

УДК 541.64 : 542.954

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИИ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ БЕНЗАМИДОКИСЛОТНЫХ СИСТЕМ

*Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В.,  
Оприц З. Г., Кудрявцев Г. И.*

Изучена твердофазная термическая циклизация ряда полiamидокислот (ПАК) и модельных соединений, представляющих собой фрагменты цепи ПАК с различными степенями имидизации и характером чередования *o*-карбоксиамидных группировок и имидных циклов в молекуле. Установлено, что специфическое течение полициклоугидратации, выражаемое в «запределивании» кинетических кривых, характерно и для имидизации низкомолекулярных аналогов ПАК (молекулярная масса 400–1000), т. е., вероятно, не обусловлено только полимерной природой реагента. На основании экспериментальных данных высказано предположение о том, что способ реализации водородных связей в *o*-карбоксиамидах может быть существенным фактором, во многом определяющим кинетику процесса.

Наиболее широко применяемым на практике способом синтеза некоторых термостойких полимеров является двухстадийный метод с получением на первой стадии так называемых формполимеров с последующей циклизацией их в пленках, волокнах и других изделиях при высоких температурах. Свойства циклических полимеров, образующихся путем внутримолекулярной циклизации линейных гетероцепочных полимеров, во многом определяются завершенностью процесса циклизации. Многочисленные исследования этого процесса свидетельствуют о том, что проведение реакции в полимерном твердом теле в изотермических условиях имеет ряд специфических особенностей. Главная из них сводится к тому, что кинетические кривые, построенные в координатах степень циклизации – время, носят ярко выраженный предельный характер, причем предел особенно быстро достигается при высоких температурах. Константа скорости, рассчитанная по формально-кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка, на поздних стадиях превращения монотонно убывает, что приводит к практическому прекращению циклизации. Кинетические особенности подобного рода имеют место при циклодегидратации полiamидокислот (ПАК), полигидразидов (ПГ), полиоксиамидов (ПОА) и других гетероцепочных полимеров.

В настоящее время не существует единой точки зрения, объясняющей специфическое течение реакции циклизации. По мнению многих авторов, предельный характер кинетических кривых может быть обусловлен дезактивацией исходных реакционных групп вследствие потери подвижности макромолекул из-за увеличения числа циклических фрагментов в цепи, а также в результате ослабления пластифицирующего действия остатков растворителя [1–4]. Некоторые авторы предлагают для описания процесса циклизации схему, предусматривающую протекание одновременно реакций внутримолекулярного распада, циклизации и синтеза, и объясняют предельный характер кинетических кривых результатом конкуренции этих процессов [5–7]. Не исключено также, что исходные реакционные группы в силу ряда причин, например стерических, обладают различной химической активностью, и выход «на плато» кинетической кривой связан с исчерпанием наиболее активных при температуре опыта функциональных групп [8–10].

Учитывая вышеизложенное, следует заметить, что наблюдаемая кинетическая особенность реакции циклодегидратации может быть результатом одновременного действия нескольких и притом взаимообусловленных факторов, что создает известные трудности для объяснения характера наблюдаемых закономерностей. В связи с этим представляет определенный интерес моделирование реакции полициклоугидратации циклизацией низкомолекулярных модельных соединений, являющихся фрагментами цепи исследуемого полимера. При таком методическом подходе появляется возможность дифференцированного анализа причин, обуславливающих специфиче-

ские особенности полициклизации. Используя в качестве объектов исследования низкомолекулярные модельные соединения, можно исключить (ослабить) влияние факторов, возникающих как следствие полимерной природы реагента. С другой стороны, изучая циклизацию полимеромоловых, можно оценить предел, начиная с которого решающее значение для циклодегидратации приобретают полимерные свойства исследуемого объекта.

Настоящая работа посвящена изучению циклодегидратации бензамидокислотных систем. Объектами исследования являлись полиамидокислотные и олигомерные модельные соединения, представляющие собой фрагменты полиамидокислотной цепи с различными степенями имидизации и характером чередования *o*-карбоксиамидных группировок и имидных циклов в молекуле. Условия синтеза и свойства исследуемых соединений были описаны ранее [11].

Образцы для исследования приготавляли в виде порошков, пленок и волокон. Сушку исходных образцов проводили до постоянного веса при остаточном давлении 1–2 тор и температуре 50–60°, т. е. в условиях, исключающих возможность циклизации. В результате термогравиметрических исследований низкомолекулярных модельных соединений были установлены температурные режимы твердофазной циклизации, не осложненные влагоником. Циклизацию проводили в токе азота, предварительно осущененного хлористым кальцием. Скорость расхода азота была постоянной и составляла 50–60 мл/мин [12]. Температуру изотермической циклизации поддерживали с точностью ±0,5° и регистрировали с помощью термопары, находящейся в непосредственном контакте с исследуемым образцом. Степень имидизации *i* определяли из ИК-спектров в соответствии с методикой, описанной в работе [11].

ИК-спектроскопический анализ состава продуктов, образующихся при твердофазной термической обработке ПАК и ее низкомолекулярных аналогов, показал, что при определенных режимах параллельно с циклодегидратацией в системе протекает реакция внутримолекулярного распада (появление в спектрах полос поглощения концевых ангидридных групп). Концентрацию ангидридных групп в анализируемой смеси определяли из интенсивности полосы поглощения асимметричных валентных колебаний карбонильной группировки ангидрида [11]. Количественный анализ степени внутримолекулярного распада (деполимеризации) показал, что роль деструктивных явлений, осложняющих циклодегидратацию большинства из описанных в настоящей работе соединений, в отличие от результатов работ [6, 7, 13, 14] относительно невысока. Кроме случаев, заслуживающих особого рассмотрения, на реакцию внутримолекулярного распада расходуется, как правило, лишь до 2–3% *o*-карбоксиамидных группировок (от числа группировок, израсходованных на образование имидных циклов). Сравнительно небольшой выход продуктов деструкции позволяет пренебречь равновесностью образования амидокислот при расчете константы скорости циклизации  $k_c$ .

Результаты, полученные при циклодегидратации модельных соединений, свидетельствуют о том, что циклизация низкомолекулярных аналогов ПАК ( $M=400$ –1000) сохраняет специфические особенности, характерные для циклизации высокополимеров. Кинетические кривые циклизации модельных соединений носят ярко выраженный предельный характер (подобно кинетическим кривым циклизации соединения XIII – рис. 1). Предел достигается особенно быстро, если температура циклизации больше температуры плавления исходного продукта. При данной температуре опыта константа скорости имидизации, рассчитанная по формально-кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка, является функцией степени имидизации. Графические зависимости  $k_c$  от степени имидизации постоянны, монотонно возрастают (убывают), имеют максимум или точку перегиба (рис. 2). Поздние стадии превращения, как правило, характеризуются монотонным убыванием  $k_c$ .

В табл. 1 приведены значения предэкспоненциальных множителей  $\lg A$  и энергий активации  $E_a$  реакции циклодегидратации некоторых мо-

дельных соединений и полимеров, вычисленные из наклона начальных участков кинетических кривых. Из анализа данных, представленных в табл. 1, прежде всего следует, что кинетические (энергетические) параметры циклодегидратации зависят от фазового состояния и степени имидизации исходного продукта. Кристаллические модельные соединения циклизуются хуже, чем аморфные (сопоставление значений  $\lg A$  и  $E_a$  соединений XI<sub>1</sub> и XIII). Энергия активации циклизации амидокислотных модельных соединений (XI<sub>1</sub>, XIII) ниже энергии активации циклодегид-

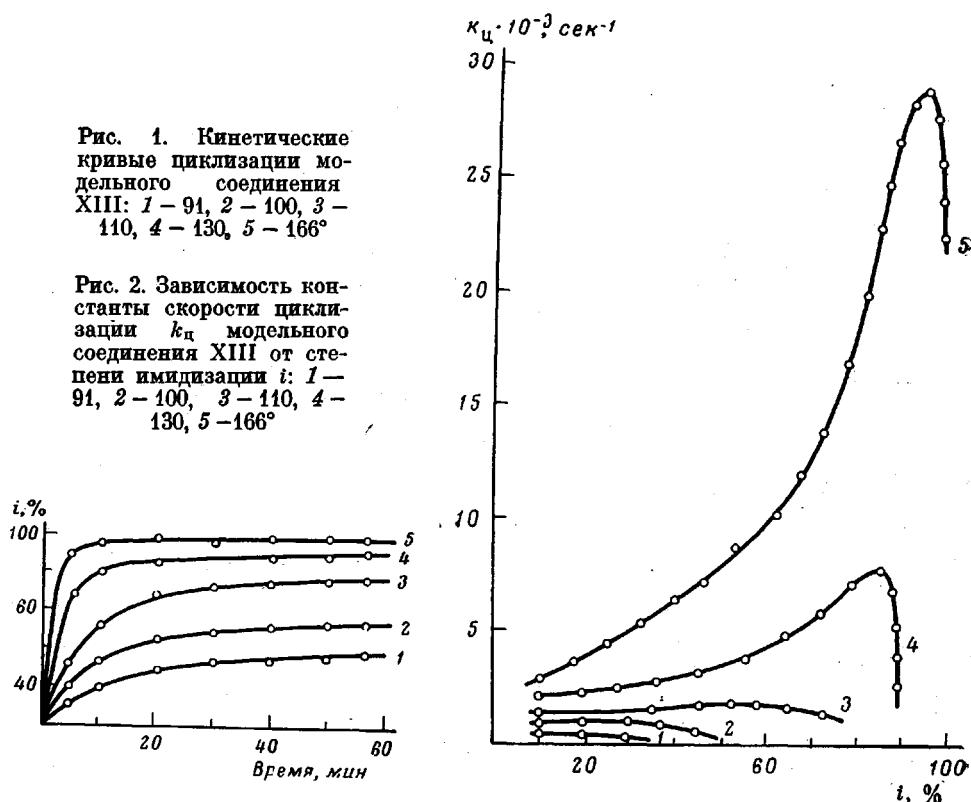


Рис. 1

Рис. 2

ратации соответствующих соединений смешанного имид-амидокислотного типа (соединения XII<sub>1</sub>, XV). Для рассмотренного ряда полимеров, отличающихся химическим строением, величины  $E_a$  лежат в сравнительно узком интервале значений (20–30 ккал/моль).

В некоторых случаях при описании процесса получения имидов возникает необходимость учета равновесного характера образования амидокислот. На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения двух структурных модификаций продукта VIII (VIII<sub>1</sub> и VIII<sub>2</sub> – табл. 2) \*. Анализ колебательных и электронных спектров поглощения, растворимости, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов этих продуктов, имеющих идентичный элементный состав, позволяет сделать предположение

\* Продукт взаимодействия диангидрида пиromеллитовой кислоты с анилином (мольное соотношение 1 : 2) в растворе в ДМФ был получен в виде выпавшего в процессе синтеза осадка (VIII<sub>1</sub>) и выделен осаждением из фильтрата реакции (VIII<sub>2</sub>).

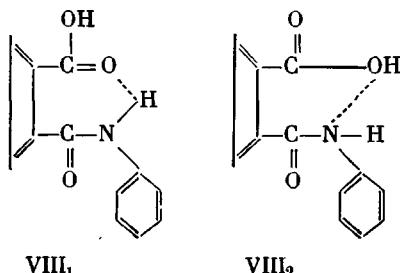
Таблица 1

Значения энергий активации и логарифмов предэкспоненциальных множителей циклодегидратации ряда амидокислотных полимерных и модельных соединений

| Обозначение соединения | Структурная формула соединения *  | Фазовое состояние | $E_a$ , ккал/моль | $\lg A$ , мин <sup>-1</sup> |
|------------------------|---|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1                      | $\left[ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CONH}-\text{R}_2-\right]_n$                               | Аморфное          | 29                | 13                          |
| 2                      | $\left[ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CONH}-\text{R}_3-\right]_n$                               | »                 | 19                | 8                           |
| 3                      | $\left[ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CONH}-\text{R}_1-\right]_n$                               | »                 | 19                | 8                           |
| 4                      | $\left[ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CONH}-\text{R}_3-\right]_n$ | »                 | 21                | 9                           |
| 5                      | $\left[ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CONH}-\text{R}_1-\right]_n$ | »                 | 21                | 9                           |
| XIII                   | $\left[ \text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{CONH}-\text{R}_2-\text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\right]_2$   | »                 | 16                | 8                           |
| XV                     | $\left[ \text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-\text{N}-\text{R}_2-\text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-\right]_2$  | »                 | 68                | 34                          |
| XI <sub>1</sub>        | $\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{CONH}-\text{R}_2-\text{HNOC}-\text{C}_6\text{H}_3-$   | Кристаллическое   | 46                | 24                          |
| XII <sub>1</sub>       | $\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} - \text{CONH}-\text{R}_2-\text{N}\langle\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_3-\rangle$        | »                 | 55                | 27                          |

\*  $\text{R}_1 = -\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_3-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3-$ ;  $\text{R}_3 = -\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-$ .

о существовании изомерных форм *o*-карбоксиамида данной структурной формулы



Данные изомеры должны быть неравноценны с точки зрения циклизации: водородные связи, реализованные в структурной модификации VIII<sub>1</sub>, создают благоприятные условия для циклизации в имид; в случае термической обработки изомера VIII<sub>2</sub> вполне вероятна реакция внутримолекулярного распада [14, 15]. Экспериментальные данные подтверждают это предположение. В то время как в результате прогревания изомера VIII<sub>1</sub> идет преимущественно циклизация, превращения изомера VIII<sub>2</sub> могут

Таблица 2

Частоты валентных колебаний связи С=О и деформационных колебаний связи N-H некоторых модельных соединений\*

| Обозначение соединения | Структурная формула соединения ** | Таблетка с КBr |              |                      | В растворе в ТГФ |         |                     | В растворе в диметилсульфоксиде |         |                     |
|------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------|----------------------|------------------|---------|---------------------|---------------------------------|---------|---------------------|
|                        |                                   | амид I         | амид II      | $\nu_{\text{COOH}}$  | амид I           | амид II | $\nu_{\text{COOH}}$ | амид I                          | амид II | $\nu_{\text{COOH}}$ |
| I                      |                                   | -              | -            | 1691                 | -                | -       | 1722                | -                               | -       | 1708                |
| II                     |                                   | 1658           | -            | -                    | 1691             | -       | -                   | 1674                            | 1550    | -                   |
| III                    |                                   | 1662           | 1541         | 1693                 | 1683             | 1547    | 1725                | 1667                            | 1548    | 1709                |
| IV                     |                                   | 1648           | 1532         | 1704<br>1715<br>1695 | 1692             | 1549    | 1728                | 1681                            | 1553    | 1712                |
| V                      |                                   | 1655<br>1620   | 1551<br>1540 | 1723                 | Нерастворим      |         |                     | 1678                            | 1552    | 1713                |
| VI                     |                                   | 1647<br>1625   | 1540         | -                    | 1683             | 1549    | -                   | 1678                            | 1553    | -                   |
| VII                    |                                   | 1646           | 1552         | 1723                 | 1692             | 1547    | 1728                | 1680                            | 1553    | 1715                |
| VIII <sub>1</sub>      |                                   | 1658           | 1552         | 1697                 | 1692             | 1552    | 1730                | 1679                            | 1552    | 1712                |
| VIII <sub>2</sub>      |                                   | 1657           | 1550         | 1705                 | 1692             | 1552    | 1730                | 1679                            | 1552    | 1712                |

Таблица 2 (продолжение)

| Обозначение соединения | Структурная формула соединения ** | Таблетка с КBr |              |                     | В растворе в ТГФ |         |                     | В растворе в диметилсульфоксиде |              |                      |
|------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------|---------------------|------------------|---------|---------------------|---------------------------------|--------------|----------------------|
|                        |                                   | амид I         | амид II      | $\nu_{\text{COOH}}$ | амид I           | амид II | $\nu_{\text{COOH}}$ | амид I                          | амид II      | $\nu_{\text{COOH}}$  |
| IX                     |                                   | 1658<br>1628   | 1549         | 1693                | Нерастворим      |         |                     | 1678<br>1647                    | 1572         | 1711                 |
| X                      |                                   | 1659           | Слабое плечо | ппиц ***            | »                |         |                     | 1679                            | 1548         | ппиц                 |
| XI <sub>1,2</sub>      |                                   | 1654           | 1533         | 1714                | 1694             | 1533    | 1728                | 1677                            | 1533         | 1713                 |
| XII <sub>1,2</sub>     |                                   | 1658           | 1535         | ппиц                | 1694             | 1531    | ппиц                | 1678                            | 1533         | ппиц                 |
| XIII                   |                                   | 1660           | 1533         | 1713                | Нерастворим      |         |                     | 1677                            | 1533         | 1715                 |
| XIV                    |                                   | 1665           | 1530         | ппиц                | »                |         |                     | 1677                            | 1534         | ппиц                 |
| XV                     |                                   | 1665           | 1528         | -                   | »                |         |                     | 1687                            | 1540         | -                    |
| XVI                    |                                   | 1658           | 1532         | 1722<br>1780        | »                |         |                     | 1681                            | 1535         | 1714<br>1727<br>1781 |
| XVII                   |                                   | 1625<br>1662   | 1578         | ппиц                | »                |         |                     | 1643<br>1679                    | 1548<br>1573 | ппиц                 |

\* См. также работу [15].

\*\* R<sub>1</sub>=; R<sub>2</sub>=-S-;VIII<sub>1</sub>, VIII<sub>2</sub>, XI<sub>1</sub>, XI<sub>2</sub>—см. пояснения в тексте.

\*\*\* Перекрываетяется полосой

имидного цикла.

быть охарактеризованы совокупностью параллельно-последовательных реакций имидизации, деструкции и синтеза (рис. 4). Аналогичные результаты были получены и при циклодегидратации ПАК, имеющей в исходном состоянии  $i=50\%$ , достигнутую регулярным чередованием *o*-карбоксиамидных группировок и имидных циклов в молекуле. Подобно описанным выше результатам циклизация данного соединения (табл. 2, соединение

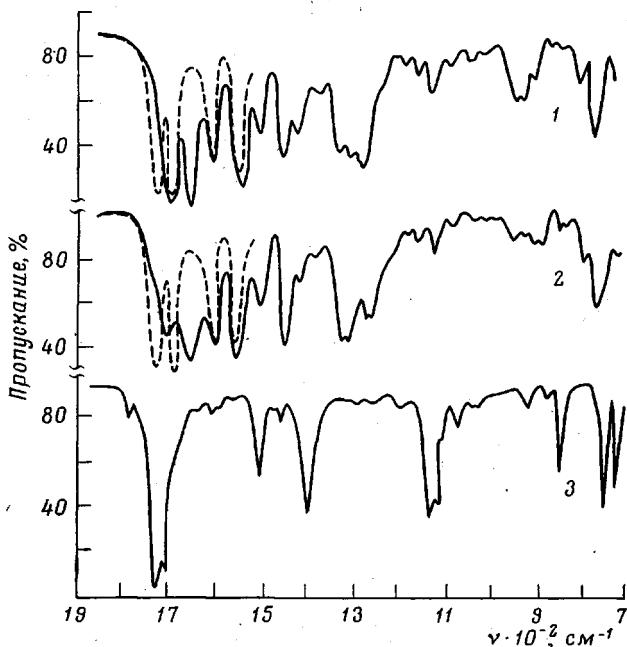


Рис. 3. ИК-спектры структурных модификаций модельного соединения VIII: 1 – VIII<sub>1</sub>, 2 – VIII<sub>2</sub>; 3 – ИК-спектр имидной формы соединений VIII<sub>1</sub> и VIII<sub>2</sub>; сплошная линия – таблетка с КВг, пунктир – раствор в ТГФ

ние XVII) сопровождается конкурирующим процессом – деполимеризацией, степень которой соизмерима со степенью циклизации этого соединения.

По-видимому, циклодегидратация, в результате которой образуются пятичленные имидные циклы, предъявляет достаточно жесткие требования к пространственному расположению активных *o*-карбоксиамидных группировок. В зависимости от способа реализации водородных связей (напряженности в зоне активных групп) в *o*-карбоксиамиде данной структурной формулы создаются в той или иной степени благоприятные условия для циклизации или внутримолекулярного распада данного соединения.

На рис. 5 приведены кинетические кривые циклизации двух различных структурных модификаций соединения XI (XI<sub>1</sub> и XI<sub>2</sub>), полученных при использовании осадителей различной полярности на стадии выделения синтезированного продукта из раствора в ДМФ. При одинаковом элементном составе и незначительных отличиях в электронных и колебательных спектрах поглощения рентгенограммы этих продуктов существенно различаются (рис. 6), что может свидетельствовать о существовании по крайней мере двух различных кристаллических решеток исследуемого *o*-карбоксиамида. При относительно низких температурах (до 120°) циклизация этих модификаций подчиняется кинетическому уравнению реакции нулевого порядка, что выражается в независимости скорости циклизации от

степени превращения продукта. При температурах выше 120° циклизация модельного соединения XI<sub>1</sub> характеризуется обычным видом кинетических кривых с выходом на насыщение величины *i*. Циклизация модельного соединения XI<sub>2</sub> в области температур 125–140° приводит к S-образному виду кинетических кривых с ярко выраженным индукционным периодом (кривая б3, рис. 5). При дальнейшем подъеме температуры циклизация продукта XI<sub>2</sub> описывается обычным видом кинетических кри-

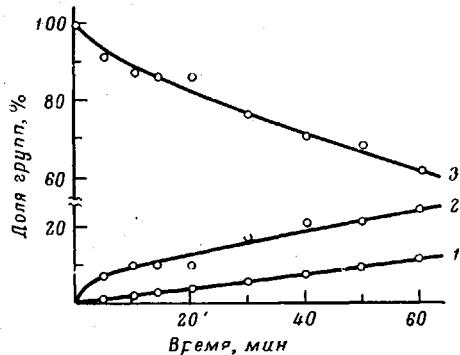


Рис. 4. Изменение доли концевых анигидридных групп (1), имидных циклов (2) и *o*-карбоксиамидных группировок (3) в процессе прогревания модельного соединения VIII<sub>2</sub> при 196°

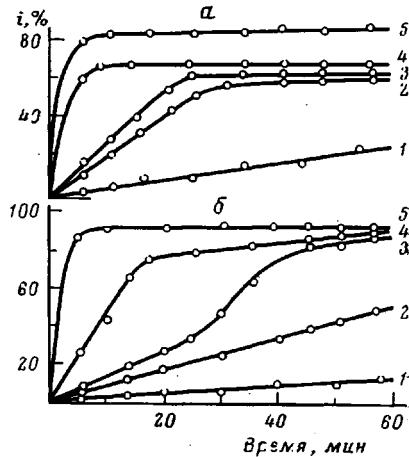


Рис. 5. Кинетические кривые циклизации структурных модификаций модельного соединения XI:

а — XI<sub>1</sub>: 1 — 120, 2 — 124, 3 — 130, 4 — 144, 5 — 150°; б — XI<sub>2</sub>: 1 — 110, 2 — 120, 3 — 124, 4 — 132, 5 — 150°

вых. Аналогичные результаты были получены и при циклодегидратации двух структурных модификаций продукта XII (XII<sub>1</sub> и XII<sub>2</sub>), получение которых идентично получению модельных соединений XI<sub>1</sub> и XI<sub>2</sub>.

Анализ изложенных выше результатов показывает, что при термической обработке подавляющего большинства из рассмотренных в настоящей работе соединений идет преимущественно циклодегидратация (степень внутримолекулярного распада сравнительно невысока). Во-вторых, запределивание кинетических кривых имидизации характерно не только для циклизации высокополимеров, но наблюдается и при циклодегидратации низкомолекулярных аналогов ПАК. В-третьих, приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что кинетика исследуемой реакции зависит от способа реализации водородных связей в *o*-карбоксиамидах.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о существовании в *o*-карбоксиамидах в твердом состоянии сильных водородных связей, которые ослабляются при растворении (высокочастотный сдвиг полос поглощения  $\nu_{\text{COOH}}$  и амид I при растворении в ТГФ достигает, например, 30–40  $\text{cm}^{-1}$ ). При растворении наряду с ослаблением водородных связей происходит образование сольватов *o*-карбоксиамидов и молекул растворителя (низкочастотный сдвиг до 20  $\text{cm}^{-1}$  полос  $\nu_{\text{COOH}}$  и амид I в ИК-спектрах растворов *o*-карбоксиамидов в ДМСО по сравнению со спектрами этих соединений, растворенных в ТГФ). В комплексе причин, определяющих специфическое течение имидизации, наличие в *o*-карбоксиамидах сильных внутримежмолекулярных водородных связей может быть существенным фактором, во многом определяющим кинетику процесса. Участие реакционных групп *o*-карбоксиамидов в образовании водородных связей может благоприятствовать циклизации или привести к тому, что для замыкания цик-

*К статье Серченковой С. В. и др.*

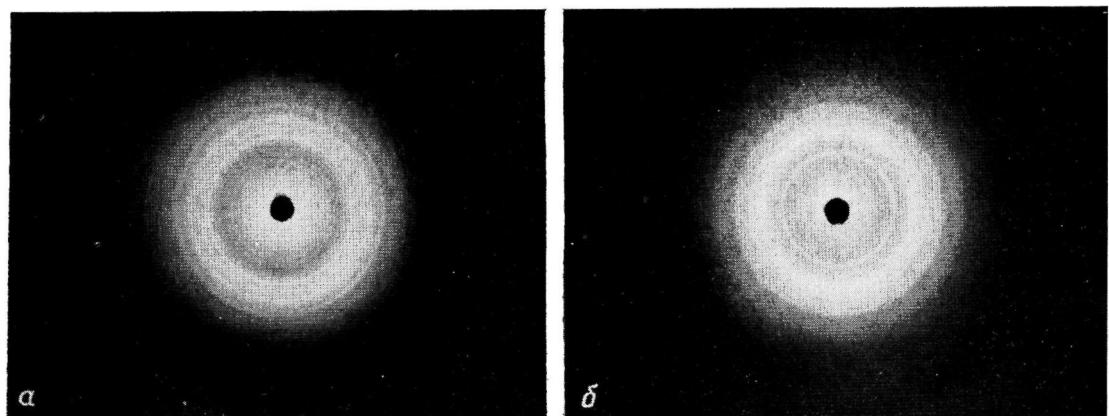


Рис. 6. Рентгенограммы структурных модификаций модельного соединения XI:  
 $a - \text{XI}_1$ ,  $\delta - \text{XI}_2$

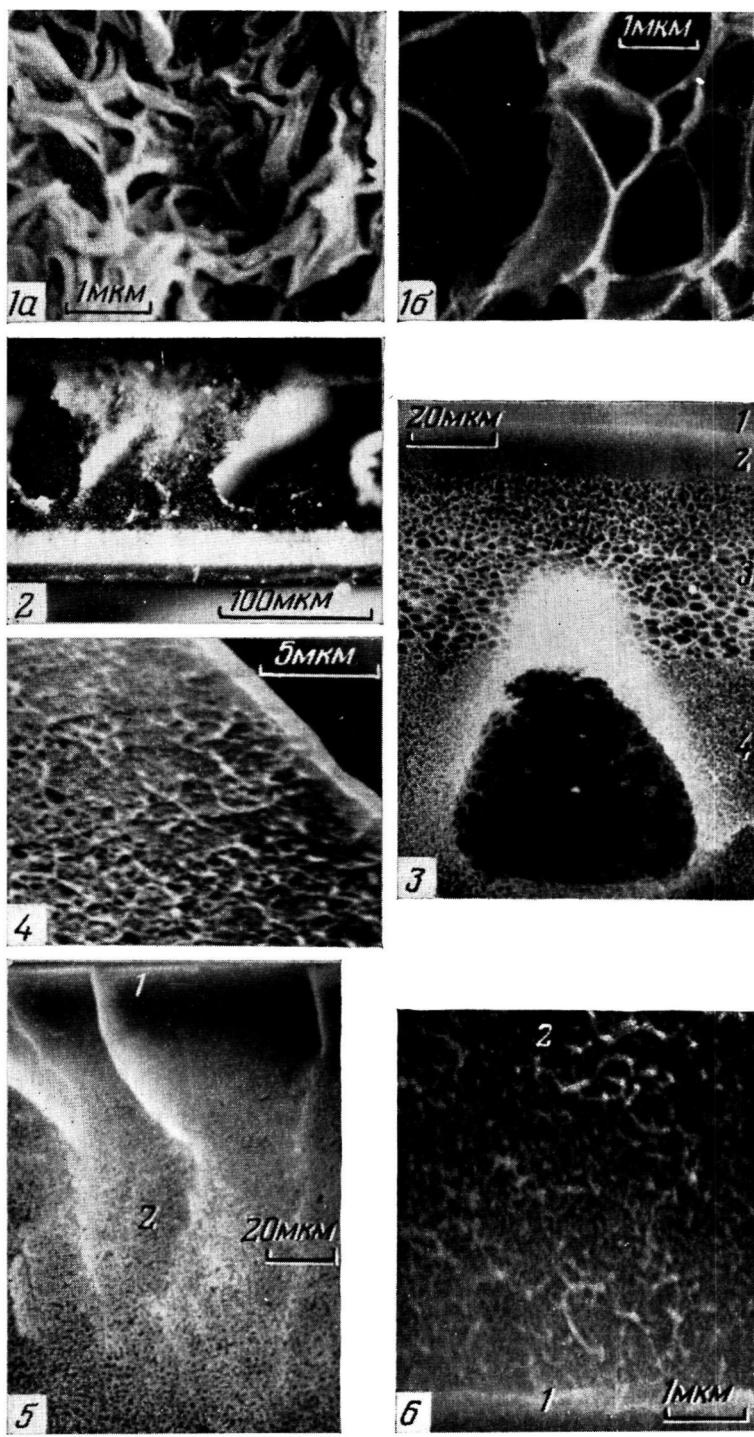


Рис. 1. Поперечный скол мембранны типа А, сделанный в жидким азоте (а) и с предварительной пропиткой образца в этиловом спирте (б)

Рис. 2. Поперечный скол мембранны типа А, прокрашенный красителем

Рис. 3. Общий вид поперечного скола мембранны типа А: 1 — сплошной диффузный слой; (2—4 — пористые слои с различным размером пор

Рис. 4. Фрагмент поперечного скола мембранны типа А со сплошным диффузным слоем (1) и прилегающим к нему мелкопористым слоем (2)

Рис. 5. Общий вид поперечного скола мембранны типа В: 1 — сплошной диффузный слой; 2 — пористый слой

Рис. 6. Фрагмент поперечного скола мембранны типа В со сплошным диффузным слоем [1] и прилегающим к нему мелкопористым слоем [2]

ла потребуется значительная перестройка системы водородных связей в молекуле (рис. 7). Возможно, что при данной температуре опыта начальный участок кинетической кривой характеризует циклизацию наиболее активных (с точки зрения реализации водородных связей) изомеров, а «запределивание» связано с их исчерпанием.

Не исключая в известной степени равновесного характера образования ПАК при получении полииамида (ПИ) в твердой фазе и влияния на кине-

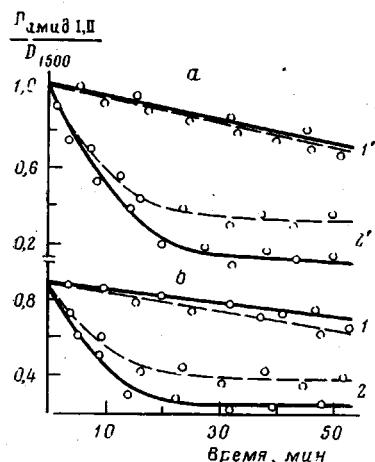


Рис. 7. Изменение относительной оптической плотности полос амид I (a) и амид II (b) в процессе циклизации модельного соединения XI:

1, 1' — 120, 2, 2' — 130°; сплошная линия — вычислено из ИК-спектров продуктов циклизации соединения XI<sub>1</sub> («истинная» кривая), пунктир — получено пересчетом из калибровочной кривой, построенной при использовании механических смесей соединения XI<sub>1</sub> и его имидной формы («аддитивная» кривая)

тику имидизации повышения жесткости полимерной цепи с ростом конверсии ПАК в ПИ, описание реакции имидизации, по всей видимости, может быть дополнено следующей схемой последовательных процессов:



где ПАК характеризуется исходным набором водородных связей в системе, а ПАК\* соответствует совокупность *o*-карбоксиамидных группировок с наиболее благоприятным для образования имидного цикла расположением реакционных групп. При этом равновесие между ПАК и ПАК\* может быть смещено при повышении температуры реакции в сторону образования ПАК\*.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
9 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
- В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
- И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишивили, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., A12, 317, 1970.
- R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
- А. Г. Чернова, Л. С. Бублик, Л. П. Окуниева, В. В. Родионов, А. В. Иванова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1975, № 3, 11.
- Е. В. Камзолкина, Г. Тейес, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A18, 2764, 1976.
- Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, В. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. Н. Федина, Высокомолек. соед., A11, 691, 1969.
- Х. М. Хусейн, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.

11. С. В. Серченкова, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A18, 1876, 1976.
12. И. Б. Немировская, В. Г. Березин, Б. М. Коарская, Высокомолек. соед., A15, 1168, 1973.
13. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
14. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1867, 1976.
15. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.

---

STUDY OF THE CYCLODEHYDRATION REACTION  
OF BENZAMIDO ACID SYSTEMS

*Serchenkova S. V., Shablygin M. V., Kravchenko T. V.,  
Oprits Z. G., Kudryavtsev G. I.*

Summary

A study has been made of the solid-phase thermal cyclization of some poly(amido-acids) (PAA) and compounds modelling fragments of the PAA chain with different imidization degrees and type of alteration of *o*-carboxylamide groups and imide cycles in a molecule. It has been found that the specific nature of polycyclodehydration — the cyclization degrees reaching the limiting value with time — is typical also of the imidization of the low-molecular PAA analogs (molecular mass 400-1000), i.e. it does not seem to be defined by the polymeric nature of the reagent alone. On the basis of the experimental data it is suggested that the type of the hydrogen bonds in *o*-carboxylamides may be an essential factor for the process kinetics.