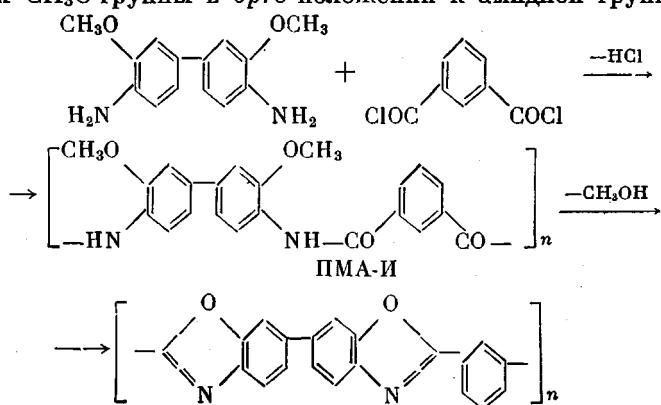


О ЦИКЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-*o*-МЕТОКСИАМИДОВ В ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ

A. Я. Якубович, В. С. Якубович

В недавно опубликованном патенте по получению полибензоксазолов [1] имеется указание на возможность использования бис-(*o*-метоксиаминов) для получения полиамидов, которые способны превращаться в полибензоксазолы.

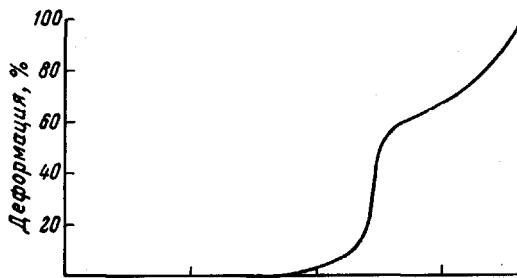
В связи с проводимыми в нашей лаборатории исследованиями полибензоксазолов нам представлялось интересным изучить превращения в полибензоксазолы ароматических полиамидов, содержащих вместо гидроксильных CH_3O -группы в *ортого*-положении к амидной группе:



Возможность подобной циклизации полиметоксиамидов мы изучали на примере поли-(3,3'-диметокси-4,4'-изофталамидодифенила) (ПМА-И), полученного низкотемпературной поликонденсацией *o*-дианизидина с дихлорангидридом изофталевой кислоты в растворе. Этот полимер, так же как соответствующий полиоксиамид поли-(13,3'-диокси-4,4' -изофталамидодифенил) (ПОА-И) [2, 3], образует прочные гибкие прозрачные пленки и растворим в конц. H_2SO_4 , N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде и амидных растворителях в присутствии хлористого лития.

Термомеханическая кривая полимера ПМА-И (см. рисунок) указывает на появление вязкой текучести выше 300°. Рентгенограмма полимера показывает, что он аморфен. Пленка ПМА-И имеет предел прочности при растяжении при 20° 1200 кГ/см² и разрывное удлинение 8%.

С целью превращения ПМА-И в соответствующий полибензоксазол пленку из этого полимера подвергали нагреванию в вакууме 10⁻² мм при температурах от 200 до 300° с интервалами в 20°. При каждой температуре пленку выдерживали в течение 1 часа и после этого записывали ее ИК-спектр. Как показали спектрограммы, в процессе такой обработки интенсивность полосы поглощения амид I при 1680 см⁻¹ не меняется, из чего можно заключить, что циклизация полиметоксиамида с заметной скоро-



Термомеханическая кривая поли-(3,3' - диметокси-4,4'-изофталами-
додифенила)

стью не происходит даже при 300° ; отметим, что циклизация полиоксиамида ПОА-И в полибензоксазол происходит при этой температуре более, чем на 80% [4]. При повышении температуры выше 300° пленка полиметоксиамида около 310° плавится; следовательно, превращение полиметоксиамида изделия в полибензоксазольное становится в этих условиях невозможным.

При нагревании ПМА-И при $340^\circ/10^{-2}$ мм полимер переходит в вязко-текущее состояние и при этом наблюдается интенсивное газовыделение, которое приблизительно через час прекращается; расплав превращается в твердую хрупкую стекловидную массу светло-коричневого цвета. Потеря в весе при термообработке примерно в полтора раза превышает ожидаемую при превращении в полибензоксазол с отщеплением вычисленного количества метанола.

Полученный таким образом полимер, в отличие от исходного полиметоксиамида, нерастворим в амидных растворителях, только частично растворим в конц. H_2SO_4 и сильно в ней набухает, причем при этом появляется заметная флуоресценция, характерная для растворов полибензоксазолов [2].

Таким образом, полиметоксиамид при 340° претерпевает разложение, которое сопровождается спшивкой и образованием бензоксазольных циклов. На последнее указывает также появление полосы поглощения бензоксазольного цикла при 935 cm^{-1} в ИК-спектре полимера.

С целью повышения температуры вязкого течения полиметоксиамида до значений, которые позволили бы вести циклизацию при температуре ниже его течения, был синтезирован смешанный полимер поликонденсацией изофталилхлорида с *o*-дианизидином и 3,3'-диоксибензидином.

При нагревании этого смешанного полиамида даже до 380° , как мы и ожидали, не происходит его перехода в вязко-текущее состояние. Последнее является следствием того, что циклизация оксиамидных звеньев в таком полимере начинается при обычных температурах циклизации полиметоксиамидов (200 — 250°) и приводит к значительному увеличению жесткости полимерных цепей благодаря возникновению бензоксазольных звеньев к моменту начала циклизации метоксиамидных звеньев. ИК-спектр пленки этого смешанного полиамида, подвергнутой нагреванию в вакууме при 380° , полностью соответствует спектру поли-(2,2'-*m*-фенилен-6,6'-дибензоксазола), полученного циклизацией полиоксиамида ПОА-И.

Однако в этом случае, несмотря на отсутствие перехода в вязко-текущее состояние, наблюдается частичное разложение полимера в процессе циклизации. Пленка полимера, хотя и сохраняет свою форму, но становится хрупкой. Кроме того, потеря в весе при циклизации, как и в случае ПМА-И, также превышает рассчитанную по суммарному отщеплению воды и метанола, а полимер только частично растворяется в конц. H_2SO_4 .

Таким образом, результаты исследования поведения поли-(3,3'-диметокси-4,4'-изофталамидодифенила) при повышенных температурах показывают, что в случае ароматических поли-*o*-метоксиамидов температура их деметанолирования, как и следовало ожидать, лежит намного выше, чем температура дегидратации поли-*o*-оксиамидов. Это приводит к тому, что реакция образования бензоксазольных циклов в полиметоксиамидах сопровождается значительной деструкцией полимера и образованием спицкой структуры.

Экспериментальная часть

o-Дианизидин, т. пл. 137 — 138° .

3,3'-Диоксибензидин получали, как описано в [5].

Дихлорангидрид изофталевой кислоты, т. кип. $128^\circ/8$ мм, т. пл. $45,5$ — $46,2^\circ$ (из петролейного эфира с т. кип. 33 — 39°).

N,N-Диметилакетамид и *N*-метилпирролидон перегоняли перед проведением поликонденсации над CaH_2 , т. кип. 165 — $165,5^\circ$ и $94,5$ — $95^\circ/19$ мм, соответственно.

Полимеры получали по методике, аналогичной описанной для синтеза поликсиамидов [2].

Для получения поли-(3,3'-диметокси-4,4'-изофталамидодифенила) было взято, 0,8715 г *o*-дианизидина, 0,7251 г изофталилхлорида и 10 мл N-метилпирролидона, содержащего 2,5% LiCl. Выход количественный, $\eta_{1g} = 1,18 \text{ дL/g}$ (0,5 г полимера в 100 мл конц. H_2SO_4 при 25°).

Найдено, %: C 69,20; H 5,10.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 70,59; H 4,82.

После термообработки этого полимера при $340^\circ / 10^{-2} \text{ мм}$ в течение 1 часа: найдено, %: C 75,58; H 4,09.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (звено поли-(2,2'-*m*-фенилен-6,6'-дibenзоксазола), вычислено, %: C 77,42; H 3,24.

При получении смешанного полиамида было взято 0,3070 г *o*-дианизидина, 0,2423 г 3,3'-диоксибензидина, 0,4878 г изофталилхлорида и 6 мл N,N-диметилацетамида. Выход количественный, $\eta_{1g} = 1,31 \text{ дL/g}$.

После термообработки при $380^\circ / 10^{-2} \text{ мм}$ в течение 1 часа найдено, %: C 75,86; H 3,81.

Пленки из полимеров готовили по методике, описанной в [3].

Анализы выполнены в группе К. А. Самурской, за что авторы выражают ей благодарность.

Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией *o*-дианизидина с дихлорангидридом изофталевой кислоты в растворе получен высокомолекулярный линейный поли-(3,3'-диметокси-4,4'-изофталамидодифенил) (ПМА-И), образующий прочные прозрачные пленки.

2. Исследовано поведение ПМА-И при повышенных температурах. Установлено, что до 300° полимер не изменяется, а при 340° переходит в вязкотекучее состояние; при этом происходит деструкция полимера, сопровождающаяся образованием бензоксазольных циклов и сшитой структуры.

3. Продукт совместной поликонденсации 3,3'-диокси- и 3,3'-диметоксибензидина с изофталилхлоридом циклизуется при 380° с образованием бензоксазольной структуры без перехода в вязкотекучее состояние, но при этом также частично разлагается и сшивается.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Angelo, C. E. Vegg, Франц. пат., 1399076, 1965; Chem. Abstrs, 64, 3775, 1966.
2. 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.
3. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А9, 1973, 1967.
4. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
5. А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А9, 1782, 1967.