

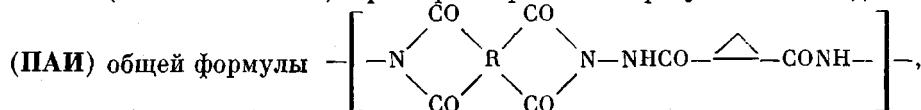
УДК 541.64:542.954

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИГИДРАЗИДОКИСЛОТ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ОСТАТОЧНОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ И В РАСТВОРАХ**

*Семенова Л.С., Лишанский И.С., Илларионова Н.Г.,
Михайлова Н.В.*

Методами ИК-спектроскопии и спектрополяриметрии изучены превращения полигидразидокислот на основе рацемической и оптически активной (1R, 2R)-*транс*-1,2-циклогександикарбоновой кислот и диангидридов пиromеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот в ходе термической циклодегидратации в растворах и в твердой фазе в присутствии остаточного растворителя. Показано, что в твердой фазе и в растворе в пиридине термическая циклодегидратация полигидразидокислот приводит непосредственно к полиамидиомиду, а в растворах в амидных растворителях и ДМСО процесс протекает через промежуточное образование изоимидных группировок с последующей их изомеризацией в имидные циклы.

Полигидразидокислоты (ПГК) на основе дигидразида рацемической и оптически активной (1R, 2R)-*транс*-1,2-циклогександикарбоновой кислот и диангидридов пиромеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот (ПГК-1 и ПГК-2) при термообработке образуют полиамидиомиды



причем на всех стадиях превращения полимеры сохраняют растворимость в некоторых полярных растворителях [1]. Это позволяет сопоставить течение реакции циклодегидратации в растворах и в твердой фазе, т. е. в пленках, содержащих остаточный растворитель. Кинетические и активационные параметры этой реакции рассмотрены раньше, причем было обнаружено существенное различие этих параметров в зависимости от условий проведения реакции [2].

Оптическое вращение (ОВ) ПГК и ПАИ определяется только химической структурой элементарного звена [3], и это позволяет использовать метод спектрополяриметрии для наблюдения за процессом превращения ПГК в ПАИ.

При термической циклодегидратации ПГК в пленке ОВ образующегося продукта пропорционально содержанию имидных звеньев, определенному методом ИК-спектроскопии. Это означает, что в данных условиях ОВ полимера в любой момент времени определяется суммой вкладов только двух типов звеньев — гидразидокислотных и амидоимидных.

При дегидратации в растворе характер изменения ОВ системы не соответствует ожидаемому монотонному росту за счет возрастания содержания имидных звеньев. Например, при термической циклодегидратации ПГК-2 в растворе ДМФ на начальном этапе ОВ понижается, проходит через минимум, затем возрастает (рис. 1, сплошные кривые), в то время как расчет ОВ системы по схеме ПГК → ПАИ (содержание имида определено из данных ИК-спектров) не обнаруживает экстремумов ОВ (рис. 1, пунктирные кривые). Расхождение величин расчетного и экспериментального ОВ может достигать 30%, причем по мере прохождения процесса это раз-

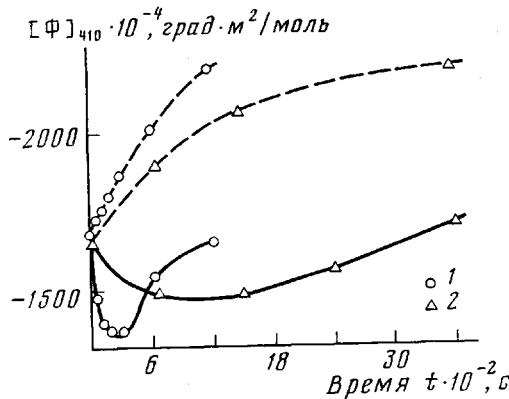


Рис. 1

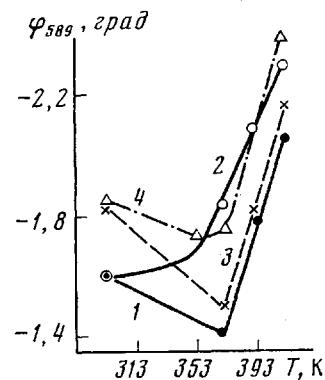


Рис. 2

Рис. 1. Изменение ОВ полимера в ходе термической циклодегидратации ПГК-2 в растворе в ДМФ. 1 – 393, 2 – 373 К; [ПГК-2] = 43,2 моль/м³; оптическая чистота полимера 95%. Сплошные линии – экспериментальные кривые, пунктирные линии – расчетные (из данных ИК-спектров по содержанию имида для превращения ПГК → ПАИ)

Рис. 2. Изменение ОВ полимера при термической циклодегидратации ПГК в растворах. [ПГК-2] = 42,7 моль/м³ в ДМФ (1, 2) и в ГМФА (3); [ПГК-1] = 48,4 моль/м³ в N-метилпирролидоне (4). Кривая 2 рассчитана для продукта, содержащего только гидразидокислотные и амидоимидные звенья (доля последних определена по ИК-спектрам)

личие уменьшается. Аналогичное явление отмечено при проведении реакции в других амидных растворителях (*N*-метилпирролидон, гексаметилфосфорамид) (рис. 2) и в ДМСО.

Такой ход изменения ОВ (при установленном нами ранее отсутствии конформационного вклада [3]) можно объяснить только появлением в ходе процесса циклодегидратации таких звеньев, вращательная способность которых отличается от вращательной способности исходных гидразидокислотных и результирующих амидоимидных звеньев. Такие звенья могут возникнуть либо в результате распада амидных связей в цепи полимера, либо в результате протекания реакции с образованием иных звеньев, чем имидные.

Первое предположение оказалось возможным отвергнуть на основании следующих соображений: хотя термическая циклодегидратация ПГК в растворах в отличие от твердофазного процесса сопровождается деструкцией полимера, однако на начальном этапе реакции не наблюдается сколько-нибудь значительного понижения степени поликонденсации [2]. Кроме того, как для ПГК, так и для ПАИ с $[\eta]$ 0,10–0,02 м³/кг величины ОВ постоянны, т. е. влияние концевых звеньев на ОВ не обнаруживается. Деструкция ПГК-2, приводящая к падению $[\eta]$ от 0,041 до 0,008 м³/кг, что соответствует изменению степени поликонденсации от 55 до 7, означает, что в результирующем продукте соотношение концевых и срединных звеньев составляет 30 : 70. При этом ОВ падает всего на 6%, т. е. много меньше понижения ОВ, наблюдаемого на первых стадиях процесса дегидратации ПГК-2 в растворах.

Таким образом, деструкция полимера не может являться причиной понижения величины ОВ на начальной стадии процесса или объяснить последующее уменьшение расхождения экспериментальных и расчетных величин ОВ полимера, которое наблюдается как раз на тех стадиях процесса, когда деструкция становится существенной и характеристическая вязкость полимера низка.

Образование звеньев иной структуры, чем имидной, а именно изоимидного цикла, хорошо известно для случая дегидратации низкомолекулярных *o*-амидокислот [4, 5], а также полимерных *o*-амидокислот [6, 7], однако исключительно при действии дегидратирующих агентов. В случае термической циклодегидратации образование в ходе процесса изоимидных

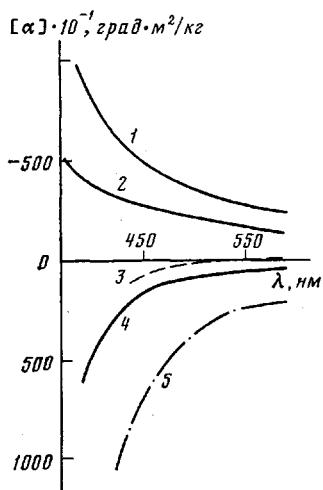


Рис. 3

Рис. 3. Кривые дисперсии ОВ ПАИ-2 (1), ПГК-2 (2), ПИМ-2 (4) в ДМФ; ПИМ-2 в ДМСО (3), ПИМ-2 в пиридине (5). Формула звена ПИМ-2:

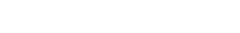
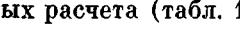
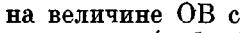
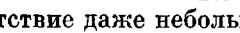
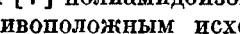
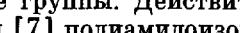
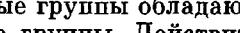
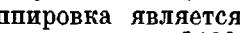
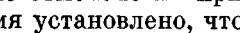
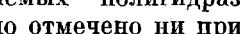
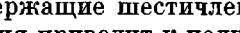
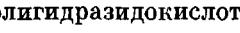
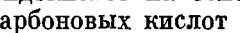
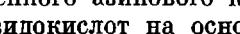
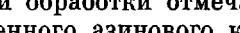
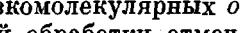
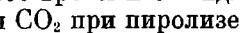
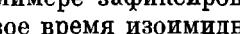
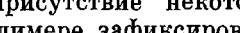
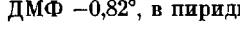
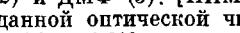
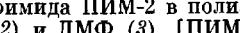
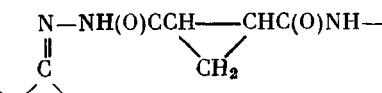
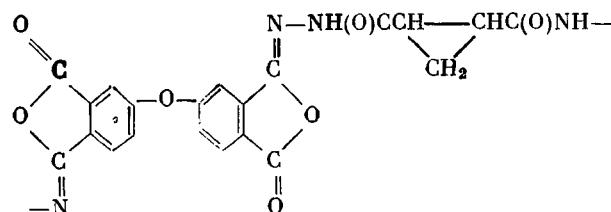


Таблица 1

Расчетные величины мольного вращения $[\Phi]_{410}^{20}$ для смесей ПГК-2, ПИМ-2 и ПАИ-2 в ДМФ

ПГК-2 : ПАИ-2 : ПИМ-2	$[\Phi]_{410}^{20} \cdot 10^{-4}$, град·м ² /моль	Изменение ОВ смеси по сравнению с ОВ ПГК-2, %
100 : 0 : 0	1750	—
0 : 100 : 0	3530	—
0 : 0 : 100	-2060	—
98 : 2 : 0	1785	+2
98 : 0 : 2	1675	-4,5
98 : 1 : 1	1730	-1,2
95 : 0 : 5	1559	-10,9
94 : 0 : 6	1521	-13,1
90 : 5 : 5	1648	-5,8
85 : 5 : 10	1458	-16,7
85 : 7,5 : 7,5	1598	-8,7

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры реакции изомеризации
ПИМ-2 → ПАИ-2 и реакции накопления имидных циклов в ПГК-2

Растворитель	T, K	Константа изомеризации (по ОВ) $k_{II} \cdot 10^4$, с ⁻¹	Константа циклизации (по ИКС) * $k_{III} \cdot 10^3$, с ⁻¹
ДМФ	346	1,0 **	—
	357,5	3,0 **	—
	368	9,2 **	12 ***
ДМСО Пиридин	368	2,2	4
	368	12,2	60

* Для данных температур величины констант скорости k_{III} рассчитаны.

** $E_a = 105,1$ кДж/моль, $\lg A = 11,9$.

*** $E_a = 63,6$ кДж/моль, $\lg A = 5,1$.

Возможность возникновения изоимидных звеньев при циклодегидратации поли-*o*-амидокислот учитывали в работе [14], причем предполагали, что изоимидный цикл не претерпевает дальнейших превращений, следовательно, такие звенья должны накапливаться в системе. В этом случае расхождение расчетного ОВ (согласно схеме непосредственного превращения ПГК→ПАИ) с экспериментальным значением должно возрастать. В исследуемой нами системе эта разность значений ОВ, нарастающая вначале, с течением процесса уменьшается (рис. 1 и 2). Последнее означает расходование образовавшихся изоимидных циклов. Действительно, прогревание ПИМ-2 в тех же условиях, в которых проводили термическую циклодегидратацию ПГК-2, показало, что он легко превращается в ПАИ-2 (рис. 4). Константа скорости изомеризации k_{II} оказалась выше константы скорости накопления имида k_{III} , определенной по ИК-спектрам, причем k_{III} быстрее растет с температурой (табл. 2).

Итак, ход изменения ОВ при термической циклодегидратации в растворе по нашему мнению обусловлен образованием в самом начале процесса изоимидных звеньев и последующей их изомеризацией в имидные.

Согласно расчету по данным ОВ, максимальное содержание изоимидных звеньев в полимере в ходе реакции циклодегидратации может достигать ~15%, при таком же или большем содержании имида. Указание на наличие таких звеньев следует из анализа ИК-спектров реакционных смесей.

В ИК-спектре ПИМ-2 имеются две характеристические полосы поглощения — 930 и 1805 см⁻¹. Первую из них для идентификации изоимидных

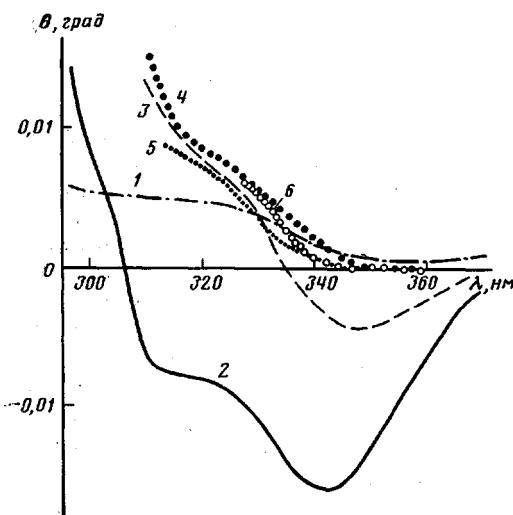


Рис. 5

Рис. 5. Спектры КД в растворах в ДМФ: 1 — ПАИ-2 ($0,1 \text{ кг}/\text{м}^3$); 2 — ПИМ-2 ($0,1 \text{ кг}/\text{м}^3$); 3 — смесь ПАИ-2 ($0,2 \text{ кг}/\text{м}^3$) и ПИМ-2 ($0,02 \text{ кг}/\text{м}^3$); 4 — смесь ПГК-2 ($0,96 \text{ кг}/\text{м}^3$), ПАИ-2 ($0,11 \text{ кг}/\text{м}^3$) и ПИМ-2 ($0,01 \text{ кг}/\text{м}^3$); 5 — ПГК-2 ($1,18 \text{ кг}/\text{м}^3$), прогретый 1200 с при 373 К; 6 — ПГК-2 ($1,8 \text{ кг}/\text{м}^3$), прогретый 390 с при 393 К

Рис. 6. Изменение ОВ полимера при термической циклодегидратации ПГК-2 в растворе ДМФ (1), в смеси ДМСО — ДМФ (2) и смеси пиридин — ДМФ (3) при 369 К. 1 — $[\text{ПГК-2}] = 48,7 \text{ моль}/\text{м}^3$; 2 — $[\text{ПГК-2}] = 47,3 \text{ моль}/\text{м}^3$; объемное соотношение ДМСО : ДМФ = 2,9 : 1; 3 — $[\text{ПГК-2}] = 48,3 \text{ моль}/\text{м}^3$; объемное соотношение пиридин : ДМФ = 2,6 : 1

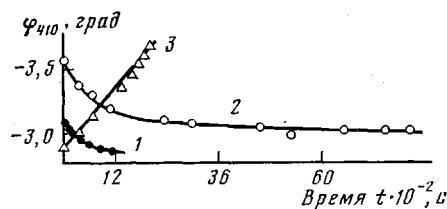


Рис. 6

звеньев в реакционной смеси использовать невозможно из-за ее совпадения с поглощением в соответствующей ПГК-2. Полоса 1805 см^{-1} ($\epsilon = 1000$) расположена близко к характеристическому поглощению $\text{C}=\text{O}$ в имидном цикле ПАИ-2 (1790 см^{-1} , $\epsilon = 200$), и для смеси ПИМ-2 и ПАИ-2 оказалось, что их концентрация и соотношение сложным образом отражаются на поглощении в области 1790 — 1805 см^{-1} . При содержании в такой смеси менее 30% изоимидных звеньев наблюдается одна полоса при 1790 см^{-1} , но присутствие изоимида приводит к усилению ее интенсивности. В растворах в ДМФ для ПАИ-2 соотношение $I_{1790} : I_{146} = 1,6 \pm 0,1$; для смеси ПИМ-2 : ПАИ-2 (1 : 5) оно повышается до 2,4—2,0, а для смеси ПИМ-2 : ПАИ-2 (1 : 4) до 2,66—2,35. Следовательно, изменение соотношения интенсивностей полос поглощения при 1790 и 146 см^{-1} (или, что то же самое, увеличение содержания имида, определенного по первой из полос, по сравнению с определенным по второй полосе) может служить доказательством присутствия изоимидных звеньев в исследуемом образце. Оказалось, что реакционные смеси, в ИК-спектрах которых наблюдается отклонение соотношения интенсивностей полос 1790 и 146 см^{-1} от значений, характерных для ПАИ-2, обладают заниженными величинами ОВ по сравнению с рассчитанными по схеме ПГК→ПАИ. При повышении температуры реакции, например до 125 К рост содержания имида из расчета по обеим полосам одинаков.

Аналогичное расхождение в содержании имида, определенном по двум полосам, или даже появление поглощения изоимидных звеньев в виде плача при 1805 см^{-1} на полосе 1790 см^{-1} установлено и при термической циклодегидратации ПГК-1.

В спектре кругового дихроизма (КД) ПИМ-2 обнаруживается (в отличие от ПГК-2 и ПАИ-2) сильное круговое дихроичное поглощение при 342 нм, что позволяет определять очень малые количества изоимида в модельных смесях с ПАИ-2 (рис. 5). К сожалению, КД-спектры реакционных систем плохо разрешены (рис. 5), что не позволяет хотя бы качественно определить состав смесей. Как оказалось, причина плохого разрешения спектров КД обусловлена многократным преобладанием содержания звеньев гидразидокислоты по отношению к имидным и изоимидным звеньям. Сама ПГК-2 не имеет хромофора, оптически активного в исследуемой об-

ласти, однако гидразидокислотные звенья обуславливают высокий уровень фона в КД-спектрах реакционной смеси. Поэтому выделить вклады отдельных хромофоров в круговое дихроичное поглощение становится невозможным. Действительно, КД-спектр смеси, содержащей ПАИ-2 и ПИМ-2 в количествах, хорошо определяемых в бинарной смеси, и ПГК-2 в количестве, примерно соответствующем содержанию гидразидокислотных звеньев в реакционной смеси, полностью аналогичен КД-спектрам реакционных смесей и так же плохо разрешен (рис. 5).

Сопоставление скорости изомеризации изоимида и накопления имида

$k_1 \quad k_{ii}$

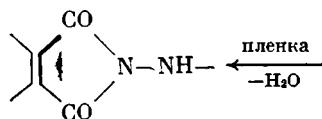
(табл. 2) показывает, что в схеме гидразидокислота \rightarrow изоимид \rightarrow амидоимид наиболее медленной стадией является стадия образования изоимида. В таком случае кинетические и активационные параметры имидизации, определенные по ИК-спектрам в растворах ДМФ и ДМСО [2], на самом деле относятся к образованию изоимида. Близость величин k_1 , рассчитанных по изменению ОВ на самом начальном этапе при 368 и 393 К (при практическом отсутствии вклада имидных звеньев в ОВ), и величин k_{ii} , определенных для имидизации в этих же условиях (по данным ИК-спектров), косвенно подтверждают приведенную выше схему ($k_{ii} \cdot 10^4 = 1,17$ и $4,17 \text{ с}^{-1}$, $k_1 \cdot 10^4 = 0,5$ и $5,0 \text{ с}^{-1}$ при 369 и 393 К соответственно). Однако на основании имеющихся данных нельзя полностью исключить возможность параллельной реакции непосредственного образования имида.

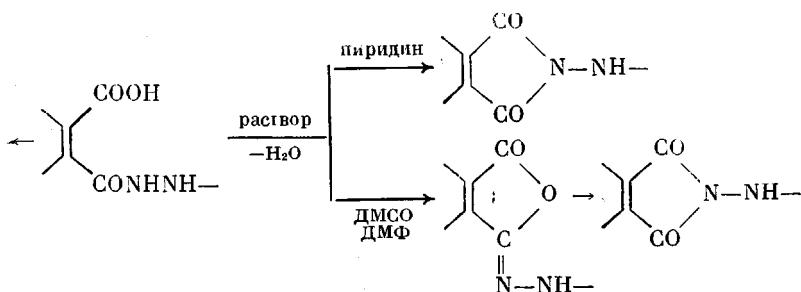
Исходя из экспериментально определенных значений k_{ii} и считая k_1 равным k_{ii} , можно по схеме последовательных реакций рассчитать [15] максимальную концентрацию c_{\max} промежуточного продукта — изоимида и время ее достижения τ_{\max} ; оказалось, что с повышением температуры значения c_{\max} понижаются, а τ_{\max} смещается к началу процесса. Поэтому при температуре опыта выше ~ 403 К уловить присутствие изоимидных звеньев практически невозможно ни по изменению ОВ, ни по форме, положению и интенсивности полосы поглощения $C=O$ имидного цикла (1790 см^{-1}).

В отличие от рассмотренного выше процесса циклодегидратации ПГК в амидных растворителях и в ДМСО при использовании пиридина наблюдается монотонное нарастание ОВ (рис. 6), аналогично случаю циклодегидратации ПГК в пленках. По-видимому, в среде пиридина происходит непосредственное превращение гидразидокислотных звеньев в амидоимидные. В таком случае разный характер изменения активационных параметров при переходе от твердой фазы к раствору [2] для пиридина в сопоставлении с ДМСО и ДМФ должен объясняться именно различием в механизмах циклообразования.

Как уже упоминалось, при термической циклодегидратации в пленке на любом этапе превращения в полимере наблюдаются только гидразидокислотные и амидоимидные звенья. Это свидетельствует скорее всего о том, что гидразидокислотные звенья непосредственно превращаются в амидоимидные. Невозможность обнаружения изоимидных звеньев можно было бы объяснить значительным преобладанием скорости их термической изомеризации над скоростью образования, однако это маловероятно, так как известно, что скорость изомеризации полизоимида в твердой фазе существенно ниже, чем скорость имидизации соответствующей полiamидокислоты в тех же условиях [7].

Таким образом, для термической циклодегидратации полигидразидокислот в твердой фазе в присутствии остаточного растворителя и в растворах можно предложить следующую схему превращений:





Такая схема объясняет наблюдаемые факты и на данном этапе противоречащих предложенной схеме экспериментальных данных не имеется.

Поскольку циклодегидратация *o*-гидразидных групп, приводящая к образованию имидных циклов, аналогична циклодегидратации *o*-амидокислотных групп, то можно ожидать, что в обоих случаях реакции протекают по одинаковым механизмам и подчинены одинаковым закономерностям. Это позволяет обобщить полученные нами выводы о реакции внутримолекулярной циклодегидратации полигидразидокислот и распространить их на более общий случай — циклодегидратацию полиамидокислот.

ЛИТЕРАТУРА

- Лишанский И. С., Семенова Л. С. А. с. 370219 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1973, № 11, с. 76.
- Семенова Л. С., Илларионова Н. Г., Михайлова Н. В., Лишанский И. С., Никигин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 802.
- Илларионова Н. Г., Лишанский И. С., Никигин В. Н., Семенова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 62.
- Кретов А. Е., Кульчицкая Н. Е., Мальнев А. Ф. Ж. орган. химии, 1961, № 8, с. 2588.
- Hedaya E., Hinman R. L., Theodoropoulos S. J. Organ. Chem., 1966, v. 31, № 5, p. 1317.
- Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 609.
- Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Слизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1764.
- Kumar D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1375.
- Gay F. P., Berr C. E. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 7, p. 1935.
- Feuer H., Asunsakis J. P. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 12, p. 4684.
- Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 29.
- Коршак В. В., Федорова Л. С., Мозгова К. К., Шацкая Н. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 43.
- Семенова Л. С., Илларионова Н. Г., Михайлова Н. В., Лишанский И. С., Никигин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1647.
- Frost L. W., Kesse J. J. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 3, p. 1039.
- Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963, с. 27.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.I.1983

ON FEATURES OF THERMAL CYCLODEHYDRATATION OF POLYHYDRAZIDE ACIDS IN SOLID PHASE IN THE PRESENCE OF RESIDUAL SOLVENT AND IN SOLUTIONS

Semenova L. S., Lishanskii I. S., Illarionova N. G., Mikhailova N. V.

Summary

Transformations of polyhydrazide acids on the basis of racemic and optically active (1R,2R)-*trans*-1,2-cyclopropanedicarboxylic acids and pyromellitic and 3,3',4,4'-diphenyloxidetetracarboxylic dianhydrides during thermal cyclodehydration in solutions and in solid phase in the presence of residual solvent have been studied by IR-spectroscopy and spectropolarimetry methods. In solid phase and in pyridine solution the process is shown to result in immediate formation of polyamidoimide, while in solutions in amide solvents and in DMSO the formation of intermediate isoimide fragments with their subsequent isomerization into imide cycles is observed.