

УДК 678.67:678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ НА ИХ СВОЙСТВА

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

Как указывалось нами ранее [1—4], полибензоксазолы, полученные с использованием в качестве исходных продуктов *бис-о*-аминофенолов с различными заместителями при центральном углеродном атоме, отличаются высокой термостойкостью в сочетании с хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей. Настоящее исследование является продолжением изучения влияния заместителей при центральном углеродном атоме *бис-о*-аминофенола на различные свойства полимеров. Нами получен ряд новых полибензоксазолов, структурные формулы и некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

С целью доказательства строения полибензоксазолов было синтезировано модельное соединение — 2,2'-диметил-5,5'-дибензоксазолметилфенилметан конденсацией *бис-о*-аминофенола с уксусным ангидридом. ИК-спектры этого модельного соединения и полимеров имеют три характерные для бензоксазольных циклов полосы поглощения в областях 1550—1595, 1470—1495 и 930—940 см^{-1} (для полибензоксазолов, полученных нами ранее [4], полосы поглощения, соответствующие бензоксазольному циклу, лежат в областях 1550—1590, 1480—1490 и 930—950 см^{-1}). Следует заметить, что Басигнана и сотр. [5] также указывают на наличие трех характерных полос поглощения (1613—1656, 1515—1582 и 900—937 см^{-1}) в ИК-спектрах бензоксазолов. По-видимому, в нашем случае некоторое смещение полос поглощения, соответствующих колебаниям в бензоксазольном цикле, связано с наличием заместителя в положении 5 бензоксазола.

Элементарный состав синтезированных полимеров хорошо согласуется с рассчитанным для полимеров, имеющих бензоксазольную структуру.

Стойкость полимеров к термо- и термоокислительной деструкции была изучена на примере продуктов, содержащих *м*-фениленовый радикал в основной цепи. С этой целью были сняты термогравиметрические кривые в атмосфере инертного газа (аргон) и на воздухе. Из рисунка, а видно, что при нагревании в инертной атмосфере полимеры начинают разлагаться в интервале 350—500°, причем при температурах 500—600° потеря в весе не превышает 20—40%. Наилучшую стойкость к термодеструкции показал полимер, содержащий флуореновый радикал. Этот полимер сохраняет 55% исходного веса при нагревании до 900°.

При испытании на воздухе (рисунок, б) полимеры начинают деструктироваться в интервале тех же температур, что и в инертной атмосфере, однако при 600° наблюдается значительное изменение веса, а при 700° образцы практически разлагаются нацело. По данным термогравиметрического анализа можно сделать вывод, что в зависимости от характера заместителя стойкость к термической деструкции уменьшается в следующей

Таблица 1

Структура и некоторые свойства синтезированных полимеров

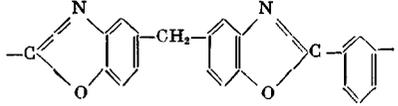
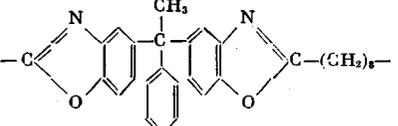
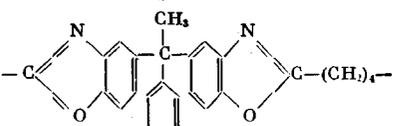
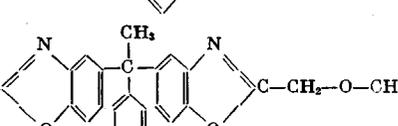
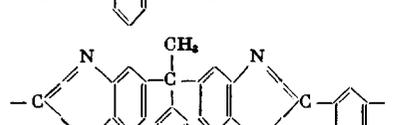
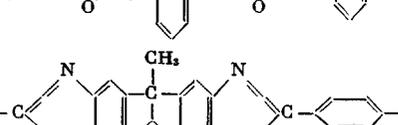
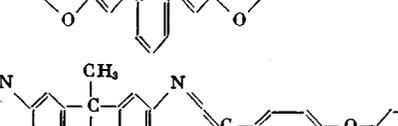
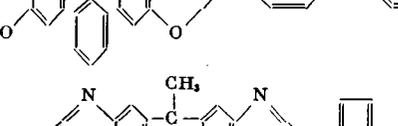
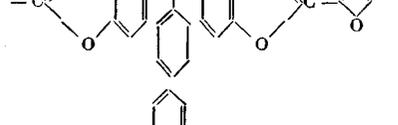
Полимер, №	Структурная формула	Приведенная вязкость в трикрезоле при 20°, д/г	Температура начала разложения, °С	Структура
I		—	500*	Аморфная
II		0,30	350	То же
III		0,26	350	» »
IV		0,22	200	» »
V		0,15	350	» »
VI		0,12	300	» »
VII		0,12	350	» »
VIII		0,11	320	» »
IX		0,17	350*	» »

Таблица 1 (продолжение)

Полимер. №	Структурная формула	Приведенная вязкость в трикрезоле при 20°, д.л.г	Температура начала разложения, °С	Структура
X		0,27	400	Низкокристаллическая
XI		0,28	400	Аморфная
XII		0,25	300	То же
XIII		0,18	450*	» »
XIV		0,15	400	» »
XV		0,15	350	» »
XVI		0,15	300	» »

* Скорость повышения температуры 3°/мин.; в остальных случаях — 10°/мин.

последовательности: флуорен, метилен, изопропилиден, изопропилиден + метил в боковой цепи, дифенилметан, метилфенилметан. В случае окислительной деструкции эта зависимость выглядит следующим образом: метилен, изопропилиден, флуорен, а далее эта последовательность сохраняется такой же, как и для термической деструкции.

Вновь полученные полимеры, как и синтезированные ранее [4], обладающая высокой термостойкостью, растворяются в широком круге органических растворителей (табл. 2), за исключением полимера, содержащего метиленовый радикал при центральном углеродном атоме. Сравнивая данные, приведенные в табл. 2, с ранее полученными [4], можно сделать вы-

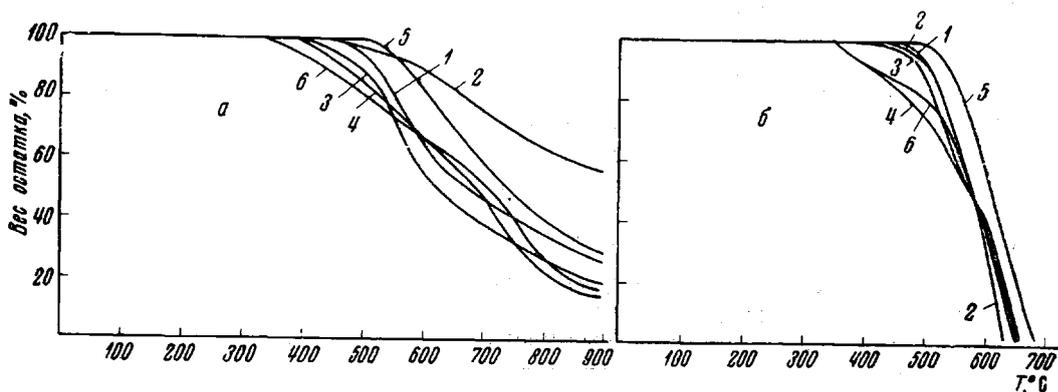
Растворимость полибензоксазолов

Полимер, №	Растворители									
	хлороформ	тетрагидрофуран	пиридин	бензиловый спирт	тетрагидроэтан	муравьиная кислота	трикрезол	серная кислота	диметилформамид	бензол
I	6	6	6	6	6	6	6	1	6	6
II	1	2;4	1	4	4	2,4	2;4	1	4	1
III	1	2;4	1	2;4	4	5	2;4	5	4	5
IV	3;5	5	5	5	5	6	3;4	5	4	5
V	1	2;4	4	4	4	6	2;4	1	3;4	3;5
VI	1	2;4	2;4	4	4	6	2;4	1	3;5	3;5
VII	1	1	1	4	1	6	2;4	1	2;4	3;5
VIII	1	1	1	4	3;4	6	2;4	1	2;4	2;4
IX	1	1	1	1	1	6	1	1	1	1
X	1	2;4	1	2;4	2;4	6	1	2;4	3;5	—
XI	1	3;5	2;5	5	4	6	1	2;4	6	—
XII	2;5	6	5	5	3;5	6	2;5	2;4	5	—
XIII	1	5	2;4	4	4	6	1	1	5	—
XIV	1	5	2;4	4	2;4	6	1	1	5	—
XV	1	1	2;4	5	2;4	6	1	1	4	—
XVI	2;4	6	2;4	4	4	6	1	1	—	—

Примечание. 1 — растворим при комнатной температуре; 2 — частично растворим при комнатной температуре; 3 — нерастворим при комнатной температуре; 4 — растворим при нагревании; 5 — частично растворим при нагревании; 6 — нерастворим при нагревании.

вод о том, что, как и следовало предполагать, растворимость полибензоксазолов понижается при уменьшении объема заместителя при центральном углеродном атоме, в то время как термостойкость находится в обратной зависимости.

В зависимости от природы остатка дикарбоновой кислоты в полимерной цепи термостойкость полимеров уменьшается в следующей последовательности (с учетом ранее полученных данных [4]): изофталевая, терефталевая, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновая, 2,5-фурандикарбоновая, дигликолевая, адипиновая, себациновая. Растворимость полимеров понижается в следующем ряду кислот: себациновая, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновая, адипиновая, изофталевая, 2,5-фурандикарбоновая, терефталевая, дигликолевая.



Результаты динамического и термогравиметрического анализа полимеров: а — испытания в атмосфере аргона, б — испытания на воздухе. Скорость подъема температуры 3°/мин:

1 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазол-2,2-пропан; 2 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазол-9,9-флуорен; 3 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-7,7'-диметил-5,5'-добензоксазол-2,2'-пропан; 4 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазолметилфенилметан; 5 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазолметан; 6 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазолдифенилметан

Экспериментальная часть

Модельные соединения. 2,2'-Диметил-5,5'-добензоксазолметилфенилметан. В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 3,0136 г бис-(3-амино-4-оксифенил)метилфенилметана (т. пл. 146,1—147,5° (из водно-диоксановой смеси)) и 9,5 г уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают при кипении уксусного ангидрида в течение 12 час. Затем при пониженном давлении отгоняют уксусный ангидрид и уксусную кислоту. Остаток нагревают при 270° и остаточном давлении 2 мм в течение 2 час. Выход неочищенного продукта почти количественный, т. пл. 89—91° (из водно-метанольной смеси).

Найдено, %: С 77,49; Н 5,49; N 7,86.
C₂₄H₂₀N₂O₂. Вычислено, %: С 78,24; Н 5,47; N 7,61.

Полимеры были получены конденсацией в расплаве бис-*о*-аминофенолов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот по описанной ранее методике [4].

Выводы

1. Конденсацией бис-(3-амино-4-оксифенил)метана, бис-(3-амино-4-оксифенил)метилфенилметана, бис-(3-амино-4-оксифенил)дифенилметана и 9,9-бис-(3-амино-4-оксифенил)флуорена с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот синтезированы новые полибензоксазолы.

2. Исследовано влияние заместителей при центральном углеродном атоме полибензоксазолов и радикалов в основной цепи на термостойкость и растворимость полимеров.

3. Показано, что растворимость полибензоксазолов понижается при уменьшении объема заместителя при центральном углеродном атоме, в то время как термостойкость находится в обратной зависимости.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, А. А. Изыняев, Авт. свид. СССР 170659, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Докл. АН СССР, 163, 116, 1965.
3. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
4. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., 8, 1599, 1966.
5. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. Acta, 19, 1885, 1963.

EFFECT OF STRUCTURE OF SOME POLYBENZOXAZOLES ON THEIR PROPERTIES

V. V. Korshak, G. M. Tseitlin, A. I. Pavlov

Summary

Chemical resistance of poly-2,2'-(*m*-phenylene)-5,5'-dibenzoxazole-2,2-propane and poly-2,2'-(tetramethylene)-5,5'-dibenzoxazole-2,2-propane has been studied. The polymer with units of aromatic and dicarboxylic acids in chains is relatively stable to alkaline and acid hydrolysis, acidolysis and aminolysis. The polymer with units of aliphatic dicarboxylic acid is easily degraded by aminolysis, acidolysis and hydrolysis.