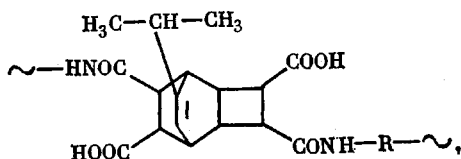


**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА
9-ИЗОПРОПИЛТРИЦИКЛО-(4,2,2,0)^{2,5}-ДЕЦ-9-ЕН-
3,4,7,8-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Жубанов Б. А., Исмаилова Ж. М., Алмабеков О. А.

Термическая твердофазная полициклодегидратация форполимеров — наиболее распространенный метод получения полимеров циклоцепного строения [1, 2]. Поскольку переход от форполимеров к соответствующему полигетероарилену требует значительной энергии активации, термическую полициклодегидратацию проводят, как правило, при 80–350°. Представляло интерес изучить закономерности образования имидного цикла на полиамидокислотах, имеющих алициклическую структуру.

В настоящей работе проведены исследования кинетики термической циклизации в твердой фазе полиамидокислот на основе диангидрида 9-изопропилтрицикло-(4,2,2,0)^{2,5}-дец-9-ен-3,4,7,8-тетракарбонической кислоты следующего строения:



где R = ; ; $-(\text{CH}_2)_6-$.

Полиамидокислоты (ПАК) получали по методике, описанной в работе [3].

Модельное соединение на основе аддукта изопропилбензола (АИПБ) и анилина получали аналогично ПАК, но в среде ацетонитрила; т. пл. АК 429–431 К; т. пл. диимида 438–439 К.

Для изучения кинетики циклизации ПАК и амидокислоты (АК) был использован метод потенциметрического титрования карбоксильных групп.

Степень циклизации полиамидокислот вычисляли по формуле

$$p = \frac{K_0 - K_t}{K_0},$$

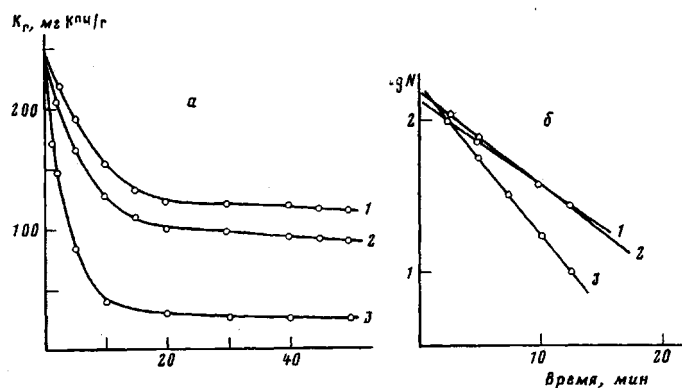
где K_0 — кислотное число для навески исходной полиамидокислоты; K_t — кислотное число для навески исследуемой пробы полимера.

Ранее нами были получены полиимида на основе аддукта изопропилбензола и ряда диаминов [3], которые растворялись в ДМФ, ДМАА, ДМСО. Растворимость полимеров, содержащих изопропильную группу, на стадии полиамидокислот и полиимида позволила изучить процесс циклизации потенциметрическим титрованием карбоксильных групп в ДМФ.

В настоящей работе кинетику образования имидного цикла изучали в интервале температур 423–553 К потенциметрическим способом.

Кинетические параметры процесса твердофазной циклизации ПАК представлены в табл. 1, из которой видно, что скорость циклизации ПАК на основе различных диаминов и АИПБ увеличивается в ряду ГМДА < <n-КДА < 4,4'-ДАДФЭ (рисунок).

В настоящей работе изучена закономерность образования имидного цикла на модельной амидокислоте. Поскольку АК является относительно низкоплавким веществом, изучение кинетики циклизации провели как в твердой фазе, так и в расплаве. Расчет кинетических параметров показал (табл. 2), что при циклизации модельной диамидокислоты наблюдаются те же закономерности, что и при циклизации полиамидокислоты. В твердой фазе дегидроциклизация сопровождается изменением константы скорости при постоянной температуре, а при температуре выше температуры



Кинетические кривые циклизации ПАК на основе АИПБ и *n*-КДА при 443 (1), 463 (2) и 513 К (3). а — зависимость кислотного числа (*K*) от времени; б — зависимость от времени $\lg N$ ($N = K_t - K_\infty$)

плавления модельного вещества константа скорости постоянна. Следовательно, молекулярная подвижность в расплаве играет существенную роль в процессе циклизации.

Таблица 1

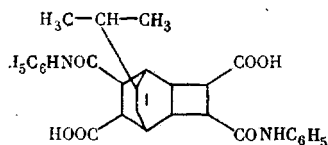
Кинетические параметры процесса твердофазной циклизации ПАК на основе аддукта изопробилбензола и различных диаминов

Диамин *	$k \cdot 10^{-2}$ (мин ⁻¹) при температуре, К				E, кДж/моль
	443	463	483	513	
4,4'-ДАДФЭ	5,1	7,5	10,0	15,7	39,71
<i>n</i> -КДА	8,4	12,3	17,8	21,9	34,27
ГМДА	11,7	15,3	20,0	24,0	25,08

* 4,4'-ДАДФЭ — 4,4'-диаминодифениловый эфир, *n*-КДА — *n*-ксилилендиамин.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции циклодегидратации модельного соединения



T, К	$k \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	E, кДж/моль	T, К	$k \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	E, кДж/моль
393	9,1	29,68	443	24,80	21,74
403	13,7		463	35,50	
413	18,3		483	44,00	

Авторы работ [4–6] обращают внимание на побочные по отношению к циклизации реакции — распад амидокислотных звеньев с образованием концевых ангидридных и аминных групп и их ресинтез. Принимая во внимание, что при титровании карбоксильных групп измеряется концентрация нециклизованных звеньев, можно вычислить концентрацию имидных циклов B : $B = A_0 - A_t$, где A_0 — исходная концентрация амидокислотных групп; A_t — текущая концентрация амидокислотных групп.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса твердофазной циклизации ПАК на основе аддукта изопрропилбензола и различных диаминов

ПАК	Т. К	$(k_1+k_2) \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹
AK + 4,4'-ДАДФЭ	443	6,2
	463	8,0
	513	16,0
	553	20,8
AK + n-КДА	443	12,8
	463	14,9
	513	22,0
AK + ГМДА	443	14,2
	463	18,7
	513	24,6
	533	28,8

Можно предположить, что при определенной температуре в реакциях циклизации и распаде может принимать участие разное количество α -карбоксамидных звеньев. В таком случае для соблюдения основного закона химической кинетики (закона действующих масс) необходимо рассчитывать константы скоростей только с учетом тех звеньев, которые могут прореагировать. Для этого необходимо вычислить текущую концентрацию имидных циклов B_i при данной температуре и учесть количество связей, которые могут превратиться в имид $B_i = K_i \approx K_\infty$.

Из зависимости $\lg [K_i - K_\infty]$ — время можно получить сумму констант циклизации k_1 и распада k_2 : $k_1 + k_2 = 2,3 \lg \alpha$. Полученные таким образом значения сумм констант скоростей даны в табл. 3. Сравнение значений констант скоростей (в табл. 1 и 3) позволяет прийти к выводу, что при высоких температурах константы циклизации и сумма $(k_1 + k_2)$ практически совпадают, а при низких температурах циклизации отличаются незначительно.

Отсюда следует, что при циклизации полиамидокислот как в конденсированной (твердой) фазе, так и в расплаве доля реакций распада невелика.

Однако было замечено, что в ходе циклизации ПАК на стенках реакционного сосуда осаждалось вещество, ИК-спектры которого содержат полосы поглощения 1780 и 1860 см^{-1} , соответствующие ангидридным группам.

Элементный состав этого вещества, промытого серным эфиром, соответствует ангидриду. Найдено, %: С 64,70; 64,82; Н 5,04; 5,05. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 64,56; Н 5,06.

Это явление наблюдается для ПАК со всеми диаминами, причем вещество появляется при температурах выше 453 К. Отсюда можно сделать вывод, распад ПАК проходит преимущественно по концевым группам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 36.
2. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 411.
3. Жубанов В. А., Алмабеков О. А., Исмаилова Ж. М. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1974, № 5, с. 49.
4. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
5. Камзолкина Е. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1978, 17 с.
6. Камзолкина Е. В., Тейес Г., Нечаев П. П., Геращенко Э. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2764.

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию 6.III.1983