

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XVI

1974

№ 12

УДК 541.64:536.4

## О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КАРДОВЫХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

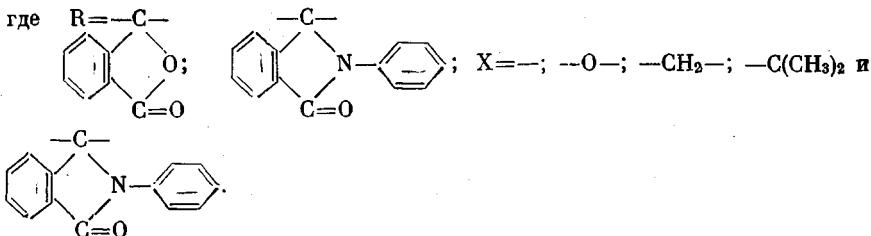
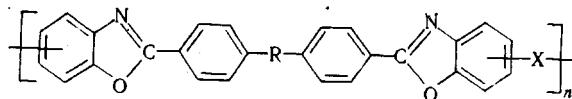
*В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Н. С. Забельников,  
В. Г. Данилов, Ю. Е. Дорошенко, Г. М. Цейтлин*

Исследована термическая устойчивость ароматических полибензоксазолов, содержащих в основной цепи объемистые полярные группировки — фталидную и N-фенилфталимидиновую, и ряда модельных соединений. Показано влияние химического строения полимеров на их термическую устойчивость.

Кардовые полибензоксазолы [1] отличаются от известных ароматических полибензоксазолов хорошей растворимостью в доступных органических растворителях, что открывает широкие возможности для их практического применения.

В связи с этим представляло значительный интерес исследовать термическую устойчивость этих новых полимеров.

Объектами исследования явились полибензоксазолы следующего строения:



### Экспериментальная часть

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) полимеров в атмосфере гелия проводили на электронных термовесах типа Б-60 фирмы «ДАМ» (Франция). Навеска образца 20 мг.

Пиролиз в атмосфере аргона и газохроматографический анализ летучих продуктов деструкции осуществляли по методике [2]. Навеска образца 15 мг, время нагревания при каждой температуре 8 мин.

Объекты исследования. Полимеры. Поли-*o*-оксимида (ПОА) синтезировали в атмосфере аргона при добавлении к раствору 0,005 моля соответствующего бис-*o*-аминофенола в 10 мл ДМАА, 0,005 моля дихлорангидрида 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)-фталида [3] или 2-фенил-3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталимидина [4], или изофталевой кислоты. Перемешивание продолжали при 25° в течение 2 час., затем раствор выливали в метанол, выпавший полимер отфильтровывали, многократно промывали метанолом, экстрагировали серным эфиrom в аппарате Сокслета в течение 20 час. и сушили при остаточном давлении  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  тор в течение 6 час. при 80°.

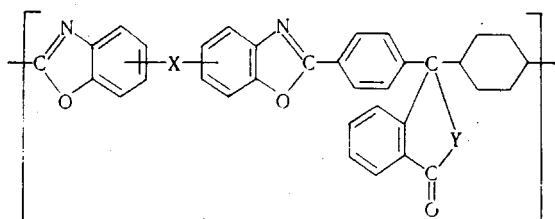
Полибензоксазолы (ПБО) получали из соответствующих ПОА термической циклодегидратацией в вакууме ( $10^{-3}$  тор). Нагревание осуществляли ступенчато до 330–

33° и выдерживали при этой температуре в течение 5 час. Логарифмическая вязкость и элементный состав синтезированных полибензоксазолов приведены в таблице.

**Модельные соединения.** Дифенилоксид — промышенный продукт — дважды перегоняли в вакууме, т. пл. 27,5–28° (лит. данные 26° [5] и 28° [6]).

Дифенилметан — промышенный продукт — трижды перегоняли в вакууме и использовали фракцию с т. кип. 99–102°/1 tor (лит. данные 99–102°/1 tor [7]), т. пл. 27° (лит. данные 27° [8]).

### Вязкость и элементный состав полибензоксазолов



Поли- мер, №	Строение полимера		$\eta_{inh}$ 0,5%-ного раствора в N- метил-2-пир- ролидоне при 25°	Элементный состав *, %		
	X	Y		C	H	N
2	—O—	>O	0,85	76,40/77,0	3,39/3,30	5,24/5,14
3	—CH <sub>2</sub> —	То же	0,78	78,94/78,81	3,79/3,52	5,26/5,11
4	—CH <sub>2</sub> —	»	0,66	79,24/79,54	4,32/4,08	5,00/5,26
5	—C—	CH <sub>3</sub>	1,22	78,45/77,95	3,49/3,32	5,38/5,00
6	—C—	»	0,35	79,44/79,96	3,75/3,87	5,79/5,53
7	—N—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—C=O	0,89	78,81/78,42	3,80/4,17	6,89/6,51
8	—O—	>N—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,89	78,81/78,42	3,80/4,17	6,89/6,51
9	—CH <sub>2</sub> —	То же	0,96	81,04/81,37	4,15/4,03	6,91/7,29
10	—O—	—**	1,45	80,93/81,28	3,91/3,67	7,08/7,47
			—	73,61/73,07	3,06/3,34	8,59/8,58

\* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

\*\* ПБО на основе изофталевой кислоты.

3,3-Дифенилфталид синтезировали взаимодействием фталевого ангидрида с бензolem в присутствии безводного хлористого алюминия и уксусного ангидрида [9]. После перекристаллизации из уксусной кислоты, а затем трижды из этанола и сушки при 60° в вакууме (~10<sup>-4</sup> tor) его т. пл. 115–115,5° (лит. данные т. пл. 115° [9]).

2,3,3-Трифенилфталидин синтезировали взаимодействием 3,3-дифенилфталида с анилином в присутствии солянокислого анилина [10]. После многократной перекристаллизации из абсолютного этилового спирта и сушки в вакууме (~10<sup>-4</sup> tor) при 60° он плавился при 188,5–189° (лит. данные 189° [10]).

o-Бензамидофенол получали из o-аминофенола и хлористого бензоила; т. пл. после его перекристаллизации из водно-метанольной смеси и сушки при 40–50° в вакууме (~10<sup>-4</sup> tor) составляла 168–169,5° (лит. данные 169° [11]).

2-Фенилбензоксазол синтезировали нагреванием o-аминофенола с фениловым эфиром бензойной кислоты в течение 5 час. при 150–200°. После перекристаллизации из водно-метанольной смеси и сушки при 60° в вакууме (~10<sup>-4</sup> tor) он плавился при 102–103° (лит. данные 99–101° [12]; 101–103° [13]).

2,2'-(n-Фенилен)дibenзоксазол получали при нагревании o-аминофенола и дифенилового эфира терефталевой кислоты при 280° в течение 5 час. Продукт, дважды перекристаллизованный из o-ксилола с окисью алюминия, промытый серным эфиrom и высушенный при 140° в вакууме (~10<sup>-4</sup> tor), плавился при 356,5–357° (лит. данные 353–355° [12], 355–356° [14]).

Найдено, %: С 76,90; Н 3,83; N 8,93. C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 76,91; Н 3,87; N 8,97.

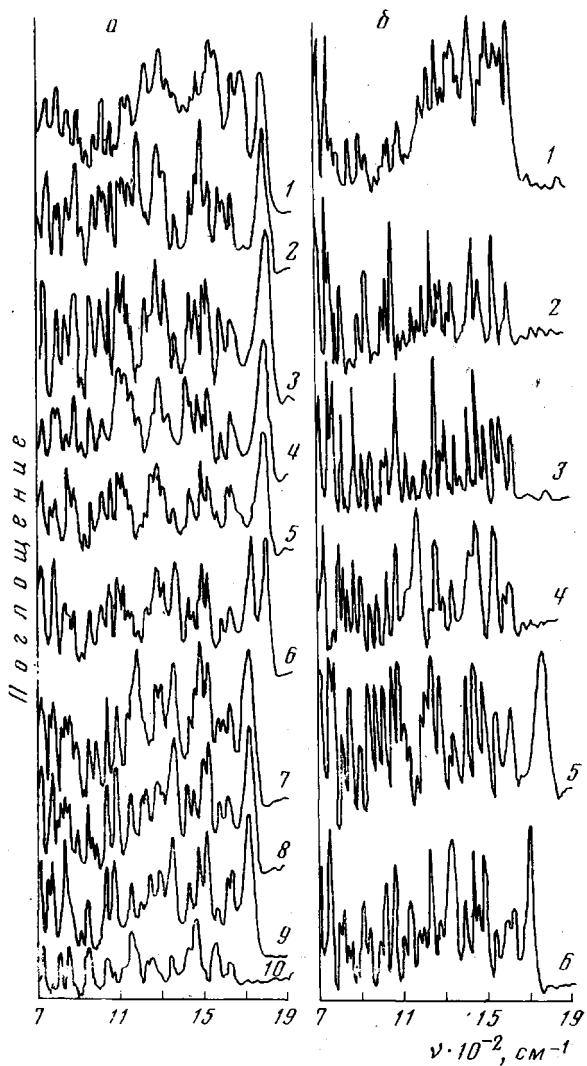


Рис. 1. ИК-спектры полимеров (а) и модельных соединений (б)

На рис. 1, а номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице; б: 1 — о-бензамидофенол; 2 — 2-фенилбензоксазол; 3 — 2,2'-(*n*-фенилен)дibenзоксазол; 4 — 2,2'-дифенил-5,5'-дibenзоксазолилоксид; 5 — 3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталид; 6 — 2-фенил-3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталимидин

2,2'-Дифенил-5,5'-дibenзоксазолилоксид синтезировали при нагревании 2,2' (0,05 моля) 3,3'-дibenзамино-4,4'-диоксидифенилокаида в 20 г полифосфорной кислоты в атмосфере аргона в течение 3 час. при 150°. Реакционную массу выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, 3%-ным раствором соды, спиртом, серным эфиром и сушили в вакууме. После трехкратной перекристаллизации из ДМФА и сушки в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  tor) при 140° т. пл. 204,5–205,5°.

Найдено, %: С 77,61; Н 4,32; N 7,12.  $C_{26}H_{16}N_2O_3$ . Вычислено, %: С 77,21; Н 3,98; N 6,92.

3,3-Бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталид синтезировали двухстадийным методом. На первой стадии из дихлорангидрида 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида и о-аминофенола в ДМАА при комнатной температуре получали ди-*o*-оксианилид 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида, который после высаживания в воду, промывания спиртом, серным эфиром и сушки в вакууме нагревали в инертной атмосфере при 160–300° в течение 5 час. Многократно перекристаллизованный из смеси диоксана и метанола и высущенный в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  tor) при 150° продукт плавился при 227,5–229,5°.

Найдено, %: С 78,15; 78,33; Н 3,83; 3,93; N 5,59; 5,72.  $C_{34}H_{20}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 78,44; Н 3,87; N 5,38.

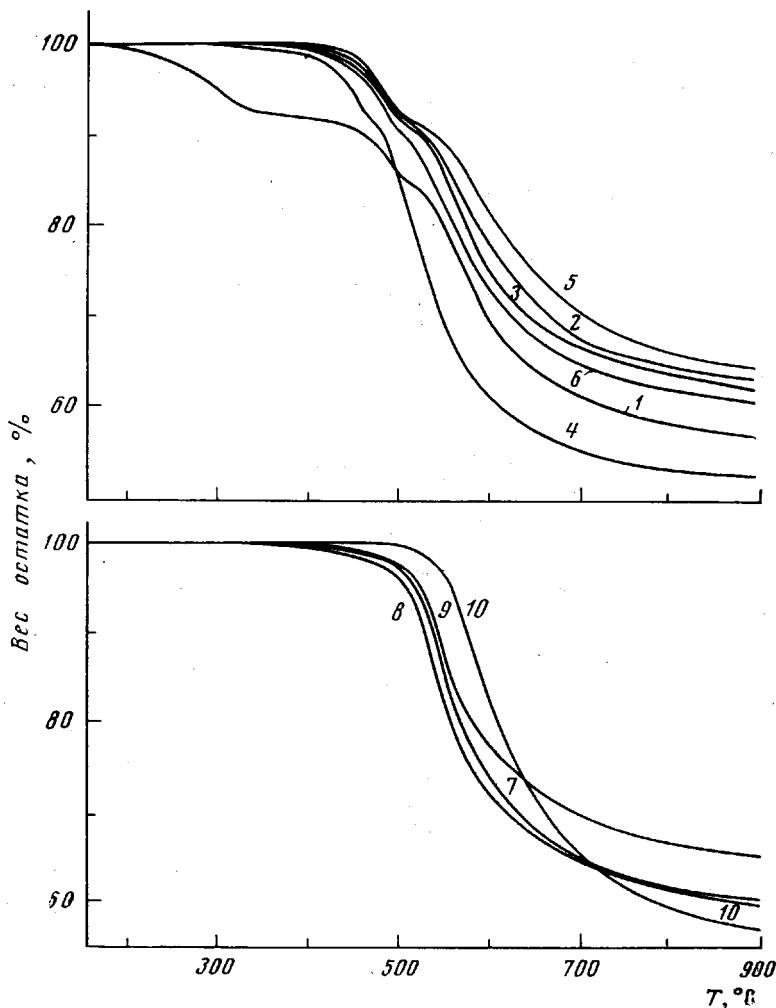


Рис. 2. Динамический ТГА полимеров в атмосфере гелия при скорости нагревания 5 град/мин

2-Фенил-3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталимидин получали при нагревании 0,005 моля дифенилового эфира 2-фенил-3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталимидина и 0,01 моля *o*-аминофенола в атмосфере аргона при 190–300° в течение 4 час. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из смеси спирта и диоксана и сушкали в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  torr) при 150°; т. пл. 261–261,5°.

Найдено, %: С 80,61; Н 4,64; N 6,92.  $C_{40}H_{25}N_3O_3$ . Вычислено, %: С 80, 65; Н 4,23; N 7,05.

Строение исследованных полимеров и модельных соединений подтверждалось данными элементного анализа (таблица) и ИК-спектрами, снятыми на спектрофотометре UR-10 в таблетках с КBr (рис. 1).

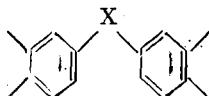
Как видно из спектров, при переходе от *o*-оксиамида к бензоксазолам исчезали полосы поглощения в области  $1660\text{ cm}^{-1}$  (амид I) и появлялись полосы поглощения в области 1630, 1555, 935  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для бензоксазольных циклов [15, 16]. В ИК-спектрах бензоксазолов полностью отсутствовали полосы поглощения в области 3400–3100  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания связанных OH- и –NH-групп [15, 16] (на рис. 1 не указаны).

### Результаты и их обсуждение

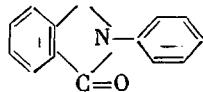
Сравнение кривых динамического ТГА полигидроксииамида, синтезированного из дихлорангидрида 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилоксида, и ПБО, полученного термической

циклогидратацией этого ПОА (рис. 2, кривая 1), показывает, что первая стадия потерь в весе у ПОА наблюдается в интервале температур 150—320°, затем реакция замедляется и выше 400° характер обеих кривых аналогичен. Это показывает, что разложение ПБО, содержащих лактонный цикл, протекает в две стадии. Первые заметные потери в весе наблюдаются при 400—430°, а температура интенсивного разложения на этой стадии составляет 470°. После некоторого замедления разложения при 510—550° происходит новое увеличение скорости этого процесса (исключение составляет ПБО на основе 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилпропана, для которого вторая стадия интенсивного разложения наступает уже при 490—500°). Как видно из рис. 2, потери веса исследованных ПБО на первой стадии составляют ~8% и мало зависят от химического строения аминофенола.

Более существенные различия в кривых ТГА наблюдаются на второй стадии разложения, где термостойкость ПБО и коксовый остаток при нагревании до 900° в зависимости от строения аминофенола .



убывают в ряду значений  $X = -; -O-; -CH_2-; -C-; -C(CH_3)_2$ .



Таким образом, протекание процесса разложения у всех исследованных полимеров, содержащих лактонный цикл, ~ до 500° практически совпадает и во всех случаях в области 500° наблюдается перегиб кривых. Такая идентичность кривых ТГА для полимеров 2, 3, 5, 6 на первой стадии разложения дает основание предположить, что в первую очередь разрушается фталидная группировка.

Как известно [17], аналогичную картину при изучении термической устойчивости методом ТГА наблюдали ранее для ароматических полиимидов, содержащих лактонный цикл.

ПБО, содержащие фталидиновую группировку (рис. 2), начинают интенсивно разлагаться в области 500—510°. ПБО, не содержащий в своей макромолекуле объемистых полярных группировок (кривая 10), интенсивно разлагается лишь при 550°. Это, очевидно, свидетельствует о том, что бензоксазольный цикл по термостойкости превосходит фталидиновый.

Таким образом, анализ данных ТГА показывает, что ПБО, содержащие фталидную и фталидиновую группировки, уступают по термостойкости ПБО, не содержащему таких группировок.

Однако метод ТГА не позволяет оценить термическую устойчивость и химизм распада гетероциклов, входящих в состав кардовых ПБО.

Термическую устойчивость фталидного, N-фенилфталидинового и бензоксазольного циклов мы попытались оценить методом пиролитической газовой хроматографии [2], исследуя как полимеры, так и некоторые соединения, моделирующие отдельные фрагменты и звенья кардовых ПБО.

Как видно из рис. 3, для ПБО 2 и 7 (отличающихся только природой кардовой группировки) выделение воды наблюдается при 350°.

До сравнительно низких температур (400—450°) выделение воды из ПБО, вероятно, связано с циклизацией остаточных *o*-оксиамидных звеньев, наличие которых в полимере возможно. Однако количество выделяющейся воды невелико (не более 3 молей на 100 молей основного звена полимера).

Выше 450°, по-видимому, кроме процессов циклизации, начинают играть роль и другие реакции, приводящие к образованию воды из полиме-

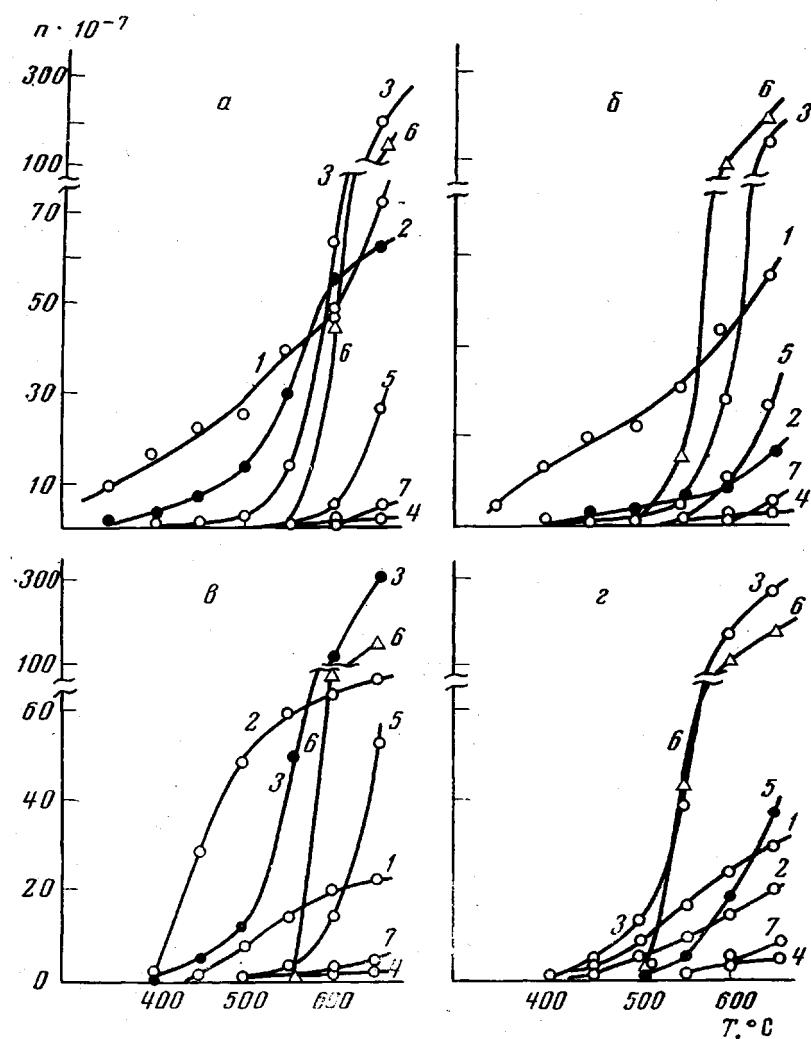


Рис. 3. Кривые выделения летучих продуктов при пиролизе ПБО 2 (а); ПБО 7 (б); 3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенилен]фталида (в); 2-фенил-3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенилен]фталимидина (г); 3,3-дифенилфталида (д); 2,3,3-трифлуорофталимидина (е); дифенилоксида (ж); о-бензамидо-фенола (пунктир) и 2-фенилбензоксазола (сплошная линия) (з); 2,2'-(*n*-фенилен)дифенилокса (и) и 2,2'-дифенил-5,5'-дифенилокса-лилоксида (к):

1 — вода, 2 — двуокись углерода, 3 — водород, 4 — этилен, 5 — метан, 6 — окись углерода, 7 — этиан, *n* — число молей

ра. Так, например, не исключена возможность восстановления карбонильной группы фталидной и фталимидиновой группировок водородом бензольных колец, уже подвижным при этой температуре (рис. 3, а, б — начало выделения водорода  $\sim 400^\circ$ ). При  $450^\circ$  наблюдается также образование воды и из соединений, моделирующих звенья этих ПБО (рис. 3, в, г).

Образование  $\text{CO}_2$  из ПБО может быть связано с рядом причин: гидролиз гетероциклов (или незациклизованных звеньев полимера) до свободных карбоновых кислот с их последующим декарбоксилированием; термический распад самих гетероциклов с выделением  $\text{CO}_2$ ; разложение концевых  $\text{COOH}$ -групп полимера. В интервале  $300—350^\circ$  имеются лишь следы  $\text{CO}_2$ , не превышающие  $0,1—0,3$  моля на 100 молей основного звена полимера. Выше  $350^\circ$  выделение  $\text{CO}_2$  ускоряется, причем для ПОА, содержащего фталидную группировку — в большей степени.

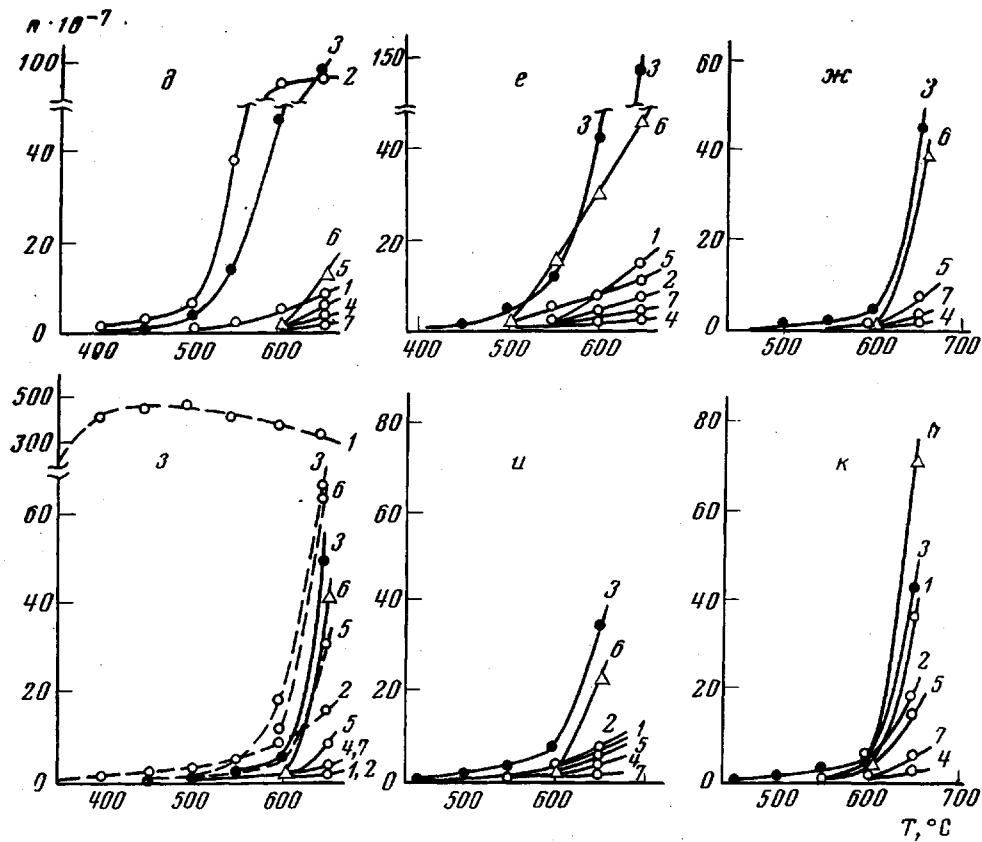


Рис. 3

Выделение  $\text{CO}_2$  при пиролизе ПОА до  $350^\circ$  объясняется, по-видимому, декарбоксилированием концевых групп  $\text{COOH}$ , и, очевидно, лишь выше этой температуры начинается гидролиз амидных связей с последующим декарбоксилированием образующихся таким образом карбоксильных групп. Как видно из рис. 3, выделение  $\text{CO}_2$  в результате гидролиза *o*-бензамидофенола водой, образующейся при его циклизации, происходит лишь выше  $350^\circ$ .

Однако, как и в случае ПОА, так и *o*-бензамидофенола до  $400^\circ$  роль этих реакций незначительна, а основным летучим продуктом является вода.

ПБО 2 начинает отщеплять  $\text{CO}_2$  при  $350^\circ$  и в большем количестве, чем ПБО 7, который выделяет  $\text{CO}_2$  при  $400^\circ$  и в меньшем количестве (рис. 3, а, б).

Очевидно, причиной выделения  $\text{CO}_2$  у последнего являются гидролитические процессы, протекающие с последующим декарбоксилированием свободных групп  $\text{COOH}$ , что подтверждается результатами пиролиза модельных соединений — 2,3,3-трифенилфталимида и 2-фенил-3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталимида (рис. 3, ж и г соответственно): образование воды для обоих соединений сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ . Однако основными газообразными продуктами выше  $500^\circ$  являются  $\text{CO}$  и водород.

Как показывает сопоставление результатов пиролиза 3,3-дифенилфталида и 3,3-бис-[*n*-(бензоксазолил-2)-фенил]фталида, основным продуктом их начального распада является  $\text{CO}_2$  (рис. 3, в), образующаяся при  $400^\circ$ . Для ПБО, содержащего лактонный цикл (рис. 3, а),  $\text{CO}_2$  на начальной стадии разложения ( $\sim$  до  $500^\circ$ ) — также основной газообразный продукт

деструкции. Следовательно, ответственной за начальный распад полимера при 400° является фталидная группировка.

В газообразных продуктах пиролиза полимеров 2 и 7 водород появляется при 400°, выше 550° выделяются метан, этан и этилен, являющиеся продуктами распада бензольных колец [18, 19] (исключение составляет ПБО с изопропилиденовыми группами в цепи, при пиролизе которого метан и водород появляются уже при 350—360°).

Помимо существующих различий в характере образования CO<sub>2</sub>, эти полимеры различаются и по характеру выделения CO (рис. 3, а, б). ПБО, содержащий фталимидиновую группировку, разлагается, выделяя CO при 500°, а фталидную — выше 550°. Это, вероятно, связано с тем, что основным газообразным продуктом распада фталимидиновой группировки является CO, а фталидной — CO<sub>2</sub>.

По-видимому, образование CO у ПБО выше 550° происходит в основном из бензоксазольных циклов.

Результаты пиролиза 2-фенилбензоксазола, 2,2'-(*n*-фенилен)бензоксазола и 2,2'-дифенил-5,5'-дibenзоксазолилоксида указывают на их довольно высокую термическую устойчивость: 2-фенилбензоксазол (рис. 3, з) отщепляет водород при 445°, окись углерода — при 600°. Сравнительно интенсивное выделение водорода наблюдается лишь выше 550°. Ранее также было показано [20], что 2-фенилбензоксазол начинает разлагаться при 530—550°.

2,2'-(*n*-Фенилен)бензоксазол и 2,2'-дифенил-5,5'-дibenзоксазолилоксид (рис. 3, и, к) разлагаются с выделением водорода при ~440°, окиси углерода — при ~600°. Остальные газообразные продукты деструкции для этих соединений по составу не отличаются: для них имеются лишь количественные различия.

Поскольку ряд синтезированных кардовых ПБО содержит в макромолекулах ароматические группы различного химического строения, нам казалось целесообразным в тех же условиях эксперимента сравнить термическую устойчивость модельных соединений, содержащих такие группы.

Так, дифенилоксид (рис. 3, ж) начинает разлагаться с выделением водорода при 490—495°, окись углерода, метан, этан и этилен появляются лишь при 600°, при 650° наблюдается выделение небольших количеств воды.

Дифенилметан (на рис. 3 не приведен) начинает выделять водород при 440°, метан, этан и этилен — при ~500°. Температура начала разложения дифенила составляет 510° [21].

Как видно из полученных экспериментальных данных, 3,3-дифенилфталид и 2,3,3-трифенилфталимидин в ряду исследованных соединений, моделирующих отдельные фрагменты кардовых ПБО (за исключением изопропилиденовых групп), являются наименее термостойкими.

Таким образом, данные о термической устойчивости полимеров находятся в соответствии с результатами пиролиза модельных соединений.

Следовательно, введение в ПБО таких объемистых полярных циклических группировок, как фталидная и N-фенилфталимидиновая, приводящих к улучшению технологических свойств полимеров, в то же время несколько понижает их термическую устойчивость, причем фталидная группировка приводит к более заметному снижению термостойкости, чем фталимидиновая.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
14 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, И. С. Забельников, А. И. Павлов, В. А. Попов, М. С. Акугин, Н. Я. Черных, Авт. свид. 361185, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 1.
2. Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.

3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 548, 1966.
4. С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Г. М. Павлова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б13, 684, 1971.
5. Д. К. Добросердов, ЖРХО, 43, 119, 1911.
6. W. Hoffmeister, Ber., 3, 747, 1870.
7. Z. Foldi, Ber., 61, 1612, 1928.
8. С. Данилов, ЖРХО, 52, 413, 1920.
9. H. F. Pechman, Ber., 14, 1865, 1881.
10. R. Reyer, K. Lange, Ber., 40, 1459, 1907.
11. G. Ciamician, P. Silber, Ber., 38, 1181, 1905.
12. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos, J. Polymer Sci., A3, 2107, 1965.
13. D. W. Hein, R. J. Alheim, J. J. Leavitt, J. Amer. Chem. Soc., 79, 427, 1959.
14. E. Nyilas, J. L. Pinter, J. Amer. Chem. Soc., 82, 509, 1960.
15. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 274, 1966.
16. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, 19, 1855, 1963.
17. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Н. А. Чурочкина, Д. Р. Тур, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А13, 1507, 1971.
18. C. R. Kinney, The chemistry of Petroleum Hydrocarbons, London — Sidney — New York, 1954, v. II, p. 114.
19. C. R. Kinney, Delbel, Industr. and Engng Chem., 46, 548, 1954.
20. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А11, 1999, 1969.
21. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Д. Г. Вальковский, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., Б13, 695, 1971.