

образования полимера под воздействием наполнителя, ответственные за повышение жесткости и температуры текучести, происходят в основном в процессе формирования образцов.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
30 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Слинякова, В. В. Нижник, И. А. Усков, В. П. Соломко, А. С. Нижник, Коллоидн. ж., 28, 123, 1966.
2. E. Guth, J. Appl. Phys., 16, 20, 1945.

УДК 541.64+678.675

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИ-2,6-БЕНЗТИАЗОЛОВ *

B. B. Коршак, M. M. Тепляков, A. D. Максимов

В последнее время в литературе появились сообщения о синтезе поли-2,6-бензтиазолов (ПБТ), которые были получены в среде растворителя при повышенной температуре [1—3]. Ароматические ПБТ обладают исключи-

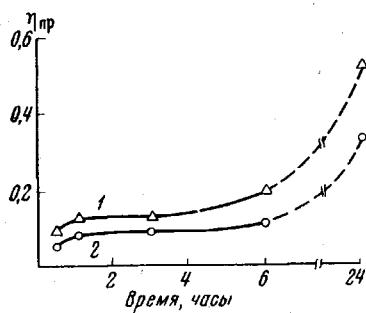


Рис. 1

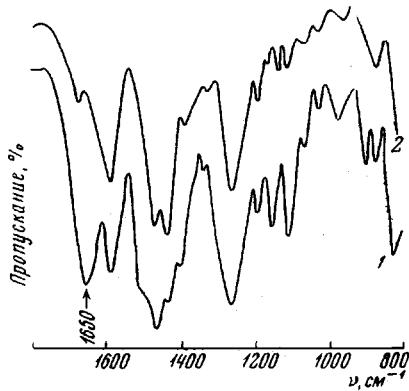


Рис. 2

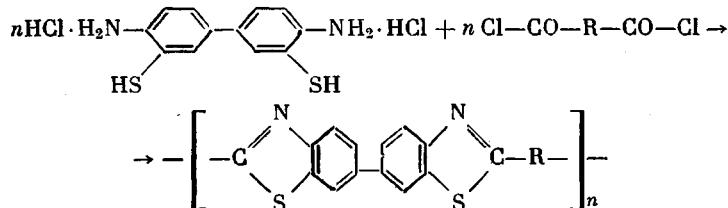
Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полимера, полученного на первой стадии, на основе ДМБ и хлорангидрида изофталевой кислоты от продолжительности реакции:

1 — в отсутствие пиридиния; 2 — в присутствии пиридиния (4 моля на 1 моль ДМБ)

Рис. 2. ИК-спектры нециклизованного (1) и циклизованного (2) полимеров на основе ДМБ и хлорангидрида изофталевой кислоты

тельно высокой термостойкостью и химической стойкостью, но не растворимы ни в одном из органических растворителей.

Целью данной работы был синтез ПБТ в две стадии с тем, чтобы на первой стадии попытаться получить растворимые в органических растворителях нециклизованные полимеры, а также получить некоторые новые ПБТ. Образование ПБТ можно представить следующей схемой:



* Материал доложен на научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева в ноябре 1965 г.

Первую стадию осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации в диметилацетамиде (ДМА) [4]. На рис. 1 приведена зависимость приведенной вязкости полимера, полученного на основе дихлоргидрата 3,3'-димеркаптобензидина (ДМБ) и дихлорангидрида изофталевой кислоты, от продолжительности реакции. Из рис. 1 видно, что при -20° увеличение приведенной вязкости прекращается через два часа и дальнейшее увеличение ее имеет место лишь при длительном стоянии реакционной смеси при комнатной температуре. Введение пиридина как акцептора хлористого водорода не привело к повышению вязкости полимера.

Полимеры, полученные на основе ДМБ и адициновой, себациновой и изофталевой кислот, были растворимы в крезоле, диметилформамиде

Свойства продуктов взаимодействия ДМБ с хлорангидридами дикарбоновых кислот

Полимер №	$-\text{R}-$	I стадия			II стадия			
		$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	элементарный сост., %		т. разг., мл/г, $^{\circ}\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	элементарный сост., %	
			вычислено	найдено			вычислено	найдено
1	$-(\text{CH}_2)_4-$	0,18	C 60,30 H 5,06 N 7,81 S 17,88	60,91 5,30 7,61 16,32	325	0,19	C 67,04 H 4,37 N 8,68 S 19,88	68,80 4,48 8,11 19,01
2	$-(\text{CH}_2)_8-$	0,10	C 63,73 H 6,30 N 6,75 S 15,47	64,32 6,83 6,74 14,98	100	0,12	C 69,80 H 5,85 N 7,40 S 16,94	69,97 5,95 7,15 16,38
3		0,54	C 63,46 H 3,70 N 7,13 S 16,91	64,08 3,65 7,40 16,94	320	0,52	C 70,15 H 2,94 N 8,18 S 18,72	70,80 2,82 8,13 18,14
4		0,74	C 63,46 H 3,70 N 7,13 S 16,91	63,88 3,84 7,26 15,30	600	0,73	C 70,15 H 2,94 N 8,18 S 18,72	70,92 2,42 7,92 17,99
5		0,24	C 68,69 H 3,99 N 6,16 S 14,10	69,95 4,20 6,07 13,62	400	0,25	C 74,61 H 3,37 N 6,70 S 15,32	74,82 3,61 6,57 14,55
6		0,18	C 66,36 H 3,85 N 5,95 S 13,62	67,65 3,20 5,68 14,09	400	0,19	C 71,86 H 3,24 N 6,45 S 14,76	72,35 3,57 6,22 14,70
7		0,25	C 67,71 H 3,75 N 11,60 S 13,27	65,23 3,40 9,65 13,64	350	0,25	C 69,93 H 3,16 N 12,54 S 14,36	70,03 3,38 12,12 14,31
8		0,32	C 58,68 H 3,28 N 7,63 S 17,40	60,11 3,65 7,34 16,48	450	0,36	C 65,04 H 2,42 N 8,43 S 19,29	66,76 2,61 8,13 18,78
9	$-(\text{CH}_2)_8-$	0,14	C 63,59 H 5,08 N 6,95 S 16,20	64,30 5,20 6,23 15,50	220	0,15	C 69,97 H 4,39 N 7,79 S 17,83	70,61 4,25 7,42 17,41
10		0,42	C 63,46 H 3,70 N 7,13 S 16,91	63,80 3,59 7,42 16,79	350	0,42	C 70,15 H 2,94 N 8,18 S 18,72	70,12 3,00 8,01 18,52

и диметилсульфоксида при нагревании. Получение смешанных полимеров на основе изофталевой и себациновой и изофталевой и терефталевой кислот (при их мольном соотношении 1 : 1) не привело к улучшению их растворимости.

Вторая стадия синтеза ПБТ заключалась в полициклизации в вакууме при 300° полимеров, полученных на первой стадии. Образование полициклических полимеров было подтверждено данными элементарного анализа,

результаты которого приведены в таблице, а также данными ИК-спектроскопии (рис. 2). Из рис. 2 видно, что переход от нециклизованного поли-

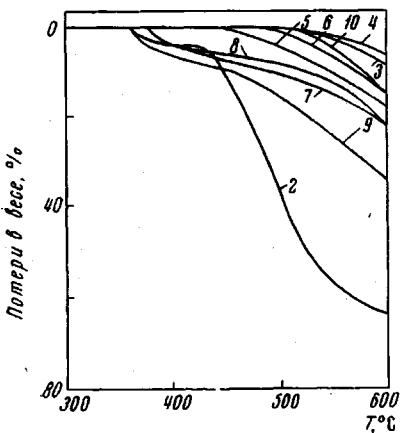


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ПБТ (в воздухе; скорость повышения температуры 10° в мин.). Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

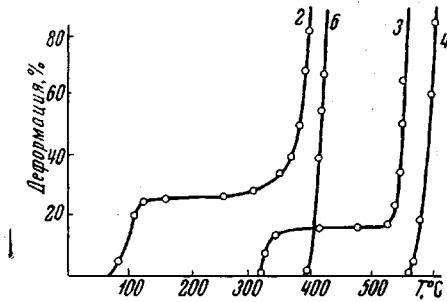


Рис. 4. Термомеханические кривые ПБТ. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

мера к ПБТ сопровождался исчезновением интенсивной полосы поглощения в области 1650 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний карбонильной группы.

Полученные гомо- и смешанные ПБТ представляли собой порошкообразные продукты, нерастворимые в органических растворителях и растворимые без разложения в концентрированной H_2SO_4 .

Термостойкость ПБТ была исследована при помощи термогравиметрического анализа (рис. 3). Термостойкость ПБТ на основе алифатических кислот значительно ниже, чем термостойкость ПБТ на основе ароматических кислот. Наибольшей термостойкостью обладают ПБТ на основе изофталевой, терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот и 4,4'-дикарбоксифенилоксида.

На рис. 4 представлены термомеханические кривые некоторых ПБТ, из которого видно, что введение метиленовых групп в основную цепь макромолекулы ПБТ не только понижает термостойкость, но и приводит к значительному уменьшению их теплостойкости.

Экспериментальная часть

Дихлоргидрат ДМБ получен по реакции Герца [5], температура разложения 216°. Найдено, %: S 20,07%. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: S 19,99.

Хлорангидриды дикарбоновых кислот получали обработкой соответствующих кислот тионилхлоридом. Температуры плавления хлорангидридов ароматических кислот и температуры кипения алифатических кислот соответствовали литературным данным [6—11].

Синтез ПБТ. В раствор ДМБ в DMA при —20° в токе азота при интенсивном перемешивании постепенно вводили твердый хлорангидрид дикарбоновой кислоты. Образующийся полимер осаждали водой и промывали до отсутствия реакции на ион хлора. Полициклизацию полимеров осуществляли в вакууме (1 мм) при 300° в течение 5 час. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в конц. H_2SO_4 определяли при 20°.

Выводы

1. Двухстадийным методом получены поли-2,6-бензтиазолы с образованием на первой стадии растворимых в органических растворителях полимеров.

2. Получены новые гомо- и смешанные поли-2,6-бензтиазолы, обладающие высокой термостойкостью.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

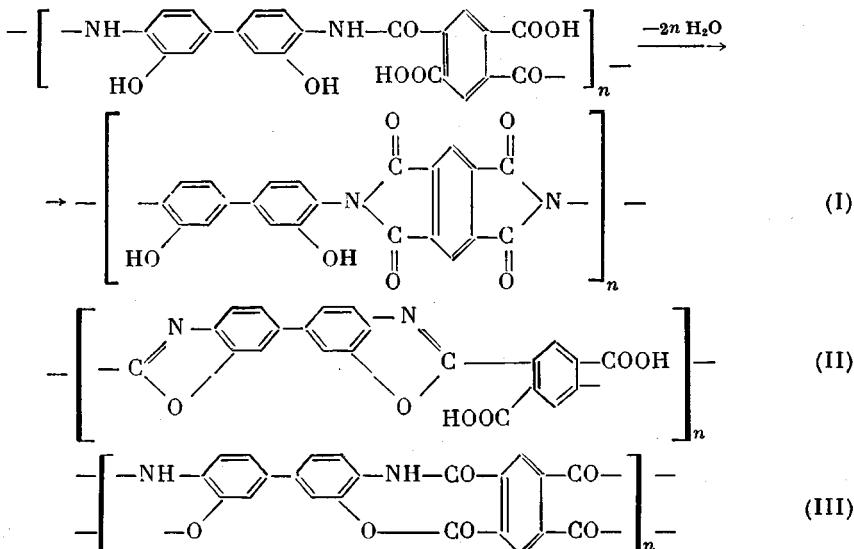
1. I. Imai, I. Taoka, K. Uno, I. Iwakura, Makromolek. Chem., 83, 167, 1965.
2. I. Imai, K. Uno, I. Iwakura, ibid., 83, 197, 1965.
3. P. M. Hengenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine, J. Polymer Sci., A3, 1665, 1965.
4. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
5. R. Negz, Герм. пат. 360690, 1887.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
7. C. Libermann, M. Kardos, Ber., 46, 211, 1913.
8. T. S. Work, J. Chem. Soc., 1940, 1315.
9. H. C. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
10. F. Meyer, K. Dahlem, Liebig's Ann. Chem., 326, 311, 1903.
11. A. Klinkhardt, J. prakt. Chem., 25, 41, 1882.

УДК 541.64+678.675

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИ- И МЕТОКСИГРУППЫ

И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников

Известно, что конденсацией пиромеллитового диангидрида с различными ароматическими диаминами получают полиамидокислоты, при термообработке которых образуются ароматические полиимиды [1, 2]. Нами в качестве ароматического диамина был взят 3,3'-диоксибензидин (DOB). При термообработке полимера, получаемого при конденсации его с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА), теоретически возможно образование имидной (I), бензоксазольной (II) и лестничной эфироамидной (III) структур:



Представляло интерес выяснить направление реакции термической дегидратации и свойства образующихся продуктов.