

УДК 541.64:542.953

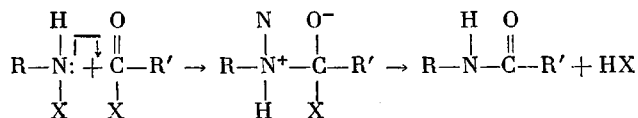
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ТЕРМОСТОЙКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов,
А. Я. Ардашников

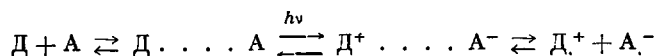
В настоящем сообщении рассмотрен ряд проблем, связанных с химией высокотермостойких гетероциклических полимеров. Сюда входят, в частности, механизм и некоторые термодинамические и кинетические характеристики процесса их образования.

Исходными соединениями для синтеза большинства гетероциклических полимеров являются производные карбоновых кислот (ангидриды, хлорангидриды, изоцианаты) и ароматические ди- и тетраамины. Общим для большинства синтезированных до настоящего времени полигетероциклов является то, что наиболее удовлетворительные результаты достигаются при проведении процесса в две стадии: на первой стадии получают линейный растворимый перерабатываемый форполимер, а на второй стадии проводят его внутримолекулярную циклизацию. Форполимеры представляют собой ароматические полиамиды, содержащие различные функциональные группы в *орто*-положении к амидной связи. Реакции этих групп с амидной связью и приводят к образованию гетероциклов.

Первая часть нашего исследования относится к механизму реакции ароматических аминов с производными карбоновых кислот, т. е. к реакции роста макромолекул форполимеров. Эти реакции обычно рассматриваются как реакции нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода — в результате атаки неподеленной электронной пары амина карбонильного атома углерода происходит смещение электронов, образующих связь С=О, на атом кислорода и образование новой связи С—N. При этом в принципе возможно образование сравнительно стабильного промежуточного продукта с тетраэдрическим атомом углерода



Нам представляется весьма перспективным рассмотрение механизма такого рода реакций с точки зрения электронодонорно-акцепторного взаимодействия реагентов, позволяющего более детально описать изменения, происходящие с исходными молекулами в процессе реакции. Оно возникает в результате электронного взаимодействия между молекулами Д, обладающими сравнительно низким потенциалом ионизации, и соответственно молекулами А, имеющими определенное сродство к электрону, и приводит к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ)



Донорно-акцепторное взаимодействие не только удерживает молекулы друг возле друга в определенной конфигурации, способствуя образованию переходного состояния системы, но и непосредственно влияет на энергетику процесса, понижая потенциальный барьер реакции. Обычно образование КПЗ идентифицируют по появлению полосы поглощения в электронных спектрах, отсутствующей в спектрах отдельных компонентов, т. е. полосы, соответствующей переходу из основного в возбужденное состояние комплекса.

При проведении поликонденсации пиромеллитового диангирида с различными ароматическими диаминами было отмечено образование КПЗ

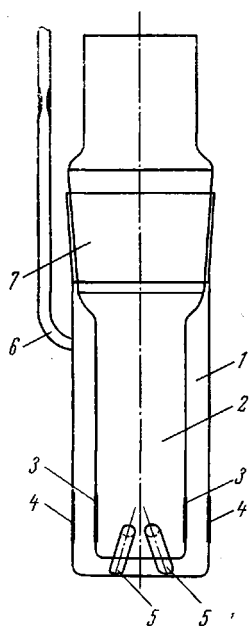


Рис. 1

по появлению быстро исчезающего окрашивания раствора [1]. Однако сравнительно высокие скорости реакций делают затруднительным характеристику донорно-акцепторного взаимодействия в этих системах. Поэтому усилия были направлены на получение смесей первичных аминов с производными карбоновых кислот в условиях, в которых реакция между ними не протекала бы или была бы сильно замедлена [2]. Для этой цели была использована вакуумная кварцевая кювета, позволяющая сублимировать два различных веще-

ства на охлаждаемую жидким азотом поверхность кварцевого окошка (рис. 1). При этом удалось найти условия, обеспечивающие получение однородных аморфных смесей соединений, обладающих высокой прозрачностью. На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения для некоторых систем, полученных совместной сублимацией хлорангидридов и ангидридов кислот с ароматическими аминами. Видно, что в видимой области возникают широкие полосы поглощения, отсутствующие у индивидуальных соединений, что свидетельствует об образовании КПЗ в этих условиях. В табл. 1 приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ полос переноса заряда для исследованных систем. Следует отметить, что характер и значения $\lambda_{\text{макс}}$ полос переноса заряда для комплексов хлоранила с аминами, исследованных в растворе и в сублимированных слоях, идентичны. Это указывает на то, что сублимационный метод не вносит каких-либо специфических взаимодействий между компонентами и в то же время позволяет исследовать

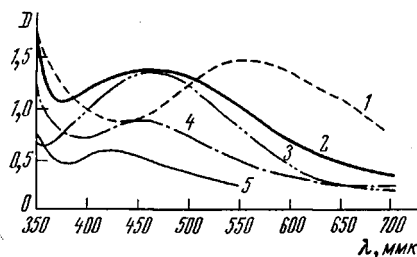


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры поглощения сублимированных систем при 77° K: терефталоилхлорид с *n*-диаминодуролом (1), *n*-фенилендиамин (2), бензидин (4); малеиновый ангидрид — *n*-фенилендиамин (3); фталевый ангидрид — *n*-фенилендиамин (5)

Рис. 2. Электронные спектры поглощения сублимированных систем при 77° K: терефталоилхлорид с *n*-диаминодуролом (1), *n*-фенилендиамин (2), бензидин (4); малеиновый ангидрид — *n*-фенилендиамин (3); фталевый ангидрид — *n*-фенилендиамин (5)

донорно-акцепторное взаимодействие между реакционноспособными соединениями.

На рис. 3 представлен ИК-спектр системы *n*-фенилендиамин — фталевый ангидрид при 90° К, полученной сублимационным методом. Сравнение со спектрами отдельных компонентов показывает, что при комплексобразовании изменения положения полос поглощения практически не наблюдается. Это относится также и к частотам валентных колебаний

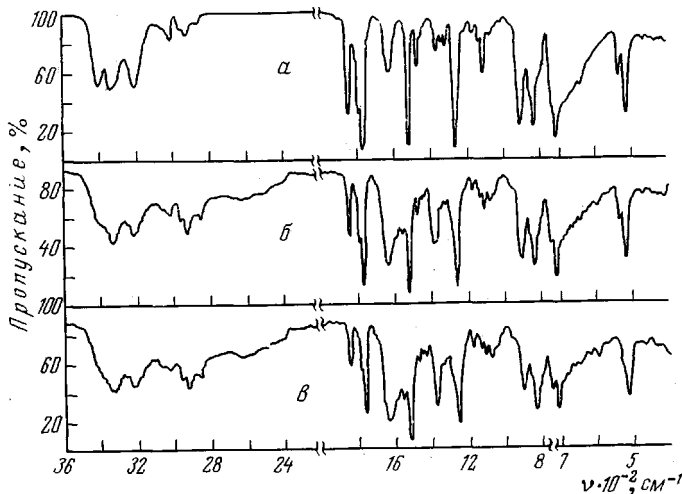


Рис. 3. ИК-спектры системы *n*-фенилендиамин — фталевый ангидрид при 90° К (а) и после выдержки в течение 1 и 2 час. при 160° К (б и в) соответственно

групп N—H амина, чувствительных к образованию водородных связей. Отсюда вытекает, 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 полос переноса заряда в электронных спектрах

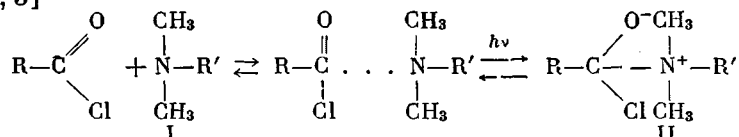
Таблица 1
Значения $\lambda_{\text{макс}}$ для полос переноса заряда комплексов, полученных совместной сублимацией компонентов при 77° К

Акцептор	Донор	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм
Терефталойлхлорид	<i>m</i> -Фенилендиамин	400
	Бензидин	455
	<i>n</i> -Фенилендиамин	465
	<i>N,N,N',N'</i> -тетраметилбензидин	505
	<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	530
	<i>n</i> -Диаминодурол	555–560
Изофталойлхлорид	<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	420
	<i>n</i> -Диаминодурол	430
Фталевый ангидрид	<i>n</i> -Фенилендиамин	415–420
	<i>n</i> -Диаминодурол	470
Маленновый ангидрид	<i>n</i> -Фенилендиамин	470
	<i>n</i> -Диаминодурол	520
Хлоранил	<i>n</i> -Фенилендиамин	720
	<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	840

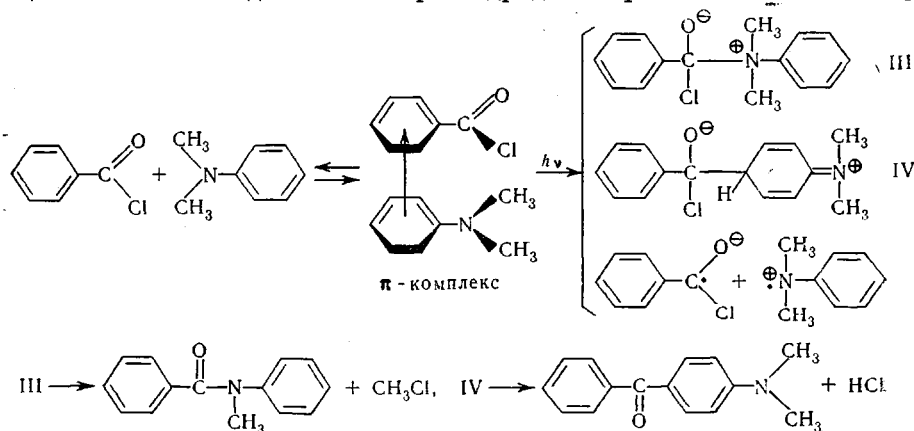
поглощения и существенному изменению ИК-спектров, позволяющему сделать вывод о протекании химической реакции в твердой фазе между компонентами системы с образованием амидов. Так, происходит уменьшение интенсивности полос валентных колебаний N—H-связей амина в области 3400, ангидридной группы фталевого ангидрида при 1848 и 1772, появление полос поглощения в области 1640–1645 (полоса амид I), при 1560 (полоса амид II) и в области 1280 см^{-1} (полоса амид III) (рис. 3). Аналогичные результаты получены также и на системе *n*-фенилендиамин — изофталойлхлорид [3].

Таким образом нам удалось зафиксировать и охарактеризовать донорно-акцепторное взаимодействие в системах, состоящих из первичных аминов и производных карбоновых кислот. Эти системы устойчивы только при очень низких температурах (77–90° К). Разогревание до 140–160° К приводит к протеканию реакций в твердой фазе с образованием амидов. Образование промежуточных продуктов с тетраэдрическим атомом углерода не наблюдается, по-видимому, вследствие большой скорости их превращения в конечные продукты.

Участие донорно-акцепторного взаимодействия в реакции ацилирования подтверждают также результаты, полученные нами при исследовании модельных систем третичные ароматические амины — производные карбоновых кислот. Во-первых, электронные спектры поглощения в растворах и в сублимированных слоях свидетельствуют о наличии такого рода взаимодействия. Во-вторых, в определенных условиях возможно получение твердых комплексов двух типов, один из которых соответствует основному состоянию КПЗ (I), а второй имеет биполярную структуру (II), аналогичную предполагаемому промежуточному продукту в реакции ацилирования [4, 3]



При этом было замечено, что образование биполярного аддукта сильно ускоряется фотооблучением систем светом, соответствующим полосе переноса заряда. Этот результат позволяет предположить, что при протекании реакции через промежуточное образование КПЗ ее продукты должны быть идентичны при термическом воздействии и при фотооблучении в области полосы переноса заряда. Для проверки этого предположения нами были исследованы продукты реакции хлористого бензоила с диметиланилином. Было найдено, что как при термическом, так и фотохимическом воздействиях основными продуктами являются *N*-метилбензанилид и *N,N*-диметил-*p*-бензофенон. На основании этих результатов может быть представлена общая схема взаимодействия хлорангидридов с третичными аминами [4]



Эта схема предусматривает образование между реагентами π -комплекса, в котором доля перенесенного заряда незначительна. При фото- или термо-возбуждении происходит полный перенос электрона, что приводит к образованию биполярных аддуктов, дающих при дегидрохлорировании и дехлорметилровании конечные продукты реакции. Следующим подтверждением полного переноса электрона под действием тепла и света является способность систем хлорангидридов и ангидридов кислот с третичными аминами под действием тепла или света инициировать полимеризацию виниловых мономеров, что объясняется возможностью образования радикалов из возбужденного состояния КПЗ [3, 5, 6].

Таким образом, полученные нами результаты на системах первичные и третичные ароматические амины — производные карбоновых кислот дают основание утверждать, что реакции ацилирования, используемые для синтеза гетероциклических полимеров, протекают через промежуточную стадию образования КПЗ.

Рассмотрим теперь термодинамические особенности синтеза форполимеров для полигетероциклов. Обычно поликонденсацию проводят при низких температурах в условиях, в которых побочный продукт не удаляется из зоны реакции. В некоторых случаях, например при поликонденсации диангидридов с диаминами, вообще не происходит образования побочного продукта. Поэтому для получения высокомолекулярных полимеров необходимо выполнение одного из следующих условий: 1) реакция должна быть необратимой, 2) побочный продукт реакции должен прочно связываться растворителем или добавками, 3) если реакция равновесная, то ее константа равновесия K_p должна быть достаточно велика. При поликонденсации дихлорангидридов с ароматическими аминами в амидных растворителях (диметилацетамиде, *N*-метилпирролидоне) обеспечивается выполнение второго условия — выделяющийся при реакции хлористый водород прочно связывается растворителем. В случае поликонденсации диангидридов с диаминами, в которой побочный продукт не образуется, ситуация значительно сложнее. ИК-спектроскопическое исследование системы фталевый ангидрид — анилин при 10–55° показало, что реакция является равновесной, и ее K_p существенно возрастает с увеличением основности применяемого растворителя ($K_p^{40^\circ} = 1970, 2550, 17\,600$ и $>10^5$ л/моль для ацетонитрила, метилэтилкетона, тетрагидрофурана и диметилацетамида соответственно). Аналогичные значения K_p для этой системы были получены и при растворении конечного продукта этой реакции — *o*-карбоксибензанилида в названных растворителях. Влияние основности растворителя на K_p находит отражение и в изменении теплового эффекта реакции ΔH : в ацетонитриле и тетрагидрофуране его значение составляет соответственно 11,5 и 13,0 ккал/моль. K_p реакции ангидридов с аминами определяется также строением реагентов. Реакции аминов, обладающих большей основностью (например, *n*-толуидина, *n*-анизидина), характеризуются большими значениями K_p (табл. 2).

Влияние растворителя на ΔH и, следовательно, на K_p связано с ассоциацией карбоксильных групп с молекулами растворителя. Это подтверждает ИК-спектроскопическое изучение ряда соединений (табл. 3). Известно, что карбоновые кислоты в твердом состоянии и в концентрированных растворах димеризованы, и мономерная форма кислот существует только в очень разбавленных растворах. Димеризация карбоксильных групп приводит к существенному изменению частоты валентных колебаний связи $C=O$, например для бензойной кислоты — от 1740 до 1692 cm^{-1} . В полярных растворителях происходит ассоциация карбоксильных групп с молекулами растворителя и значения частот валентных колебаний связи $C=O$ занимают промежуточное положение между мономерной и димерной формами. При этом с возрастанием основности растворителя наблюдается тенденция к понижению ее частоты. В случае *o*-карбоксибензанилида,

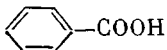
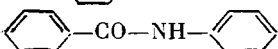
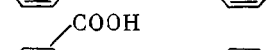
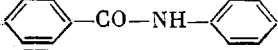
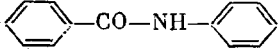

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакции ароматических аминов с ангидридами кислот в различных растворителях

Ангидрид	Амин	pK амина	Растворитель	-pK раствора	-ΔH, ккал/моль	K _p ^{40°} · 10 ⁻² , л/моль	-ΔF, ккал/моль	-ΔS, э. ед.
Фталевый	Анилин	4,60	Ацетонитрил	10,13	11,5	19,7	4,73	21,6
»	»	4,60	Метилэтилкетон	7,2	11,5	25,5	4,90	21,1
»	»	4,60	Тетрагидрофуран	2,08	13,0	176,0	6,10	22,0
»	»	4,60	Диметил-ацетамид	0,19	—	>10 ³	—	—
»	<i>n</i> -Нитроанилин	0,99	Ацетонитрил	10,13	—	0	—	—
»	<i>n</i> -Толуидин	5,03	Тетрагидрофуран	2,08	—	337	—	—
»	<i>n</i> -Анизидин	5,4	»	2,08	—	>10 ³	—	—
Пиромеллитовый	4,4'-Октафтордифениловый эфир	0,19	Диметил-ацетамид	0,19	—	0	—	—
»	<i>n</i> -Фенилендиамин	6,25	»	0,19	—	>10 ³	—	—

Таблица 3

Частоты валентных колебаний связей С=О в *o*-карбоксибензанилиде и родственных соединениях (см⁻¹)

Соединение	Колебание группы	Растворители				
		в эмульсии вазелинового масла	CCl ₄	CH ₃ CN	(CH ₂) ₆ O	CH ₃ CON(CH ₃) ₂
	ν _{COOH}	1692	1692, 1740	1724	1720	1715
	ν _{CONH}	1658	1686	1686	1691	*
	ν _{COOH}	1721	**	1731	1727	1722
	ν _{CONH}	1644		1684	1690	*
	ν _{COOH}	1691	**	**	1724	*
	ν _{CONH}	1661			1684	

* Полоса маскируется собственным поглощением растворителя.

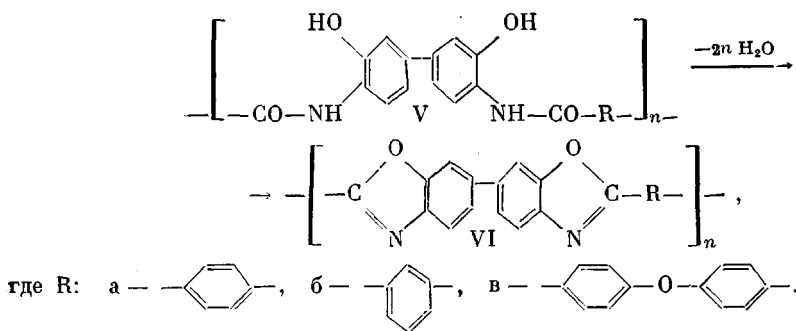
** Соединение нерастворимо в данном растворителе.

представляющего собой фрагмент цепи форполимера, в твердом состоянии частота колебаний связи С=О карбоксильной группы имеет значение 1721 см⁻¹, что указывает на отсутствие димеризации и существование внутримолекулярной водородной связи между карбоксильной и амидной группами. В растворах эта связь ослабляется за счет ассоциации карбоксильных групп с молекулами растворителя, при этом также наблюдается симбатность между основностью растворителя и прочностью связи в ассоциате. Из значения сдвига частоты связи С=О относительно положения частот мономерной и димерной форм можно полагать, что тепловой эффект

ассоциации карбоксильных групп с молекулами таких растворителей, как тетрагидрофуран и диметилацетамид, составляет 2–4 ккал/моль. Таким образом, это взаимодействие вносит существенный вклад в энергетику реакции ангидридов кислот с аминами, поскольку суммарный тепловой эффект реакции составляет 11–13 ккал/моль.

В случае таких поликонденсационных систем, как пиромеллитовый диангидрид — *n*- или *m*-фенилендиамин или 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 $K_p > 10^5$ л/моль. Это соответствует низшему пределу молекулярного веса около 10^5 . 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'-диаминодифенилсульфона, K_p низки, и это является определенным препятствием для получения высокомолекулярных полиамидокислот (форполимеров) [7].

Второй стадией получения гетероциклических полимеров является циклизация форполимеров. Она обычно осуществляется термообработкой форполимеров или в некоторых случаях действием дегидратирующих агентов. В работах [8, 9] была исследована кинетика циклизации полиамидокислот в полиимиды. Было показано, что константа скорости циклизации, вычисляемая по уравнению первого порядка, не является постоянной величиной в процессе реакции и уменьшается с возрастанием степени циклизации. Кинетические кривые, полученные в [9], могут быть разделены на две стадии: первая стадия соответствует быстрой реакции и вторая стадия — медленной. По данным [8], константа скорости реакции непрерывно уменьшается в ходе процесса. Возможно, это различие связано с неодинаковым содержанием растворителя в форполимерах, поскольку, как показано в [9], присутствие амидных растворителей сильно ускоряет процесс циклизации модельных соединений. Аналогичные результаты были получены нами при изучении кинетики циклизации ряда поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы [10]



На рис. 4 представлены кинетические кривые циклизации исследованных форполимеров. Видно, что кривые носят предельный характер, т. е. с увеличением степени циклизации скорость процесса уменьшается вплоть до нуля. Таким образом, можно сделать вывод, что мономолекулярный процесс циклизации определяется не только реакционной способностью участвующих в нем химических групп, но и строением цепи, в которой он протекает. Этот вывод подтверждается также сравнением кинетики циклизации поли-*o*-оксиамидов различного строения — изменение строения кислотной компоненты существенно влияет на начальную скорость циклизации. При этом наблюдается определенная закономерность: скорость циклизации зависит от гибкости цепи форполимера. Так, введение простой эфирной связи в звено полимера приводит к существенному возрастанию скорости циклизации. Сравнение скоростей циклизации поли-*o*-оксиамидов,

содержащих *m*- и *n*-фениленовые звенья, показывает, что в случае *n*-фениленовых звеньев, обеспечивающих возможность π — π -сопряжения в цепи полимера и, следовательно, уменьшающих гибкость цепи, скорость циклизации существенно меньше. Расчет значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакции циклизации различных поли-*o*-оксиамидов показывает, что влияние гибкости цепи на скорость процесса осуществляется через изменение энергии активации процесса — с увели-

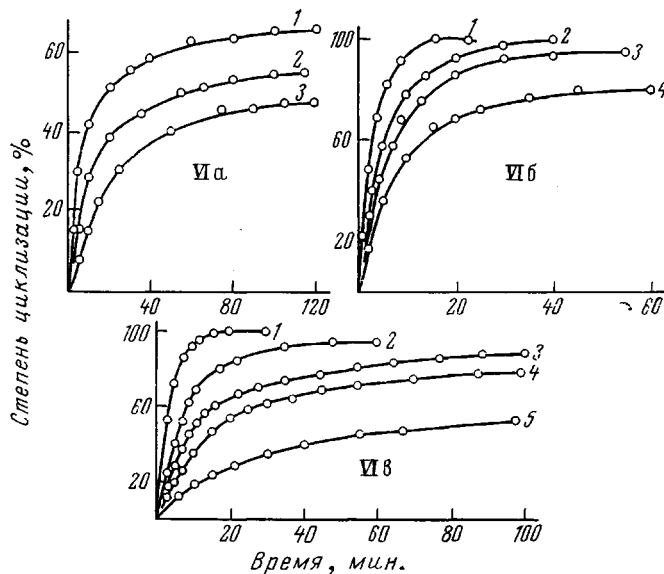


Рис. 4. Зависимость степени циклизации полимера VIa при 330 (1), 316 (2) и 296° (3), VIб при 335 (1), 319 (2), 305 (3) и 291° (4) и VIв при 324 (1), 286 (2), 270 (3), 260 (4) и 240° (5) от времени

чением жесткости цепи энергия активации возрастает. В то же время предэкспоненциальный множитель увеличивается, не компенсируя, однако, изменения энергии активации (табл. 4).

Вторая особенность циклизации форполимеров в полигетероциклы связана с возможностью влияния на скорость процесса фазового состояния полимера. Все исследованные полимеры, как в случае полиамидокислот, так и поли-*o*-оксиамидов, практически были аморфны. Однако циклизация ряда модельных соединений дает основание говорить о том, что кристалличность является фактором, препятствующим циклизации. Так, нами было показано, что *N,N'*-добензоил-3,3'-диоксибензидин, являющийся модельным соединением для поли-*o*-оксиамидов, начинает циклизироваться только выше температуры плавления, т. е. при $\sim 310^\circ$, в то время как исследованные нами поли-*o*-оксиамиды начинают циклизироваться при температурах около 250° . Аналогичное влияние на скорость циклизации оказывает ориентация форполимеров.

Таблица 4
Значения энергий активации E и предэкспоненциальных множителей A для процесса циклизации поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы

Поли- <i>o</i> -оксиамид	E , ккал/моль	$\lg A$
VIa	25,0	6,1
VIa при 40%-ной циклизации	42,0	12,0
VIб	17,0	4,45
VIв	17,0	4,0

Фрейзером [11] было показано, что ориентированные волокна полигидразидов циклизуются в поли-1,3,4-оксадиазолы в 8—10 раз медленнее по сравнению с неориентированными пленками. На рис. 5 показаны кинетические кривые циклизации поли-*o*-оксиамидных волокон, полученных на основе 3,3'-диоксибензидина и изофта-

левой кислоты, с различной степенью вытяжки. Видно, что вытяжка волокна на 170% с сохранением аморфной структуры полимера сравнительно мало уменьшает скорость циклизации, однако вытяжка волокна на 360% приводит к существенному уменьшению скорости процесса, и при этом резко падает предельно достигаемая в данных условиях степень циклизации. Наиболее резкое падение скорости циклизации вызывает кристаллизация волокна при вытяжке.

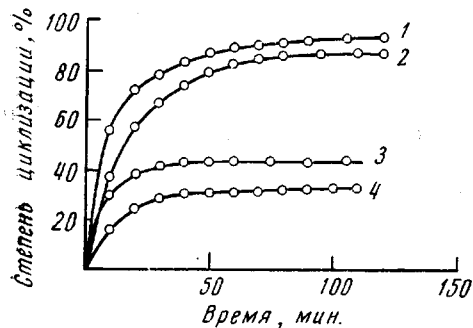


Рис. 5. Кинетика циклизации поли-*o*-оксиамидных волокон на основе 3,3'-диоксибензидина и изoftалево*y* кислоты при 290°. Аморфные полимеры со степенью вытяжки 0, 170 и 360% (1—3), кристаллический полимер со степенью вытяжки 100% (4)

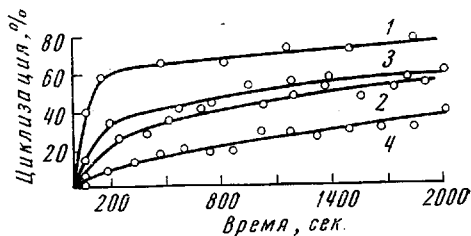
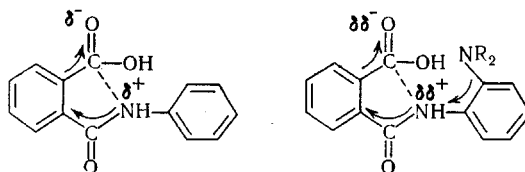


Рис. 6. Кинетика циклизации пленок на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, отлитых из растворов в диметилацетамиде (1, 2) и диметилсульфоксиде (3, 4) при 175 (1, 3) и 160° (2, 4)

Следующей особенностью циклизации форполимеров является то, что на скорость процесса оказывает влияние присутствие растворителя. Это особенно характерно для полимеров, прочно удерживающих молекулы растворителя, таких, как полиаминокислоты. Проведенные в [9] опыты на ряде модельных соединений показали, что скорость циклизации в присутствии диметилацетамида во много раз выше, чем в его отсутствие. Сделанное нами сравнение скоростей циклизации полиаминокислотных пленок, полученных из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в растворах в диметилацетамиде и диметилсульфоксиде, показало, что скорость циклизации пленок, отлитых из диметилсульфоксида, значительно меньше (рис. 6). Кроме того, как показано в [9], скорость циклизации существенно ускоряется в присутствии третичных аминов. Эти результаты могут быть объяснены, по-видимому, тем, что как третичные амины, так и растворители, обладающие основными свойствами, катализируют процесс циклизации.

Таким образом, можно выделить следующие особенности процесса циклизации форполимеров в полигетероциклы: 1) зависимость кинетики от гибкости полимерных цепей, которая является функцией как исходного строения цепи, так и содержания зациклизованных звеньев в полимере, 2) влияние физического состояния полимера (степени ориентации и кристалличности) и 3) возможность катализа процесса циклизации некоторых форполимеров соединениями основного характера (растворителями или третичными аминами). Важной особенностью образования полигетероциклов является также селективность процесса циклизации, т. е. реакция протекает исключительно внутримолекулярно, на что указывает, например, растворимость большинства циклизованных полимеров. Нам представляется весьма важным фактором, обеспечивающим селективность этого процесса, электронное взаимодействие групп, участвующих в образовании гетероцикла, через бензольные кольца. Например, в случае полиаминокислот смещение электронной плотности с амидной связи на электроноакцепторную COOH-группу способствует образованию циклического переходного

состояния реакции



Наличие *орто*-аминогрупп в остатке амина должно увеличивать это смещение и изменять энергетику процесса. Действительно, энергия активации имидизации полипиромеллитамидокислоты на основе бензидина составляет $25,0 \pm 3,5$ ккал/моль, в то время как для полиамидокислоты на основе 3,3'-диамино-N,N,N',N'-тетраметилбензидина, т. е. полимера, содержащего *орто*-аминогруппу в остатке аминной компоненты, она равна 9,5 ккал/моль [12].

Выводы

1. Установлен электронодонорно-акцепторный характер взаимодействия между ароматическим аминами и производными ароматических карбоновых кислот.

2. Показано, что реакция ароматических аминов с производными ароматических карбоновых кислот, лежащая в основе синтеза большинства форполимеров для полигетероциклов, протекает по схеме: реагенты \rightleftharpoons π -комплекс \rightarrow δ -комплекс \rightarrow продукты реакции.

3. Обнаружен равновесный характер реакции ангидридов кислот с аминами, определены термодинамические характеристики этой реакции. Показана зависимость константы равновесия реакции от основности используемых аминов и растворителей.

4. Найдены основные кинетические закономерности реакции циклизации форполимеров в полигетероциклы. Выявлено влияние жесткости полимерной цепи и физического состояния полимера на кинетику мономолекулярной реакции циклодегидратации.

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

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
2. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 191, 391, 1970.
3. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 876, 1966.
4. Н. П. Глухоедов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 187, 597, 1969.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1136, 1966.
6. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., А13, 1407, 1971.
7. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 1863, 1971.
8. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 44.
9. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
10. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
11. A. H. Frazier, I. M. Sagarohn, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1953.
12. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.

**SOME REGULARITIES OF THE SYNTHESIS
OF HEAT-RESISTANT HETEROCYCLIC POLYMERS**

*A. N. Pravednikov, I. E. Kardash, N. P. Glukhoedov,
A. Ya. Ardashnikov*

Summary

A study has been made of the mechanism of reaction between aromatic amines and carboxylic acid derivatives, underlying the synthesis of most prepolymers for polyheterocycles. It is shown that an electron donor-acceptor interaction arises between the reagents, leading to formation of an intermediate product with a zwitterionic structure (δ -complex). The reaction of acid anhydrides with amines has been found to be of equilibrium nature. The thermodynamic characteristics of this reaction have been determined as well as their dependence on the basicity of the amines and solvents used. The kinetics of cyclization of a number of prepolymers to polyheterocycles have been investigated. The effect of the polymer chain rigidity and also of the physical state of polymer and solvent on the reaction rate has been demonstrated.