

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1979

УДК 541.64:542.953

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДА НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИОКСИ-4, 4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДА ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Исаева В. А., Черников А. Я., Коршак В. В.,  
Носкова М. П., Гурьяннова В. В.*

На основании анализа ИК-спектров модельных и полимерных соединений с *o*-оксиамидными и бензоксазольными фрагментами разработана методика оценки степени циклизации полибензоксазола на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Методика расчета степени циклизации по ИК-спектрам наряду с газохроматографическим и весовым методами контроля выделившейся воды была использована для изучения реакции циклодегидратации поли-*o*-оксиамида в полибензоксазоле. Установлено, что процесс циклодегидратации протекает с заметной скоростью уже при 200–250°, а при 300–325° уже за 1 час степень циклизации достигает 80–90%. Содержание незациклизованных звеньев в количестве менее 25% мало скаживается на термоокислительной стабильности полимера.

Одной из наиболее интересных и важных реакций при получении термостойких полимеров является реакция внутримолекулярной циклодегидратации, которая приводит к образованию гетероциклических структур. Эту реакцию используют при синтезе широкого круга полигетероариленов, таких как полииимины, поли-1,3,4-оксадиазолы, полибензимидаэзолы и др.

Большой интерес представляет также изучение реакции циклодегидратации ароматических поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы. Однако в литературе имеются весьма ограниченные сведения, касающиеся особенностей поведения поли-*o*-оксиамидов в этой реакции.

Целью настоящей работы явилось изучение некоторых кинетических закономерностей реакции термической циклодегидратации поли-*o*-оксиамида на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

Согласно литературным данным [1, 2], образование бензоксазольных структур при термической циклодегидратации поли-*o*-оксиамидов может быть охарактеризовано по количеству выделившейся воды, по данным титрования или УФ-спектрам. Однако названные методы характеризуют глубину превращения и содержание бензоксазольных структур лишь косвенным путем: через количество щелочи, связанной свободными гидроксильными группами, количество выделившегося низкомолекулярного продукта (воды), длину цепи сопряжения.

В связи с этим, наряду с использованием метода контроля глубины превращения по количеству выделившейся воды, нами была использована специально разработанная методика оценки степени циклизации по ИК-спектрам. Данная методика позволяет непосредственно контролировать образование новых структур, а также в целом представить картину превращения поли-*o*-оксиамида и качественно охарактеризовать весь процесс термообработки.

Главная задача при разработке метода оценки степени циклизации заключалась в выборе характеристических полос поглощения, связанных с колебаниями бензоксазольных циклов. С этой целью был синтезирован и охарактеризован ряд модельных соединений, воспроизводящих структуру исходного поли-*o*-оксиамида и образующегося полибензоксазола. Метод разрабатывали как на основе экспериментального сопоставления спектров модельных и полимерных соединений, так и на основе расчета колебательных спектров, выполненного по программам на ЭВМ [3].

При сравнении спектров нециклических и циклических структур как модельных, так и полимерных соединений (рис. 1–3) было установлено,

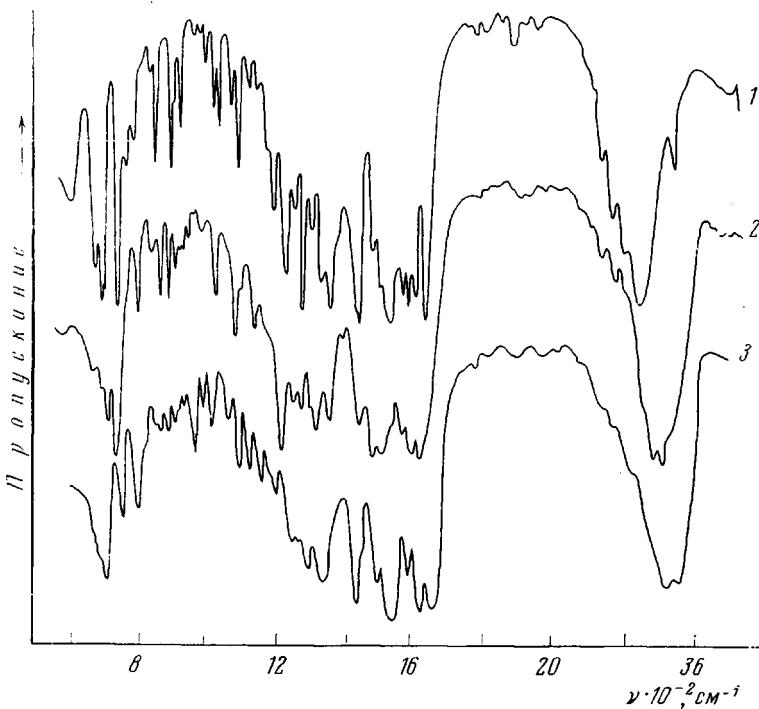
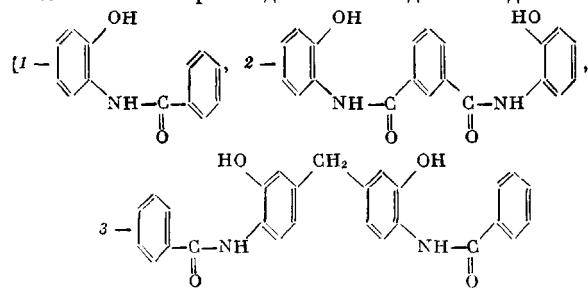


Рис. 1. ИК-спектры модельных амидных соединений:



что образование бензоксазольной структуры приводит к исчезновению характеристических полос поглощения валентных колебаний OH-, NH-групп ( $3500-3200\text{ см}^{-1}$ ), C=O-групп ( $1730-1650\text{ см}^{-1}$ ) и появлению ряда новых полос поглощения ( $1622, 1548, 1346, 1243, 1179, 1075, 1052, 935, 922, 865, 770$  и  $683\text{ см}^{-1}$ ), некоторые из которых упоминались в работах [4]. Характеристическими по частоте и форме колебаний бензоксазольного цикла можно считать полосы в областях  $1548, 1346, 1179, 1052$  и  $683\text{ см}^{-1}$ . Из них для аналитических целей была использована полоса  $1548\text{ см}^{-1}$ , которая является достаточно интенсивной и свободной от наложения других ко-

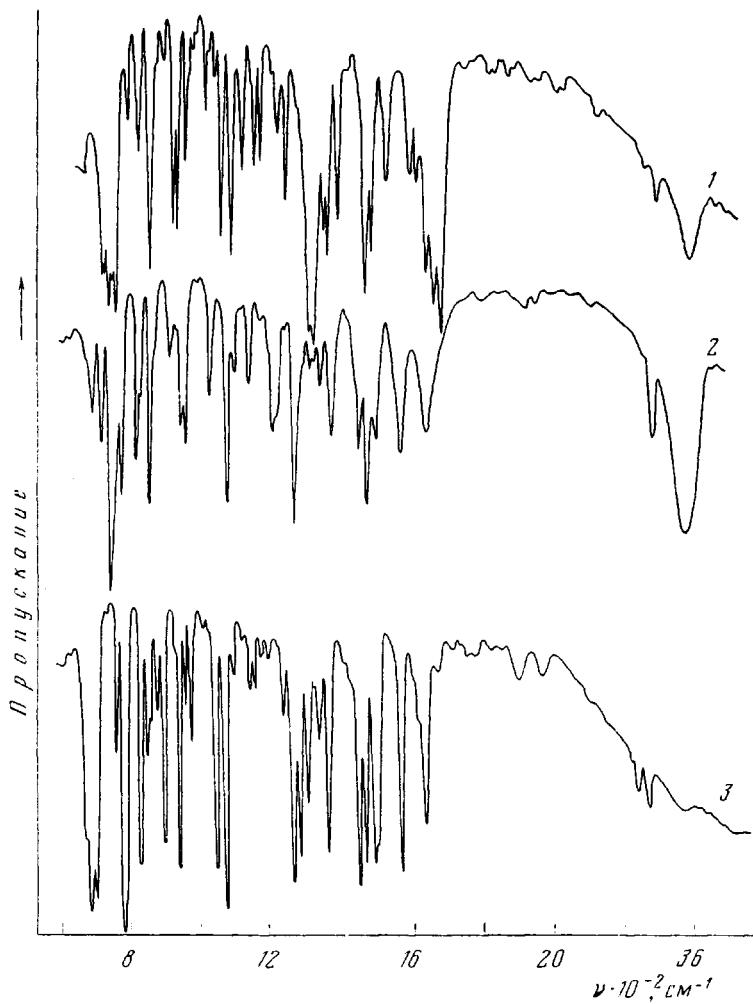
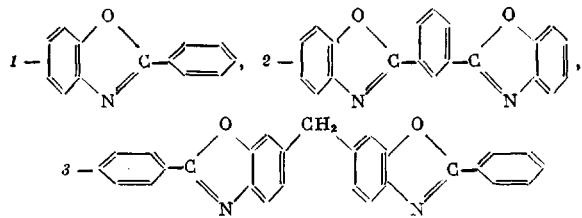


Рис. 2. ИК-спектры модельных бензоксазольных соединений:



лебаний, и, как следует из расчетов, связана как с колебаниями бензоксазольных циклов, так и с участием мета-фениленового кольца и характеризует, таким образом, колебания всего фрагмента полибензоксазола, расположенного между двумя метиленовыми группами. За полосу внутреннего стандарта была принята полоса вполне характеристических колебаний мета-замещенного бензола  $1003\text{ см}^{-1}$ .

В связи с большим различием между коэффициентами поглощения полос при  $1003$  и  $1548\text{ см}^{-1}$  использовали промежуточный стандарт — полосу при  $1133\text{ см}^{-1}$ , имеющую коэффициент поглощения, средний между коэффициентами поглощения полос при  $1548$  и  $1003\text{ см}^{-1}$ .

В качестве эталона полибензоксазола использовали термообработанную под вакуумом пленку поли-*o*-оксиамида, в ИК-спектре которой имелись

интенсивные полосы, соответствующие колебаниям бензоксазольного цикла, и отсутствовали полосы, характерные для колебаний амидных и гидроксильных групп. Доказательством того, что превращение амидных и гидроксильных групп при термообработке под вакуумом протекает преимущественно в направлении образования бензоксазольных циклов, а не межмолекулярного сшивания, является отсутствие фона в области скелетных колебаний 1300–800  $\text{cm}^{-1}$ .

Расчет степени циклизации  $\alpha$  (в процентах) осуществляли по формуле

$$\alpha = \frac{D_{1548}^{\text{обр}} D'_{1133}^{\text{обр}} D_{1003}^{\text{эт}} D_{1133}^{\text{эт}}}{D_{1548}^{\text{эт}} D_{1133}^{\text{эт}} D'_{1003}^{\text{обр}} D_{1133}^{\text{обр}}} \cdot 100,$$

где  $D^{\text{обр}}$  и  $D'^{\text{обр}}$  – оптические плотности полос поглощения исследуемого образца полимера, определенные с использованием навесок в 4 и 15 мг

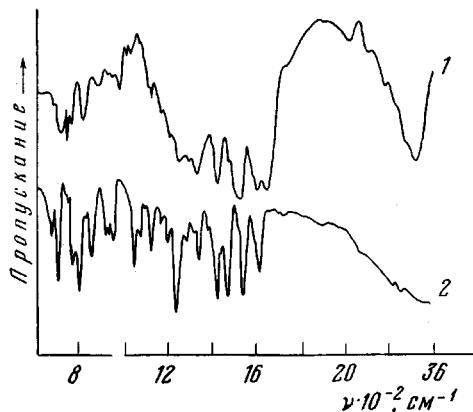


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры поли-о-оксиамида (1), полибензоксазола (2)

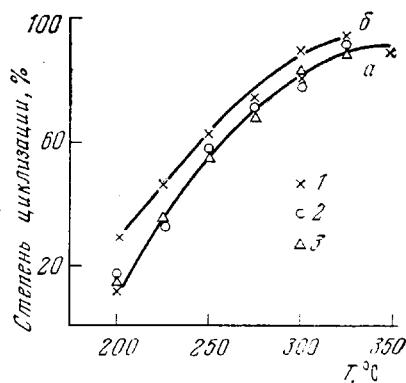


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени циклизации полибензоксазола от температуры термообработки при термообработке в течение 1 (a) и 5 час. (b). Зависимости получены по данным ИК-спектроскопии (1), термогравиметрии (2) и газовой хроматографии (3)

(на 700 мг KBr) соответственно;  $D^{\text{эт}}$  и  $D'^{\text{эт}}$  – оптические плотности полос поглощения пленок толщиной 20 и 60 мкм соответственно.

Методика расчета степени циклизации по ИК-спектрам была использована при изучении влияния температуры и продолжительности термообработки под вакуумом поли-о-оксиамида на степень циклизации. Параллельно с этим было проведено изучение этой реакции по количеству выделившейся при циклодегидратации воды. Как можно видеть из данных, приведенных на рис. 4, в обоих случаях были получены одинаковые зависимости, из которых следует, что циклодегидратация протекает с заметной скоростью уже при 200–250  $^\circ\text{C}$ , а при 300–325  $^\circ\text{C}$  уже за 1 час степень циклизации достигает 80–90 %.

При рассмотрении кинетических кривых, представленных на рис. 5, можно видеть, что реакция циклодегидратации носит предельный характер. Причем величина предельной степени циклизации определяется температурой, при которой осуществляется реакция.

Аналогичное явление наблюдали и другие исследователи при изучении реакции циклодегидратации полиамидокислот [5], полигидразидов [6] и других форполимеров. При этом предельный характер превращения, как правило, связывали с увеличением жесткости полимерных цепей вслед-

ствие циклообразования [7]. Однако, на наш взгляд, низкая подвижность макромолекул полигетероариленов определяется не столько заторможенностью внутреннего вращения относительно связей основной полимерной цепи, сколько сильными межмолекулярными взаимодействиями, характерными для системы с сопряженными связями [8] и определяющими возможность конформационных и конфигурационных перестроек в макромолекулах в условиях проведения реакции [5]. В пользу этого объяснения свидетельствует тот факт, что при проведении реакции термической циклодегидратации в растворе образуются практически полностью зациклизованные полимеры: полиимиды [9], поли-1,3,4-оксадиазолы [10]. Это

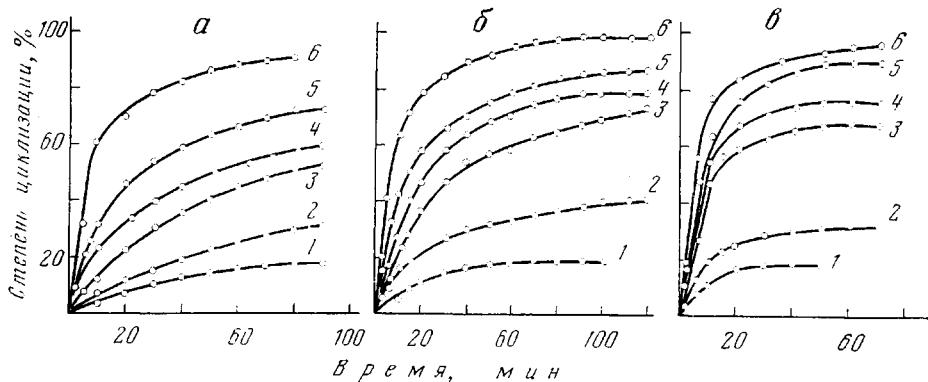
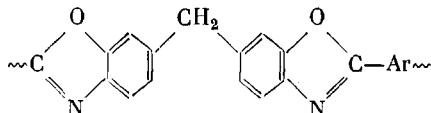


Рис. 5. Кинетические кривые реакции термической циклодегидратации образцов поли-*o*-оксиамидов I (a), II (b) и III (c) при различных температурах: 1 – 200, 2 – 225, 3 – 250, 4 – 275, 5 – 300, 6 – 325°

положение, кроме того, подтверждается достаточно высокой подвижностью макромолекул полигетероариленов в растворе, а также повышением степени циклизации и скорости процесса при введении пластифицирующих добавок [11]. С этих позиций можно объяснить различие в поведении поли-*o*-оксиамидов, отличающихся по кислотной компоненте (рис. 5). Наиболее резкое изменение константы скорости и наибольшее значение энергии активации наблюдается при образовании полибензоксазола с *пара*-фениленовыми фрагментами. Значения энергии активации процесса циклодегидратации поли-*o*-оксиамидов с образованием полибензоксазолов



приведены ниже.

Обозначение полимера	I	II	III
Ar, кдже/моль	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 75	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 50	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i> 44

Из кинетических данных, а также данных ИК-спектроскопии следует, что для полибензоксазолов при твердофазной циклодегидратации характерно образование макромолекул разнозвенного строения: наряду с преимущественным образованием бензоксазольной структуры даже при длительной термообработке под вакуумом при температуре 325° имеется некоторое количество незациклизованных фрагментов. В связи с этим представляло интерес изучить влияние степени циклизации полибензоксазола, т. е. его разнозвенности, на термостабильность полимера. Сравнительные данные по кинетике длительного термоокисления на воздухе образцов по-

либензоксазолов с различной степенью циклизации (рис. 6) показывают, что наличие незациклизованных оксиамидных звеньев (более 25%) резко понижает стабильность полимера. Из полученных данных видно, что начальная скорость термоокислительной деструкции образцов, термообработанных до 275°, существенно зависит от времени термообработки. Увеличение времени термообработки от 1 до 5 час. приводит к понижению начальной скорости термоокислительной деструкции в ~3 раза. Термообработка при температурах выше 275° в течение 1 часа обеспечивает получение достаточно термостабильного продукта, начальная скорость деструкции которого при 350° приближается к нулю.

Таким образом, можно видеть, что практически во всем диапазоне исследуемых температур в процессе термической циклодегидратации изучаемого поли-*o*-оксиамида образуется полимер разнозвездного строения. Влияние незациклизованных фрагментов на термоокислительную стабильность наиболее заметно при степени циклизации менее 75%.

**Исходные продукты.** Поли-*o*-оксиамиды синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в токе аргона 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в N,N-диметилакетамиде при температуре 20° и концентрации каждого из мономеров 1 моль/л. Для исследования использовали поли-*o*-оксиамиды с  $[\eta]=1,0 \text{ дL/g}$ . Циклодегидратацию поли-*o*-оксиамидов осуществляли в стеклянной вакуумной установке при остаточном давлении  $10^{-3} \text{ torr}$ .

**Модельные соединения.** Модельные амидные соединения синтезировали на основе соответствующих аминов и хлорангидридов кислот конденсацией в N,N-диметилакетамиде при температуре 0–20° в течение 20–30 мин. Модельные бензоксазольные соединения получали путем реакции циклоконденсации между ароматическими *o*-оксиаминалами и карбоновыми кислотами в полифосфорной кислоте при температуре 140° в течение 2 час. Все модельные соединения выделяли в воду с последующей промывкой водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывали из ацетона. Идентификацию модельных соединений осуществляли по данным элементного состава и спектрам ЯМР. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «C-60HL Jeol» при частоте 60 МГц с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном при температуре 25–100°. Для снятия спектров использовали растворы модельных соединений в N-метилпирролидоне или тетрахлорэтане.

ИК-спектры модельных и полимерных соединений регистрировали на спектрометре «Н-800» фирмы «Хильгер» в области 650–4000 см<sup>-1</sup>. Для снятия спектров использовали таблетки из КВг, содержащие навески модельных соединений или полимеров (4 или 15 мг на 700 мг КВг) и пленки полимеров (~20 мкм). Определение степени циклизации полибензоксазола проводили следующим образом. Регистрировали контур полосы при 1548 см<sup>-1</sup> в интервале 1500–1600 см<sup>-1</sup> при скорости развертки 7 см<sup>-1</sup>/мин. На контуре проводили две базовые линии в области 1548±2 и ±4 см<sup>-1</sup> и измеряли два значения оптической плотности  $D_{1548}^1$  и  $D_{1548}^2$ , из которых определяли среднее значение  $D_{1548}$ . Оптические плотности полос поглощения при 1003 и 1133 см<sup>-1</sup> измеряли по методу базовой линии в интервалах 1000–1006 и 1129–1137 см<sup>-1</sup> соответственно. Таблетки, содержащие 2 мг вещества, использовали для регистрации контуров и определения оптических плотностей полос при 1133 и 1548 см<sup>-1</sup> –  $D_{1133}$  и  $D_{1548}$ ; таблетки, содержащие 15 мг вещества, использовали для регистрации контуров и определения оптических плотностей полос при 1003 и 1133 см<sup>-1</sup> –  $D_{1003}$  и  $D_{1133}$ .

Изучение кинетики циклодегидратации поли-*o*-оксиамидов проводили весовым (на вакуумных термовесах) и газохроматографическим методами. Образцы поли-*o*-оксиамидов предварительно выдерживали при температурах 100, 150 и 275° по 30 мин. для удаления адсорбированной влаги и следов растворителя. Образование воды в процессе реакции контролировали методом газовой хроматографии следующим образом. Образец порошка помещался в специальную лодочку, которую можно было перемещать из холодной в горячую зону реакционной печи. Нагревание образца проводили ступенчато с выдержкой в течение 30 мин. при температурах 200, 250, 275, 300, 325°. Заданную температуру поддерживали в реакторе

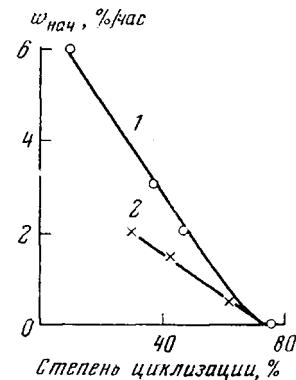


Рис. 6. Зависимость начальной скорости деструкции полибензоксазола при 350° на воздухе от степени циклизации образцов при термообработке в вакууме в течение 1 (1) и 5 час. (2)

с помощью нагревателя РТ-2 с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Летучие продукты, выделяющиеся при циклодегидратации, вместе с потоком газа-носителя (гелия) через обогреваемый капилляр, поступали для разделения в хроматографическую колонку (длина колонки 2 м, сорбент — поропак, температура 130°) и затем регистрировали детектором при 200°. Абсолютное значение воды определяли по калибровочным графикам.

Термостарение полибензоксазола проводили при температуре 350°.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс  
НПО «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
1 XII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, Г. Е. Заиков, Ю. В. Мусеев, Докл. АН СССР, 205, 1153, 1972.
3. М. П. Носкова, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 292, 1976.
4. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Grandino, Spectrochim. acta, 19, 1855, 1965; T. Kubota, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964; Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Ivakura, Makromolek. Chem., 83, 167, 1965; В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. Высокомолек. соед., A11, 11, 1969.
5. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971; М. М. Котон, Высокомолек. соед., A13, 1348, 1971.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
7. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. Н. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., A15, 349, 1973.
8. А. А. Берлин, Успехи химии, 44, 502, 1975.
9. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
10. Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 343, 1965; С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
11. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966; И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975; И. П. Брагина, Кандидатская диссертация ИНЭОС АН СССР, 1972.

---

## THE STUDY OF THE REACTION OF POLY-O-OXYAMIDE CYCLODEHYDRATATION ON THE BASIS OF 3,3'-DIOXY-4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE AND DIANHYDRIDE OF ISOPHTHALIC ACID

Isaeva V. A., Chernikov A. Ya., Korshak V. V., Noskova M. P.,  
Gurianova V. V.

### Summary

On the basis of the analysis of IR spectra of model and polymeric compounds with o-oxyamide and benzoxasol fragments, a technique has been elaborated to estimate a degree of polybenzoxasol cyclization based on 3,3'-dioxy-4,4'-diaminodiphenylmethane and dianhydride of isophthalic acid. The technique for the calculation of cyclization degree by IR spectra along with the gas chromatographic and weight methods of the released water control have been used for the study of cyclodehydration reaction of poly-o-oxyamide in polybenzoxasol. It has been found that the cyclodehydration process occurs with a noticeable rate even at 200–250°, and at 300–325° for one hour the cyclization degree attains 80–90%. The content of noncyclized units of less than 25% has small influence on polymer thermooxidative stability.

---