

УДК 541.64+678.67

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

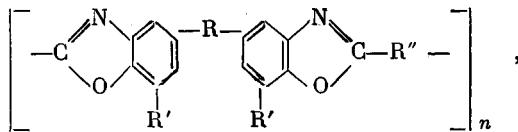
*В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов*

Полибензоксазолы — полимеры нового класса — были недавно получены при помощи реакции полициклизации, протекающей при взаимодействии 3,3'-диоксибензидина с алифатическими дикарбоновыми кислотами при проведении реакции в расплаве [1]. Полностью ароматические полибензоксазолы на основе 3,3'-диоксибензидина и хлорангидридов дикарбоновых кислот были также получены при проведении первой стадии реакции конденсации в растворителях с дальнейшей циклизацией полиоксиамидов термообработкой в вакууме [2, 3]. Полученные полимеры обладали высокой термостойкостью и растворялись в ограниченном круге растворителей (преимущественно в муравьиной и серной кислотах). При использовании для получения полибензоксазолов изомерных исходных соединений: 3,3'-диоксибензидина и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенила было показано [4], что изомерия практически мало сказывается на термостойкости и не влияет на растворимость полимеров (полученные полимеры не растворяются в органических растворителях).

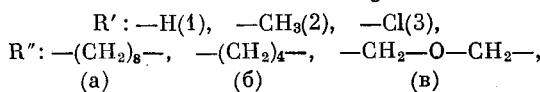
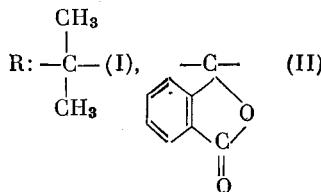
Целью данной работы были синтез и исследование полибензоксазолов на основе бис-*o*-аминофенолов, содержащих различные заместители при центральном углеродном атоме и бензеновом радикале. Конденсацию таких бис-*o*-аминофенолов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот проводили в расплаве в атмосфере азота с последующим нагреванием в вакууме при более высокой температуре [5].

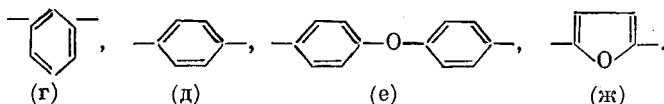
Как было показано нами ранее [6], реакция конденсации бис-*o*-аминофенолов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот проходит в две стадии: на первой стадии образуются полиоксиамиды, которые при температуре выше 220° подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием полибензоксазолов.

Нами получены полибензоксазолы общей формулы:



в которых





Полученные полимеры представляют собой твердую стеклообразную массу с окраской от светло- до темно-коричневой. Элементарный состав полимеров и некоторые свойства приведены в табл. 1, из которой видно, что элементарные составы полученных полимеров I-1 и I-2 хорошо согласуются с рассчитанными для бензоксазольной структуры звена полимера.

Полибензоксазолы I-1 и I-2-(а, б, г-ж) растворимы в большом числе органических растворителей (табл. 2), в то время как полимеры II-1-а и I-3-(а-г) растворимы только в серной кислоте при нагревании.

В последнем случае, очевидно, образуется пространственная структура за счет таких реакционноспособных групп, имеющихся в мономерах, как карбонильная группа во фталидном остатке (II-1-а) и галоид (I-3-(а-г)).

Были сняты ИК-спектры модельных оксиамидов и полиоксиамида, полученного конденсацией 2,2'-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана и дихлорангидрида себациновой кислоты в растворе в диметилацетамиде,

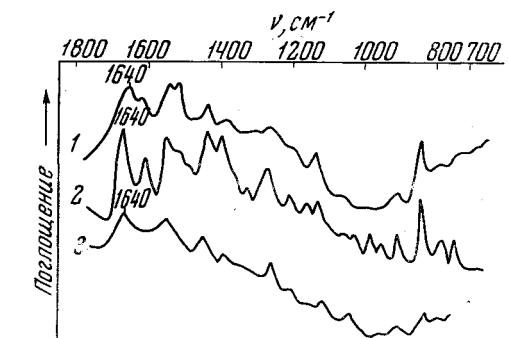


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — поли-4,4'-диокси-  
дифенил - 5,5' - октаметиленамид-2,2-про-  
пана; 2 — 2,2-бис-(3-ацетамид-4-оксифе-  
нил)пропана; 3 — 2,2-бис-(3-бензамид-4-  
оксифенил)пропана

амида, полученного конденсацией 2,2'-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана и дихлорангидрида себациновой кислоты в растворе в диметилацетамиде,

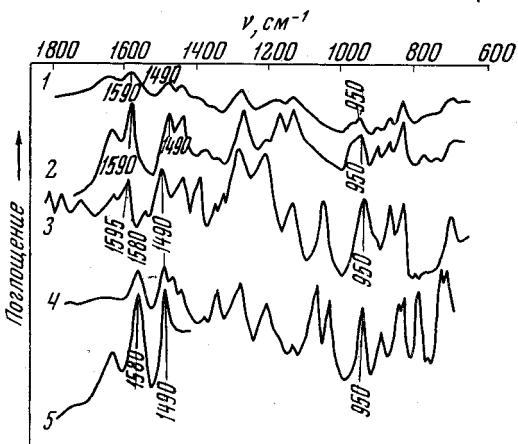


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры: 1 — поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана, полученного термообработкой исходного полиоксиамида ( $270^\circ$ , остаточное давление 2 мм, 4 часа); 2 — поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензоксазол-2,2'-пропана, полученного конденсацией в расплаве; 3 — 2,2'-диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана; 4 — 2,2'-дифенил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана; 5 — поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана

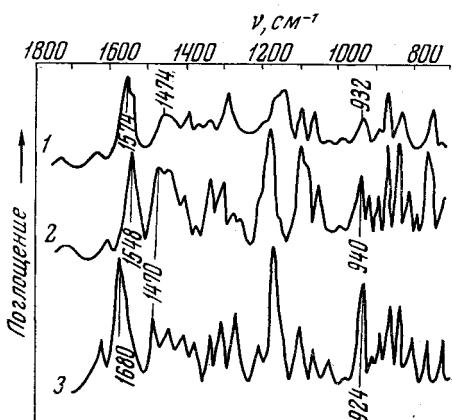


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры: 1 — поли-2,2'-октаметилен-7,7'-диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана; 2 — поли-2,2'-(*m*-фенилен)-7,7'-диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана; 3 — 2,2'-7,7'-тетраметил-5,5'-дибензоксазол-2,2'-пропана

представленные на рис. 1. Амидная структура модельных соединений и полимера подтверждается наличием полосы поглощения в области  $1640\text{ cm}^{-1}$  (амид 1). При сравнении ИК-спектров оксиамидов и полиоксиамида со

Таблица 1

## Некоторые свойства и элементарный состав полимеров

Полимер с заместителями R-R'-R''	$\eta_{\text{пр}}(20^\circ)$	Темпера-тура на-чала раз-ложе-ния, °C	Структура	Элементарный состав, %							
				рассчитано для бензоксазольной структуры			найдено				
				C	H	N	C	H	N		
I-1-а	0,38*	~420	Аморфная	77,29	7,26	7,21	77,47	7,47	6,96		
I-1-б	0,32*	~420	То же	75,88	6,06	8,43	75,85	6,19	8,39		
I-1-в	0,18**	~250	»	71,23	5,03	8,75	72,48	5,30	6,76		
I-1-г	0,15*	~500	»	78,39	4,58	7,95	78,41	5,27	7,33		
I-1-д	0,16*	~500	Слабо кристал-лическая	78,39	4,58	7,95	78,97	4,77	7,34		
I-1-е	0,21*	~420	Аморфная	78,36	4,54	6,30	78,25	5,02	6,10		
I-1-ж	0,12*	~450	То же	73,67	4,13	8,18	73,32	4,63	7,51		
I-2-а	0,34*	~300	Слабо кристал-лическая	77,85	7,74	6,73	75,57	7,70	7,36		
I-2-б	0,32*	~400	То же	76,64	6,71	7,77	76,50	7,65	7,54		
I-2-в	—	~200	Аморфная	72,39	5,79	8,04	74,58	5,72	7,30		
I-2-г	0,18*	~400	То же	78,93	5,30	7,36	79,09	5,27	7,35		
I-2-д	0,17*	~400	»	78,93	5,30	7,36	78,56	5,32	7,00		
I-2-е	0,20*	~300	»	78,79	5,12	5,93	78,31	5,27	5,63		
I-2-ж	0,15*	~300	»	74,58	4,9	7,56	72,82	5,12	6,96		
II-1-а	0,17**	~330	»	75,29	5,47	5,86	69,27	5,72	5,35		
I-3-а	—	~280	»	65,64	5,72	6,12	70,26	6,0	8,08***		
I-3-б	—	~220	Слабо кристал-лическая	62,71	4,65	7,01	63,06	5,28	5,58		
I-3-в	—	~250	Аморфная	58,64	3,62	7,19	62,12	3,38	6,76		
I-3-г	—	~180	То же	65,57	3,35	6,65	68,88	3,64	6,68		

\* В хлороформе. \*\* В серной кислоте. \*\*\* Содержание хлора в продуктах составляет 50—90 % от теории.

Таблица 2

## Растворимость полибензоксазолов

Полимер с замес-тителями R-R'-R''	Растворители								
	хлоро-форм	три-крезол	тетра-гидро-фуран	пири-дин	бензи-ловый спирт	тетра-хлор-этан	мура-вынная кисло-та	серная кисло-та	диме-тил-форм-амид
I-1-а	1	1	2;4	1	5	5	6	2;4	1
I-1-б	1	1	2;4	2;4	6	2;4	5	2;4	2;4
I-1-в	2	5	6	5	5	6	5	2;4	5
I-1-г	1	2;4	1	1	2;4	2;4	5	1	5
I-1-д	1	1	6	6	5	5	2;4	2;4	6
I-1-е	1	2;4	2;4	2;4	2;4	2;4	6	2;4	6
I-1-ж	1	2;4	2;4	2;4	2;4	1	6	1	2;4
I-2-а	1	1	1	1	2;4	1	1	1	1
I-2-б	1	1	1	1	2;4	2;4	2;4	1	2;4
I-2-в	2	3;5	2;5	2;5	3;5	3;5	2;5	2;4	3;5
I-2-г	1	1	2;4	2;4	3;4	1	6	1	3;4
I-2-д	1	1	1	2;4	2;4	2;4	6	1	4
I-2-е	1	1	1	2;4	3;4	2;4	6	1	4
I-2-ж	1	1	2;4	2;4	3;4	1	6	1	4

Примечание. 1 — растворяется при комнатной температуре; 2 — частично растворяется при комнатной температуре; 3 — не растворяется при комнатной температуре; 4 — растворяется при нагревании; 5 — частично гастируется при нагревании; 6 — не растворяется при нагревании.

спектрами полибензоксазолов, полученных как термообработкой полиоксамида, так и конденсацией в расплаве, а также модельных бензоксазолов \* (рис. 2 и 3), видно, что появляются три новые полосы поглощения в областях 1550—1590; 1480—1490 и 930—950  $\text{cm}^{-1}$ , которые следует отнести

\* Все приведенные ИК-спектры сняты с продуктов, растертых в вазелиновом масле.

к характеристическим полосам поглощения бензоксазольного цикла. Наличие слабых полос поглощения в области  $1640\text{ cm}^{-1}$  (в спектрах полимеров) свидетельствует о том, что реакция полициклизации проходит не до конца и в цепи частично сохраняются полиоксиамидные звенья.

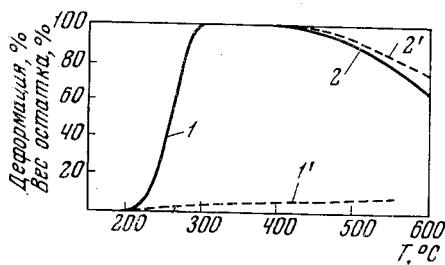


Рис. 4. Термомеханические и термогравиметрические кривые поли-2,2'-(*n*-фенилен)-7,7'-диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана:

1 — термомеханическая кривая ( $\Delta T = 100$  град/час); 1' — термомеханическая кривая образца, термообработанного при  $420-430^\circ$  в течение 3 час. (остаточное давление 2 мм); 2 — термогравиметрическая кривая ( $\Delta T = 10$  град/мин, на воздухе); 2' — термогравиметрическая кривая образца, подвергнутого термообработке

Результаты термомеханических и термогравиметрических испытаний полученных полибензоксазолов говорят об их хорошей теплостойкости и термостабильности. Интересно отметить, что при термообработке полибензоксазолов, содержащих остатки ароматических дикарбоновых кислот в основной цепи, при  $420-430^\circ$  и остаточном давлении 2 мм последние теряют плавкость и растворимость в органических растворителях; при этом улучшаются их термомеханические показатели, в то время как термогравиметрическая характеристика остается почти неизменной. Для иллюстрации приводятся графики термомеханических и термогравиметрических испытаний, термообработанных и нетермообработанных образцов поли-2,2'-(*n*-фенилен)-7,7'-диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропана (рис. 4). Утрату полимером растворимости можно объяснить образованием пространственной структуры, так как при температуре термообработки ( $420-430^\circ$ ) возможны реакции конденсации гидроксильных групп соседних цепей (поскольку, как было показано выше, частично сохраняется полиоксиамидная структура) и другие реакции вплоть до реакций полимеризации за счет раскрытия двойной связи  $-\text{C}=\text{N}-$  оксазольного кольца.

### Экспериментальная часть

**2,2-бис-(3-Ацетамид-4-окси-фенил)пропан.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещают раствор 1,8 г 2,2-бис-(3-амино-4-окси-фенил)пропана (т. пл. 248–250°) в 15 мл диметилацетамида. При тщательном перемешивании из капельной воронки по каплям к раствору добавляли 1,3 г хлористого ацетила. Реакцию ведут в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 3 час. Продукт осаждают из раствора в диметилацетамиде дистиллированной водой, отфильтровывают, тщательно промывают дистиллированной водой, а затем метанолом и сушат в вакууме при  $40-50^\circ$ . Выход очищенного продукта почти количественный; т. пл. 249–251° (из спирта).

Найдено, %: С 66,40; Н 6,18; N 8,10.  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 66,65; Н 6,47; N 8,18.

Аналогично конденсацией указанного выше бис-*o*-аминофенола с хлористым бензоилом синтезирован 2,2-бис-(3-бензамид-4-окси-фенил)пропан. Выход от теоретич. 85%, т. пл. 262–264° (из бензола).

Найдено, %: С 74,81; Н 5,72; N 6,12.  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 74,66; Н 5,62; N 6.

**2,2'-Диметил-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропан.** В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 3 г 2,2-бис(3-амино-4-окси-фенил)-пропана (т. пл. 248–250°) и 15 г уксусного ангидрида. Реакцию ведут в атмосфере азота при температуре кипения уксусного ангидрида в течение 15 час. Избыток уксусного ангидрида и образующуюся в результате реакции уксусную кислоту отгоняют в вакууме, после чего температуру реакционной массы поднимают до  $240^\circ$  и реакцию ведут при этой температуре 5 час.

Выход неочищенного продукта почти количественный; т. пл. 49–50° (из метанола); по литературным данным, т. пл. 72° [7].

Найдено, %: С 74,22; Н 5,85; N 9,03.  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 74,48; Н 5,94; N 9,14.

Аналогично синтезирован 2,2'7,7'-тетраметил-5,5'-дibenзоксазол-2,2-пропан. Выход 86% от теоретич. т. пл. 120,5—122° (из водно-метанольной смеси); по литературным данным т. пл. 127° [7].

Найдено, % : С 75,4; Н 6,90; N 8,41.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ . Вычислено, % : С 75,42; Н 6,63; N 8,38.

2,2'-Дифенил-5,5'-дibenзоксазол-2,2-пропан. В конденсационную пробирку помещают 1,5 г 2,2-*bis*-(3-амино-4-оксифенил)пропана (т. пл. 248—250°) и 2,3 г фенилбензоата (т. пл. 69—69,5°). После тщательной продувки азотом, очищенным от кислорода, реакционную смесь нагревают ступенчато с выдержками при 170—180; 220—230 и 270—280° в течение 16 час. и затем в вакууме 2 мм в течение 1 часа. Выход неочищенного продукта почти количественный; т. пл. 84—85° (из бензола).

Найдено, % : С 81,02; Н 5,27; N 6,4.

$C_{29}H_{22}N_2O_2$ . Вычислено, % : С 80,91; Н 5,15; N 6,51.

Поли-4,4'-диоксидифенил-5,5'-октаметиленамида-2,2-пропан. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и вводом азота, помещают 2,45 г 2,2-*bis*-(3-амино-4-оксифенил)пропана и 20 мл диметилапетамида. После растворения при перемешивании *bis*-*o*-аминофенола и охлаждения раствора до 0° к реакционной смеси по каплям приливают 2,27 г свежеперегнанного дихлорангидрида себациновой кислоты. Реакцию проводят в токе азота при 0° в течение 2 час., после чего реакционный раствор выливают в дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают дистиллированной водой и затем метанолом. Выход продукта почти количественный.

Найдено, % : С 69,82; Н 7,77; N 6,62.

$(C_{25}H_{32}N_2O_4)_x$ . Вычислено, % : С 70,73; Н 7,6; N 6,6.

Поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзоксазол-2,2-пропан. Термобработкой в вакууме (2 мм) при 279° описанного выше полиоксиамида был получен полибензоксазол.

Поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзоксазол-2,2-пропан был также получен конденсацией в расплаве эквимолекулярных количеств 2,2-*bis*-(3-амино-4-оксифенил)пропана с дифенилсебацинатом. Тонкоизмельченные исходные компоненты: 0,81 г *bis*-*o*-аминофенола (т. пл. 248—250°) и 1,11 г дифенилсебацината (т. пл. 66—67°) тщательно перемешивают и помещают в конденсационную пробирку, которую продувают азотом, очищенным от кислорода, при чередовании откачки и заполнения. Затем пробирку с реакционной смесью помещают в баню и нагревают ступенчато от 170 до 275° в течение 4 час., а затем при 270—280° и остаточном давлении 2 мм в течение часа. Выход полимера почти количественный. Элементарный состав приведен в табл. 1 (I—1-a).

Остальные полибензоксазолы получают аналогично конденсацией в расплаве *bis*-*o*-аминофенолов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот.

Авторы выражают благодарность Е. М. Коварской за проведение термогравиметрических испытаний серии полимеров.

### Выводы

1. Конденсацией *bis*-*o*-аминофенолов, имеющих заместители при центральном углеродном атоме и в бензеновом радикале с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот, получен ряд новых полибензоксазолов.

2. Полибензоксазолы, содержащие изопропиловый заместитель между бензоксазольными ядрами и метильные заместители в бензеновом радикале, обладают высокой термостойкостью и растворяются во многих доступных органических растворителях.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 811758, 1959; Chem. Abstrs., 53; 14582, 1959.
2. T. Kubota et al., J. Polymer Sci., 68, 655, 1964.
3. B. C. Якубович и др., Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
4. Y. Imai et al., Makromolek. Chem., 83, 167, 1965.
5. В. В. Коршак и др., Авт. свид. 170659, 1965.
6. В. В. Коршак и др., Докл. АН СССР, 162, 116, 1965.
7. N. P. Vui-Hoi et al., J. Chem. Soc., 1953, 2612.

### SYNTHESIS AND STUDY OF POLYBENZOXAZOLES V. V. Korshak, G. M. Tseitlin, A. I. Pavlov

#### Summary

It were obtained new polybenzoxazoles with different substituents at central carbon atom and in side radicals. The synthesized polymers being highly thermostable are soluble in a big number of organic solvents. It were synthesized model compounds: 2,2-*bis*-(3-acetamide-4-hydroxyphenyl)propane; 2,2'-dimethyl-5,5'-dibenzoaxazole-2,2-propane; 2,2'-, 7,7'-tetranethyl-5,5'-dibenzoaxazole-2,2-propane; 2,2'-diphenyl-5,5'-dibenzoaxazole-2,2-propane.