

УДК 541.64 : 542.954

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИ-(*o*-ОКСИ)АМИДОВ

*Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А.,  
Исаева В. А., Котов Ю. И., Гачевский О. В.,  
Русанов А. Л., Коршак В. В.*

Исследованы процессы полициклогидратации поли-(*o*-окси)амидов в полибензоксазолы в среде N-метил-2-пирролидона в присутствии кислотных катализаторов. Выбраны оптимальные условия проведения процесса, позволяющие получать высокомолекулярные полибензоксазолы с высокими степенями циклизации. Показано, что полибензоксазолы, синтезированные методом катализитической полициклогидратации, практически не отличаются по термостойкости от аналогичных полимеров, полученных термической твердофазной полициклогидратацией поли-(*o*-окси)амидов, но превосходят их по растворимости в сильных кислотах и фенольных растворителях.

Одними из наиболее доступных и перспективных полигетероариленов являются полибензоксазолы (ПБО) на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ДОДА) и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот [1]. Наиболее распространенным методом получения ПБО является двухстадийный процесс, первая стадия которого представляет собой реакцию низкотемпературной поликонденсации ДОДА и дихлорангидридов дикарбоновых кислот, протекающую в среде амидных растворителей. На второй стадии образовавшийся поли-(*o*-окси)амид (ПОА) подвергают твердофазной полициклогидратации в температурном диапазоне 300–320° в вакууме [1], получая ПБО.

Основным недостатком твердофазной полициклогидратации является необходимость использования высоких температур и вакуума, что существенно осложняет практическую реализацию процесса и определяет его значительную энергоемкость. Использование более низких температур не обеспечивает достижения высоких степеней превращения ПОА в ПБО, а проведение реакции при 300–320° на воздухе или не в атмосфере инертного газа (вместо вакуума) сопровождается сильными деструктивными превращениями, вызываемыми выделяющейся водой, остаточным растворителем и т. д.

Температуры циклизационных процессов могут быть существенно понижены проведением реакций в присутствии веществ, способствующих увеличению молекулярной подвижности макромолекул. Предельным случаем таких условий можно считать проведение циклизации в растворе [2]. Исходя из изложенного, в рамках настоящего исследования предпринята попытка превращения ПОА в ПБО в среде N-метил-2-пирролидона (МП), являющегося эффективным растворителем ПОА и некоторых ПБО [3].

Исследования проводили на тщательно отмытых от растворителя и хлористого водорода, а затем тщательно проэкстрагированных и высушенных порошкообразных образцах ПОА. Верхний температурный предел опытов определялся температурой кипения МП (202°).

Проведение циклизационного процесса для ПОА на основе ИФХ в температурном интервале 160–200° показало, что он протекает весьма медленно, и за 6 ч в гомогенных условиях достижимая степень циклизации не превышает 10% (таблица). Если рассматривать уменьшение вязкостных характеристик как свидетельство понижения молекулярной

массы полимера, то следует отметить, что в этом случае не наблюдается интенсивного уменьшения последних. Более того, в результате шестичасового прогревания ПОА с начальной приведенной вязкостью (0,5%-ного раствора в концентрированной серной кислоте) 0,86 дL/g получали полимер с приведенной вязкостью 1,22 дL/g.

С целью интенсификации протекания циклизационного процесса в рамках данного исследования была предпринята попытка его проведения в присутствии кислых катализаторов, в качестве которых опробованы различные органические и минеральные кислоты, приведенные в таблице.

Каталлизирующее действие кислых добавок любого вида (органические и неорганические кислоты, фенол, *m*-крезол и т. д.) на процесс циклизации отмечено рядом исследователей [4], однако на сегодняшний день имеется крайне ограниченная информация о каталитической циклизации ПОА в ПБО [5].

Проведенное нами исследование показало, что использование кислот в качестве катализаторов позволяет значительно ускорить полициклизационный процесс и повысить степень циклизации ПБО.

Каталитическая циклизация ПОА на основе ИФХ при 160° в течение 6 ч протекала в гомогенных условиях, предельно достижимая степень циклизации не превышала 20±5%. Для ПБО на основе ТФХ процесс протекал в гетерогенных условиях, степень циклизации — 25±5%. Поэтому, несмотря на заманчивую перспективу проведения процесса в щадящих химическую структуру условиях, получить ПБО с хорошими эксплуатационными свойствами реально не представляется возможным. Проведение каталитического полyclодегидратационного процесса при более высоких температурах во всех случаях приводило к образованию полимеров с более высокими степенями циклизации. При этом циклизационный процесс протекал гомогенно лишь до достижения степеней циклизации, не превышающих 30±5%, после чего полимер выделялся из реакционного раствора и процесс продолжался в гетерогенных условиях.

Как показали экспериментальные данные (таблица), при проведении полyclодегидратации в присутствии катализаторов происходило уменьшение вязкостных характеристик целевых полимеров по сравнению с исходными ПОА. Сопоставление силы кислот и уменьшения вязкости полимеров в процессе циклизации (таблица) показало, что между этими величинами наблюдается прямая зависимость. Это явление можно отнести как за счет реакций переамидирования, отмечавшихся при проведении подобных реакций в амидных растворителях [6], так и за счет деструктирующего влияния (гидролитическое расщепление) циклизационной воды [7].

#### Зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{sp}$ ) и степени циклизации $\alpha$ ПБО на основе ИФХ от природы катализатора

(Приведенная вязкость исходного ПОА 0,86 дL/g, температура реакции 200°, продолжительность 6 ч, концентрация реакционного раствора 36%, количество катализатора 2 моля на структурное звено полимера)

Катализатор	pK *	$\eta_{sp}$ ПБО, дL/g	$\alpha$ , %
—	—	1,22	<10
<i>o</i> -Фосфорная кислота	12,36	0,68	92
Фенол	10,00	0,68	<10
<i>m</i> -Крезол	10,09	0,54	55
Щавелевая кислота	4,266	0,56	25
Полифосфорная кислота	—	0,40	86
<i>n</i> -Толуолсульфокислота	—	0,32	28
Муравьиная кислота	3,752	0,30	71
HCl	—	0,25	74
Трифтормукусная кислота	—	0,22	72
Хлоруксусная кислота	2,865	0,18	75
Серная кислота, конц.	1,940	0,08	76

\* pK использованных в качестве катализатора кислот взяты из [12].

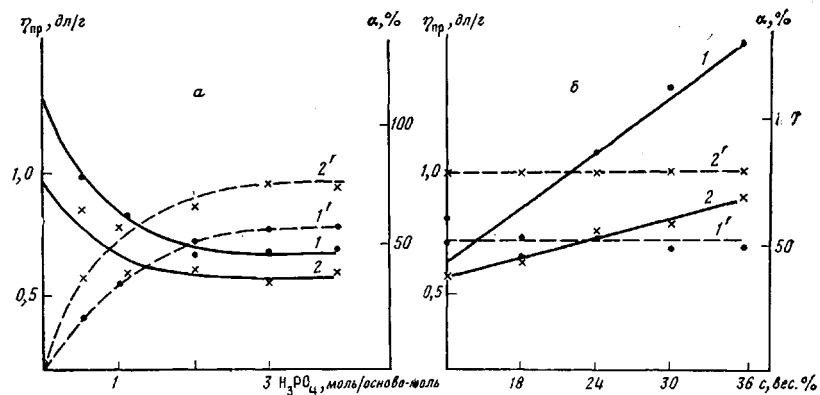


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{sp}$  (1, 2) и степени циклизации  $\alpha$  (1', 2') ПБО от количества катализатора  $H_3PO_4$  (а) и концентрации реакционного раствора (б). 1 – полимер на основе терефталоилхлорида, 2 – на основе изофталоилхлорида. Время реакции 3 ч, температура 190°. Здесь и на рис. 2 концентрация реакционного раствора 36% (а) и 2 моля  $H_3PO_4$  на осново-моль полимера (б)

Из данных таблицы видно, что наилучшие результаты по приведенной вязкости и степени циклизации достигаются при использовании в качестве катализатора ортофосфорной кислоты. На рис. 1, а представлены кривые изменения приведенной вязкости и степени циклизации ПБО на основе ИФХ и ТФХ от количества ортофосфорной кислоты, приходящегося на структурное звено полимера при времени циклизации 3 ч. С увеличением количества ортофосфорной кислоты в системе приведенная вязкость ПБО уменьшается, достигает своего минимального значения и далее остается постоянной. Что касается степени циклизации, то в данном случае она возрастает до определенных значений содержания кислоты в системе довольно заметно, а затем скорость ее возрастания понижается.

Как видно из рис. 1, б, приведенная вязкость уменьшается с уменьшением концентрации реакционного раствора, что свидетельствует о более сильном протекании деструктивных превращений в наиболее разбавленных растворах. Степень циклизации не зависит от концентрации реакционного раствора в исследуемом интервале значений этого параметра. С практической точки зрения более экономично проводить процесс в высококонцентрированных растворах. Использование концентраций  $>36\%$  осложняется высокой абсолютной вязкостью растворов.

На рис. 2 представлены данные экспериментов, в которых время циклизации достигало 7 ч. Как можно видеть, при всех изученных температурах на какой-то стадии после периода понижения приведенной вязкости наступает период ее возрастания. Явление возрастания вязкостных характеристик в процессе циклизации неоднократно наблюдалось исследователями [8, 9], и основной причиной его полагают рост молекулярных масс полимеров за счет конденсации по концевым группам. С другой стороны, нельзя исключить, что причиной роста вязкостных характеристик может быть и изменение химической структуры полимеров в процессе циклизации.

Из рис. 2, а также видно, что чем выше температура реакции, тем выше общий уровень значений вязкостных характеристик; при температуре синтеза 200° после 3 ч приведенная вязкость циклизующегося полимера начинает превосходить вязкость исходного ПОА.

Обобщая представленные экспериментальные данные, можно заключить, что наиболее благоприятные условия катализитического превращения ПОА в ПБО включают использование ортофосфорной кислоты в количестве 2 моля на элементарное звено полимера, концентрацию полимера в растворе порядка 30–40%, температуру реакции 200° и продолжитель-

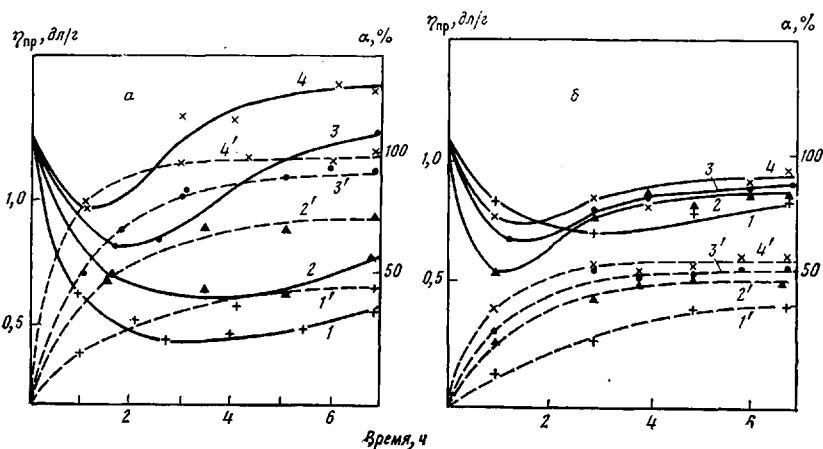


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  (1–4) и степени циклизации  $\alpha$  (1'–4') ПБО от времени циклизации. а – полимер на основе изофталоилхлорида, б – на основе терефталоилхлорида. 1, 1' – 170; 2, 2' – 180; 3, 3' – 190; 4, 4' – 200°

ность реакции 3–7 ч. Выбранные условия позволяют получить ПБО в виде тонкодисперсного порошка с высокой степенью циклизации (рис. 2, а).

Возможность достижения высоких степеней циклизации определяется, вероятно, тем, что после выпадения полимера из раствора циклизация продолжается в твердофазной системе, «пластифицированной» МП. Такая система, по-видимому, имеет значительно более низкую температуру размягчения по сравнению с твердофазной, что и позволяет при сравнительно низких температурах (200°) получать ПБО со степенью циклизации, близкой к 100%. При проведении циклизации в твердой фазе те же степени циклизации реализуются при 300–320°. В то же время исследуемая конкретная система на последних стадиях реакции должна подчиняться закономерностям твердофазной циклизации.

Исходя из сказанного, становится понятным, почему в идентичных условиях степени циклизации для ПБО на основе ТФХ значительно ниже, чем для ПБО на основе ИФХ, так как известно [10], что изомерия в циклах влияет на температуру размягчения полимеров. Более высокие значения температур размягчения полимера на основе ТФХ, вероятно, и являются причиной того, что в этих условиях степень циклизации для ПБО на основе ТФХ примерно на 30% ниже степени циклизации для соответствующего полимера на основе ИФХ.

Различие в степенях циклизации ПБО на основе ИФХ и ТФХ нивелирует влияние химического строения этих полимеров на их термостойкость – в условиях изотермического ТГА оба полимера теряют в течение 100 ч при 300° на воздухе 6–7% исходной массы. По этим характеристикам ПБО, синтезированные каталитической полициклодегидратацией, практически не отличаются от ПБО, синтезированных твердофазной циклизацией. С другой стороны, мягкие условия осуществления каталитической циклизации предопределяют, согласно работе [11], лучшую растворимость полимеров по сравнению с аналогичными системами, полученными в условиях твердофазной циклизации. ПБО, синтезированные методом каталитической циклизации, растворяются не только в концентрированной серной кислоте, но и в трикрезоле.

Синтез и выделение ПОА осуществляли по методике, описанной в работе [3].

Синтез ПБО проводили в 4-горлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником, термометром и барботером для ввода инертного газа. В колбу загружали рассчитанное количество ПОА и МП и перемешивали до полного растворения при комнатной температуре. Добавляли катализатор и начинали повышать температуру реакции до заданной. При 170° и выше через 0,5–1,0 ч полимер выпадает из раствора и далее процесс циклизации продолжается в гетерогенных условиях. По окончании реакции к охлажденной реакционной массе для ее разбавления добавляли МП; полимер фильтровали от растворителя, промывали 3 раза горячим МП и 5 раз ацетоном;

сушили в вакууме при 60° в течение 10 ч. В результате реакции получали полимер в виде тонкодисперсного порошка, окрашенного (в зависимости от времени реакции) в цвета от светло-желтого до светло-коричневого.

Вязкость растворов полимеров определяли при 25° в концентрированной серной кислоте. Значения приведенной вязкости соответствуют 0,5%-ной концентрации растворов.

Для определения степени циклизации ( $\alpha$ , %) использовали метод ИК-спектроскопии. Работу проводили на спектрофотометре «Перкин – Эльмер-580В». Образцы для записей ИК-спектров готовили в виде таблеток с КBr. Метод определения степени циклизации основан на измерении отношения оптических плотностей ( $D_1/D_2$ ) полос поглощения при 1050 (колебание бензоксазольного цикла) и 1420 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения, принятая за внутренний стандарт) для ПБО на основе ИФХ и для ПБО на основе ТФХ – 1060, 1430 см<sup>-1</sup> соответственно. В качестве эталонов для построения калибровочных графиков использовали образцы, приготовленные на основе ПБО с предельной степенью циклизации и ПОА. Оптическая плотность полосы поглощения 1420 (1430) см<sup>-1</sup> ( $D_2$ ) несколько зависит от степени циклизации. Поэтому только зависимость обратной величины степени циклизации от  $1/(D_1/D_2)$  носит прямолинейный характер.

$$\frac{100}{\alpha} = A \frac{1}{(D_1/D_2)} + B,$$

где  $A=0,424 \pm 0,002$  и  $B=0,372 \pm 0,005$  для ПБО на основе ИФХ;  $A=0,615 \pm 0,085$  и  $B=0,765 \pm 0,134$  для ПБО на основе ТФХ.

Обработку ИК-спектров при определении степени циклизации проводили на мини-ЭВМ «Data Station-3500» по программе «RATJO».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Черников А. Я., Исаева В. А., Коршак В. В., Носкова М. П., Гурьянова В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2766.
2. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Зимин Ю. Б. Докл. АН ССРР, 1977, т. 233, № 4, с. 598.
3. Казакова Г. В., Селиверстова Е. А., Черников А. Я., Исаева В. А., Русанов А. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 617.
4. Коршак В. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 12, с. 2096.
5. Заявка 56-52049 (Япония). – Опубл. в Б. И., 1981, № 3, с. 1303.
6. Якубович А. Я., Вознесенская Н. Н., Браз Г. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1832.
7. 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.
8. Сурикова М. А., Берестнева Г. Л., Хомутов В. А., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 597.
9. Тугуши Д. С., Коршак В. В., Русанов А. Л., Данилов В. Г., Черкасова Г. М., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 971.
10. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
11. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
12. Справочник химика. 2-е изд. перераб. и доп. М.-Л.: Химия, 1964, т. 3, с. 85.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
3.V.1984

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН ССР

## CATALYTIC POLYCYCLODEHYDRATATION OF SOME POLY-(*o*-OXY)AMIDES

Kazakova G. V., Chernikhov A. Ya., Seliverstova Ye. A.,  
Isaeva V. A., Kotov Yu. I., Kachevskii O. V., Rusanov A. L.,  
Korshak V. V.

### Summary

Polycyclodehydratation of poly-(*o*-oxy)amides into polybenzoxazols in N-methyl-2-pyrrolidone medium in the presence of acidic catalysts have been studied. The optimal conditions permitting to obtain high-molecular polybenzoxazols with high degrees of cyclization were found. Polybenzoxazols synthesized by catalytic polycyclodehydratation were shown to have practically the same thermal stability as analogous polymers obtained by thermal solid-phase polycyclodehydratation of poly-(*o*-oxy)amides, but to be more soluble in strong acids and phenol solvents.