

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Шалабаева И. Д., Архипова И. А., Жубанов Б. А.*

В литературе имеются противоречивые сведения о наличии внутримолекулярных водородных связей в полиамидокислотах (преполимерах полигетероариленов), их влиянии на свойства и пути дальнейших химических превращений [1, 2]. В данной работе для выяснения этого вопроса проведено сравнительное ИК-спектроскопическое изучение полиамидокислот различного строения и модельных соединений. Исследовали полимеры, полученные взаимодействием пиromеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ПАК-I) и метилендантрантиловой кислоты с изофталоилхлоридом (ПАК-II).

Исходные вещества (фталевый ангидрид, пиromеллитовый диангидрид, 4,4'-диаминодифенилоксид и *o*-аминонензойную кислоту) очищали возгонкой в вакууме. Их температуры плавления соответственно равны 130, 128, 191 и 145°.

Анилин, бензоилхлорид и иодистый метил очищали перегонкой; т. кип. 184, 197 и 41° соответственно.

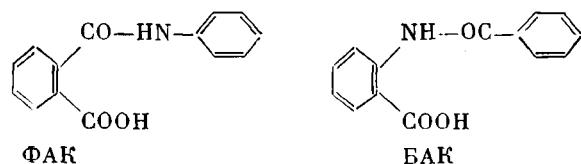
Полиамидокислоты получали в DMAA при 25° по известным методикам [3, 4]. Для ПАК-I эквивалент нейтрализации 208,1 (вычислено 209,0);  $[\eta]=0,02 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Для ПАК-II эквивалент нейтрализации 208,0 (вычислено 208,1);  $[\eta]=0,01 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Фталаниловую кислоту получали из фталевого ангидрида и анилина в ацетоне; т. пл. 169°, эквивалент нейтрализации 241,2 (вычислено 241,0). Бензоилантрантиловую кислоту получали из *o*-аминонензойной кислоты и бензоилхлорида в DMAA; т. пл. 181°, эквивалент нейтрализации 240,5 (вычислено 241,0). Метиловые эфиры фталаниловой и бензоилантрантиловой кислот получали при смешении серебряных солей указанных кислот с иодистым метилом в растворе серного эфира. Температуры плавления полученных эфиров соответственно равны 112–113 и 100–101°.

Строение и состав полимеров и модельных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в таблетке с КBr или в растворе в  $\text{CCl}_4$  в кювете из КBr.

Несмотря на близкое сходство в химической структуре ПАК-I и ПАК-II, отличающихся местоположением групп NH и CO амида по отношению к орто-карбоксильным, их свойства значительно различаются. Одно из существенных отличий — более высокая стабильность растворов ПАК-II на основе диаминодикарбоновых кислот по сравнению с растворами ПАК-I на основе диангидридов тетракарбоновых кислот. Так, вязкость раствора ПАК-I быстро понижается в процессе хранения при 25°, в то время как вязкость раствора ПАК-II остается без изменения в течение 30 дней. Другая особенность ПАК-II — нерастворимость в водных растворах щелочей и органических оснований, хотя, судя по кривым титрования, она образует соответствующие соли по карбоксильным группам подобно ПАК-I. О глубоких различиях в структуре этих полимеров свидетельствуют также ИК-спектры (рис. 1, а). Разница наиболее заметна при сравнении спектров фталаниловой (ФАК) и бензоилантрантиловой (БАК) кислот, являющихся моделями ПАК-I и ПАК-II.



Из рис. 1, б видно, что полоса поглощения, характерная для валентных колебаний группы CO карбоксила БАК, находится при  $1690 \text{ см}^{-1}$  и

сдвинута в низкочастотную область на  $30 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с соответствующим поглощением в спектре ФАК ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время полоса валентных колебаний группы NH, находящаяся в спектре ФАК при  $3330 \text{ см}^{-1}$ , в спектре БАК в этой области отсутствует. По-видимому, она сдвинута в низкочастотную область и перекрывается широкой полосой поглощения группы OH кислоты при  $2400$ – $3300 \text{ см}^{-1}$ . Для исключения влияния OH-группы были записаны ИК-спектры метиловых эфиров обеих амидокислот. Из рис. 2 видно, что полоса валентных колебаний группы NH в спектре эфира БАК находится при  $3290 \text{ см}^{-1}$ . По сравнению с ана-

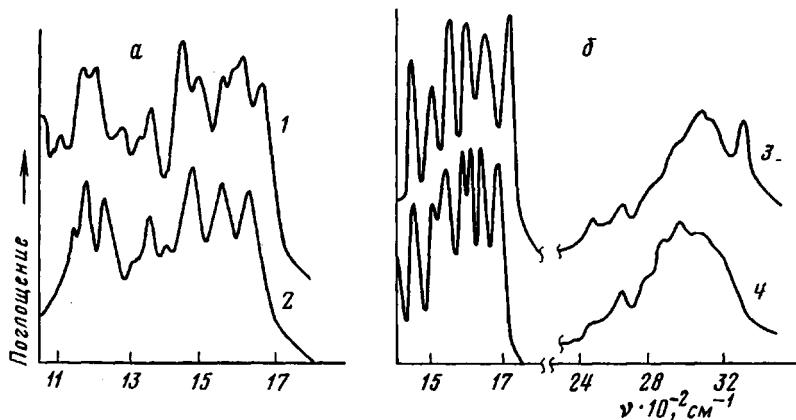
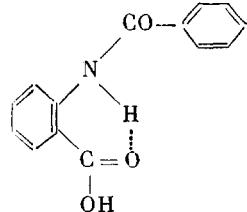


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полиамидокислот (а) и модельных соединений (б): 1 – ПАК-I, 2 – ПАК-II, 3 – фталаниловая кислота, 4 – бензоилантралиловая кислота

логичной полосой в спектре эфира ФАК ( $3350 \text{ см}^{-1}$ ) она сдвинута на  $60 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот. Эти данные свидетельствуют о том, что в БАК и ее эфире между группой CO карбоксила и группой NH амида существуют более сильные водородные связи, чем во фталаниловой кислоте.

Различия в характере этих связей подтверждаются при исследовании ИК-спектров разбавленных растворов эфиров. В случае эфира ФАК (рис. 3) полоса поглощения группы NH при  $3350 \text{ см}^{-1}$  с разбавлением раствора убывает и полностью исчезает при концентрации  $10^{-4}$  моль/л. Одновременно появляется новая полоса при  $3440 \text{ см}^{-1}$ , характерная для групп NH, свободных от водородных связей, отсутствующая в спектре твердого эфира. Это свидетельствует о том, что у ФАК в твердом состоянии и в концентрированных растворах существуют слабые межмолекулярные водородные связи, легко разрушающиеся при разбавлении раствора.

В спектре эфира БАК (рис. 3) положение полосы поглощения группы NH при  $3290 \text{ см}^{-1}$  остается без изменения вплоть до концентрации раствора  $10^{-4}$  моль/л. Это свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи между группой NH и карбонилом



Легкость образования такой циклической системы в случае БАК, ее эфиров и солей обусловлена благоприятными стерическими и термодинамическими факторами.

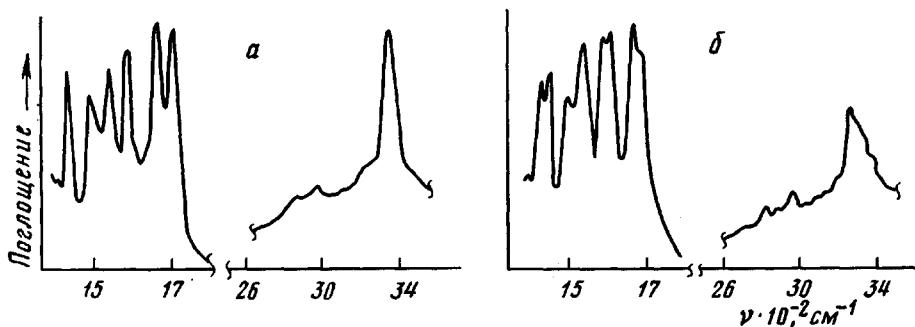


Рис. 2. ИК-спектры поглощения метиловых эфиров фталаниловой (а) и бензоилантранилиловой (б) кислот

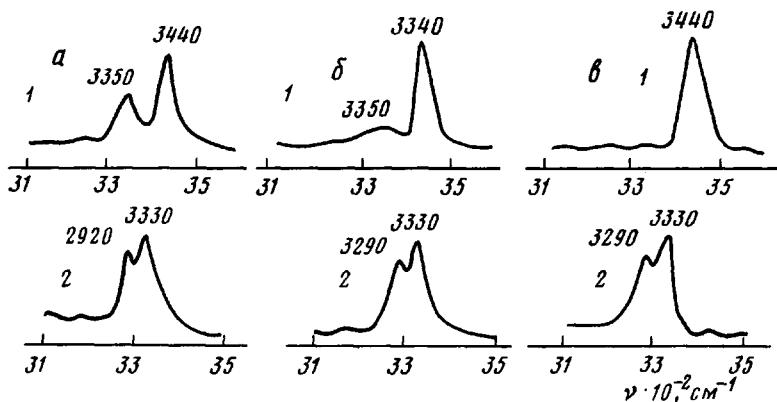
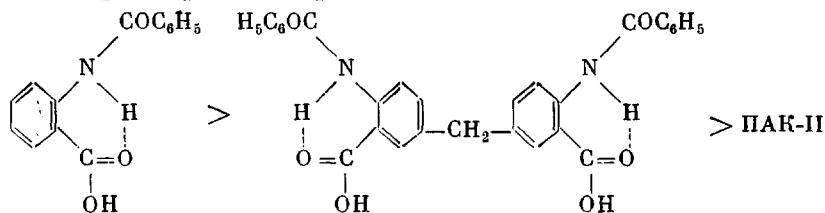


Рис. 3. Изменение полос валентных колебаний NH амида в ИК-спектрах метиловых эфиров фталаниловой (1) и бензоилантранилиловой (2) кислот в растворе в  $\text{CCl}_4$  при концентрациях  $10^{-2}$  (а),  $10^{-3}$  (б) и  $10^{-4}$  моль/л (с)

мическими факторами. Известно, что внутримолекулярные водородные связи реализуются с наибольшим энергетическим эффектом при замыкании ненапряженных пяти- и шестичленных циклов [5]. В случае ФАК и ее производных образование любой из возможных внутримолекулярных водородных связей могло бы привести к замыканию семичленного, т. е. менее устойчивого цикла.

Наличие внутримолекулярных водородных связей отражается на свойствах соединений, содержащих фрагменты бензоилантранилиловой кислоты. Например, с возрастанием количества таких связей в молекуле понижается растворимость в ряду следующих соединений:



Бензоилантранилиловая кислота легко растворима в водных растворах щелочей,  $\text{N},\text{N}'$ -дibenzoилметилендиантранилиловая кислота растворяется при нагревании до кипения, а ПАК-II, как уже отмечено, нерастворима. В аналогичном ряду производных фталаниловой кислоты уменьшения растворимости не наблюдали.

Таким образом, из полученных ИК-спектроскопических данных сле-

дует, что в ПАК-II имеются сильные внутримолекулярные водородные связи, определяющие некоторые свойства этого полимера. В ПАК-I существуют лишь слабые межмолекулярные водородные связи, легко разрушающиеся в растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
2. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Оприц З. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1137.
3. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимины — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 10.
4. Jada N., Kurihara M., Ikeda K., Nakanishi R. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, p. 551.
5. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1968, с. 190.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
16.IV.1981

УДК 541.64:532.78

#### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ МАКРОКИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Бегичев Б. П., Кипин И. А., Малкин А. Я.

Универсальным способом описания кинетики кристаллизации полимеров, принятым в настоящее время в подавляющем числе публикаций, является использование уравнения Авраами. Оно фактически представляет собой интеграл кинетического уравнения и выражает зависимость степени превращения  $\alpha$ , достигнутой к данному моменту времени  $t$ , от  $t$ . Такой способ описания кинетики кристаллизации удовлетворителен тогда, когда конечной целью исследования является собственно определение величины  $\alpha(t)$  и входящих в эту формулу констант.

Однако во многих реальных ситуациях интерес представляет количественное описание кристаллизации полимеров, протекающей в существенно неизотермических условиях. В этом случае использование уравнения Авраами становится невозможным или по крайней мере чрезвычайно затруднительным. Очевидно, что для решения практических задач, связанных с неизотермической кристаллизацией, необходимо использовать достаточно простое макрокинетическое уравнение, записываемое в дифференциальной форме, т. е. следует найти удобное для расчетов и достаточно точно отражающее экспериментальные данные уравнение неизотермической кинетики кристаллизации вида

$$\dot{\alpha} = \dot{\alpha}(T, \alpha), \quad (1)$$

где  $\dot{\alpha}$  — скорость кристаллизации,  $\alpha$  — степень кристалличности, изменяющаяся от 0 до равновесного значения.

Нахождение такого уравнения составляет цель настоящей работы. Следует заметить, что такой подход к неизотермической кристаллизации сродни общему подходу к макрокинетике неизотермических химических реакций [1].

Можно высказать некоторые простые качественные соображения, позволяющие предложить разумный вид макрокинетического уравнения (1). Будем исходить из того, что скорость кристаллизации  $\dot{\alpha}$  зависит от соот-