 33,2 kcal/mole on a déterminé par la méthode [22] en utilisant les données de l'analyse thermogravimétrique dynamique à des vitesses différentes de chauffage : 5 ; 10 ; 20 degré/min correspond aux résultats obtenus par la méthode de Freeman et Carrol.

L'existence en chaîne de polymères ayant de groupements de pont ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ) diminue la thermostabilité. On voit (figure 3.), que le polymère IV, sans groupement de pont, a la stabilité thermique la plus grande, tandis que la variation de la thermostabilité d'autres polymères correspond à la succession suivante : ( $-\text{O}-$ ) ( $-\text{SO}_2-$ ) ( $-\text{CH}_2-$ ). Les grandeurs de l'énergie d'activation de la destruction des polymères V, VIII, IX sont égales respectivement à 26,6 ; 21,2 ; 24,8 kcal/mole.

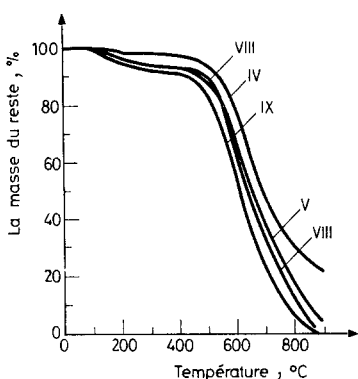


Fig. 3. Les courbes de TGA des polymères chauffés à la pression atmosphérique

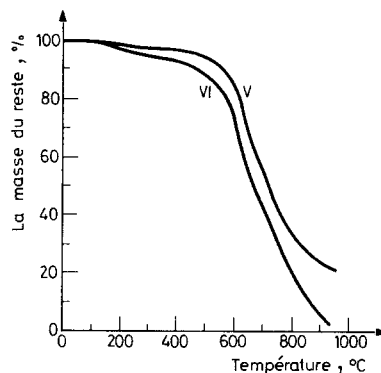


Fig. 4. Les courbes de TGA des polymères chauffés à la pression atmosphérique

La stabilité thermique des polymères dépend de la méthode d'obtention (figure 4.). La faible thermostabilité du polymère obtenue en PPA, peut être expliquer par la difficulté de l'évacuation du PEK, qui constitue 1-2% du résidu minéral du polymère.

Le même phénomène a été observé dans les travaux suivants [13-23]. Selon les données de DTA des polymères I, II et IV à la 300-350° on observe des effect exothermiques et particulièrement important dans I. On peut expliquer cela par l'amélioration de la cyclisation, rupture des chaînons défectueux des macromolécules ou par l'influence de deux facteurs précédemment cités. Les résultats de l'analyse des polymères II et IV (fig. 5., 6.) en atmosphère contrôlée d'argon permet de mettre en évidence que la séparation de l' $\text{H}_2\text{O}$  du polymère II et IV commence à 300°, ce qui caractérise la durée de la polycyclisation. La séparation de  $\text{H}_2\text{O}$  à la température plus haute peut être expliqué par destruction des hétérocycles. Par comparaison avec les pyrrons [24-25], la quantité du  $\text{CO}_2$ , dégagé au cours des pyrolyse des polymères II et IV, est plus moins importante et commence à augmenter à une température supérieure à 400°. Il résulte une plus grande stabilité hydrolytique des structures cycliques des polymères II et IV, tandis

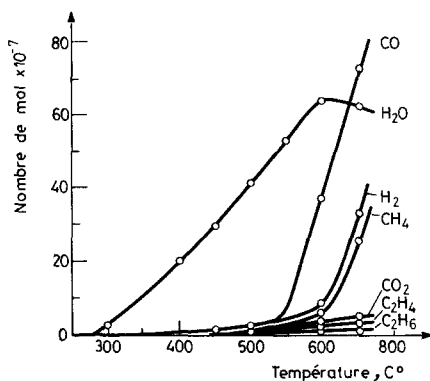


Fig. 5. Les courbes du dégagement des produits volatils du polymères II au cours de la pyrolyse

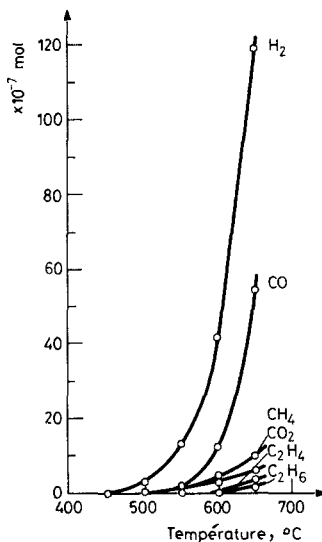


Fig. 6. Les courbes du dégagement des corps volatils du polymères IV au cours de la pyrolyse

que  $\text{CO}_2$  commence à dégager au cours de l'hydrolyse des structures aminoimidiques et des liaisons de lactame qui sont accompagnée par la formation des groupes carboxyliques et leur destruction par decarboxylation. A une température supérieure à  $400\text{-}450^\circ$  on observe le dégagement de l'hydrogène, mais celui du polymère IV est plus grand ce qui peut être expliqué par la mobilité de l'atome d'hydrogène du cycle du benzimidazole. En plus, le polymère IV renferme des cycles assymétrique du naphthol, qui peuvent donner des réactions de condensation accompagnée par un dégagement d'hydrogène. En effet, dans le cas du polymère IV le dégagement de l'hydrogène commence à la température de  $450^\circ$  et puis augmente sensiblement à la température  $500\text{-}520^\circ$ , tandis qu'au cours de la pyrolyse du polymère II, l'augmentation de la quantité de l'hydrogène commence à la température  $600^\circ$ .

La destruction du fragment des polymères qui renferment des cycles naphtoylenbenzimidazoïques commence à la température  $500^\circ$  (fig. 5., 6.) et est accompagnée par la formation des cyanides [26-27].

Mais la rupture des polymères benzoylenbenzimidazoïque s'observe dans le domaine de la température  $500^\circ$  [25-27]. C'est la suite de la stabilité thermique plus basse des pentohétérocycles.

L'étude des composés volatils de la destruction thermique de ces polymères à la température supérieure à  $500^\circ$  conduit à l'apparition du méthane, éthane et éthylène à la suite de la destruction des noyaux d'hydrocarbure.



**Tableau 3.** Composition des corps de la destruction thermique du polymère IV sous vide ( $10^{-3}$  mm Hg). La durée — 1 heure

Température, °C	Perte de masse, %	Quantité micro-moléculaire, % pond.	masse totale des gaz % pond.	Composition des corps de la destruction							
				CO <sub>2</sub>		CO		H <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	
				%	A*	%	A*	%	A*	%	A*
400	3,15	3,11	0,04	0,04	0,0037	—	—	traces	—	—	—
500	3,15	3,18	0,50	0,34	0,029	0,10	0,013	0,043	0,083	0,024	0,006
600	3,15	3,81	0,89	0,28	0,024	0,33	0,046	0,200	0,38	0,084	0,020

A\* — nombre des moles de gaz par mole de polymère

Le pyrolyse isothermique sous vide donne le spectre des substances qualitativement analogue aux résultats obtenus sous l'atmosphère inerte (Tableau 3.).

Il n'existe qu'une différence de température du commencement de l'émission des corps volatils du pyrolyse et la différence de leurs quantités, puisque la durée du pyrolyse est différente.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons faire la conclusion suivante la destruction thermique des cycles des polymères est accompagnée par la rupture des liaisons C<sub>ar</sub>—H.

Nous avons trouvé que l'existence de chainons « anormaux », des groupements nonaromatiques et de ponts diminuent sensiblement la stabilité thermique, puisque la thermostabilité des polymères dépend des chainons moins solides des macromolécules.

## Bibliographie

1. S. L. Madorsky, Thermal Degradation of Organic Polymers. John Wiley and Sons, Inc. New York, London, Sydney, 1964.
2. F. Dawans et C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, A3 (1965) 3549.
3. V. V. Korshak, A. L. Rusanov et R. D. Katsarava, *Dokl. AN USSR*, 172 (1967) 1347.
4. V. V. Korshak, Yu. E. Doroshenko, M. M. Teplyakov, R. D. Fedorova et V. V. Volkov, *Vysokomolek. Soed.*, A12 (1970) 677.
5. A. A. Berlin, B. I. Liogonsky, G. M. Shamaev et G. V. Belova, *Izv. AN USSR, seriya chim.* (1966) 945.
6. R. L. Van Deusen, *J. Polym. Sci.*, B4 (1966) 211.
7. B. M. Culbertson et R. Murphy, *J. Polym. Sci.*, B6 (1968) 241.
8. V. V. Korshak, A. A. Izyneev, Yu. E. Doroshenko et D. M. Mogonov, *Dokl. AN USSR*, 198 (1971) 841.
9. D. Hein et R. Alheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 19 (1957) 427.
10. M. Okagaki, *J. Soc. Org. Chem. Jap.*, 13 (1955) 80.
11. A. F. Poray-Koshits et I. S. Pavlushenko, *J. Org. Chim.*, 17 (1947) 1789.

12. R. D. Katsarava, *Kand. diss. M. Ch. T. I. im. D. I. Mendeleeva*, 1971.
13. R. Van Deusen, O. Goins et A. Sicre, *J. Polym. Sci.*, A-1 (6) (1968) 1277.
14. V. V. Korshak, N. F. Manucharova, A. A. Izyneev et T. M. Frunze, *Vysokomolek. Soed.*, A8 (1966) 777.
15. T. H. Johnson et C. A. Gayin, *J. Macromol. Sci.*, A3 (1969) 1161.
16. V. V. Rode, M. M. Kotsoeva, G. M. Cherka-sova, D. S. Tugushi, G. M. Tseytlin, A. L. Rusanov et V. V. Korshak, *Vysokomolek. Soed.*, A12 (1970) 1854.
17. V. V. Korshak, V. V. Rode et M. N. Kotsoeva, *Dokl. AN USSR*, 209 (1973) 356.
18. V. V. Korshak, A. A. Izyneev, Yu. E. Doroshenko et D. M. Mognonov, *Vysokomolek. Soed.*, A14 (1971) 2647.
19. J. K. Gillham, *Science*, 139 (1963) 494.
20. E. S. Freeman et B. J. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
21. D. A. Anderson et E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.*, 54 (1961) 253.
22. H. S. Anderson, *J. Polym. Sci.*, B2 (1964) 115.
23. F. Dawans et C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, A3 (1965) 3549.
24. V. V. Korshak, Yu. E. Doroshenko, V. A. Khomutov et R. D. Fedorova, *Dokl. AN USSR*, 200 (1971) 176.
25. V. V. Korshak, Yu. E. Doroshenko et V. A. Khomutov, *Vysokomolek. Soed.*, A15 (1973) 2020.
26. E. I. Teleshov, N. B. Feldman et A. N. Pravednikov, *Vysokomolek. Soed.*, A10 (1968) 422.
27. R. A. Jewell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12 (1968) 1137.

**Zusammenfassung** — Die thermische und thermoxydative Zersetzung von Polybenzimidazopyrrolonen und Polybenzimidazobenzochinolen und einige der die Bindungen und individuellen Fragmente modellierenden heterozyklischen Verbindungen dieser Polymere wurden untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei der Pyrolyse von Polyheteroarylenen und der entsprechenden Modellverbindungen das Aufsprengen der Ringe entweder gleichzeitig mit der Spaltung der  $C_{ar}$ -H-Bindung oder bei höheren Temperaturen erfolgt. Von den untersuchten Verbindungen sind die vollständig aromatischen und die mit Benzolringen kondensierten heterozyklischen Verbindungen am thermostabilsten. Eine vergleichende Untersuchung der Struktur und Thermostabilität der untersuchten Verbindungen ergab eine Korrelation.

**Резюме** — Исследованы термическая и термоокислительная деструкция таких полигетероариленов, как полибензимидазопирролоны, полибензимидазобензоизохинолины, их производных с бензимидазольными циклами в макроцепи, а также ряда гетероциклических соединений, моделирующих звенья и отдельные фрагменты этих полимеров. Установлено, что в процессе пиролиза полигетероариленов и соответствующих модельных соединений, распад циклов происходит либо одновременно с разрушением связи  $C_{ar}$ -H, либо при более высокой температуре. Показано, что среди исследованных структур, наиболее термостойкими являются полностью ароматические системы и гетероциклические системы, конденсированные с бензольным ядром. Проведена сравнительная корреляция между структурой изученных соединений и их термоустойчивостью.