

8. Lewis I. S., Singer L. S. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 8, p. 2712.
9. Badger B., Brocklehurst B. Nature, 1968, v. 219, № 5151, p. 263.
10. Fritz H. P., Gebauer H., Friedrich P., Ecker P., Artes R., Schubert U. Z. Naturforsch. B, 1978, B. 33, № 5, S. 498.
11. Delcourt M. O., Rossi M. J. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, № 16, p. 3233.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском государственном
университете им. М. А. Суслова

Поступила в редакцию
29.X.1985

УДК 541(127+64) : 542.954

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ В РАСТВОРЕ

Мухина О. А., Кулева С. С., Нечаев П. П.,
Занков Г. Е., Казакова Г. В., Чернихов А. Я.,
Русанов А. Л., Коршак В. В.

Ранее был исследован процесс полициклодегидратации поли-*o*-оксиамида (ПОА) в полибензоксазолы (ПБО) в среде N-метил-2-пирролидона (МП) в присутствии кислотных катализаторов [1]. Одной из характерных особенностей этого и некоторых других [2, 3] процессов синтеза полигетероариленов является изменение вязкостных характеристик циклизующихся полимеров в ходе процесса, что может быть отнесено как за счет реакции циклообразования, так и за счет деструктивных реакций. Соотношение между константами отдельных реакций определяет кинетику всего процесса и свойства образующихся полимеров. Определению кинетических закономерностей кислотно-катализитической полициклодегидратации поли-*o*-оксиамида в растворе и посвящена настоящая работа.

Объектом исследования в работе служил ПОА на основе 3,3'-диокси-4,4'-диамино-дифенилметана и дихлорангидрида изофталевой кислоты, полученный по методике, приведенной в работе [4].

МП перегоняли дважды в вакууме над прокаленной окисью бария.

В качестве кислотных катализаторов применяли водные растворы неорганических кислот: HCl (х.ч.), H₂SO₄ (х.ч.), H₃PO₄ (ч.). Концентрации кислот определяли алкалиметрическим титрованием и по плотности растворов.

Концентрация ПОА во всех опытах была 1,3·10⁻¹ г-экв/л. Молекулярную массу повторяющегося звена брали равной 230.

Степень циклизации образующегося ПБО определяли по методике [1].

Образовавшиеся при нагревании растворов ПОА в присутствии воды и кислот концевые аминогруппы определяли спектрофотометрически [5]. Навеску N,N-диэтил-*n*-аминобензальдегида, равную 0,3 г, растворяли в смешанном растворителе, состоящем из 30 мл ДМФА, 9,5 мл этилового спирта и 0,5 мл концентрированной HCl. Мольный коэффициент поглощения окрашенного комплекса $\varepsilon=1,91\cdot10^4$ л/моль·см при $\lambda=448$ нм.

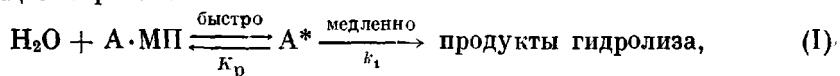
Среднечисленную молекулярную массу вычисляли по формуле

$$M_n = \frac{m1000d}{cV},$$

где m — навеска ПОА, г; c — экспериментально определенная концентрация концевых NH_2 -групп, моль/л; V и d — объем и плотность раствора.

Вода, растворенная в МП, образует с растворителем достаточно прочные комплексы [6]. По-видимому, еще более прочные комплексы будут образовываться при добавлении кислот. По нашему мнению, σ -оксиамидные связи ПОА кроме сольватации молекулами растворителя будут также связывать воду, кислоты и продукты их диссоциации. Предполагаем, что эти комплексы могут претерпевать мономолекулярные превращения при нагревании. Это предположение легло в основу выбранной формально-кинетической схемы процесса.

При нагревании ПОА в сухом МП наблюдается медленное увеличение концентрации NH_2 -групп. При добавлении воды скорость реакции увеличивается. Применяемая в работе методика определения степени циклизации в указанных условиях не обнаруживает появления бензоксазольных циклов. На основании этого кинетическая схема процесса представляется следующим образом:



где A — σ -оксиамидные связи ПОА.

Эффективную константу скорости деструкции (гидролиза) k_1 определяли по уравнению первого порядка

$$-\ln \frac{P_n - 1}{P_n} = -\ln \frac{P_0 - 1}{P_0} + kt \quad (1)$$

Величину P_n вычисляли из значений M_n .

Полученная зависимость k_1 от концентрации воды в системе представлена на рис. 1. Видно, что k_1 перестает увеличиваться, когда концентрация добавленной воды более чем в 10 раз превышает концентрацию σ -оксиамидных связей. Если приведенная схема (1) верна, это соответствует тому, что все A гидратированы по крайней мере одной молекулой воды.

При добавлении минеральных кислот скорость деструкции возрастает и одновременно наблюдается образование бензоксазольных циклов. В связи с этим предполагаем, что σ -оксиамидные связи образуют реакционноспособный комплекс с водой и кислотой или с гидратированными протонами. Кинетическая схема процесса



где k_1 и k_2 соответственно константы скоростей реакций гидролиза и циклизации, B и C — концентрации аминогрупп и бензоксазольных циклов.

Для параллельных процессов изменение концентрации продукта реакции от времени записывается следующим образом [7, с. 257]:

$$B = A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}], \quad (2)$$

где A_0 — начальная концентрация A .

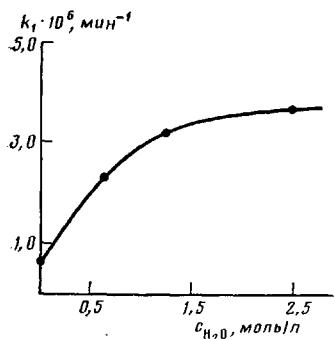


Рис. 1. Зависимость константы скорости гидролиза ПОА от концентрации воды в МП

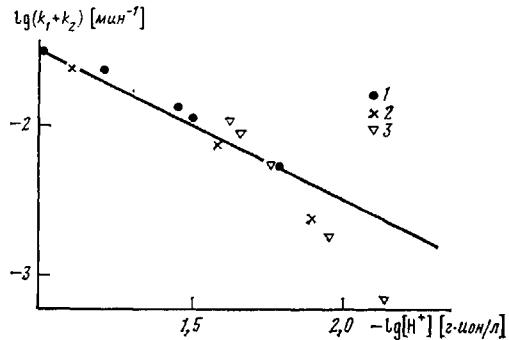


Рис. 2. Зависимость $\lg(k_1 + k_2)$ от $\lg H^+$ для процесса поликлиодегидратации ПОА под действием HCl (1), H_2SO_4 (2) и H_3PO_4 (3)

Очевидно, что константу скорости деструкции k_1 получить из кинетической кривой накопления В невозможно. Однако, имея эти данные, можно найти сумму констант деструкции и циклизации ПОА.

При полном превращении А по схеме (II) образуется следующее количество В:

$$B_\infty = A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{A_0}{1 + \frac{k_2}{k_1}} \quad (3)$$

Вычитая из выражения (3) уравнение (2), получаем

$$B_\infty - B = A_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (4)$$

и в логарифмической форме

$$\ln(B_\infty - B) = \ln \frac{A_0 k_1}{k_1 + k_2} - (k_1 + k_2)t \quad (5)$$

Кроме суммы констант $(k_1 + k_2)$ при графическом решении уравнения (5) можно определить из отсекаемого на оси ординат отрезка k_1 , а следовательно, и k_2 .

В экспериментальных условиях настоящей работы невозможно определить значение B_∞ вследствие нерастворимости ПВО в МП. Изучение кинетики прекращалось до выпадения полимера в осадок, что соответствовало степени циклизации $\sim 35\%$. Значения B_∞ вычисляли по уравнению (3). Отношение констант $k_2/k_1 = C/B$ определено с привлечением данных по степени циклизации ПОА.

Сопоставляя значения k_1 и k_2 , представленные в таблице, можно отметить: 1) скорость циклизации в данных условиях в ~ 20 раз больше скорости деструкции ПОА; 2) отношение k_2/k_1 практически не зависит от концентрации добавленной кислоты; 3) k_1 и k_2 симбатно увеличиваются с повышением концентрации HCl .

Естественно было ожидать, что реакции циклизации и деструкции ПОА будут катализироваться и другими неорганическими кислотами. Водные растворы различных неорганических кислот обладают одинаковой катализитической активностью при одинаковых концентрациях гидратированных протонов или кислотностях среды [8]. При малых концентрациях кислот значения кислотности среды и концентрации гидратированных протонов близки. В работе сравнивали катализитическое действие HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Предполагаем, что разбавление водных растворов HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 МП приведет к одинаковым изменениям основных характеристик кислот (кислотность, константы диссоциации), и в дальнейших

рассуждениях все количественные характеристики кислот берем для чисто водных растворов.

Изучение кинетики процесса каталитической полициклогидратации ПОА под действием HCl и H₂SO₄, одинаковой мольной концентрации дает близкие значения k_1+k_2 (таблица). В H₃PO₄ полученная величина k_1+k_2 значительно меньше. Однако если принять во внимание тот факт, что фосфорная кислота слабая, и, используя значение ее константы диссоциации, вычислить создаваемую H₃PO₄ концентрацию ионов водорода [9], получим совпадение k_1+k_2 для всех трех кислот при одинаковых кон-

Кинетические параметры процесса полициклогидратации ПОА под действием неорганических кислот при 190°

Катализатор	Концентрация катализатора, $c \cdot 10^2$ моль/л	c_{H_2O} , моль/л	$(k_1+k_2) \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^3$
				мин ⁻¹	мин ⁻¹
HCl	1,62	0,624	0,56	2,3	5,4
	3,15	1,22	1,1	5,8	10,4
	3,49	1,35	1,3	5,7	12,4
	6,21	0,714	2,3	8,8	22
	9,85	0,420	3,0	10	29
H ₂ SO ₄	1,25	0,610	0,24	1,0	2,3
	2,65	1,30	0,75	3,2	7,2
	8,18	3,71	2,4	10	23
H ₃ PO ₄	1,42	0,244	0,066	0,29	0,63
	2,85	0,491	0,18	0,78	1,7
	5,38	0,925	0,89	2,4	5,7
	9,57	0,130	0,91	4,1	8,7
	10,2	1,76	1,1	6,0	10,0

центрациях ионов H^+ . Эти результаты приводятся на рис. 2 и характеризуют одинаковую каталитическую активность исследованных кислот. Отклонение экспериментальных точек от прямолинейной зависимости с тангенсом угла наклона, равным единице, при значениях $\lg [H^+] < -1,7$ связано с уменьшением содержания воды в системе (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Качевский О. Б., Русанов А. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 12, с. 2594.
2. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1007.
3. Коржавин Л. Н., Шибаев Л. А., Бронников С. В., Антонова Т. А., Сазонов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2027.
4. Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Русанов А. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 617.
5. Нечаев П. П., Мусеев Ю. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 702.
6. Assarsson P., Eirich F. R. Advances Chem. series, 1968, № 86, с. 1.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Выш. шк., 1984. 463 с.
8. Заиков Г. Е., Нечаев П. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 983.
9. Колтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ, 3-е изд., М.-Л.: Госхимиздат, 1948. 824 с.

Институт химической физики
АН СССР

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
5.XI.1985