

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОБЕНЗОКСАЗИНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. В. В. Петракова^{а,*}, В. В. Киреев^а, А. В. Наумкин^б, И. С. Сиротин^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследован полибензоксазин на основе 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина. Установлено, что при полимеризации кроме раскрытия оксазинового цикла происходит образование метилольных и других функциональных групп, участвующих в формировании трехмерной структуры.

DOI: 10.31857/S2308113923700407, EDN: WYXPUM

ВВЕДЕНИЕ

Впервые бензоксазиновые мономеры были получены в 1944 г. F.W. Holly, A.C. Core [1]. С тех пор было накоплено большое количество информации о синтезе этого класса соединений на основе дифенолов и моноаминов, диаминов и монофенолов, монофенолов и моноаминов различного строения. Однако детали механизма раскрытия оксазинового кольца в результате термической полимеризации указанных соединений не установлены, как состав и количество побочных продуктов.

Существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, не ясна роль процессов образования внутримолекулярной водородной связи и термической диссоциации монобензоксазина, конкурирующих с ростом цепи и препятствующих образованию высокомолекулярных структур [2–4]. Во-вторых, осложнение процесса полимеризации испарением монофункционального мономера. В настоящей работе, а также в работах [4, 5] доказано, что в процессе отвержде-

ния мономера происходит его возгонка при температуре, близкой к температуре полимеризации, а также выделяется большое количество побочных продуктов, например, с иминной связью $-C=N-$, хинонметидов и т.д. [4, 6, 7], которые образуются как раз за счет термической диссоциации исходного мономера при раскрытии оксазинового кольца. В-третьих, остается до конца не ясным образование нерастворимых полимеров из исходного монобензоксазина с одним бензоксазиновым кольцом [2, 5, 8]. Ранее в работе [9] были приведены возможные структуры бензоксазина на основе бисфенола А, анилина и параформальдегида, полученные методом хромато-масс-спектрометрией с ионизацией электроспреем (ESI⁺).

В рамках настоящей работы исследованы рентгенофотоэлектронные спектры 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (**P-a**) и полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (**полиP-a**) с целью установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и побочных продуктах.

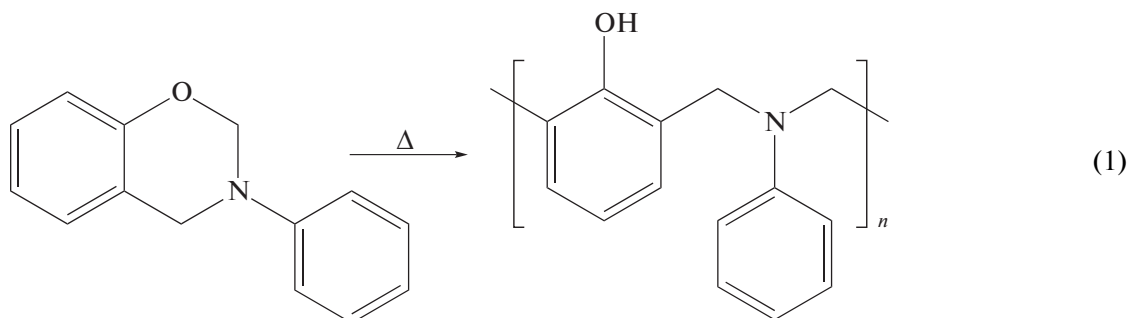


Таблица 1. Элементный состав мономера Р-а и полимера полиР-а

Образец	Элементный состав, мас. %			
	С	Н	N	O*
Р-а	79.28	6.18	6.87	7.67
ПолиР-а	78.84	5.87	6.69	8.60
Расчет для обоих образцов	79.62	6.16	6.64	7.58

*По разности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты

Перед использованием фенол (“Русхим”) перегоняли под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 181.8^\circ\text{C}$), анилин (“Русхим”) очищали перегонкой ($T_{\text{кип}} = 184.1^\circ\text{C}$). Параформальдегид (“Ercros”) – белое твердое вещество в виде гранул с содержанием основного вещества 91% применяли без дополнительной очистки, $T_{\text{разл}} = 120^\circ\text{C}$ (с разложением), молекулярная масса 300–3000. Толуол (“Компонент-Реактив”) перед использованием перегоняли ($T_{\text{кип}} = 110^\circ\text{C}$).

Методика синтеза

Синтез 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а) на основе фенола, анилина и параформальдегида. В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 27.84 г (0.295 моля) фенола, 27.55 г (0.296 моля) анилина и 150 мл толуола. Раствор нагревали до 60°C до полного растворения фенола, затем загружали 20.5 г (0.621 моля) 91%-ного параформальдегида (5%-ный избыток). Реакцию проводили при температуре 80°C в течение 6 ч, далее реакционную массу переносили в делительную воронку, отделяли нижний водный слой, а затем верхний толуольный раствор продукта 2 раза промывали 1 N раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили прокаленным сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли толуол на вакуум-ротаторном испарителе и сушили продукт при 90°C в вакууме в течение 24 ч. Выход светло-желтого порошкообразного вещества составил 90%.

Перекристаллизованный из ацетона мономер Р-а представлял собой белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$ (по данным ДСК). Выход продукта после перекристаллизации 55%.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600 МГц): $\delta_{\text{H}}(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ = 4.75 м.д., $\delta_{\text{H}}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-)$ = 5.5 м.д.

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 151 МГц): $\delta_{\text{C}}(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ = 52 м.д., $\delta_{\text{C}}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-)$ = 81 м.д.

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа.

Полимеризация 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (Р-а). Полученный мономер измельчали в алюминиевой форме до порошкообразного состояния, а затем полимеризовали нагреванием на воздухе по 2 ч при 160, 180, 200 и 220°C в алюминиевых и медных формах.

Методы анализа

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AV600” на частоте 600 и 151 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , а в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилан. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения MestReNova Lab (версия 12.0.4, MESTRELAB RESEARCH, S.L, Сантьяго-де-Компостела, Испания).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на приборе “DSC 204 F1 Phoenix” (“NETZSCH”) в атмосфере азота (20 мл/мин) со скоростью нагревания 10 град/мин.

Элементный анализ. Для получения данных по элементному составу мономера и полимера использовали элементный анализатор углерода, водорода и азота “Multi EA 5000”. Возможное содержание кремния оценивали методом спектрофотометрии.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре “Axis Ultra DLD” (“Kratos”) с использованием монохроматического AlK_α -излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Образцы, закрепленные на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты исследовали при комнатной температуре и остаточном давлении в камере спектрометра, не превышающем 10^{-8} мм рт. ст. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au $4f_{7/2}$ – 83.96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932.62 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368.21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов спектры снимали с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состояниям C–C, C–N, выделенным в спектре C 1s, которым была приписана энергия 285.0 эВ. Вычитание фона не-

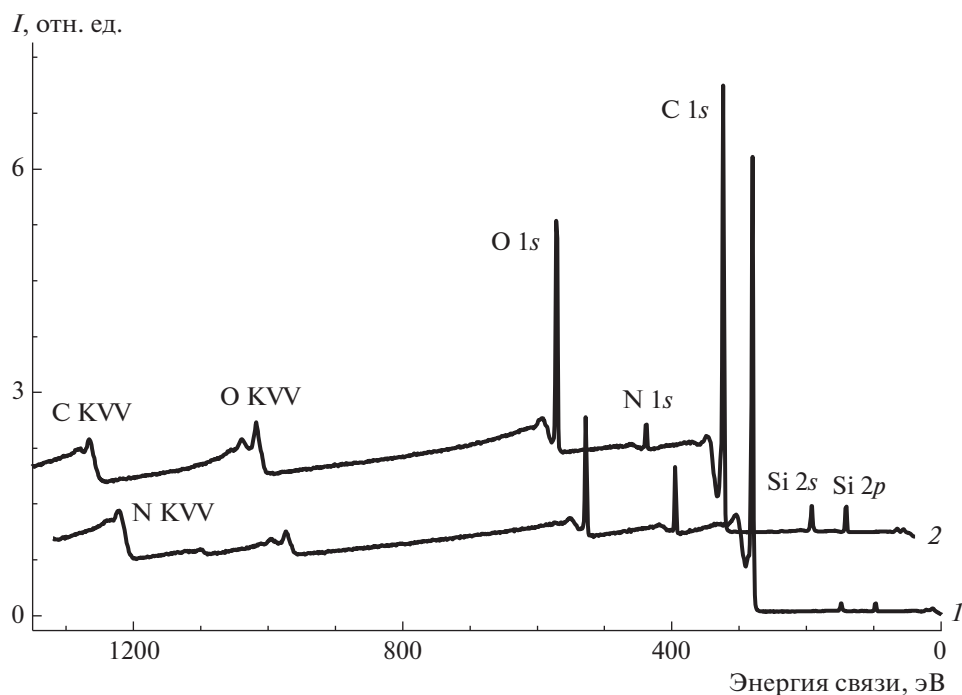


Рис. 1. Обзорные спектры образцов Р-а (1) и полиР-а (2). Для удобства восприятия спектры смещены относительно друг друга. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

упругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли. Концентрацию элементов рассчитывали с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности по данным фирмы производителя, входящих в программное обеспечение спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полимеризации Р-а методом РФЭС

В обзорных спектрах РФЭС исследованных образцов, представленных на рис. 1, наряду с пиками, входящими в их состав атомов (С, N, O), присутствуют незначительные по интенсивности пики примесных атомов кремния, хотя по элементному составу его нет по крайней мере до 0.5%-ного содержания (табл. 1).

Мы полагаем, что наличие кремния в образцах мономера и полимера обусловлено примесью, не удаляемой при очистке полимера, полидиметилсилоксановой смазки или материала липкой ленты, используемой для закрепления образцов при измерении. В связи с этим рассмотрение приведенных ниже спектров РФЭС проведено с учетом возможного содержания атомов кремния, тем более что наличие на рентгенофотоэлектронных спектрах малоинтенсивных пиков данного элемента не влияло на точность анализа.

Очищенный перекристаллизацией из ацетона Р-а полимеризовали на воздухе в алюминиевых и

медных формах, ступенчато повышая температуру. Полученные образцы измельчали в форме и исследовали с помощью РФЭС.

Интерпретация спектров высокого разрешения С 1s основана на структурных химических формулах и данных по значениям сдвигов энергии связи различных элементов [10].

При разложении спектров С 1s на компоненты учитывали относительную концентрацию химических групп, образующих мономер и полимер. На рис. 2 представлены результаты выделения в спектре С 1s различных химических состояний атомов углерода.

Спектр С 1s мономера (рис. 2а) описан суммой семи пиков с энергиями связи 285.03, 286.18, 286.6, 287.4, 289.44, 291.8 и 292.88 эВ и шириной пиков 1.05, 0.75, 0.85, 1.2, 0.7, 1.4 и 1.2 эВ. Эти пики приписаны группам С–С/С–Н, С–N, С–O, N–C–O, С(O)O и сателлиту “встряхивания” (shake-up satellite), обусловленному присутствием ароматического углерода.

Интерпретация спектра С 1s полимера (рис. 2б, табл. 2) основывалась на химической структурной формуле и данных, полученных для спектра мономера, но с добавлением состояния С–Si, исходя из результатов количественного анализа спектров РФЭС. При сравнении спектров мономера и полимера в последнем содержание групп С(O)O увеличивается, вероятно, из-за окисли-

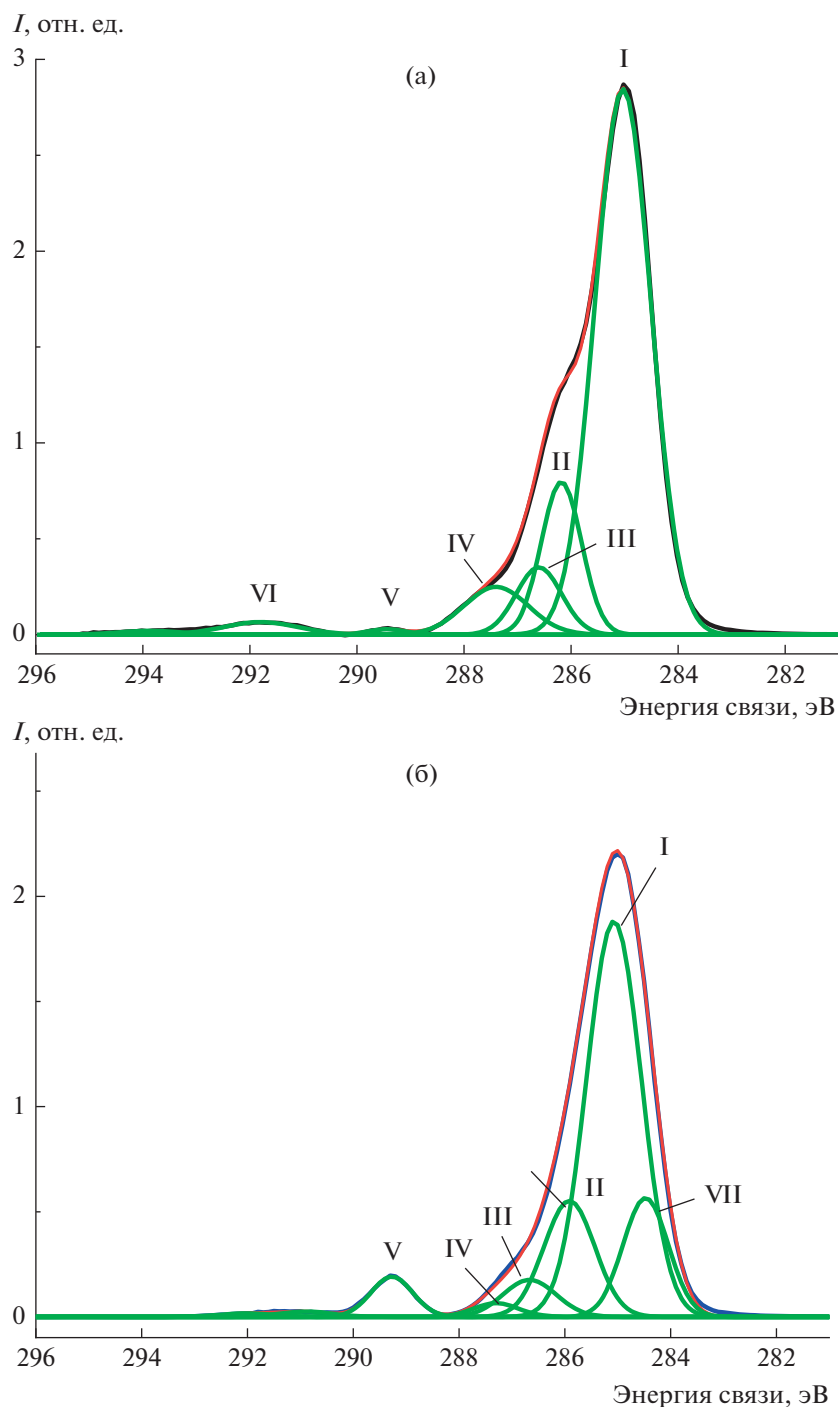


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры C 1s мономера (а) и полимера на его основе (б). Здесь и на рис. 4 обозначения пиков по табл. 2.

тельных процессов при термической полимеризации на воздухе.

Результаты элементного анализа согласуются с теоретическими расчетами содержания атомов в полученных образцах Р-а и полиР-а (табл. 1). Из результатов элементного анализа следует, что полученные данные хорошо соотносятся с расчи-

танными значениями содержания атомов в образцах. Однако в полимере на 1% больше кислорода, и в нем же несколько ниже содержание углерода и водорода. Очевидно, это обусловлено, хотя и в незначительной степени, указанными выше окислительными процессами при полимеризации мономера в воздушной атмосфере.

Таблица 2. Данные анализа спектров C 1s для P-а и полиP-а

Пик	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	P-а	полиP-а	P-а	полиP-а	
I	285.03	285.07	69.57	58.16	C–C/C–H
II	286.18	285.91	13.91	15.86	C–N
III	286.60	286.66	6.96	5.29	C–O
IV	287.40	287.30	6.96	1.67	N–C–O
V	289.44	289.27	0.46	4.54	C(O)O
VI	291.80	–	2.14	–	Sat1
VII	–	284.47	–	14.48	C–Si

Из сравнения спектров C 1s мономера и полимера видно существенное различие в интенсивностях сигналов IV и V, соответствующих группам N–C–O и C(O)O. Уменьшение относительной концентрации групп N–C–O соответствует раскрытию бензоксазинового цикла, тогда как увеличение концентрации групп C(O)O указывает на протекание окислительных процессов, а не только на образование групп C–OH.

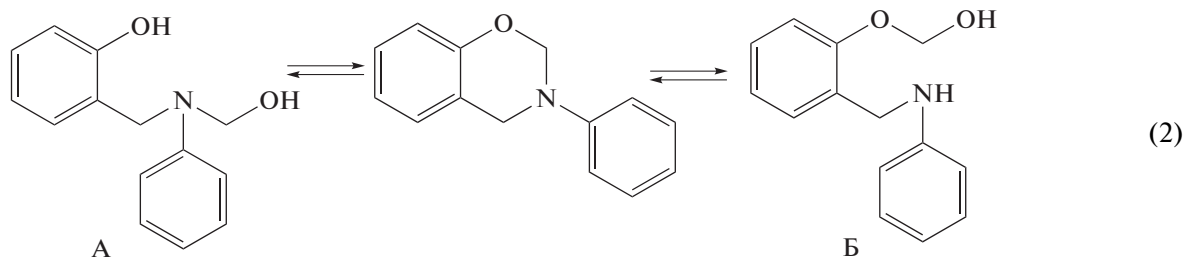
Сателлиты, присутствующие в спектрах C 1s, N 1s и O 1s в области высоких энергий связи (рис. 3), являются идентификаторами ароматичности и остаточных оксазиновых звеньев. То, что в спектре O 1s полимера нет сателлита с энергией связи около 540 эВ, свидетельствует об отсутствии бензоксазинового цикла и полностью прошедшей полимеризации. В то же время в спектре N 1s после полимеризации соответствующий сателлит сохраняется, что может указывать или на появление иминной связи C=N, или отражать связь Ph–N, как это наблюдалось в случае poly(4-nitrostyrene) [10]. Однако следует отметить, что не во всех случаях связь Ph–N проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде сателлитов.

Из сравнения спектров N 1s мономера и полимера (рис. 3) видно, что основной пик в спектре полимера имеет большую ширину и, по крайней мере, должен включать два состояния атома азота. Кроме того, поскольку отношение интенсив-

ностей сателлита и основного пика в спектре N 1s мономера является характеристическим для бензоксазинового цикла, его величина должна сохраняться и для соответствующего компонента в спектре полимера (остаточные оксазиновые кольца). Также должен сохраниться и энергетический интервал между сателлитом и основным пиком. На рис. 4 и табл. 3 приведены результаты аппроксимации спектров N 1s образцов мономера и полимера. Характеристики пиков, полученные для спектров мономера, использовали в качестве первого приближения при описании спектра полимера [10–14].

Спектр N 1s мономера представлен тремя пиками с энергиями связи 399.92, 400.87 и 406.51 эВ и шириной пиков 0.98, 1.35 и 1.67 эВ. Эти пики приписаны атомам азота в бензоксазиновом цикле (N–C–O), связи C–NH–C и сателлиту, обусловленному присутствием атомов азота в бензоксазиновом цикле [15–18].

Как известно [20], полимеризация большинства гетероциклических мономеров начинается с образования активных центров за счет взаимодействия с активатором или катализатором (вода, спирты, кислоты, амины и т.д.). В случае термической полимеризации монобензоксазина P-а на воздухе возможен его гидролиз по схеме



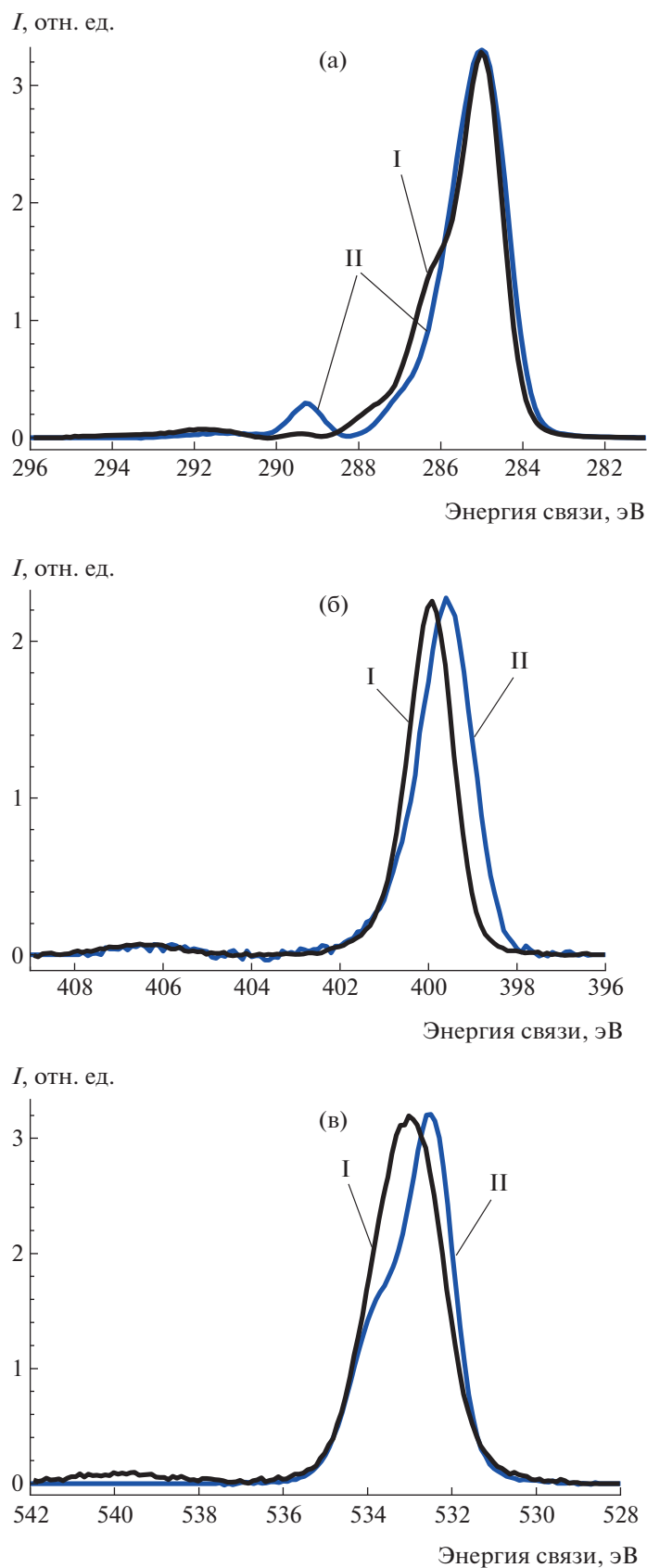


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры C 1s (а), N 1s (б) и O 1s (в) мономера (I) и полимера (II).

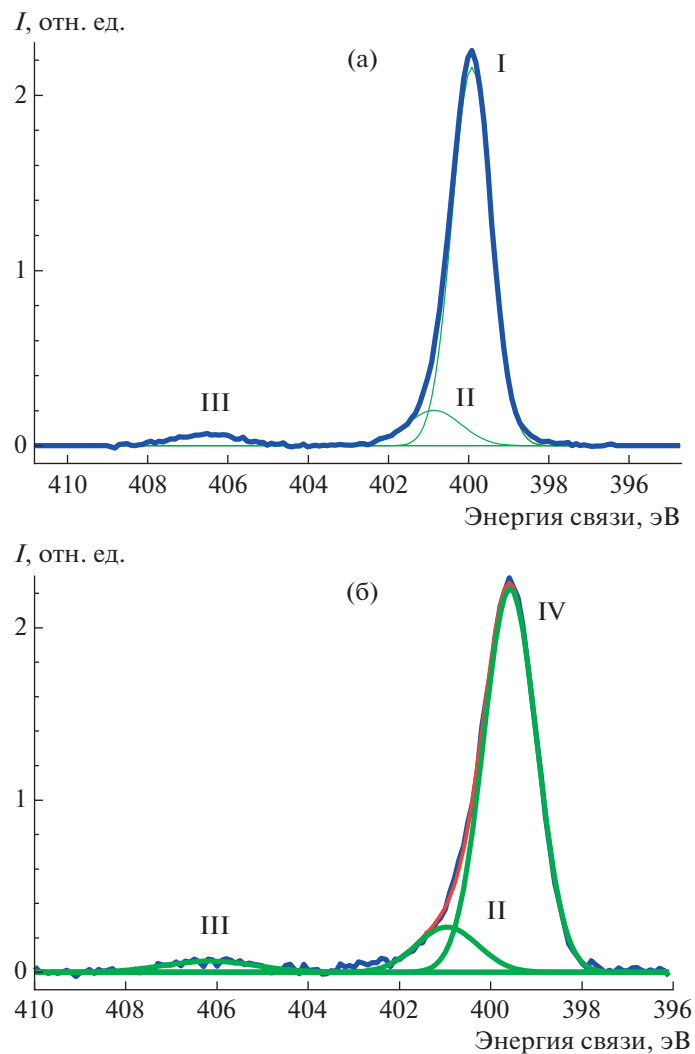
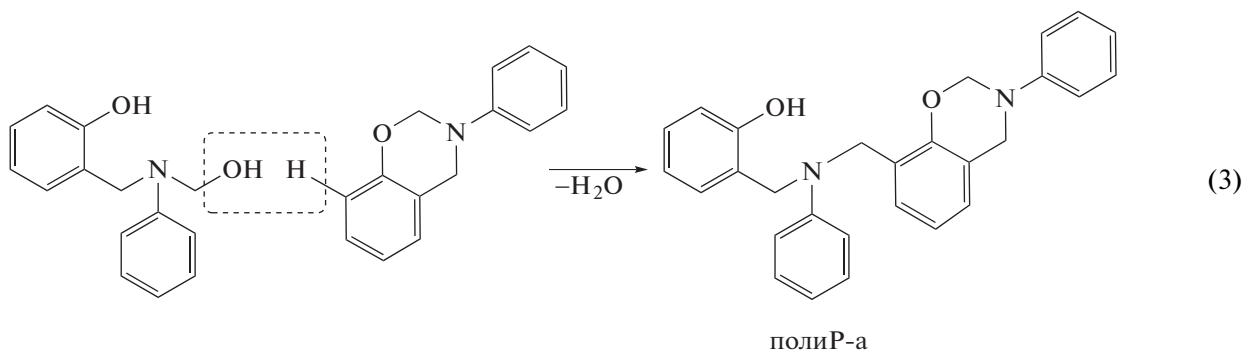


Рис. 4. Разложение на компоненты фотоэлектронных спектров N 1s образцов мономера (а) и полимера (б).

Промежуточные переходные соединения с метилольными группами у атома азота (А) или уг-

лерода (Б) могут реагировать с исходным Р-а по схеме

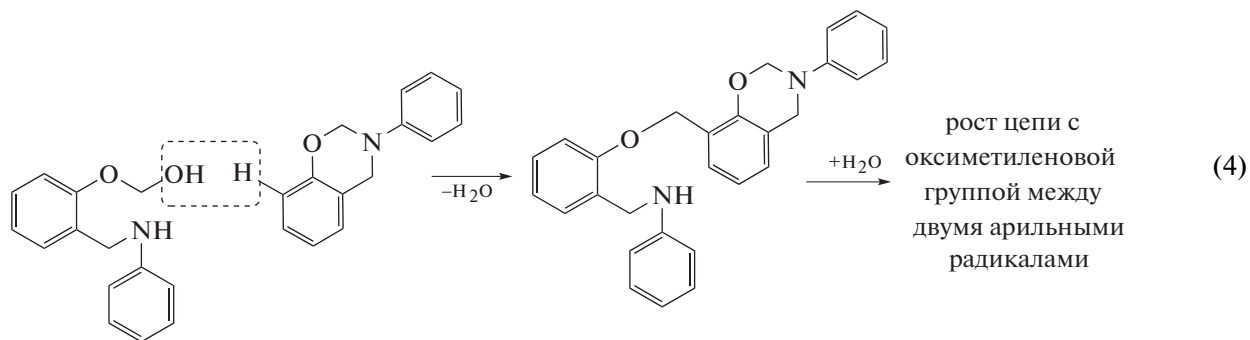


с образованием полиР-а, или с метилольной группой соединения Б с формированием молекул

со связью NH, зафиксированной на спектре РФЭС (рис. 4, табл. 3) по схеме

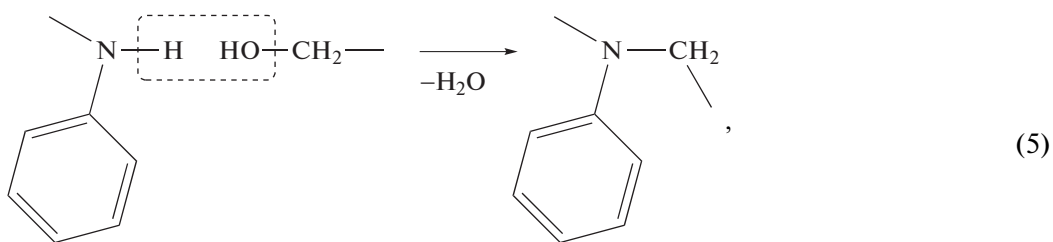
Таблица 3. Данные анализа спектров N 1s для Р-а и полиР-а

Пик	Энергия связи, эВ		Интенсивность сигнала, %		Тип связи
	Р-а	полиР-а	Р-а	полиР-а	
I	399.92	—	84.76	—	N—C—O
II	400.87	400.95	10.90	11.48	C—NH—C
III	406.51	406.16	4.34	4.28	Sat
IV	—	399.57	—	84.24	C=N



В данном случае в отличие от полиР-а фенольные радикалы оказываются соединенными оксиметиленовой связью, при этом в молекуле полимера должны отсутствовать фенольные гидроксилы.

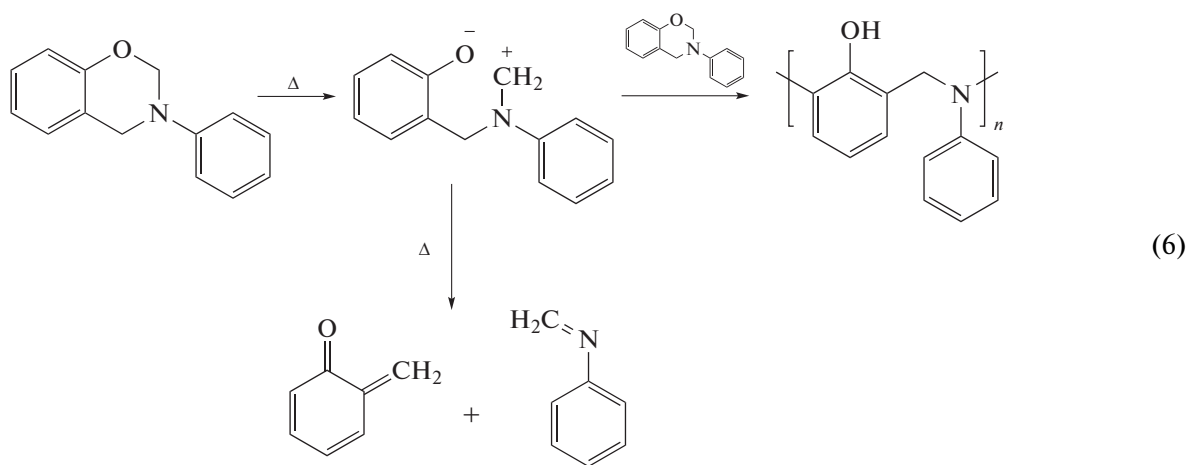
Нельзя исключать и возможного взаимодействия группы NH соединения Б с метилольными группами по схеме



приводящие к образованию полиР-а.

На основании представленных выше результатов можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина Р-а наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей

атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями по схеме



Образование таких побочных соединений происходит благодаря как физически, так и химически адсорбированной воде, которую не представляется возможным удалить из мономера Р-а даже в сверхвысоком вакууме. В результате чего выход полиР-а после отверждения составляет 78%. Полученные данные хорошо согласуются с работами Н. Ishida и его коллег [4, 7].

Таким образом, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволил выявить наличие в образцах полибензоксазина, синтезированных термической полимеризацией 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина, различных функциональных групп, образующихся при гидролизе и окислении гидроксиметильных групп – это хинонметидные, а также фрагменты соединений с иминной связью. Последние являются ответственными за реакции межмолекулярной сшивки макромолекул и нерастворимость трехмерного полимера.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10242) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00697-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holly F.W., Cope A.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 11. P. 1875.
2. *Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S.* // J. Heterocycl. Chem. 2009. V. 46. № 4. P. 714.
3. *Laobuthee A., Chirachanchai S., Ishida H., Tashiro K.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 41. P. 9947.
4. *Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H.* // Polymers. 2021. V. 13. № 8. P. 1260.
5. *Zhen H., Yang H., Wang M., Lu G., Liu Y., Run M.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 13. P. 2325.
6. *Sini N.K., Endo T.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 22. P. 8466.
7. *Ohashi S., Cassidi F., Huang S., Chiou K., Ishida H.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 46. P. 7177.
8. *Andreu R., Reina J.A., Ronda J.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 10. P. 3353.
9. *Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Yu., Kireev V.V.* // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1225.
10. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 database. Chichester; New York: Wiley, 1992.
11. *Zang Z., Chand Y., Yu Y., Zhang H., Xu L., Liu G.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 40. P. 17422.
12. *Gao X., Sun X., Zhang H., Liu G.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 7. P. 1219.
13. *Zhang H., Gu W., Zhu R., Ran Q., Gu Y.* // High Temperature Mater. Proc. 2015. V. 34. № 3.
14. *Zhang M., Chen M., Reddeppa N., Xu D., Jing Q., Zha R.* // Nanoscale. 2018. V. 10. № 14. P. 6549.
15. *Wang P., Xia L., Jian R., Ai Y., Zheng X., Chen G., Wang J.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 149. P. 69.
16. *Wang J.-S., Wang D.-Y., Liu Y., Ge X.-G., Wang Y.-Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 4. P. 2644.
17. *Peng C., Gao C., Yuan Y., Wu Z., Zhou D.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 157. P. 131.
18. *Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Gengembre L.* // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 120. № 1–2. P. 15.
19. *Ishida H., Froimowicz P.* Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Elsevier, 2017.
20. *Купеев В.В.* Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. М.: Юрайт, 2013.