

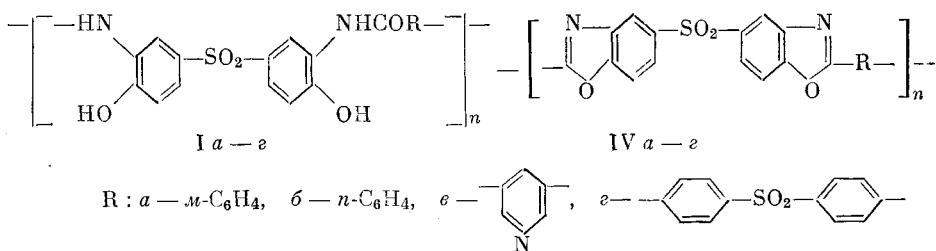
УДК 541.64.678.675

ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ПОЛИ-(ДИБЕНЗОКСАЗОЛИЛСУЛЬФОНОВ)

*А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз,
Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Карадаш,
А. Я. Ардашников*

Почти все поли-(*o*-оксиамиды) и полибензоксазолы, описанные нами ранее [1], были получены из 3,3'-диоксибензидина, и лишь поли-[4,4'-диокси-3,3'-(изофталамидо)дифенилсульфон] (Ia) синтезирован из 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона. Влияние группы SO₂ как звена полимерной цепи на свойства жесткоцепных полимеров до настоящего времени изучено сравнительно мало [2, 3].

Это обстоятельство, как и легкая доступность 4,4'-диокси-3,3'-диамино-дифенилсульфона и хорошая растворимость в амидных растворителях Ia, полученного из него низкотемпературной конденсацией с дихлорангидридом изофталевой кислоты в диметилацетамиде [1] и имевшего η_{lg} 0,5, побудили нас вернуться к изучению этого поли-(*o*-оксиамида), а также синтезировать другие поли-(*o*-диоксидиациламиодифенилсульфоны). Однако различные попытки повысить молекулярный вес Ia изменением температуры в пределах 0—20°, заменой диметилацетамида на другие амидные растворители и изменением соотношения исходных веществ не только не улучшили, а в большинстве случаев ухудшили результаты, и лишь в опытах с тщательно очищенными 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфоном и дихлорангидридом изофталевой кислоты удалось поднять η_{lg} поли-(*o*-оксиамида) Ia до 0,6. Не дали также достаточно удовлетворительных результатов попытки заменить дихлорангидрид изофталевой кислоты дихлорангидридами других дикарбоновых кислот:



Поли-(*o*-оксиамиды) Iб — г, полученные в сходных условиях конденсацией 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридами терефталевой, диникотиновой и 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислот, также имели сравнительно невысокое значение η_{lg} , колеблюющееся в пределах 0,31—0,48 (табл. 1). Поли-(*o*-оксиамиды) Iб — г идентифицированы по данным элементарного анализа и по ИК-спектрам, содержащим полосы поглощения 1160 cm^{-1} (амид I) и полосы 1310—1350 cm^{-1} и 1160 cm^{-1} , характерные для группы SO₂. Те же полосы поглощения имеются и в ИК-спектре

синтезированного нами в качестве модельного соединения N,N'-дibenзоил-4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона. Все полученные поли-(*o*-оксиамиды) хорошо растворимы на холода в амидных растворителях, причем полимеры Ia — e, кроме того, при нагревании нацело растворяются в *m*-крезоле.

Получить из поли-(*o*-оксиамидов) Ia — g прочные пленки пока не удалось. Причиной, по-видимому, является недостаточно высокий молекулярный вес синтезированных полимеров. Это подтверждается также и тем, что поли-3,3'-диокси-4,4'-(изофталамидо)дифенил II, полученный из 3,3'-диоксивензидина и дихлорангидрида изофталевой кислоты, имеющий большие

Таблица 1
Поли-(*o*-оксиамиды)

Соединение	η_{lg}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
		C	H	S		C	H	S
Ia	0,60	57,46	4,04	6,91	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	58,53	3,49	7,81
Iб	0,38	58,47	4,21	7,61	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	58,53	3,49	7,81
Iв	0,48	55,50	3,34	7,39	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₆ S	55,47	3,18	7,79
Iг	0,31	55,05	3,60	12,22	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₈ S	56,72	3,27	11,63
III	0,90	66,41	4,55	0,75		68,30	3,99	0,68

* Для раствора 0,5 г полимера в 100 мл концентрированной H₂SO₄ при 20°.

значения η_{lg} , способен образовывать гибкие пленки, несмотря на явно меньшую гибкость полимерной цепи.

Мало удовлетворительные результаты описываемых превращений с точки зрения образования полимеров с достаточно большим молекулярным весом, очевидно, являются следствием относительно высокой скорости побочных реакций, обрывающих рост полимерной цепи.

Это, вероятно, связано с низкой основностью 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона. Последнее находится в соответствии с тем, что при применении для поликонденсации с дихлорангидридом изофталевой кислоты смеси 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона и 3,3'-диоксивензидина (мольное соотношение ~ 1 : 9) образуется смешанный поли-(*o*-оксиамид) III с $\eta_{lg} = 0,9$, из растворов которого в амидных растворителях получаются хорошие пленки. Прочностные свойства этих пленок по предварительным данным близки к свойствам пленок из параллельно синтезированного поли-(*o*-оксиамида) II, имевшего $\eta_{lg} = 1,6$ (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые механические свойства пленок из поли-(*o*-оксиамида) II, смешанного поли-(*o*-оксиамида) III и соответствующих полибензоксазолов (при 20°)

Полимер	Пленка на основе					
	полиоксиамида		полибензоксазола			
	предел прочности при разрыве, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	удлинение, %	модуль упругости, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	предел прочности при разрыве, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	удлинение, %	модуль упругости, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$
II	1660	32	59 000	900	2,6	31 000
III	1390	32	59 000	1900	5,2	47 000

Термической циклодегидратацией соединения Iб — g превращены в поли-(дibenзоксазолилсульфоны) IVб — g. Полученный из поли-(*o*-оксиамида) Ia поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дibenзоксазолилсульфон] IVa описан нами ранее [1]. Строение соединений IVб — g подтверждено приведенными в табл. 3 данными элементарного анализа, а также ИК-спектрами, которые сходны с ИК-спектром 2,2'-дифенил-5,5'-дibenзоксазолилсульфона, моделирующего названные поли-(дibenзоксазолилсульфоны). Поли-

меры IV_b — г нерастворимы в амидных растворителях, растворимы в концентрированной серной кислоте.

Из смешанного поли-(*o*-оксиамида) III аналогично IV_b — г получен полибензоксазол, содержащий в цепи группы SO₂. Пленка из этого сополимера неожиданно оказалась намного прочнее пленки из поли(2,2'-*m*-фенилен)-6,6'-дибензоксазола V, не содержащего групп SO₂ (табл. 2).

Термогравиметрическое исследование поли-(дибензоксазолилсульфонов) IV_a, *v*, *g* на воздухе (рис. 1) показывает,

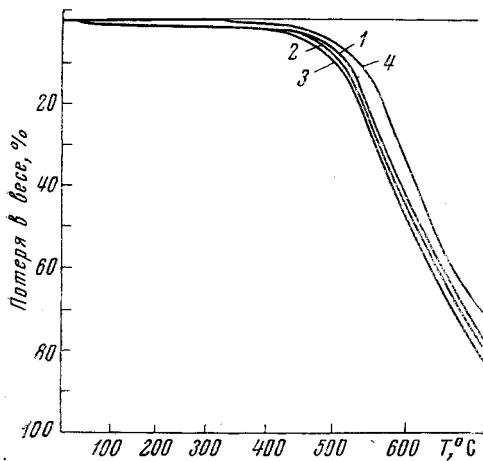


Рис. 1

Рис. 1. Термогравиметрический анализ поли-(дибензоксазолилсульфонов) IV и поли-2,2'-(*m*-фенилен)-6,6'-дибензоксазола V на воздухе. Скорость подъема температуры 7°/мин

1 — IV_a, 2 — IV_b, 3 — IV_g, 4 — V

Рис. 2. Кинетика деструкции поли-(дибензоксазолилсульфонов) в вакууме при постоянной температуре

1 — IV_a при 499°, 2 — IV_b при 504°, 3 — IV_g при 506°

что температуры начала их термоокислительной деструкции находятся почти в одной области (410—450°) и мало отличаются от температуры начала деструкции полибензоксазола V (~450°), не содержащего групп SO₂ (табл. 2). Скорость деструкции тех же поли-(дибензоксазолилсульфонов) при ~500° в вакууме 10⁻³ мм рт. ст. по данным потери в весе во времени (рис. 2) значительно выше скорости распада в аналогичных условиях по-

Таблица 3

Поли-(дибензоксазолилсульфоны)

Соединение	Условия циклизации	Потеря в весе в % теоретич.	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			
			*	C	H		C	H	S	
IV _b	296°/0,03 мм 3 часа	100	0,52	61,97	2,76	7,96	C ₂₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	64,16	2,71	8,56
IV _g	290°/0,03 мм 6 час.	96	0,67	56,45	2,61	7,92	C ₁₉ H ₉ N ₃ O ₄ S	60,80	2,41	8,54
IV _a	310°/10 ⁻³ мм, 2 часа	97	0,40	59,39	3,10	12,20	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ O ₆ S ₂	60,70	2,72	12,45

* Для раствора 0,5 г полимера в 100 мл концентрированной H₂SO₄ при 20°.

либензоксазола V. Однако эти данные получены для полимеров с сильно отличающимся молекулярным весом ($\eta_{lg} \approx 0,5$ и более 1,0 соответственно). Не исключено, что значительная скорость «распада» поли-(дibenзоксазолилсульфонов) частично является следствием потери низкомолекулярной части полимеров. Поэтому обсуждаемые данные термораспада в вакууме следует рассматривать как предварительные. Действительную термическую устойчивость поли-(дibenзоксазолилсульфонов) можно будет надежнее оценить на полимерах с достаточно высоким молекулярным весом.

Экспериментальная часть

4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон. Продажный продукт очищают кристаллизацией из 33%-ного спирта с добавлением нескольких капель раствора бисульфита натрия; т. пл. 231—232° (с разложением). Так как по данным польских авторов [4] это вещество плавится при 271°, для проверки был предпринят его полный синтез: полученный действием серной кислоты на фенол 4,4'-диоксидифенилсульфон после отделения примеси 2,4'-диоксидифенилсульфона [5], имевший т. пл. 248—250° (из воды), был превращен в 4,4'-диокси-3,3'-динитродифенилсульфон [6], т. пл. 235—236° (из ледяной CH_3COOH). Последний действием $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ восстанавливали в 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон, который имел т. пл. 231—232° и не давал депрессии с очищенным продажным продуктом. Таким образом, указанная польскими авторами [4] температура плавления неверна.

3,3'-Диоксибензидин получают по [7]. Для очистки * 11,5 г диоксибензидина растворяют в смеси 50 мл концентрированной HCl и 350—400 мл воды, кипятят с активированным углем; выкристаллизовавшийся осадок дихлоргидрата отфильтровывают и вновь перекристаллизовывают из 150 мл воды, подкисленной 2—3 мл концентрированной HCl . Затем дихлоргидрат растворяют в 160 мл воды, если необходимо, кипятят с углем, к горячему фильтрату прибавляют кристаллический ацетат натрия до рН 5,5, охлаждают, выделившееся основание отсасывают, промывают водой, спиртом, эфиром и высушивают в вакууме. Выход 8 г, т. пл. 292° (с разложением)

Найдено, %: С 66,61; Н 5,57; N 12,83.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 66,63; Н 5,61; N 12,96.

Дихлорангидрид изофталевой кислоты, т. кип. 101°/0,9 мм рт. ст., т. пл. 45,5—46,2° (из петролейного эфира с т. кип. 33—39°).

Дихлорангидрид терефталевой кислоты, т. кип. 120°/0,9 мм рт. ст., т. пл. 81,5—82° (из *n*-гептана).

Дихлорангидрид диникотиновой кислоты [8] очищают перегонкой (т. кип. 118—122°/5 мм), т. пл. 71,5—72° (из *n*-гексана, 1:10).

Дихлорангидрид 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты [3] т. пл. 158—159° (из абсолютного бензола).

Диметилацетамид перед проведением поликонденсации перегоняют над P_2O_5 в токе аргона, т. кип. 62°/15 мм рт. ст., n_D^{21} 1,4369.

$\text{N}_1\text{N}'$ -Дибензоил-4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон. К раствору 2,45 г 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона в 15 мл диметилацетамида при перемешивании 0—5° постепенно прибавляют по каплям 2,46 г чистого хлористого бензоила, перемешивают еще 2 часа при ~0°, разбавляют водой, выделившийся осадок промывают водой, спиртом и эфиром. Выход дibenзоильного производного 3,98 г (93,5%), т. пл. 293—294° (из диметилацетамида + вода).

Найдено, %: С 63,88; Н 4,44; S 6,40.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 63,93; Н 4,09; S 6,55.

2,2'-Дифенил-5,5'-дibenзоксазолилсульфон. 1 г $\text{N}_1\text{N}'$ -дibenзоильдиоксидиаминодифенилсульфона нагревают 2 часа в колбе с воздушным холодильником при температуре бани ~320°, охлаждают, обрабатывают продукт реакции 3%ным KOH и промывают водой. Выход 0,85 г (91,5%), т. пл. 253—254° (диоксан).

Найдено, %: С 69,02; Н 3,54; S 7,07.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 69,21; Н 3,63; S 6,92.

Поли-(*o*-оксиамиды). Ia — г синтезируют по методике описанной в работе [1]. Осажденный из реакционного раствора и промытый водой поли-(*o*-оксиамид) сушат, экстрагируют в аппарате Сокслета метанолом, затем хлороформом и высушивают в вакууме при 100° до постоянного веса. Поли-(*o*-оксиамиды) Ia и Ib гигроскопичны. Выходы близки к количественным. η_{lg} и данные элементарного анализа полученных поли-(*o*-оксиамидов) приведены в табл. 1.

* По опытам Г. В. Мясниковой.

Поли-(дibenзоказолисульфоны). 0,5—0,7 г высущенного до постоянного веса поли-(*o*-оксиамида) подвергают циклизации нагреванием в вакууме при ~300°. Выходы почти количественные. Условия циклизации, данные элементарного анализа продуктов реакции и η_{D} их растворов в концентрированной H₂SO₄ приведены в табл. 2.

Выходы

1. Низкотемпературная поликонденсация 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридами терефталевой, динicotиновой и 4,4'-дифенилсульфонкарбоновой кислот приводит к поли-(*o*-оксиамида), хорошо растворяющимся в амидных растворителях, но обладающим относительно невысоким числом логарифмической вязкости.
2. Полученные термической циклодегидратацией поли-(*o*-оксиамидов) поли-(дibenзоказолисульфоны) устойчивы на воздухе до 410—450°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. 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, 272, 1966.
2. W. Stephens, J. Polymer Sci., 40, 359, 1959; J. Stille, F. Arnold, J. Polymer Sci., A4, 551, 1966.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Докл. АН СССР, 166, 91, 1966.
4. K. Okoń, T. Urbánski, Roczn. chem., 27, 348, 1953.
5. L. Hinkel, G. Summers, J. Chem. Soc., 1949, 2854.
6. G. Machek, Monatsh. Chemie, 80, 9, 1949.
7. Герм. пат. № 727869; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.
8. H. Meurer, H. Troppsch, Monatsh. Chemie, 35, 784, 1914.

POLYBENZOXAZOLES. SYNTHESIS AND BEHAVIOUR OF POLY-(DIBENZOXAZOLYLSULPHONES)

A. Ya. Yakubovich, A. F. Oleinik, G. I. Braz, N. N. Voznesenksaya,
V. S. Yakubovich, I. E. Kardash, A. Ya. Ardashnikov

Summary

Poly-(*o*-hydroxyamides) have been synthesized by means of low temperature polycondensation of dichlorides of terephthalic, dinicotinic, 4,4'-diphenylsulphonidocarboxylic acids with 4,4'-dihydroxy-3,3'-diaminodiphenylsulphone. The products are soluble in amide solvents, the [η] values in concentrated sulphuric acid are 0,3—0,5. Strong films could not be prepared. By cyclodehydration poly-(*o*-hydroxyamides) have been converted into corresponding poly-(dibenoxazolylsulphones), stable in air to 410—450°C.