

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1966

УДК 541.64+678.01:54+678.67

ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ *

**Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова,
А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников,
А. Я. Якубович**

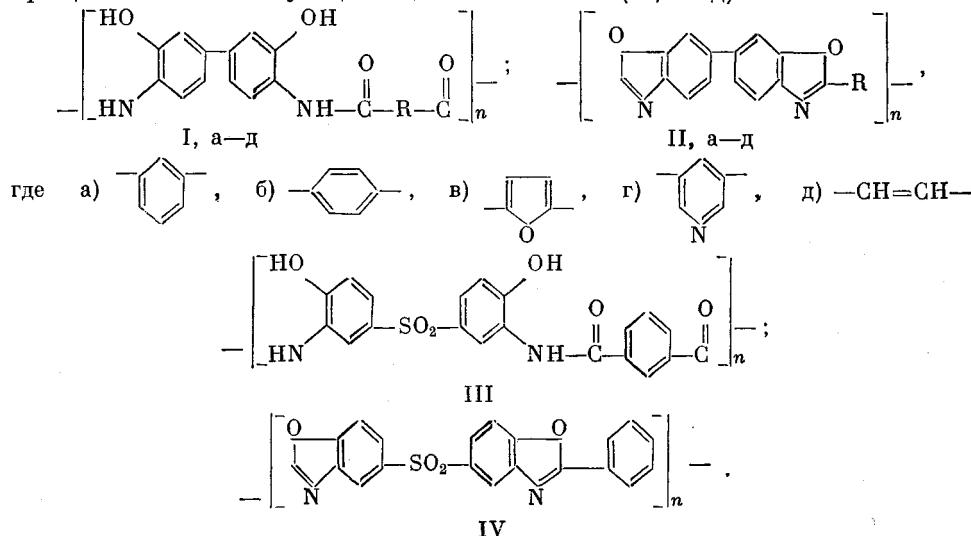
Один из возможных путей создания термостойких полимеров заключается в синтезе полимеров с жесткой цепью, состоящей из ароматических и гетероциклических звеньев.

Удобным способом получения таких полимеров является двухстадийный синтез с получением в первой стадии линейного растворимого полимера, способного к внутримолекулярной циклизации, которая проводится во второй стадии. Подобным путем были созданы такие высокотермостабильные полимеры, как полипиромеллитимиды [1], поли-1,3,4-оксациазолы [2] и ряд других.

Возможность использования этого способа для синтеза полибензоксазолов через стадию поли-*o*-оксифениламидов была показана некоторыми из нас [3] и независимо — японскими авторами [4].

В настоящей работе описаны различные полибензоксазолы, некоторые закономерности их образования и поведение при термической деструкции.

Низкотемпературной конденсацией 3,3'-диоксибензидина с дихлорангидридами дикарбоновых кислот $R(COCl)_2$ в диметилацетамиде получены полиоксиамиды (I, а—д), которые термической циклогидратацией превращены в соответствующие полибензоксазолы (II, а—д):



* Работа доложена на XV Конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 25—28 января 1965 г.

Кроме того, конденсацией 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с изофталилхлоридом синтезирован полиоксиамид (III), из которого получен полибензоксазол (IV). $\eta_{\text{D}\text{G}}$ синтезированных I, а также III и данные

Таблица 1
Полиоксиамиды

Полиокси-амид	$\eta^*_{\text{D}\text{G}}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
Ia	0,87	69,10	4,50	7,64	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	69,36	4,05	8,08
Ib	1,07	68,36	4,44	7,79	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	69,36	4,05	8,08
Iв	0,69	62,09	3,88	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$	64,30	3,57	8,33
Ir	0,72	64,58	4,01	11,30	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$	65,75	3,75	12,10
Id**	0,87	64,43	4,18	8,27	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	64,86	4,06	9,46
III	0,50	57,56	4,04	6,30	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	58,53	3,49	6,83

* Логарифмическое число вязкости растворов полимеров и конц. H_2SO_4 (0,5 г/100 мл раствора, 25°).

** Синтез проводили в 2,5%-ном растворе LiCl в диметилацетамиде.

элементарного анализа приведены в табл. 1. Все полиоксиамиды получены при проведении поликонденсации при $\sim 0^\circ$ и суммарной концентрации исходных компонентов ~ 1 моль/л. Выходы близки к количественным.

На примере полиоксиамида Ia установлено, что $\eta_{\text{D}\text{G}}$ в процессе поликонденсации быстро возрастает в течение первого часа реакции, а затем почти не меняется (рис. 1). Полиоксиамид Ia образует гибкие прочные прозрачные пленки и способен к волокнообразованию.

Растворимость различных полиоксиамидов указана в табл. 2.

Строение полученных полиоксиамидов подтверждается данными элементарного анализа, а также сравнением ИК-спектров полиоксиамидов и специально синтезированных модельных соединений *.

Все полученные полиоксиамиды, за исключением полиоксиамида III, представляют собой окрашенные вещества; в некоторых случаях окраска весьма интенсивна. Например, полиоксиамид Ib — ярко-желтого, полиоксиамид Id — красного цвета. Можно полагать, что окраска полиоксиамидов связана с сопряжением в цепи макромолекулы, причем это сопряжение может осуществляться через таутомерную изоамидную форму с образованием π-сопряженной системы:

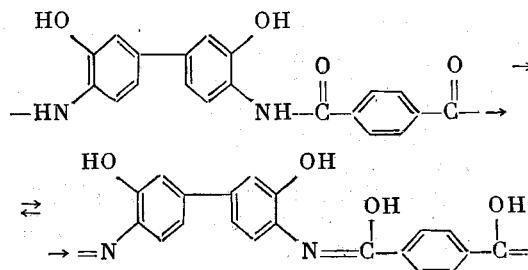


Рис. 1. Изменение величины $\eta_{\text{D}\text{G}}$ полиоксиамида Ia в процессе поликонденсации

Рис. 1. Изменение величины $\eta_{\text{D}\text{G}}$ полиоксиамида Ia в процессе поликонденсации

Рис. 1. Изменение величины $\eta_{\text{D}\text{G}}$ полиоксиамида Ia в процессе поликонденсации

* ИК-спектры получены и обсуждены В. П. Базовым.

Таблица 2

Растворимость полиоксиамидов при $\sim 20^\circ$ *

Растворитель	Полиоксиамид					
	Ia	Iб	Iв	Iг	Iд	III
96%-ная H_2SO_4	++	++	++	++	++	++
Циметилформамид + 5% LiCl	++	++	++	++	++	++
N-Метилпирролидон	++	+	+	++	-	++
Диметилсульфоксид	++	+	+	++	-	++
Диметилакетамид	+	—	—	++	—	++
Диметилформамид	—	—	—	++	—	++

* ++ — растворим; + — частично растворим или набухает; — нерастворим.

По-видимому, и циклизация полиоксиамидов происходит через изомидную форму.

Условия циклизации полиоксиамидов, $\eta_{D,og}$ и данные элементарного анализа полученных полибензоксазолов приведены в табл. 3.

Полибензоксазолы IIa и IIб растворимы в конц. H_2SO_4 и нерастворимы в амидных растворителях, даже с добавкой LiCl. Полибензоксазолы

Таблица 3
Полибензоксазолы

Полибензоксазол	Условия циклизации *		Потеря в весе при циклизации, % от теоретич.	$\eta_{D,og}^{**}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %				
	температура, °C	время, часы			C	H	N		C	H	N		
IIa	350	1,0	100	0,99	76,30	3,11	8,05	$C_{20}H_{10}N_2O_2$	77,40	3,24	9,03		
IIб	360	4,0	98	1,55	75,25	3,34	—	$C_{20}H_{10}N_2O_2$	77,40	3,24	9,03		
IIв	360	4,0	92	—	70,36	3,07	—	$C_{18}H_8N_2O_3$	72,00	2,67	9,33		
IIг	350	3,0	98	—	71,82	3,24	12,70	$C_{19}H_9N_3O_2$	73,30	2,89	13,50		
IIд	350	2,0	97	—	69,78	3,81	9,02	$C_{16}H_8N_2O_2$	73,80	3,07	10,77		
IV	280	2,5	93	0,51	62,51	3,04	—	$C_{20}H_{10}N_2O_8$ ***	64,16	2,71	7,49		

* Циклизацию проводят при $\sim 10^{-3}$ мм. ** $\eta_{D,og}$ исходных полиоксиамидов указаны в табл. 1. *** Найдено, %: S 8,00. Вычислено, %: S 8,56.

II, в—д нерастворимы в конц. H_2SO_4 , что, по-видимому, указывает на образование сплошной структуры в процессе циклизации.

Строение полученных полибензоксазолов подтверждается данными элементарного анализа и ИК-спектрами. Сравнение ИК-спектров полибензоксазолов и соответствующих полиоксиамидов показывает исчезновение полос поглощения в области 3400—3100 cm^{-1} (валентные колебания связанных OH- и NH-групп) и 1660 cm^{-1} (амид I) после термической обработки полиоксиамидов и появление полос поглощения, характерных для бензоксазольного цикла [5] — 1630, 1555 и 935 cm^{-1} . Аналогичные изменения в ИК-спектрах наблюдаются при переходе от модельных оксиамидов к модельным бензоксазолам.

Синтезированные полибензоксазолы обладают яркой люминесценцией. Полоса люминесценции для поли-2,2'-(*m*-фенилен)-6,6'-дибензоксазола (IIa) лежит в области 410—580 μm *.

* По данным Р. Н. Нурмухаметова.

Несмотря на то, что потеря в весе при циклизации полиоксиамидов в условиях, указанных в табл. 3, в некоторых случаях соответствует вычисленной, в полимере могут частично сохраняться амидные звенья. Так, после прогрева при 350° , при котором потеря в весе полиоксиамида Ia практически соответствует полной циклизации, в ИК-спектре полимера IIa сохраняется слабая полоса поглощения в области 1660 см^{-1} (амид I) (рис. 2, спектр 1). Эта полоса полностью исчезает только после прогрева полимера при $420-430^\circ$ (рис. 2, спектр 2) и сопровождается незначительным выделением летучих продуктов, состоящих из паров воды и CO_2 . После такой обработки IIa уже только частично растворяется в конц. H_2SO_4 .

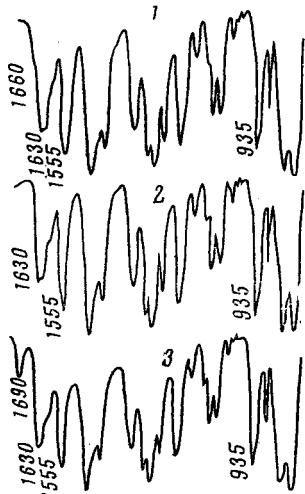


Рис. 2

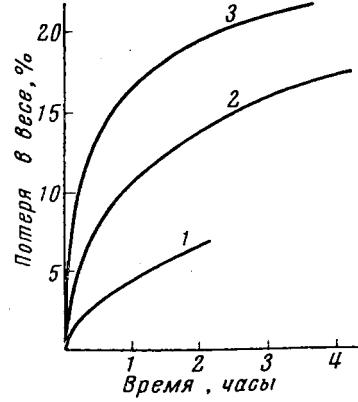


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры пленки полибензоксазола IIa (спектры снятые на спектрофотометре UR-10):

1 — 1 час при 350° , 2 — 1 час при $420-430^\circ$, 3 — 2 часа при 480°

Рис. 3. Кинетика деструкции полибензоксазола IIa: 1 — 571° ,
2 — 599° , 3 — 610°

Термическую деструкцию полибензоксазолов изучали при остаточном давлении 10^{-3} мм на термовесах с чувствительностью $0,5\text{ мг}$.

Полибензоксазолы II, а—г устойчивы при нагревании в вакууме до $520-530^\circ$; выше этой температуры происходит выделение заметного количества летучих продуктов. Однако уже после нагревания при 480° в ИК-спектре полимера появляется полоса поглощения в области 1690 см^{-1} (рис. 2, спектр 3), связанная, по-видимому, с частичным изменением бензоксазольной структуры. Кроме указанного отличия, других изменений в спектре не наблюдается.

Начальная скорость деструкции полибензоксазолов при 600° , выраженная в $\%/\text{мин}$, составляет: IIa — 0,46; IIb — 0,34; IIv — 2,5; IID (при 546°) — 3,0.

Кинетика термораспада при разных температурах исследована на примере полибензоксазола IIa. Полученные данные приведены на рис. 3. Скорость деструкции полимера заметно уменьшается после потери в весе 15—20%; после потери в весе $\sim 25\%$ деструкция почти прекращается.

Каждующаяся энергия активации деструкции, вычисленная из начальных скоростей, составляет $\sim 70\text{ ккал/моль}$, т. е. величину, сопоставимую с величиной энергии связей.

Основными летучими продуктами термораспада полибензоксазола IIa, идентифицированными при помощи ИК- и масс-спектров, являются CO , CO_2 , H_2 , HCN , C_6H_6 и CH_4 . Образование метана в процессе термодеструк-

ции, по-видимому, связано с содержанием в полимере остатков диметилакетамида, образующихся на стадии поликонденсации при реакции концептуальных хлорангидридных групп полиоксиамида с растворителем [6].

Остаток после деструкции (температура деструкции 615°, потеря в весе 24,4%) представляет собой черный порошок (найдено, %: С 82,52; Н 3,34; N 6,56). В ИК-спектре остатка отсутствуют полосы поглощения, характерные для бензоксазольного цикла, и имеются интенсивные полосы поглощения при 1690 и 1620—1610 cm^{-1} .

Экспериментальная часть

Модельные соединения. N,N'-Ди-(*o*-оксифенил)-2,5-фурандикарбоксамид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают раствор 1,92 г (0,176 моля) *o*-аминофенола в 7 мл диметилацетамида и постепенно прибавляют по каплям при ~20° раствор 1,7 г (0,088 моля) дихлорангидрида 2,5-фурандикарбоновой кислоты [7] в абсолютном бензоле. Реакционную массу перемешивают еще 5 час., обрабатывают водой и осадок промывают небольшим количеством спирта. Выход 80%, т. пл. 261—262° (из спирта; запаянный капилляр опущен при 200°).

Найдено, %: С 64,18; Н 4,12.
C₁₈H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: С 64,00; 4,15.

Аналогично синтезированы следующие оксиамиды. N,N'-Ди-(*o*-оксифенил)-изофталамид, выход 70%, т. пл. 230° (из водного спирта).

Найдено, %: С 69,00; Н 4,85; N 8,58.
C₂₀H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 69,00; Н 4,60; N 8,10.

N,N'-Ди-(*o*-оксифенил)терефталамид, выход 89%, т. пл. 294—295° (из пиридина; запаянный капилляр опущен в прибор при 250°*).

Найдено, %: С 68,99; Н 4,71.
C₂₀H₁₆N₂O₄. Вычислено, %: С 69,00; Н 4,60.

N,N'-Ди-(*o*-оксифенил)фумарамид, выход 95%, т. пл. 251—252° (из спирта; капилляр опущен при 220°).

Найдено, %: С 64,62; Н 4,78.
C₁₈H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 64,42; Н 4,73.

N,N'-Дибензоил-3,3'-диоксибензидин, выход 76%, т. пл. 308—309°; (из пиридина; капилляр опущен при 300°*).

Найдено, %: С 73,52; Н 4,83; N 6,02.
C₂₆H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: С 73,56; Н 4,71; N 6,63.

N,N'-Ди-(фуроил-2)-3,3'-диоксибензидин, выход 86%, т. пл. 319—320° (из *m*-крезола; капилляр опущен при 298°*).

Найдено, %: С 65,72; Н 4,19; N 6,84.
C₂₂H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: С 65,40; Н 3,96; N 6,94.

N,N'-Диникотиноил-3,3'-диоксибензидин, выход 86%, т. пл. 292—294° (из пиридина; капилляр опущен при 275°*).

Найдено, %: С 67,69; Н 4,51.
C₂₄H₁₈N₄O₄. Вычислено, %: С 67,70; Н 4,22.

Циклизация N,N'-ди-(*o*-оксифенил)-2,5-фурандикарбоксамида. 0,22 г оксиамида нагревают 4 часа в ампуле при 300°. Выход неочищенного 2,5-ди-(бензоксазолил-2)фурана 72%, т. пл. 240—242° (из диоксана).

Найдено, %: С 71,49; Н 3,46.
C₁₈H₁₀N₂O₃. Вычислено, %: С 71,50; Н 3,32.

Аналогично синтезированы: 1,3-ди-(бензоксазолил-2)бензол, выход 89%, т. пл. 233—234° (из диоксана), по литературным данным т. пл. 229—230° [8];

* Скорость повышения температуры 4—5 град/мин.

2,2'-дифенил-6,6'-дibenзоксазол, выход неочищенного вещества 78%, т. пл. 248—249° (из бензола); по литературным данным т. пл. 249—250° [9].

Полиоксиамиды. Поли-3,3'-диокси-дифенилизофталамид (Ia). К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 0,500 г (0,00232 моля) 3,3'-диоксибензидина [10] в 5 мл диметилацетамида при 0° присыпают в один прием 0,470 г (0,00232 моля) изофтальилхлорида. Перемешивание продолжают при той же температуре 2 часа. Для выделения полимера реакционную смесь нагревают до образования прозрачного вязкого сиропа и наносят тонким слоем на стеклянные пластинки, которые затем погружают в воду. Полимер осаждается в виде тонких непрозрачных пленок, которые промывают водой до отсутствия Cl⁻-иона в промывных водах, затем метанолом и сушат в вакууме при 100° до постоянного веса.

Аналогично синтезируют полиоксиамиды I, б—г и III (табл. 1).

Полибензоксазолы. Поли-2,2'-(*m*-фенилен)-6,6'-дibenзоксазол (IIa). 0,1006 г полиоксиамида Ia нагревают при 120°/10⁻³ мм в течение 1 часа; при этом удаляется 0,0045 г сортированной влаги. Затем образец выдерживают 1 час при 350°/10⁻³ мм; потеря в весе составляет 0,010 г.

Аналогично получают полибензоксазолы II, б—д и IV (табл. 3).

Выходы

1. Низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диоксибензидина и 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в диметилацетамиде получены полиоксиамиды, которые термической циклодегидратацией превращены в соответствующие полибензоксазолы.

2. Полученные полибензоксазолы устойчивы при нагревании в вакууме до 520—530°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1171, 1964.
3. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
4. T. Kubota, R. Nakanihi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
5. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, 19, 1855, 1963.
6. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2717, 1956; H. Bredereck et al., Chem. Ber., 92, 837, 1959.
7. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
8. J. Pinter, E. Nyilas, J. Amer. Chem. Soc., 82, 609, 1960.
9. Пат. ФРГ 850008, 1952; Chem. Abstrs, 52, 8574, 1958.
10. Герм. пат. 727869, 1942; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.

POLYBENZOXAZOLES, THEIR SYNTHESIS AND THERMAL DEGRADATION

G. I. Braz, I. E. Kardash, V. S. Yakubovitch, G. V. Myasnikova,
A. Ya. Ardashnikov, A. F. Oleinik, A. N. Pravednikov,
A. Ya. Yakubovitch

Summary

By means of low temperature polycondensation of 3,3'-dihydroxybenzidine with dichlorides of isophthalic, terephthalic, 2,5-furandicarboxylic, 3,5-pyridinedicarboxylic and fumaric acids in dimethylacetamide and by polycondensation of 4,4'-dihydroxy-3,3'-diaminodiphenylsulphone with isophthalyl chloride polyoxyamides were obtained which after thermal cyclodehydration were transferred into corresponding polybenzoxazoles. The polyoxyamides synthesized are soluble in concentrated sulphuric acid and in some amide solvents. All polyoxyamides except of poly-4,4'-dihydroxy-3,3'-isophtalamidodiphenylsulphone are coloured substances.

The synthesized polybenzoxazoles are stable at heating in vacuo up to 520—530° C.