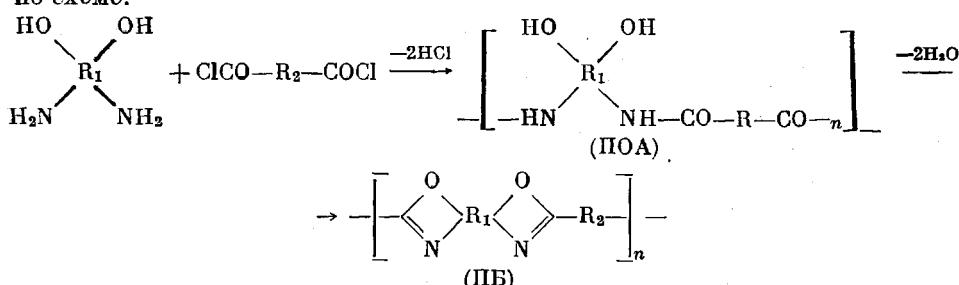


УДК 541.64:678.675:678.01:54

ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В ЦЕПИ АТОМЫ КИСЛОРОДА И СЕРЫ

*В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браэ,
И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников,
А. Я. Якубович*

Ранее мы описали ряд новых термостабильных полностью ароматических полибензоксазолов [1]. Эти полимеры синтезированы в две стадии по схеме:



В первой стадии в результате поликонденсации бис-(*o*-оксиаминов) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот образуются поли-(*o*-оксиамины) (ПОА), которые термической циклодегидратацией превращаются в полибензоксазолы (ПБ).

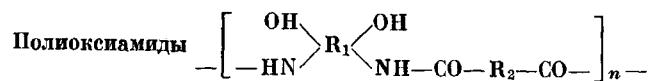
Недостатком многих полученных нами ранее полимеров является их неспособность образовывать пленки и волокна либо вследствие слишком большой жесткости цепи макромолекул, либо из-за относительно низкого молекулярного веса. Пленки и волокна удалось получить из полибензоксазола, синтезированного из 3,3'-диоксибензидина и дихлорангидрида изофталевой кислоты $(\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4)$ (ПБ-И). Эти пленки и волокна оказались хотя и прочными, но недостаточно эластичными и дают удлинение при разрыве всего около 3%.

В связи с этим возникла задача создания термостойких, но более «эластичных» полибензоксазолов, которую мы пытались решить введением в полимерную цепь «шарнирных» атомов и грушевиков, способных увеличить гибкость макромолекулы.

Ниже описаны некоторые новые полиоксиамиды и полибензоксазолы, содержащие в основной полимерной цепи звенья $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ и $-\text{SO}_2-$. Предпринятые ранее попытки введения в полибензоксазольную цепь группы SO_2 дали удовлетворительные результаты [2].

Описываемые полиоксиамиды получены поликонденсацией 3,3'-диоксибензидина или 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридами 4,4'-difенилоксид-, 4,4'-difенилсульфид- и 4,4'-difенилсульфондикарбоновой кислот.

Таблица 1



Обозначение	R_1	R_2	η_{1g}^* $\partial\lambda/2$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Цвет
				C	H	S		C	H	S	
ПОА-И **			1,00	—	—	—	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	—	—	—	Светло-желтый
ПОА-ДФО	То же		1,15	70,69	4,14	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	71,25	4,11	—	То же
ПОА-ДФСд	»		1,12	68,64	3,89	7,10	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	68,72	3,96	7,04	» »
ПОА-ДФСн	»		0,57	64,18	3,79	6,54	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	64,19	3,70	6,58	Желтый
Сн-ПОА-ДФО			0,57	62,16	3,61	6,53	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$	62,15	3,58	6,37	Белый
Сн-ПОА-ДФСд	То же		0,57	58,17	4,10	12,20	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$	60,23	3,47	12,35	То же

$$* \eta_{1g} = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}, c=0,5 \text{ г}/\partial\lambda, \text{ конц. H}_2\text{SO}_4; 25^\circ$$

** Описан ранее [1].

η_{lg} , данные элементарного анализа синтезированных полиоксиамидов и их условные обозначения приведены в табл. 1.

Поликонденсацию проводили в N,N-диметиладетамиде* при 0—20° и суммарной концентрации мономеров ~1 моль/л. Так как способность полимеров к пленкообразованию и свойства пленок существенно зависят

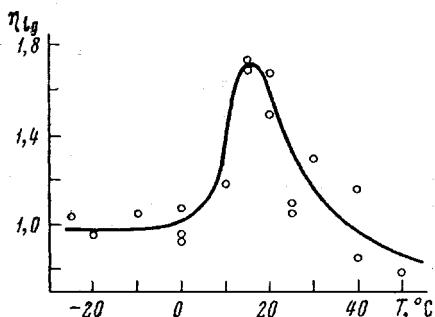


Рис. 1

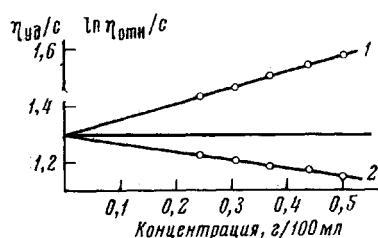


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость η_{lg} ПОА-И от температуры реакции поликонденсации. (После прибавления изофталилхлорида к раствору диоксибензидина температура реакции резко повышалась на ~20° и в течение нескольких минут снижалась до температуры опыта. Количество диметиладетамида 5 мл)

Рис. 2. Зависимость приведенной (1) и логарифмической (2) вязкости от концентрации растворов ПОА-И в конц. H_2SO_4 при 25°

от молекулярного веса (до определенной его величины), мы стремились получать полиоксиамиды в условиях, обеспечивающих максимальное значение η_{lg} .

Зависимость η_{lg} от температуры поликонденсации на примере полиоксиамида ПОА-И видна из рис. 1. Величина η_{lg} изменяется незначительно с изменением суммарной концентрации мономеров в пределах ~0,5—2 моль/л. Обычно применявшаяся нами концентрация (~1 моль/л) позволяет получать в результате реакции раствор, содержащий 15—18 вес.% полиоксиамида, удобный для формования пленок и волокон.

Соотношение между η_{lg} растворов ПОА-И (концентрация 0,5 г/дл) и характеристической вязкостью $[\eta]$ в различных растворителях показано в табл. 2. Из табл. 2, а также из рис. 2 видно, что η_{lg} близко по значению к $[\eta]$. В дальнейшем при сравнении полимеров приводится величина η_{lg} при концентрации раствора 0,5 г/100 мл конц. H_2SO_4 и 25°.

Качественные оценки растворимости полиоксиамидов даны в табл. 3. Из приведенных данных следует, что введение в цепь полиоксиамидов звеньев, повышающих гибкость цепи, улучшает растворимость таких полимеров. Из полимера ПОА-ДФО, например, можно получить 15%-ный раствор в диметиладетамиде, в то время как полиоксиамид ПОА-И только набухает в этом растворителе.

Повышенной растворимостью обладают также смешанные полиоксиамиды. Такие полиоксиамиды получены совместной поликонденсацией 3,3'-диоксибензидина со смесями дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот (сополимеры ПОА-И-Т), изофталевой и дифенилоксид-

Таблица 2
Вязкость растворов ПОА-И
($c=0,5$ г/дл) в различных растворителях

Растворитель	η_{lg}	$[\eta]$
96%-ная H_2SO_4	1,16	1,30
Диметилсульфоксид	1,01	1,09
Диметилформамид + + 5% LiCl	1,35	1,58

* В качестве растворителя можно также применять N-метил-2-пирролидон.

дикарбоновой кислот (ПОА-И-ДФО) и смеси диоксибензидина и диокси-диаминодифенилсульфона (8 мол.%) с дихлорангидридом изофталевой кислоты (8% Сн-ПОА-И). Состав сополимеров, по-видимому, практически не отличается от состава исходной смеси, на что указывают близкие к количественным выходы полиоксиамидов; отсутствие заметного количества примесей «гомополимеров» в известной мере следует из данных о растворимости этих сополимеров, приведенных в табл. 4.

Таблица 3

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

Растворитель	Полиоксиамид					
	ПОА-И	ПОА-ДФО	ПОА-ДФСн	ПОА-ДФСн	Сн-ПОА-ДФО	Сн-ПОА-ДФСн
96%-ная H_2SO_4	++	++	++	++	++	++
Диметилформамид + 5% LiCl	++	++	++	++	++	++
N-Метилпирролидон	++	++	++	++	++	++
Диметилсульфоксид	+	++	++	++	++	++
Диметилацетамид	+	++	++	++	++	++
Диметилформамид	-	+	-	-	++	++

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

Известно, что введение в растворители амидного типа некоторых солей, например, хлористого лития, значительно повышает растворимость многих жесткоцепных полимеров [3]. Аналогичную роль играет, по-видимому, солянокислый диметилацетамид, образующийся в растворе при поликонденсации в довольно значительных концентрациях (~ 14 вес.%). Введение в диметилацетамид 7 вес.% солянокислого диметилацетамида (или солянокислого диметилформамида) позволяет получить в таком растворителе 5%-ный раствор полимера ПОА-И; как отмечалось выше, в чистом диметилацетамиде этот полимер только набухает.

Таблица 4

Растворимость некоторых полиоксиамидов в диметилацетамиде и диметилформамиде при $\sim 20^\circ$ *

Растворитель	ПОА-И	ПОА-Г*	ПОА-ДФО	Мольные соотношения дихлорангидридов												8% Сн-ПОА-И***	
				ПОА-И-Т ***										ПОА-И-ДФО ***			
				90/10	80/20	75/25	70/30	60/40	50/50	40/60	25/75	95/5	90/10	50/50			
Диметилацетамид	+	-	++	++	++	++	++	+	+	-	-	++	++	++	++	++	
Диметилформамид	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	

* Все указанные в таблице полимеры растворимы в амидных растворителях в присутствии 5% LiCl, а так же в конц. H_2SO_4 .

** Получен поликонденсацией диоксибензидина и терефталилхлорида, описан ранее [1].

*** Смешанные полиоксиамиды, получены совместной поликонденсацией диоксибензидина со смесью дихлорангидридов двух кислот: ПОА-И-Т—изофталевой и терефталевой, ПОА-И-ДФО—изофталевой и дифенилоксидикарбоновой.

**** Смешанный полиоксиамид получен совместной поликонденсацией изофталилхлорида и смеси диоксибензидина и диоксицидаминофенилсульфона в мольном соотношении 8:92, соответственно.

В отличие от других описываемых полиоксиамидов ПОА-ДФСн может быть выделен в двух различных модификациях. Модификация А получается при осаждении полимера водой из реакционного раствора при $\sim 20^\circ$, модификация Б — при осаждении полимера водой из реакционного раствора после 1,5 час. нагревания его при 100° . Рентгенограммы двух полученных таким образом полиоксиамидов показывают, что степень кристалличности модификации Б значительно выше, чем степень кристалличности модификации А. Кроме того, кристаллическая решетка одного поли-

мера отличается от кристаллической решетки другого. Это различие проявляется также в ИК-спектрах. В спектре полимера Б в области 1415 см^{-1} имеется максимум, который в спектре полимера А расщепляется на дублет $1415-1405\text{ см}^{-1}$. В спектре Б обе компоненты дублета в области $660-640\text{ см}^{-1}$ имеют почти одинаковую интенсивность, в то время как в спектре А компонента этого дублета 660 см^{-1} гораздо менее интенсивна. Указанные полосы поглощения, по-видимому, характерны для различных кристаллических модификаций ПОА-ДФСн, а также для его аморфного состояния. Аналогичные наблюдения были сделаны раньше при исследовании явления полиморфизма у полiamидов [4]*.

Описываемые модификации ПОА-ДФСн отличаются также по их растворимости, плотности и внешнему виду. Существенно отличается их поведение и при превращении в полибензоксазол. По данным ИК-спектров полимер Б удается полностью зациклизовать лишь при $\sim 440^\circ$, причем циклизация сопровождается частичным разложением; полимер А полностью циклизуется при $350-370^\circ$. Условия циклизации всех синтезированных полиоксиамидов приведены в табл. 5. Строение полученных полибензоксазолов подтверждается данными элементарного анализа и ИК-спектрами, в которых, как и в спектрах соответствующих специально синтезированных нами модельных соединений, наблюдается исчезновение амидных полос поглощения ($3400-3100$ и 1600 см^{-1}) и появление полос поглощения, характерных для бензоксазольного цикла (1630 , 1555 и 935 см^{-1}) [5].

Синтез модельных соединений осуществлен в две стадии из *o*-аминофенола и дихлорангидридов соответствующих дикарбоновых кислот (см. экспериментальную часть).

Отмечено, что величина η_{sp} полибензоксазолов возрастает с увеличением продолжительности термообработки и температуры (табл. 5). По-видимому, при нагревании этих полимеров происходят реакции, приводящие к увеличению молекулярного веса. Аналогичное явление отмечалось при синтезе полихиноксалинов [6].

Результаты исследования термической и термоокислительной деструкции полибензоксазолов показаны на рис. 3 и 4.

Термогравиметрический анализ описываемых полибензоксазолов (рис. 3) показывает, что температуры начала разложения на воздухе полимеров, содержащих вставки $-\text{O}-$ и $-\text{S}-$ (ПБ-ДФО и ПБ-ДФСд), и полимера ПБ-И близки ($\sim 450^\circ$). Введение группы SO_2 вызывает некоторое увеличение скорости термоокислительной деструкции.

На рис. 4, *a* представлена зависимость потери в весе от продолжительности нагревания при $\sim 550^\circ$ в вакууме для ПБ-ДФО и ПБ-ДФСд. Для сравнения приведены данные для ПБ-И и полимида, полученного из пи-

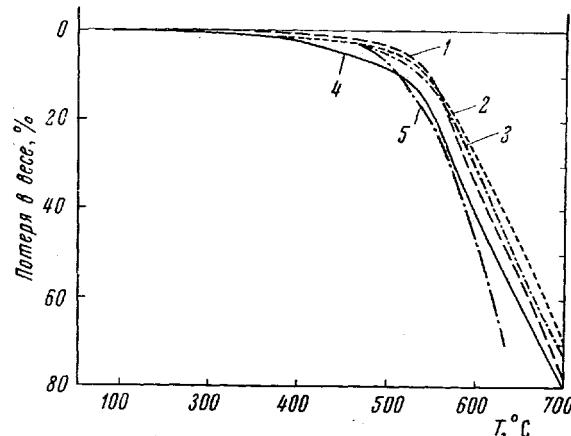
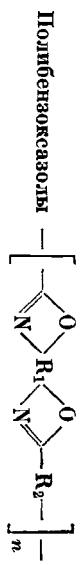


Рис. 3. Термогравиметрический анализ полибензоксазолов на воздухе (скорость подъема температуры 7°мин.). 1 — ПБ-И, 2 — ПБ-ДФСд, 3 — ПБ-ДФО, 4 — ПБ-ДФСн, 5 — Сн-ПБ-ДФСд

* Данные рентгеновской дифракции и ИК-спектров получены и интерпретированы Г. С. Марковой, Ю. К. Овчинниковым и Н. А. Словохотовой, за что авторы выражают им благодарность.

Таблица 5



Обозначение	R_1	R_2	$n_{D^2}^{25}$ исход- ного ПОА, $\delta_{d/2}$	Условия циклиза- ции **, $^{\circ}\text{C}/\text{часы}$			Потери в весе при циклиза- ции, % от теоретич.	Найдено, %			Вывеслено, %	Цвет
				$n_{D^2}^{25}$ ПБ, $\delta_{d/2}$	C	H		C	H	S		
ПБ-И			1,0 1,0	350/0,5 350/4	100 100	1,03 2,20	—	—	—	—	—	Светло- желтый
ПБ-ДФСд	То же		1,15 1,15	300/1 300/1+350/1	100 100	1,32 1,81	78,61 3,60	—	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	77,61 3,48	—	То же
ПБ-ДФСн	»		1,12	310/1	100	1,21	74,20 3,31	7,27	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	74,61 3,35	7,67	»
Сн-ПБ-ДФСн	»		0,57	370/1	118	0,60	70,23 3,47	6,76	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	69,30 3,10	7,12	Желтый
Сн-ПБ-ДФСд	То же		0,57	310/1	110	0,73	66,90 3,17	7,01	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	67,00 3,01	6,87	Светло- желтый
			0,57	300/1,5	104	0,85	64,90 3,00	13,17	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	64,75 2,90	13,29	То же

* См. табл. 1.
** Инициатор проводят при $\sim 10^{-3}$ моль ДГТ, спр.

*** Найдено, %: N 6,79; вычислено, %: N 6,97.

ромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Из рис. 4, а видно, что скорость деструкции полимера, содержащего в цепи атомы серы, выше, чем скорость деструкции полимера, содержащего в цепи атомы кислорода. Начальные скорости деструкции ПБ-ДФО и полипиромел-

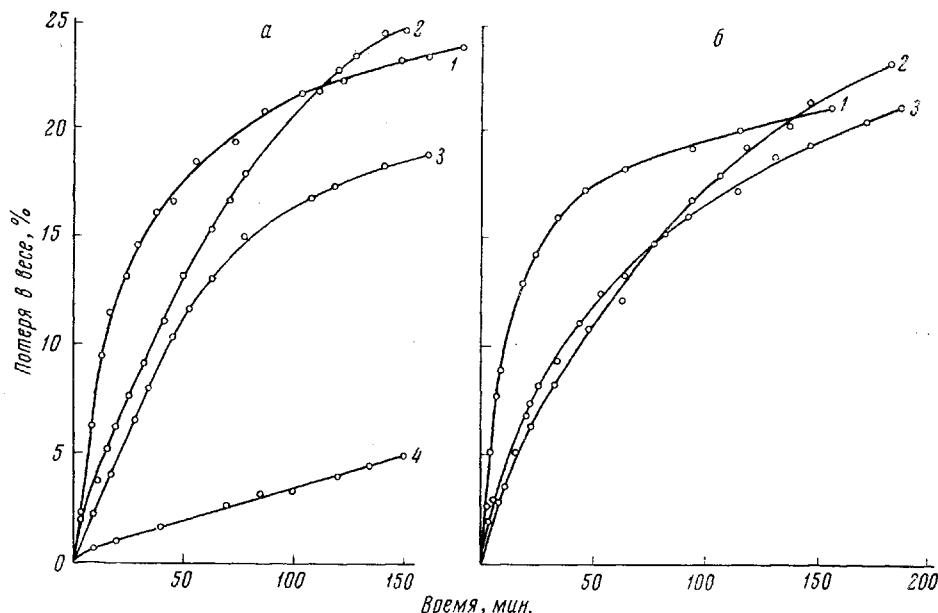


Рис. 4. Зависимость потери в весе от продолжительности нагревания в вакууме при $\sim 550^\circ$ (а) и при $\sim 500^\circ$ (б). 1а — ПБ-ДФСд, 2а — полипиромеллитимид, 3а — ПБ-ДФО 4а — ПБ-И (при $\sim 565^\circ$), 1б — ПБ-ДФСн, 2б — Сн-ПБ-ДФСд, 3б — Сн-ПБ-ДФО.

литимида, т. е. полимеров, содержащих в цепи дифенилоксидные звенья и отличающихся гетероциклическими ядрами, практически совпадают. Некоторое преимущество ПБ-ДФО заключается в замедлении распада при значительно меньших степенях деструкции. Сравнение кривых де-

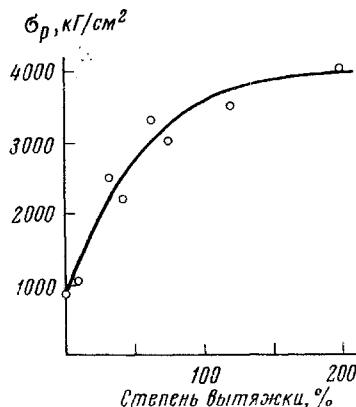


Рис. 5. Зависимость разрывной прочности полибензоксазольной пленки (ПБ-И) от степени вытяжки при циклизации

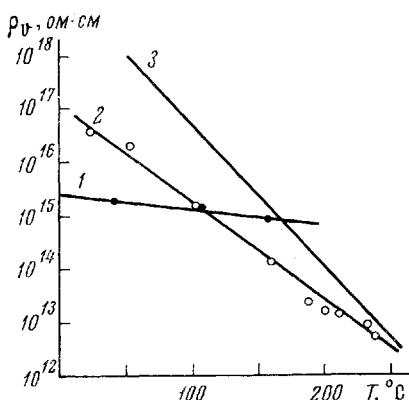


Рис. 6. Зависимость удельного объемного сопротивления полибензоксазольных пленок от температуры: 1 — ПБ-И-Т (80/20), 2 — ПБ-ДФО, 3 — H-film (из работы [8])

струкции ПБ-ДФО, ПБ-ДФСд и ПБ-И показывает, что введение в полимерную цепь «шарнирных» атомов несколько снижает термическую стабильность полибензоксазолов.

На рис. 4, б показана зависимость потери в весе от продолжительности нагревания при $\sim 500^\circ$ в вакууме для ПБ-ДФСн, Сн-ПБ-ДФО и Сн-ПБ-ДФСд. Введение группы SO_2 приводит к понижению термической устойчивости, что следует из сравнения с кривыми, изображенными на рис. 4, а. Введение группы SO_2 в кислотную компоненту (ПБ-ДФСн) приводит к большему понижению термической устойчивости, чем ее введение в аминную компоненту [2].

Устойчивость полибензоксазолов к кислотному и щелочному гидролизу оценивали на примере ПБ-И с $\eta_{\text{D}} = 1,38$ по изменению η_{D} после 4,5 час. кипячения в 10%-ных водных растворах NaOH и H_2SO_4 . В результате такой обработки η_{D} ПБ-И упала, соответственно, до 1,33 и 1,27, что свидетельствует о его довольно высокой гидролитической стабильности.

Плотность всех синтезированных полиоксиамидов и полибензоксазолов близка к $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$, причем, как правило, при циклизации наблюдается уменьшение плотности полимера.

Описываемые полиоксиамиды образуют прочные гибкие прозрачные пленки. Обычно пленки можно получить непосредственно из реакционных растворов полимеров. При этом растворитель и хлористый водород удаляют нагреванием пленок в вакууме или отмывают водой. Полиоксиамидные пленки превращают в полибензоксазольные нагреванием в вакууме в условиях, описанных в экспериментальной части.

Результаты механических испытаний полиоксиамидных и

Рис. 7. Изменение ИК-спектров полиоксиамида ПОА-И, подвергнутого нагреванию в вакууме: 1 — 194° , 1 час; 2 — 270° , 2,5 часа; 3 — 299° , 3 часа; 4 — 305° , 1,5 часа; 5 — 356° , 1 час; 6 — 356° , 45 мин. и при 450° , 80 мин

полибензоксазольных пленок приведены в табл. 6. Из полученных данных следует, что введение в макромолекулу «шарнирных» атомов и группировок, способствующих увеличению гибкости цепи, действительно приводит к ожидаемому увеличению «эластичности» полимеров, выражаемому в возрастании относительного удлинения при разрыве. При этом, как оказалось, значительно увеличивается также и разрывная прочность полибензоксазолов.

Сравнение значений разрывной прочности полиоксиамидов и соответствующих полибензоксазолов показывает, что при циклизации, за исключением случая превращения ПОА-И в ПБ-И, прочность не уменьшается, а в некоторых случаях возрастает. Последнее хорошо проявляется при циклизации полиоксиамидов, полученных с участием диоксидиаминодифенилсульфона. Относительное удлинение пленок после циклизации резко падает, по-видимому, вследствие увеличения жесткости цепи. Обычно

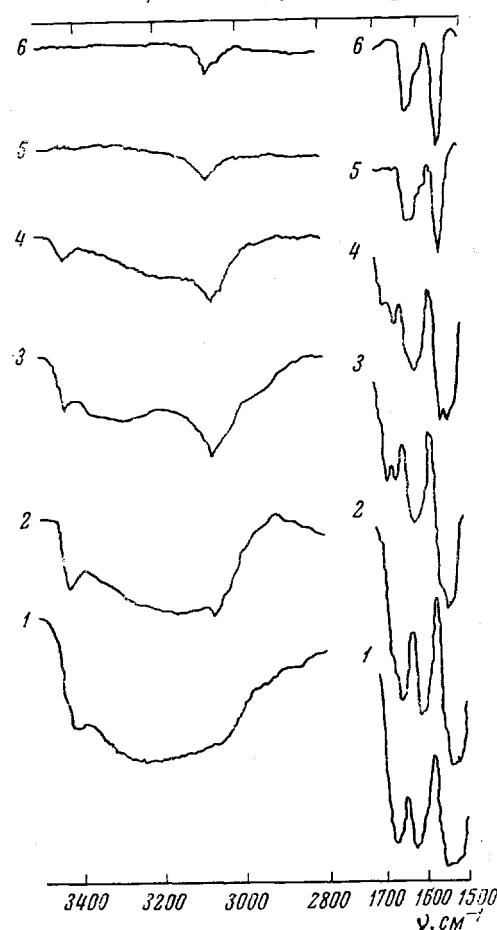


Рис. 7. Изменение ИК-спектров полиоксиамида ПОА-И, подвергнутого нагреванию в вакууме: 1 — 194° , 1 час; 2 — 270° , 2,5 часа; 3 — 299° , 3 часа; 4 — 305° , 1,5 часа; 5 — 356° , 1 час; 6 — 356° , 45 мин. и при 450° , 80 мин

Рис. 7. Изменение ИК-спектров полиоксиамида ПОА-И, подвергнутого нагреванию в вакууме: 1 — 194° , 1 час; 2 — 270° , 2,5 часа; 3 — 299° , 3 часа; 4 — 305° , 1,5 часа; 5 — 356° , 1 час; 6 — 356° , 45 мин. и при 450° , 80 мин

Таблица 6

Механические свойства полиоксиамидных и полибензоксазольных пленок при $\sim 20^\circ$ *

Полиоксиамиды	η_{lg}	Предел прочности при растяжении, kG/cm^2	Удлинение, %	Модуль упругости $\cdot 10^{-3}$, kG/cm^2	Полибензоксазолы	Предел прочности при растяжении, kG/cm^2	Удлинение, %	Модуль упругости $\cdot 10^{-3}$, kG/cm^2
ПОА-И	1,59	1660 1500—1860	32,1 24,5—39,0	59	ПБ-И	900 800—1100	2,6 2,0—3,2	31
ПОА-ДФО	1,14	1600 1420—1890	49,6 38,5—69,2	45	ПБ-ДФО	1580 1490—1620	8,4 7,5—9,8	43
ПОА-ДФСд	1,03	1390 1330—1470	37,0 26,5—50,2	—	ПБ-ДФСд	1250 1220—1280	10,9 9,2—13,1	32
ПОА-ДФСн	0,57	1150 1100—1200	13,9 10,0—17,0	46	ПБ-ДФСн	1120 1000—1200	7,1 6,5—7,7	26
Сн-ПОА-ДФО	0,55	910 850—990	49,5 42,0—53,5	41	Сн-ПБ-ДФО	1210 1200—1230	12,1 11,5—13,0	32
Сн-ПОА-ДФСд	0,57	960 870—1060	12,5 10,0—16,0	37	Сн-ПБ-ДФСд	1120 1030—1200	10,9 8,0—15,2	23
ПОА-И-Т (90/10) **	1,61	1650 1590—1670	20,4 15,2—27,5	65	ПБ-И-Т (90/10)	1690 1610—1820	6,4 5,2—7,5	40
8%Сн-ПОА-И***	0,94	1390 1280—1550	32,2 20,0—45,0	50	8%Сн-ПБ-И	1900 1780—2070	5,2 3,7—6,2	74

* Предел прочности и удлинение при разрыве определены на динамометре Поляни при скорости нагружения 1 $\text{мм}/\text{мин}$ на образцах $2 \times 10 \text{~mm}$ толщиной 6—20 μm . Приведены среднее арифметическое из пяти определений (в числителе) и минимальное и максимальное значения (в знаменателе). Модуль упругости определен на приборе описанном в [7]. ** При поликонденсации применена смесь дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в соотношении 90/10. *** При поликонденсации применена смесь диоксидиаминодифенилсульфона (8 мол. %) и диоксибензидина.

уменьшается модуль упругости, что, вероятно, связано с разрыхлением упаковки и ослаблением межмолекулярного взаимодействия; как уже отмечалось, плотность полиоксиамидов выше, чем плотность соответствующих полибензоксазолов.

Изменение механических свойств пленки ПОА-И в процессе циклизации показано в табл. 7.

Выше отмечалось, что при нагревании полибензоксазолов наблюдается увеличение их молекулярного веса (η_{lg}). На механических свойствах

Таблица 7

Изменение механических свойств пленки ПОА-И
($\eta_{lg} = 1,18$) в процессе циклизации

Условия циклизации* (температура/время), $^\circ\text{C}/\text{часы}$	Степень циклизации**, %	Предел прочности при растяжении, kG/cm^2	Удлинение, %	Модуль упругости, kG/cm^2
125/8	0	1600	48,7	55000
270/2,5	70	1560	9,7	49000
300/3	90	1600	9,5	38000
355/0,5	100	900	2,6	31000

* Циклизацию проводят при $\sim 10^{-3} \text{~mm}$ рт. ст.

** Определена по потере в весе при циклизации, контроль — по ИК-спектрам.

термическая обработка полибензоксазольных пленок практически не скавивается, что видно из данных, приведенных в табл. 8.

Вытяжка полиоксиамидной пленки в процессе циклизации существенно повышает прочность полибензоксазольной пленки. Из рис. 5 видно, что при вытяжке на 200% прочность увеличивается в 4 раза.

Изучение электрофизических свойств полимеров ПБ-И, ПБ-И-Т и ПБ-ДФО показало, что введение в цепь макромолекулы шарнирной вставки, повышающей ее гибкость, существенно влияет на поведение полимера в электрическом поле при повышенных температурах. На рис. 6 приведена кривая зависимости удельного объемного сопротивления ПБ-И-Т и ПБ-ДФО от температуры. Видно, что введение «шарнира» увеличивает

Таблица 8

Изменение механических свойств пленки-ПБ-ДФО (η_{lg}
исходного поликоксамида 1,23) в процессе
термообработки при 10^{-3} мм рт. ст.

Условия термообработки (температура/время), °С/часы	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Удлинение, %	Модуль упругости, кГ/см ²
350/1	1720	7,0	43 000
350/2	1730	7,4	43 000
350/2+400/1	1680	6,8	41 000

* Исходная пленка получена циклизацией при 350°/10⁻³ мм в течение 1 часа.

угол наклона прямой к температурной оси. Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая постоянная для этих полибензоксазолов при комнатной температуре приблизительно одинаковы и составляют $\operatorname{tg} \delta = 0,0025$, $\epsilon = 3,5$ (при частотах 400—5000 Гц) *.

Экспериментальная часть

Исходные вещества.

N,N-Диметиламид выдерживают в течение суток над P_2O_5 , перегоняют над P_2O_5 и хранят над CaH_2 ; перед поликонденсацией перегоняют над свежим CaH_2 , т. кип. 165—165,5°, n_D^{25} 1,4358.

3,3'-Диоксибензидин [9], очистка см. [2], т. пл. 292° (разл.).

4,4'-Диокси-3,3'-диаминофенилсульфон [2], т. пл. 231—232° (разл.) (из водного спирта).

Дихлорангидрид изофталевой кислоты, т. пл. 45,5—46,2° (из абс. петролейного эфира с т. кип. 33—39°).

Дихлорангидрид терефталевой кислоты, т. пл. 81,5—82,5° (из абс. *n*-гексана).

Дихлорангидрид 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты. Ди-*p*-дитолиловый эфир [10] окисляют раствором перманганата калия [11] и полученную 4,4'-дифенилоксидикарбоновую кислоту превращают в дихлорангидрид кипячением с хлористым тионилом в присутствии небольшого количества KCl [12]. Выход (из кислоты) 62%, т. пл. 89,2—89,8° (из абс. *n*-гексана). Найдено, %: Cl 24,10. $C_{14}H_8Cl_2O_3$. Вычислено, %: Cl 24,04. Литературные данные [13]: т. пл. 80—81°.

Дихлорангидрид 4,4'-дифенилдисульфидикарбоновой кислоты. 7,8 г чистой 4,4'-дифенилдисульфидикарбоновой кислоты [14] кипятят 3 часа с 20 мл хлористого тионила в присутствии нескольких капель пиридина. Выход 5,5 г (62,5%), т. пл. 87,9—88,5° (из абс. *n*-гексана).

Найдено, %: C 54,48; H 2,63; Cl 22,59.
 $C_{14}H_8Cl_2O_2S$. Вычислено, %: C 54,49; H 2,58; Cl 22,82.

Дихлорангидрид 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты [13], т. пл. 158—159° (из абс. бензола).

Модельные соединения. Модельные оксамиды синтезированы аналогично описанным ранее [1] с тем отличием, что дихлорангидрид вводят без растворителя.

N,N-Ди-(*o*-оксифенил)-4,4'-дифенилдисульфидикарбоксамид, выход 90%, т. пл. 275—276° (из водного диметилацетамида).

Найдено, %: C 71,04; H 4,56.
 $C_{26}H_{20}N_2O_5$. Вычислено, %: C 70,91; H 4,54.

N,N-Ди-(*o*-оксифенил)-4,4'-дифенилдисульфидикарбоксамид, выход 95%, т. пл. 287—288° (из водного диметилацетамида).

* Электрофизические свойства исследовали Б. К. Матвеев, В. П. Сичкарь и В. И. Упорова, которым авторы выражают благодарность.

Найдено, %: C 68,67; H 4,58; S 7,14.
 $C_{26}H_{20}N_2O_4S$. Вычислено, %: C 68,42; H 4,38; S 7,01.

N,N'-Ди-(o-оксифенил)-4,4'-дифенилсульфондикарбоксамида,
 выход 81,5%, т. пл. 420° (из водного диметилацетамида).

Найдено, %: C 64,29; H 4,39; S 6,61.
 $C_{26}H_{20}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 63,93; H 4,09; S 6,55.

Циклизация N,N'-ди-(o-оксифенил)-4,4'-дифенилсульфондикарбоксамида. 0,50 г оксиамида нагревают 2,5 час. в колбе с воздушным ходильником при 300—320°. Полученный 4,4'-ди-(бензоказолил-2)-дифенилсульфондикарбоксамид обрабатывают на холода 3%-ным раствором KOH для удаления непрореагированного оксиамида, промывают водой и перекристаллизовывают трижды из диметилформамида. Выход 65%, т. пл. 265—267°.

Найдено, %: C 74,19; H 3,72; S 1,86.
 $C_{26}H_{16}N_2O_2S$. Вычислено, %: C 74,28; H 3,80; S 7,64.

Аналогично синтезирован 4,4'-ди-(бензоказолил-2)-дифенилоксид, выход 55%, т. пл. 245° (из диметилформамида).

Найдено, %: C 77,01; H 4,00; N 6,77.
 $C_{26}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: C 77,22; H 3,96; N 6,93.

4,4'-Ди-(бензоказолил-2)-дифенилсульфондикарбоксамида нагревают 4 часа при 250° в 4 мл полифосфорной кислоты в атмосфере аргона. Смесь охлаждают до 100° и выливают на лед. Осадок отфильтровывают, обрабатывают на холода 3%-ным раствором KOH, промывают водой, спиртом и эфиром. Выход 94% (неочищ.), т. пл. 385—387° (из диметилформамида).

Найдено, %: C 68,45; H 3,64; S 7,52;
 $C_{26}H_{16}N_2O_4S$. Вычислено, %: C 69,0; H 3,54; S 7,07.

Полимеры и пленки из них. Полиоксиамиды и полибензоказолы получают по методике, описанной ранее [4]. Поликонденсацию проводят с количествами молямолов 0,5—5 г. Выходы полиоксиамидов близки к количественным.

Термическая деструкция полибензоказолов исследована на термовесах в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм. Образец полиоксиамида (~ 150 мг) помещают в вакуумные термовесы и подвергают циклодегидратации в течение 1 часа при 350°/10⁻³ мм. Затем этот образец деструктируют при постоянной температуре, снимая кинетику изменения веса. Такая методика позволяет избежать соприкосновения образца с воздухом.

Для приготовления пленок растворов полиоксиамида, полученный в результате поликонденсации, наносят ровным тонким слоем на стеклянные пластинки и высушивают в течение 10—15 мин при ~ 100 ° на воздухе*.

Для удаления остатков растворителя и хлористого водорода пленки отмывают водой до отрицательной реакции на хлор (проба Бельштейна), а затем высушивают 8 час. при 125°/10⁻³ мм. Нагревание пленок в этих условиях без предварительной отмычки водой также приводит к полному удалению HCl и диметилацетамида, однако сопровождается некоторым уменьшением молекулярного веса полиоксиамида.

Изменение η_{sp} в результате различной обработки пленки ПОА-И** приведены ниже:

Исходный полимер ***	1,60
После отливки пленки и прогрева 10 мин. при 100° ****	1,66
После прогрева при 150°/10 ⁻³ мм 4 часа	1,24
Кипячение в воде 4 часа, сушка при 100°/10 ⁻² мм	1,25
Отмыка хладной водой, сушка при 100°/10 ⁻² мм	1,50
Экстракция водой в аппарате Сокслета, сушка при 100°/10 ⁻² мм	1,65

* Пленку ПОА-ДФСи после нанесения реакционного раствора на стеклянную пластинку высушивают в вакуум-эксикаторе в течение нескольких дней при комнатной температуре, так как при повышенной температуре в присутствии растворителя происходит кристаллизация этого полимера, что приводит к образованию непрозрачной хрупкой пленки.

** Во всех случаях проба Бельштейна на хлор в образцах отрицательна.

*** Полимер осажден из реакционного раствора водой, отмыт до отрицательной реакции на хлор и высущен при 100°/10⁻² мм.

**** Пленка растворена в диметилформамиде с добавкой 5% LiCl, полимер осажден из раствора водой и обработан как указано в примечании ***.

Полиоксиамидные пленки превращают в полибензоксазольные нагреванием их при 10^{-3} мм и температуре выше 300° . Процесс циклизации контролируют по изменению ИК-спектров пленок. Полное исчезновение полосы поглощения 1660 cm^{-1} (амид I) указывает на завершение процесса циклизации (рис. 7, сравните [15]).

Элементарный анализ всех описанных в работе соединений выполнен К. А. Салмурской, за что авторы выражают ей благодарность.

Выводы

1. Синтезированы новые термостабильные полибензоксазолы, содержащие в цепи атомы кислорода, серы и группу SO_2 , способствующие увеличению гибкости полимерной цепи.

2. Эти полимеры образуют прочные гибкие пленки и устойчивы на воздухе до $400-450^\circ$.

3. Исследованы некоторые механические, электрофизические и другие свойства полученных пленок.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясников, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович. Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.
2. А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., A9, 1782, 1967.
3. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui, Makromolek. Chem., 77, 41, 1964; J. Preston, J. Polymer Sci., A4, 529, 1966.
4. A. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
5. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, 19, 1855, 1963.
6. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., A3, 1013, 1965.
7. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, А. Т. Ломакин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 21.
8. L. Amborski, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Developm., 2, 189, 1963.
9. Герм. пат. № 727869, 1942; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.
10. J. Reilly, P. Drummond, H. Backett, J. Chem. Soc., 1927, 62.
11. J. Golden, J. Chem. Soc., 1961, 1604.
12. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, Докл. АН СССР, 109, 312, 1956.
13. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Докл. АН СССР, 166, 91, 1966.
14. А. Kucsmán, I. Kapovits, Acta chimica Acad. Sci. Hungarica, 34, 71, 1962.
15. T. Kubota, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.

POLYBENZOXAZOLES. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE POLYMERS WITH ATOMS OF OXYGEN AND SULPHUR IN THE CHAIN

*V. S. Yakubovich, N. N. Voznesenskaya, G. I. Braz, I. E. Kardash,
A. Ya. Ardashnikov, A. N. Pravednikov, A. Ya. Yakubovich*

Summary

Novel aromatic polybenzoxazoles with «hinge» atoms and groups such as $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ which increase the chain flexibility, have been synthesized. The polymers have been prepared by a two-stage synthesis and give strong flexible, transparent films. The mechanical, electrophysical and other properties of the films have been described. The new polybenzoxazoles are stable in air to $400-450^\circ\text{C}$.