

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

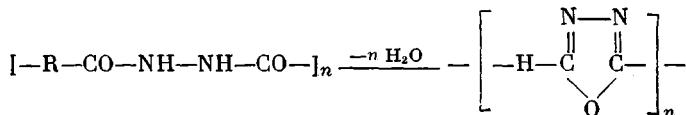
УДК 678.675:678.01:54

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОВ В ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ

*В. В. Коршак, Б. В. Локицн, Г. Л. Берестнева,
И. П. Брагина*

Полидегидроциклизация является очень интересным и практически важным видом поликонденсации, который по своим основным закономерностям можно отнести к поликонденсации в твердой фазе. Кинетика этих процессов изучена недостаточно, что в существенной мере обусловлено рядом методических трудностей. Среди возможных методов исследования кинетики этого процесса рядом авторов были использованы спектральный, термогравиметрический и элементарный анализ; однако большинство этих работ было выполнено при исследовании процесса имидизации полiamидокислот различного строения [1—3].

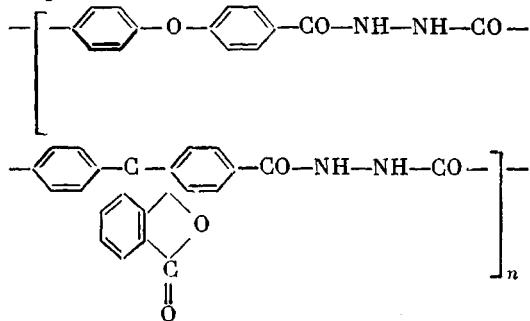
В данной работе проведено исследование кинетики полидегидроциклизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы с помощью ИК-спектроскопии:



В литературе в настоящее время имеется лишь одна работа по исследованию данного процесса [4]; причем авторами отрицается возможность применения метода ИК-спектроскопии вследствие хрупкости и мутности исследуемых пленок. Это связано с тем, что объектами исследования служили образцы, кристаллизующиеся в процессе полидегидроциклизации; возникающее при этом сильное рассеяние света от мутных кристаллических объектов не позволяет провести количественную оценку поглощения, необходимую для расчета кинетических параметров этой реакции. Однако в настоящее время получены и описаны аморфные поли-1,3,4-оксадиазолы [5], кинетика образования которых может быть исследована ИК-спектроскопически.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран полигидразид, полученный конденсацией дигидразида дифенилоксидикарбоновой кислоты с хлорангидридом дифенилфталидикарбоновой кислоты в эквимольном соотношении компонентов. Полигидразид имел следующее строение:



Пленки полигидразида ($\eta_{\text{приж}} 1,26 \text{ дL/g}$) приготавляли из 4%-ного раствора в диметилформамиде путем полива на стеклянную подложку и высушивали в вакууме в течение 24 час. при 100–110°. Для полного удаления растворителя и адсорбционной воды пленки выдерживали 2–3 часа в вакууме при 130°. Термическую дегидро-

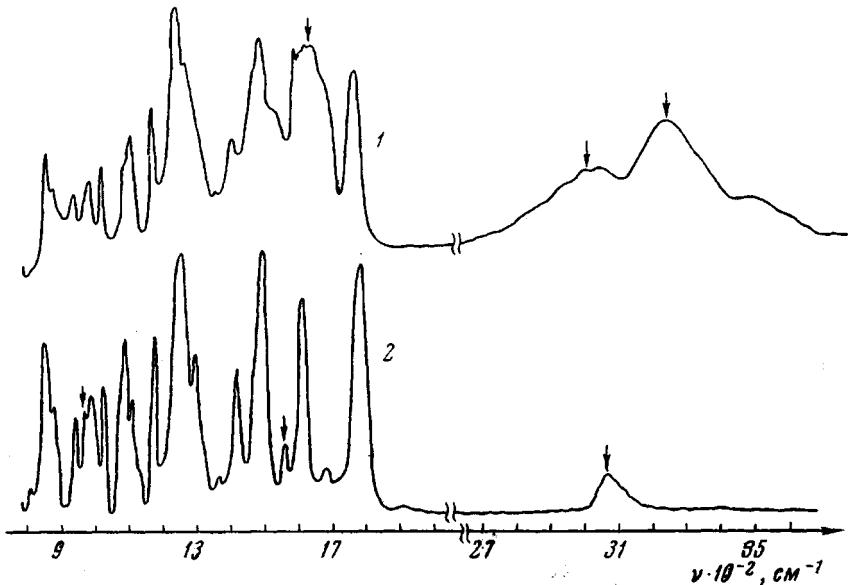


Рис. 1. ИК-спектры пленок полигидразида (1) и поли-1,3,4-оксадиазола (2)

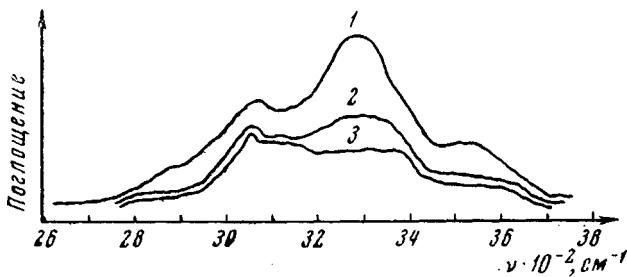


Рис. 2. ИК-спектры пленок полигидразидов на различных стадиях реакции дегидроциклизации:

1 — 10; 2 — 50; 3 — 65% циклизации

циклизацию проводили в блоке при различных температурах (255, 270, 285 и 300°), термостатирование осуществляли с точностью $\pm 1-1,5^\circ$. Спектры регистрировали на приборе UR-20 при комнатной температуре с использованием призм из NaCl и LiF.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры пленок полигидразида и поли-1,3,4-оксадиазола, полученного непрерывной дегидроциклизацией при 300° в течение 30 час. Как видно из рис. 1, процесс превращения полигидразидов связан с появлением в спектре новых полос в области 970 и 1550 cm^{-1} , приписываемых [6] соответственно 1,3,4-оксадиазольному циклу и колебаниям $-\text{C}=\text{N}-$ в замкнутой системе, а также с исчезновением в спектре полосы валентных колебаний NH-группы в области 3200–3300 cm^{-1} и полосы поглощения 1650 cm^{-1} , характерной для колебаний карбонила гидразидного фрагмента. Для наблюдения за ходом реакции была выбрана полоса валентных колебаний NH-группы полигидразида. Выбор этой полосы обусловлен тем, что вторая исчезающая полоса (1650 cm^{-1}) перекрывается

полосой поглощения карбонильной группы фталидной связи 1760 см^{-1} [7]; появляющиеся полосы 970 и 1550 см^{-1} , характерные для поли-1,3,4-оксациазолов, мало интенсивны и неудобны для количественных измерений.

Полоса валентных колебаний NH-группы имеет широкую и размытую форму, во-первых, из-за сильных водородных связей, во-вторых, за счет наложения полосы валентных колебаний CH-групп в области 3000 см^{-1} , причем в процессе реакции, как это видно из рис. 2, форма полосы непрерывно меняется. Поэтому при расчете использовали величину суммарного интегрального погло-

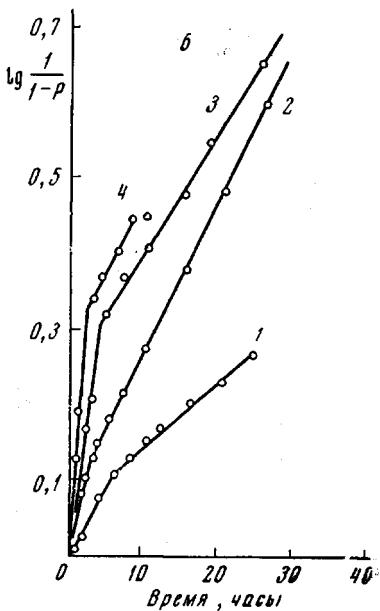
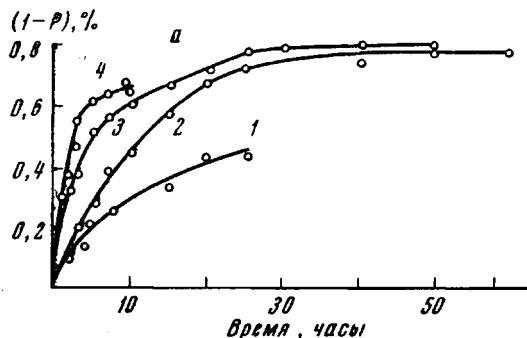


Рис. 3. Кинетические кривые дегидроциклизации полигидразида (а) и их полулогарифмическая анаморфоза (б)

Температура термообработки: 1 — 253; 2 — 270; 3 — 285; 4 — 300°

щения $A_{\text{NH+CH}}$. Интегральное поглощение рассчитывали по методу Вильсона и Уэлса [8]; за базисную принимали линию, проведенную между $\nu = 2700$ и 3700 см^{-1} ; в этом же интервале определяли площадь. Не-

Кинетические параметры реакции дегидроциклизации полигидразида в поли-1,3,4-оксациазол

T, °C	Быстрая стадия			Медленная стадия		
	$k, \text{сек}^{-1} \cdot 10^5$	E, ккал/моль	lg A	$k, \text{сек}^{-1} \cdot 10^6$	E, ккал/моль	lg A
255	1,12	25,8	6,34	8,8	21,9	4,21
270	2,84			16,6		
285	5,02			24,2		
300	8,5			44,9		

одинаковую толщину пленок учитывали отношением суммарного интегрального поглощения к оптической плотности D_{1170} не изменяющейся в процессе дегидроциклизации полосы 1170 см^{-1} . Вклад колебания CH-группы определяли измерением интегрального поглощения A_{CH} полосы 3000 см^{-1} полностью зациклizedированного полимера. Величина $a_{\text{NH}} =$

$$= \frac{A_{\text{CH+NH}}}{D_{1170}} - \frac{A_{\text{CH}}}{D_{1170}}$$

пропорциональна содержанию NH-групп в полиме-

ре. Поскольку реакция дегидроциклизации является мономолекулярной, то ее можно рассматривать как реакцию первого порядка [4] и тогда ки-

нетическое уравнение можно записать в следующем виде:

$$\lg \frac{1}{1-P} = 2,303kt,$$

где P — степень завершенности процесса дегидроциклизации, равная

$$P = \frac{a_{\text{NH}}^{\tau}}{a_{\text{NH}}^0}; \quad a_{\text{NH}}^0 \text{ — величина, пропорциональная концентрации NH-групп в исходном полигидразиде; } a_{\text{NH}}^{\tau} \text{ — величина, пропорциональная концентрации NH-групп к моменту времени } \tau.$$

На рис. 3, а представлены кинетические кривые реакции полидегидроциклизации при разной температуре. Рассмотрение этих кривых показывает, что степень дегидроциклизации возрастает со временем реакции, а повышение температуры реакции в рассматриваемом диапазоне приводит к возрастанию скорости превращения. Полулогарифмическая анаморфоза этих кривых (рис. 3, б) показывает, что дегидроциклизация полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол идет в две стадии: первая — быстрая, вторая — более медленная. Некоторые кинетические параметры (константа скорости, энергия активации (рис. 4), предэкспоненциальный множитель), относящиеся к различным стадиям реакции, представлены в таблице.

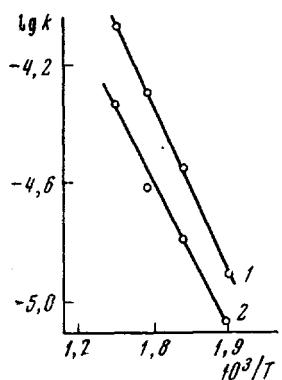


Рис. 4. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции дегидроциклизации: 1 — быстрая, 2 — медленная стадии

Фазером и Валенбергером [10] лишь в растворах полигидразидов с высоким pH. Однако в обычных условиях при комнатной температуре в пленке или порошке полигидразида присутствие таутомерной формы пока обнаружено не было. Более подробное изучение кинетики и механизма твердофазной полидегидроциклизации является предметом наших специальных исследований.

Выводы

1. Показана возможность применения ИК-спектроскопии для изучения кинетики термической дегидроциклизации полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы, не сопровождаемой фазовым превращением первого рода.

2. Получены некоторые кинетические параметры, характеризующие процесс дегидроциклизации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

- I. Freeman, L. Frost, G. Bowe, E. Traupog, SPE Trans., 5, 75, 1965.
- C. E. Stoog, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, A. L. Endrey, K. L. Olivier, J. Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 5, 132, 1964.
- Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 39.
- A. H. Frazer, J. H. Sarasohn, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1649, 1966.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
- M. Hasegawa, T. Unishi, J. Polymer Sci., B2, 237, 1964.

7. Л. И. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 8. E. B. Wilson, A. I. Wells, J. Chem. Phys., **14**, 578, 1946.
 9. J. H. Kleuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2607, 1966.
 10. A. H. Frazer, F. E. Wallenberger, J. Polymer Sci., **A2**, 1147, 1964.
-

**APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR STUDYING
OF KINETICS OF THERMAL DEHYDROCYCLIZATION
OF POLYHYDRAZIDES INTO POLY-1, 3, 4-OXADIAZOLES**

V. V. Korshak, B. V. Lokshin, G. L. Berestneva, I. P. Bragina

Summary

Possibility of application of infrared spectroscopy for studying kinetics of thermal dehydrocyclization of polyhydrazides into poly-1,3,4-oxadiazoles has been shown.