Том (А) XII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1970 № 11

УДК 541.64.678.6

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЙ ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИПЕРФТОРАЛКИЛЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

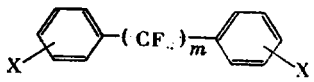
А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов

Все попытки синтезировать высокомолекулярные линейные фторсодержащие полигетероциклы — политриазолы [1], полиоксадиазолы [1, 2], полибензоксазолы [3], полибензимидазолы [4] из производных перфтордикарбоновых кислот до сих пор приводили к низкомолекулярным полимерам. Удалось лишь осуществить синтез линейных высокомолекулярных поли-*симм*-триазинов из диамидинов и динитрилов перфтордикарбоновых кислот [5, 6].

Ранее нами [7] были получены высокомолекулярные фторсодержащие алкиленароматические полигидразиды конденсацией дигидразидов перфтордикарбоновых кислот с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Результаты работы [7] показали, что неблагоприятное влияние перфторметиленового мостика в мономере при поликонденсации может быть ослаблено «экранированием» реагирующих функциональных групп фрагментами молекулы, плохо передающими это влияние. В рассматриваемом случае таким «экраном» служит амидная группировка атомов.

Естественно, что при получении термостойких полимеров эти экранирующие фрагменты в мономерных молекулах должны или сами обладать достаточной термической стойкостью, или должны представлять собой такие группировки атомов, которые в полимерной молекуле могут быть превращены в новые термостабильные структуры, например, в ароматические гетероциклы.

Ниже описан общий поликонденсационный метод синтеза различных высокомолекулярных полиперфторалкиленов с ароматическими и гетероароматическими циклами в цепи из фторсодержащих мономеров с экранированными функциональными группами. В качестве таких мономеров в настоящем исследовании применены производные α, ω-дифенилперфторалканов [8] общей формулы



где $m = 5$ (а) и 6 (б); Iа, б — X = *n*-COCl, IIа, б — X = *n*-$COOC_6H_5$, IIIа — X = *n*-$CONHNH_2$, IVа, б — X = *м*-NH_2.

«Экраном» в этих соединениях служат термостабильные бензольные циклы.

По некоторым данным * можно было полагать, что влияние электроотрицательности перфторметиленового мостика в указанных выше соединениях на функциональные группы молекулы должно сказываться относительно слабо. Действительно, исследование реакций поликонденсации разнообразных производных дифенилперфторалканов в амидных растворителях и расплаве показало, что они мало чем отличаются от анало-

* Сравни значения pK [9] в соединениях C_6H_5X и $R_FC_6H_4X$, где X = COOH и NH_2; или $\gamma_{C=O}$ в ИК-спектрах $(CF_2)_m(C_6H_4COOH)_2$ [8] и бензойной кислоты [10].

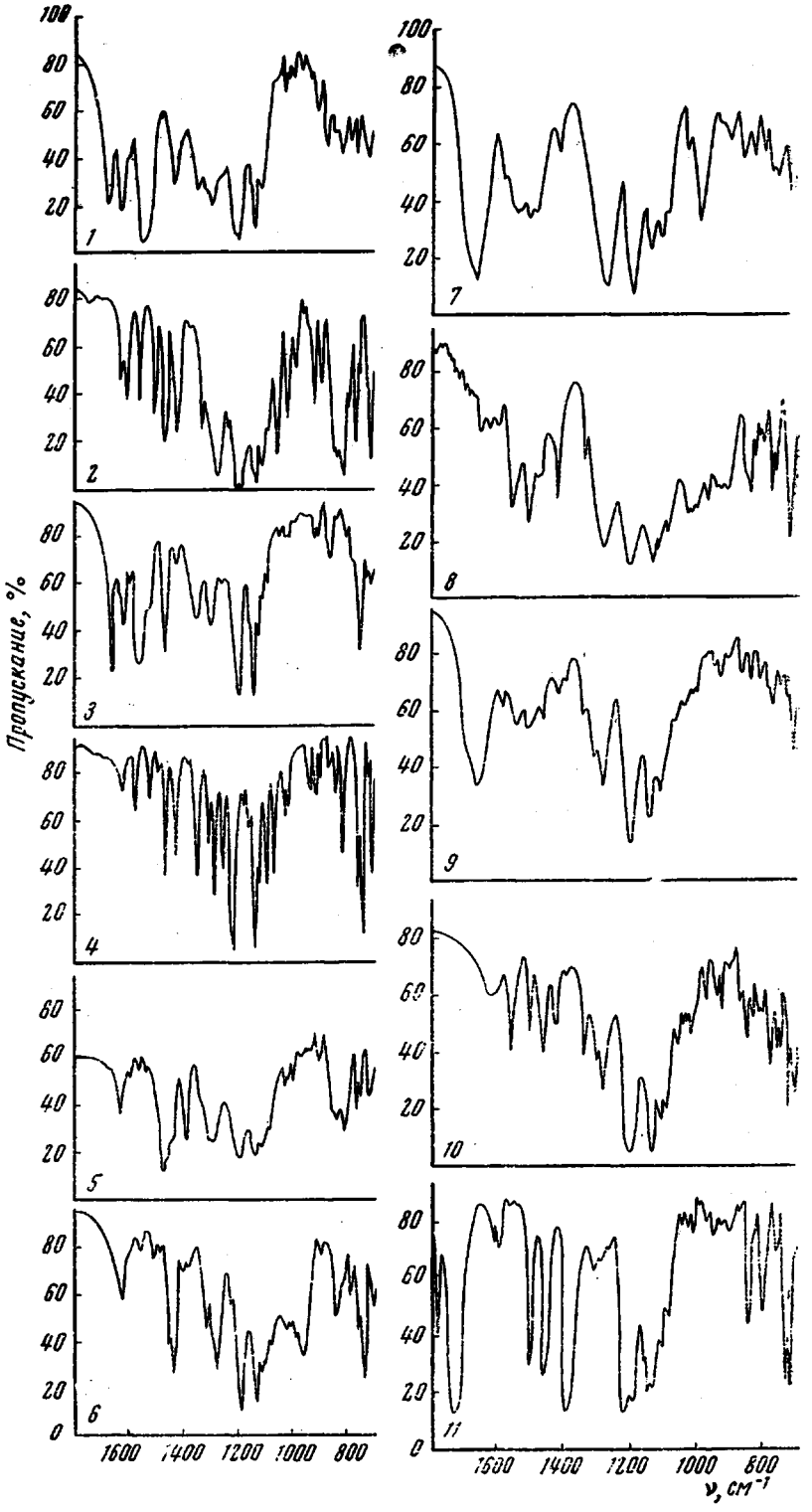


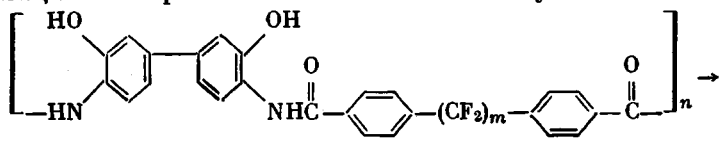
Рис. 1. ИК-спектры:

1 — полиоксиамид Va, *2* — полибензоксазол VIa, *3* — оксиамид VII, *4* — бензоксазол VIII, *5* — полибензимидазол XIIIa, *6* — бензимидазол XIV, *7* — полигидразид IX, *8* — поли-1,3,4-оксадиазол X, *9* — гидразид XV, *10* — 1,3,4-оксадиазол XVI, *11* — полипиромеллитимид XIIa

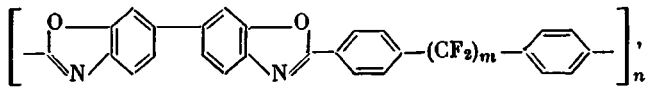
гичных реакций обычных ароматических бифункциональных соединений. Из этих мономеров нам удалось получить различные достаточно высокомолекулярные линейные полигетероциклические соединения с перфторметиленовыми и фениленовыми звеньями в основной цепи [11]: полибензоксазолы, полибензимидазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы и полипиромеллитимиды. Состав и строение всех фторированных полигетероциклических и промежуточных полиамидных соединений подтверждены данными элементарного анализа и ИК-спектрами, которые хорошо согласуются со спектрами соответствующих модельных соединений (рис. 1).

Ниже приведено описание особенностей рассматриваемых случаев поликонденсации и некоторых свойств полученных полимеров.

Полиперфторалкиленбензоксазолы (VIа, б) получены двухстадийным синтезом через поли-*о*-оксиамиды (Vа, б) с последующей циклизацией их термическим или химическим путем



V а—в



VI а—в

где $m = 5$ (а); 6 (б) и 0 (в).

Поликонденсация 3,3′-диоксибензидина с дихлорангидридами дифенилперфторалкандикарбоновых кислот (Iа, б), в диметилацетамиде (ДМАА), как и ожидалось, протекает нормально с образованием относительно высокомолекулярных линейных растворимых полиоксиамидов Vа, в, способных давать прочные пленки ($\sigma = 980$, 670 *кГ/см*^{2} соответственно).

Для сравнения из 3,3′-диоксибензидина и дихлорангидрида 4,4′-дифенилдикарбоновой кислоты в N-метилпирролидоне (МП), содержащем 3% LiCl, получен жесткоцепной полиоксиамид Vв, который термически превращен в полибензоксазол VI в.

Условия поликонденсации и некоторые данные о полиоксиамидах Vа — в, а также об описываемом ниже полигидразиде IX представлены в табл. 1.

При проведении поликонденсации заметный рост вязкости реакционного раствора у всех полиоксиамидов прекращается через ~ 2 часа. Реакционный раствор Vа устойчив в течение длительного времени; Vб выпадает из раствора на следующий день, а IIв — уже через ~ 2 часа, что находится в соответствии с их растворимостью (табл. 2).

При нагревании полиоксиамидов V а — в в вакууме выше 200° образуются соответствующие полибензоксазолы. Условия циклизации полиоксиамидов и другие сведения о полученных полибензоксазолах приведены в табл. 3. Полноту циклизации контролировали по потере в весе и ИК-спектрам (исчезновение полос поглощения 1650—1670, 1535 *см*$^{-1}$ и появление полос бензоксазольной структуры ~ 1625, 1560, 1465, 1240 и 930 *см*$^{-1}$). Конец циклизации определяли с точностью до ~10% по полному исчезновению полосы поглощения 1535 *см*$^{-1}$ (рис. 1).

Полиоксиамид Vа циклизуется легче, чем Vб. Различия в условиях циклизации могут быть связаны с неодинаковой степенью упорядоченности полиоксиамидов V а, б, а также одного и того же полимера, но выделенного из реакционного раствора различными способами.

Полученные термической циклизацией полибензоксазолы VIа, б в отличие от VI в, нерастворимы, вероятно, вследствие частичного струк-

Таблица 1

Полиоксиамиды Va—в и полигидразид IX

Полимер	Условия поликонденсации					η^* лог	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
	растворитель	суммарная концентрация мономеров		температура, °С	время, часы		C	H	N	F		C	H	N	F
		моль/л	вес. %												
Va	ДМАА	0,46	15,4	20	24	0,79	55,33	2,81	4,43	28,42	$C_{31}H_{18}N_2F_{10}O_4$	55,35	2,70	4,17	28,26
Vб	ДМАА	0,45	15,9	20	2	0,58 **	53,27	2,57	4,02	31,30	$C_{32}H_{18}N_2F_{12}O_4$	53,19	2,51	3,88	31,56
Vв ***	3%-ный раствор в МП	0,40	9,5	20	15	1,05	74,43	4,48			$C_{26}H_{14}N_2O_4$	73,92	4,30		
IX	ГМФА	0,44	13,4	20	24	0,35 ДСО ****	50,05	2,67	8,54	29,96	$C_{17}H_{12}N_4F_{10}O_4$	49,85	2,48	8,62	29,20

* Здесь и далее, если не оговорено особо, 0,2 *г* полимера в 100 *мл* конц. H_2SO_4, 25°.
** $\eta_{лог}$ Va в ДМАА — 1,05; в МП — 0,55; $\eta_{лог}$ Vб в ДМАА — 0,66 (раствор получен нагреванием при 120° в течение 30 мин.), в МП — 0,44.
*** Получен в виде порошка оливкового цвета.
**** ГМФА — гексаметилфосфортриамид, ДСО — диметилсульфоксид.

Таблица 2

Растворимость полиоксиамидов Va — в, полигидразида IX, полиамидокислот XIa, б и полибензимидазолов XIIIa, б при ~ 20°

полимер	Растворитель *											
	ДМФА	3%-ный раствор LiCl в ДМФА	ДМАА	3%-ный раствор LiCl в ДМАА	ДСО	МП	ГМФА	пиридин	ТМС	м-крезол	98%-ная HCOOH	конц. H_2SO_4
Va	—	++	++		—	++	+	—	—			++
Vб	—	++	—	++	—	++	++	—	—			+
Vв **	—	±	—	++	—	—	—	—	—			±
IX	++		++		++	++	++	++	±			
XIa	++		++		++	++	+	±	+	±		
XIб	++		++		++	++	+	±	+	±		
XIIIa	++	++	++	++	—	+	+	±	—	—	++	—
XIII ***	—	++	++		±	+	++	—	—	—	++	—

** ДМФА — диметилформамид, ТМС — тетраметиленсульфон; ++ — растворим; + — растворяется очень медленно; ± — частично растворим или набухает; — — нерастворим.

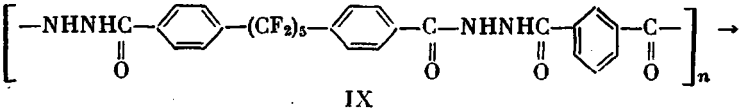
** Полиоксиамид Vб растворяется медленнее и образует растворы меньшей концентрации, чем Va, по-видимому, из-за большей упорядоченности его структуры; плохая растворимость Vв связана со значительной жесткостью полимерных молекул, не позволившей получить из Vв пленки.

*** Полибензимидазол XIIIб растворяется хуже, чем XIIIa: так XIIIб нерастворим в ДМФА без добавления LiCl; максимальная концентрация его раствора в МП при ~20° составляет ~4%, а у XIIIa ~23%.

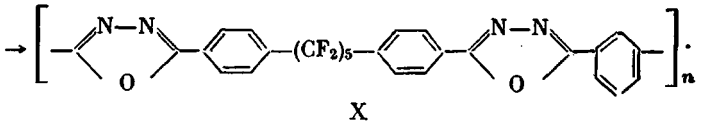
турирования. Неполностью циклизованный полибензоксазол VIa (степень циклизации ~70—80%), полученный при максимальной температуре 300° из осажденного полиоксиамида Va ($\eta_{лог}$ 0,8), растворим в конц. H_2SO_4 на ~90% и имеет $\eta_{лог}$ 1,5 (0,18 *г* полимера в 100 *мл* кислоты).

При циклизации полиоксиамидов Va, б в более мягких условиях, в полифосфорной кислоте (ПФК), когда возможности возникновения сшивки незначительны, выделяются аморфные полибензоксазолы, растворимые в конц. H_2SO_4 (табл. 3). Однако в ИК-спектрах таких полибензоксазолов, так же как и модельного бензоксазола VIII, полученного циклизацией оксиамида VII в ПФК, появляется интенсивная полоса поглощения 1715 $см^{-1}$, характерная для кетонных или кислотных карбонильных групп в дибензоил- или дикарбоксидифенилперфторалканах [8]. Учитывая отсутствие аналогичной полосы поглощения в спектре поли-2,2′-(*п*-фенилен)-6,6′-дибензоксазола, полученного в тех же условиях, можно полагать, что при циклизации фторсодержащих полиоксиамидов в ПФК происходит частичный гидролиз CF_2-групп, соседних с бензольными кольцами [12].

Синтез полиперфторалкилен-1, 3, 4-оксадиазолов осуществлен на примере поликонденсации дигидразида дифенилперфторпентандикарбоновой кислоты IIIa с изофталилхлоридом в ГМФА с последующей циклизацией образовавшегося полигидразида IX. Полигидразид IX (табл. 1) представляет собой линейный растворимый относительно высокомолекулярный полимер, способный давать пленки вполне удовлетворительной прочности (табл. 4)



IX



X

Таблица 3

Полибензоксазолы

Полибензоксазол	Условия циклизации *			Выход, %	$\eta_{лог}$ (H₂SO₄)**	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
	температура, °C	время, часы	растворитель ***			C	H	N	F		C	H	N	F
VIa	375—385 ***	1,25	—	97,2	—	58,66	2,21	4,49	29,70					
	200	5	ПФК	93,8	1,27	58,63	2,36	3,57		$C_{31}H_{14}N_2F_{10}O_2$	58,48	2,22	4,41	29,85
VIб	375—385 ***	2	—	100	—	55,59	2,39	4,09	33,72					
	200	5	ПФК	100	0,46	56,04	2,18	4,06		$C_{32}H_{14}N_2F_{12}O_2$	55,98	2,06	4,09	33,21
VIв	360***	4	—	97,2	2,4 ****	80,89	4,23	6,94		$C_{26}H_{14}N_2O_2$	80,81	3,66	7,25	

* Исходные полиоксиамиды VIa, б применяли в виде пленок, полученных медленным испарением реакционного раствора. Пленки из одного и того же полиоксиамида циклизуются в более мягких условиях, если они получены осаждением реакционного раствора, чем при медленном испарении последнего. Например, конец циклизации осажденной пленки Va наступает уже при 325°, а для пленки, полученной испарением, требуется нагревание до 375°. Аналогичное явление наблюдается также при циклизации полигидразида IX.

** $\eta_{лог}$ исходных полиоксиамидов указаны в табл. 1.

*** Циклизацию проводили в вакууме 10^{-2} *мм*.

**** Раствор VIв получен при нагревании (100°, 30 мин.).

Таблица 4

Механические свойства пленок при 20°

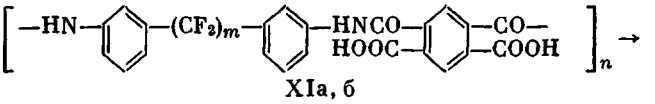
Полимер	Предел прочности при растяжении, кГ/см²	Относительное удлинение при разрыве, %	Полимер	Предел прочности при растяжении, кГ/см²	Относительное удлинение при разрыве, %
Полиоксиамид Va *	980	17	Полибензоксазол VIб	830	7
Полиоксиамид Vб *	670	2	Полипиромеллитимид XIIа	930	4
Полигидразид IX **	640	10	Полипиромеллитимид XIIб	770	4
Полибензоксазол VIа	860	8			

* Пленки получали медленным испарением при ~20°/15 мм (7 час.) основного количества растворителя из реакционного раствора, нанесенного ровным слоем на полированные стекла; далее пленки, снятые со стекла, закрепляли в пяльцах, промывали водой и высушивали при 100°/1 мм.

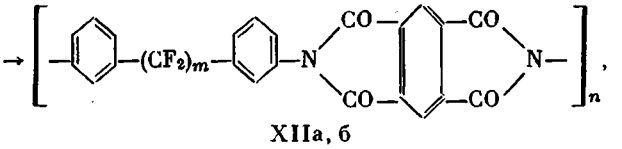
** Пленки из реакционного раствора на стеклах сушили при 120° (~20 мин.), закрепляли в пяльцах и снова высушивали при 120°.

В отличие от фторсодержащих алкиленароматических полигидразидов — производных перфтордикарбоновых кислот, не циклизующихся термическим путем в полиоксадиазолы [7], — полигидразид IX превращается при термической обработке (155—230° / 10^{-2} мм) в поли-1,3,4-оксадиазол X. При циклизации в ИК-спектрах исчезают полосы поглощения ~3240, 1660—1700, 1535—1545 $см^{-1}$ и появляются полосы, характерные для 1, 3, 4-оксадиазольного цикла (~1560, 1465, 967 $см^{-1}$ [13]). Как и для ароматических полигидразидов [13], циклизация IX сопровождается уменьшением вязкости и ухудшением растворимости.

Полиперфторалкиленпиромеллитимиды XIIа, б синтезированы конденсацией 3,3′-диаминодифенилперфторалканов IVа, б с пиромеллитовым диангидридом в ДМАА с последующей циклизацией образующихся полиамидокислот XIа, б



XIа, б



XIIа, б

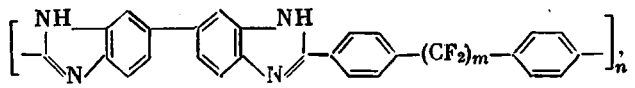
где $m = 5$ (а) и 6 (б).

Полиамидокислоты XIа, б имели достаточно высокие значения $\eta_{лог}$ 1,0—1,5 (определяли для разбавленных реакционных растворов; $\eta_{лог}$ образцов, полученных осаждением реакционных растворов абсолютным эфиром, всегда несколько ниже). Полиамидокислоты хорошо растворимы в амидных растворителях (табл. 2).

Имидизацию полиамидокислот осуществляли обработкой их при ~20° смесью уксусного ангидрида с пиридином или термическим путем (250° / 10^{-2} мм). Образование полипиромеллитимидов, как обычно, сопровождалось исчезновением в ИК-спектрах полос поглощений, связанных с колебаниями амидных и карбоксильных групп исходных полиамидокислот и появлением полос поглощения 1780 и 1720 (дублет), 1380, 720 $см^{-1}$, характерных для имидных циклов [14]. Фторсодержащие полипиромеллитимиды растворяются только в дымящей HNO_3. Прочные нерастворимые пленки из них (табл. 4) удалось получить при химиче-

ской циклизации полиамидокислот с последующей термообработкой при 300°. Пленки, полученные только химической или только термической циклизацией при 250° — хрупкие и ломаются при снятии их с подложки. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил различия в структуре полипиромеллитимидов, полученных различными способами.

Полиперфторалкиленбензимидазолы XIIIа, б получены конденсацией 3,3′-диаминобензидина с дифениловыми эфирами дифенилперфторалкандикарбоновых кислот при 200—270° (в атмосфере аргона и затем в вакууме) в виде спекшихся желтовато-коричневых порошков. ИК-спектры полибензимидазола XIIIа и соответствующего модельного бензимидазола XIV представлены на рис. 1.



XIIIа, б

где $m = 5$ (а) и 6 (б).

Растворимость полибензимидазолов и относительно большая вязкость их растворов ($\eta_{лог}$ 1,1 — 1,6 в 98%-ной муравьиной кислоте) указывают на линейную структуру макромолекул и высокой молекулярный вес полимера.

Таким образом, экранирование в мономере реагирующих функциональных групп от перфторметиленового фрагмента молекулы позволяет осуществить и этот вид поликонденсации с вполне удовлетворительными результатами.

Изучение термоокислительной деструкции на воздухе полиперфторалкиленгетероциклов и для сравнения поли-2,2′-(*n*-фенилен)-6,6′-дибензоксазола Vг* проводили на дериватографе системы Paulik — Paulik — Erday (скорость повышения температуры 3 *град/мин*, навеска образца ~100 *мг*). Температуру начала интенсивного разложения полимеров ($T_р$) определяли из сопоставления кривых ТГ и ДТГ. Как оказалось (рис. 2), наиболее устойчивыми из синтезированных фторсодержащих полимеров являются полибензоксазолы и полипиромеллитимиды ($T_р \sim 400°$), менее термостойки — полибензимидазолы и поли-1, 3, 4-оксадиазолы ($T_р \sim 350°$), причем $T_р$ для соответствующих полигетероциклов с $-(CF_2)_5-$ и $-(CF_2)_6$-мостиками совпадают.

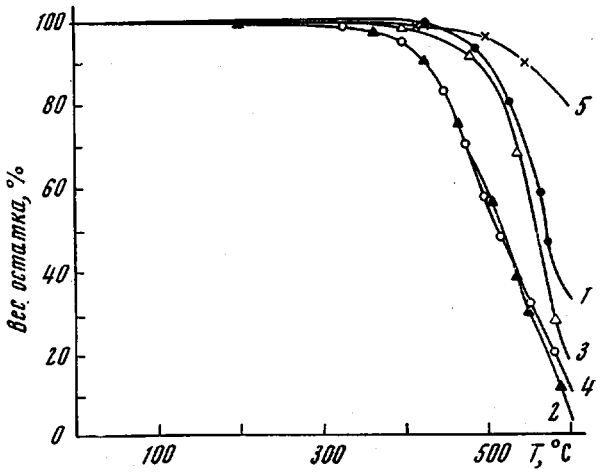


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиперфторалкиленгетероциклов:

1 — VIа, 2 — X, 3 — XIIа, 4 — XIIIа и 5 — поли-2,2′-(*n*-фенилен)-6,6′-дибензоксазол

Таким образом, полиперфторалкиленгетероциклы, содержащие фениленовые звенья в молекуле, уступают по термостойкости на воздухе ароматическим полигетероциклам (температура деструкции ~450—550°) и сравнимы с эластомерными линейными полиперфторалкилен-*симм*-триазинами, которые разлагаются при ~400° [6].

* Получен по [15].

Рентгеноструктурное исследование описываемых полиперфторалкиленгетероциклов и сравнение некоторых из них с полностью ароматическими аналогами (Vв, VIв, поли-N,N′-(4,4′-дифенилпиромеллитимид))* показало, что введение перфторметиленовых мостиков увеличивает упорядоченность в расположении макромолекул, причем с увеличением длины перфторметиленового мостика даже на одно звено упорядоченность возрастает. Это проявляется в существенном совершенствовании картин дифракции: в обострении исходных рефлексов и в появлении ряда новых достаточно резких рефлексов. Основной причиной более высокой упорядоченности полиперфторалкиленов с гетероциклами и гетероатомами в цепи является, по-видимому, увеличение гибкости макромолекул, обеспечивающее необходимое перемещение полимерных звеньев.

Таблица 5

Плотности полимеров (пленки «испарения»)

Полиамид	d^{4*}_{25}	Полигетероцикл	d^{4}_{25}
Va	1,54	VIa	1,54
Vб	1,59	VIб	1,60
IX	1,4	X	1,62

* Плотность образцов определяли методом градиентных труб.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено также, что при термической циклизации полиоксиамидов Va, б и полигидразида IX происходит кристаллизация (рис. 3). При этом полиоксиамиды, в которых имеется значительная степень упорядоченности, кристаллизуются сразу: на рентгенограммах их повышается интенсивность и обостряются исходные рефлексы, а плотность полимеров почти не меняется (табл. 5). В аморфном, менее упорядоченном полигидразиде, циклизация сопровождается появлением новых резких рефлексов на рентгенограмме и значительным возрастанием плотности полимеров; по-видимому, в этом случае, в начале происходит повышение степени упорядоченности системы, а затем кристаллизация.

Описанный метод синтеза фторсодержащих полимеров иллюстрирован примерами, в которых число перфторметиленовых звеньев m равно 5 или 6, но очевидно, что этим путем можно получать полимеры с любым значением m.

Экспериментальная часть

А. Исходные вещества. ДМАА, МП и ГМФА перегоняют перед каждым опытом, как описано в [7]; т. кип. ГМФА 78—80°/1 *мм*; 3,3′-диоксибензидин, изофталилхлорид получают по [7]; 3,3′-диаминобензидин — по [17]; дихлорангидрид 4,4′-дифенилдикарбоновой кислоты — по методике [18], т. пл. 186—187,2°.

Продажный пиромеллитовый диангидрид обрабатывают уксусным ангидридом (120—125°, 2 часа), т. пл. 287°.

Б. Модельные соединения. 1,5-Ди-{*n*-[N-(*o*-оксифенил)]карбоксамидофенил}перфторпентан, $\{n\text{-}[(o\text{-}HOC_6H_4)NHCO]C_6H_4\}_2(CF_2)_5$ (VII). К раствору 0,40 *г* *o*-аминофенола в 2,5 *мл* ДМАА добавляют 1,08 *г* дихлорантидрида Iа. На следующий день реакционную массу выливают в 100 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакууме над P_2O_5 и получают 1,36 *г* (98,4%) оксиамида VII, т. пл. 274—276° (с разложением из абсолютного спирта).

Найдено, %: C 55,12; H 3,02; N 4,35; F 28,20. $C_{35}H_{20}N_2F_{10}O_4$. Вычислено, %: C 55,18; H 3,00; N 4,16; F 28,17.

1,5-Ди-[*n*-бензоксазолил-2′)фенил]перфторпентан

(VIII)

а. 0,61 *г* оксиамида VII нагревают 5,5 час. при 280°, затем возгоняют при 250°/10^{-2} *мм* и получают 0,53 *г* (92,5%) бензоксазола VIII, т. пл. 299—300° (из ДМФА).

Найдено, %: C 58,45; H 2,52; N 4,19; F 29,80. $C_{31}H_{16}N_2F_{10}O_2$. Вычислено, %: C 58,30; H 2,53; N 4,39; F 29,77.

* Соответствующая полиамидокислота получена по методике [16] и зациклизована, как описано в пункте В экспериментальной части.

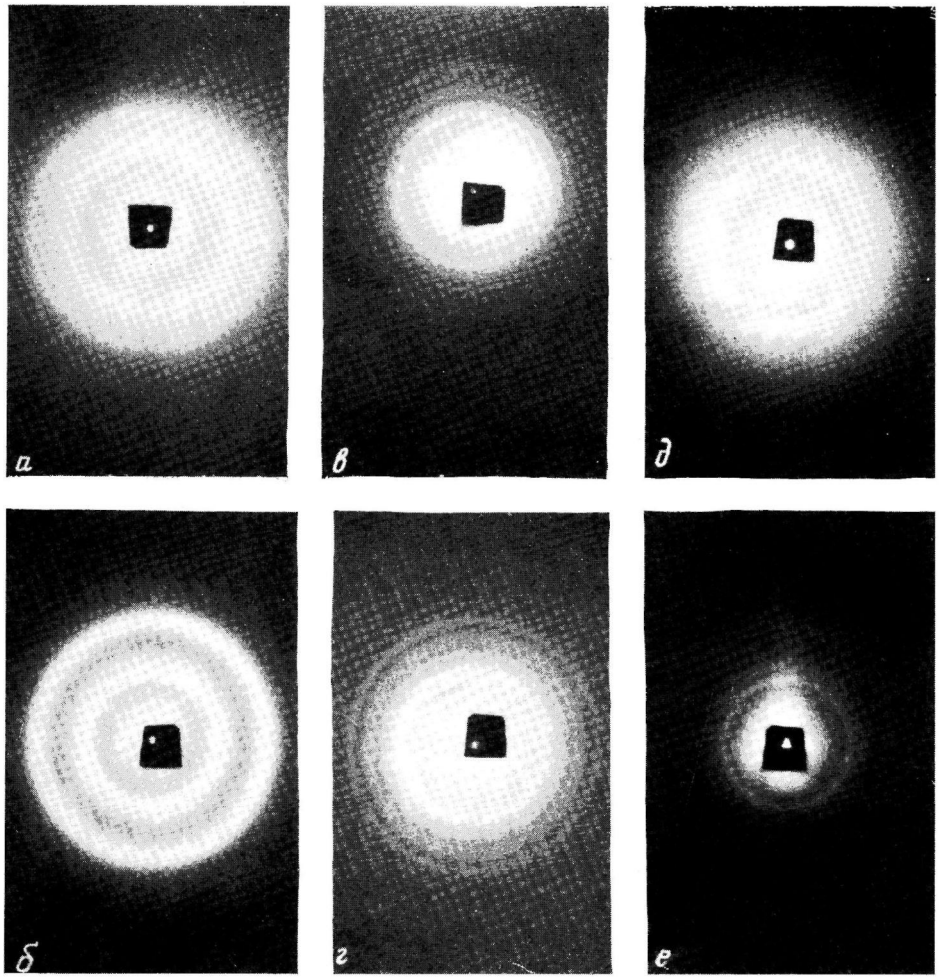


Рис. 3. Рентгенограммы полиоксиамидов Vв, б (*а*, *в*) и полибензоксазолов VIв, б (*б*, *г*); полигидразида XI (*д*) и поли-1,3,4-оксадиазола X (*е*) (пленки «испарения»)

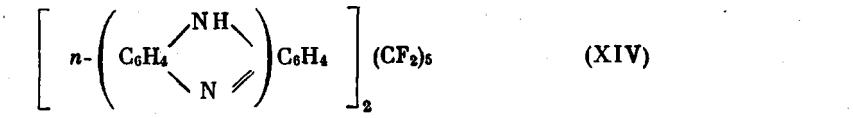
б. 0,33 *г* оксиамида VII в 14 *мл* ПФК нагревают в атмосфере аргона 11 час. при 200°. Раствор выливают в воду, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, возгоняют при 250°/10^{-2} *мм* и перекристаллизовывают из ДМФА. Выход бензоксазола VIII 0,04 *г* (13%), т. пл. 299—300°.

N,N′-ди-[1-фенил-5-(*n*-фенилкарбоноил)перфторпентан]изофталилдигидразид, *м*-$\{n\text{-}[C_6H_5(CF_2)_5]C_6H_4CONHNHCO\}_2C_6H_4$(XV). 0,30 *г* гидразида 1-фенил-5-(*n*-карбоксифенил)перфторпентана [8] растворяют в 2 *мл* ГМФА при 60°; в охлажденный до 0° раствор добавляют 0,07 *г* изофталилхлорида и перемешивают 3 часа при ~ 20°. На следующий день раствор выливают в воду, осадок фильтруют, промывают водой, сушат над P_2O_5 при 60°/1 *мм*, перекристаллизовывают из смеси абсолютного спирта с гексаном (1 : 2) и получают 0,25 *г* (71,4%) дигидразида XV, т. пл. 242—244°.

м-Ди-[2′-(*n*-фенилперфторамиленфенил)-(1′,3′,4′-оксадиазолил-5′)]бензол, *м*-$\{n\text{-}[C_6H_5(CF_2)_5]C_6H_4-\underbrace{C=N-N=C-O}\}_2C_6H_4$ (XVI). 0,104 *г* дигидразида XV кипятят 2 часа с 0,5 *мл* $POCl_3$. Охлажденный до ~20° раствор выливают в воду, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 80°/1 *мм* над P_2O_5. Неочищенный 1,3,4-оксадиазол XVI (0,084 *г*) растворяют в 5 *мл* бензола, фильтруют через колонку с основной окисью алюминия III/IV степеней активности, вымывают смесью бензол : эфир (4 : 1) и получают 0,044 *г* (44,8%) чистого XVI, т. 165—167,5°.

Найдено, %: C 51,85; H 2,18; F 36,08. $C_{44}H_{22}N_4F_{20}O_2$. Вычислено, %: C 51,87; H 2,18; F 37,06.

1,5-Ди-[*n*-(бензимидазолил-2′)фенил]перфторпентан



(XIV)

Смесь 0,73 *г* *о*-фенилендиамина и 0,22 *г* дифенилового эфира IIа нагревают в атмосфере аргона 1 час при 250°, затем растворяют в 350 *мл* абсолютного бензола, фильтруют, фильтрат упаривают до 25 *мл* и отделяют выпавший бензимидазол XIV. Выход 0,07 *г* (36%), кристаллы светло-желтого цвета, т. пл. 298—300°.

Найдено, %: C 58,54; H 2,88; N 8,41; F 29,97; $C_{37}H_{18}N_4F_{10}$. Вычислено, %: C 58,48; H 2,86; N 8,81; F 29,85.

В. Полимеры. Поли-N,N′-(3,3′-диокси-4,4′-дифенил)-[(1,5-дифенилперфторпентан)-дикарбоноил-*n*,*n*′]амид (Va). К охлажденному до 0° раствору 0,3244 *г* 3,3′-диоксибензидина в 4 *мл* ДМАА при перемешивании в атмосфере аргона прибавляют за 10 мин. 0.7938 *г* дихлорангидрида Iа, смывают остатки Iа 2,5 *мл* ДМАА и перемешивают еще 15 мин. при 0° и 2 часа при ~ 20°. На следующий день полимер выделяют в виде желтоватых пленок осаждением водой из реакционного раствора, нанесенного тонким слоем на стеклянные пластинки.

Пленки промывают водой до отсутствия ионов Cl^- в промывных водах, сушат при 100°/1 *мм* и получают 1,00 *г* полиоксиамида Va.

Аналогично синтезируют с почти количественным выходом IIб (табл. 1).

Поли-2,2′-[*n*-(1,5-дифенилперфторпентан)]-6,6′-дибензоксазол (VIа).

а. 0,1447 *г* полиоксиамида Va (пленка «испарения») нагревают 1,25 часа при 375—385°/10^{-2} *мм* и получают 0,1331 *г* полибензоксазола VIа.

б. 0,31 полиоксиамида Va в 7,3 *г* ПФК нагревают 5 час. в атмосфере аргона при 200°. Полученный темный вязкий раствор выливают в воду, выпавшие коричневатые пленки многократно промывают водой, затем 10%-ным раствором соды, снова водой и сушат при 100°/1 *мм*. Получают 0,27 *г* полимера VIа.

Аналогично, по методикам а и б синтезируют полибензоксазол VIб, а полибензоксазол VIв — по методике а (табл. 3).

Поли-изофталил[1,5-дифенилперфторпентан)дикарбоноил-*n*,*n*′]гидразид (IX). Получен из 0,5491 *г* дигидразида IIIа и 0,2142 *г* изофталилхлорида в 4,8 *мл* ГМФА в виде белых пленок, выход количественный; $\eta_{лог}$ и данные элементарного анализа приведены в табл. 1.

Поли-2-(*м*-фенилен)-5-[*n*-(1′,3′,4′-оксадиазолил-5′) - 1″,5″-дифенилперфторпентан]-1,3,4-оксадиазол (X). 0,2604 *г* полигидразида IX (пленка «осаждения», $\eta_{лог}$ 0,35) нагревают в вакууме (10^{-2} *мм*) 5 час. при 155—160°; 7,5 часа при 190—200° и 45 час. при 225—230°. Выход полиоксадиазола X 0,2288 *г* (93,0%), $\eta_{лог}$ 0,21 (0,5 *г* полимера в 100 *мл* конц. H_2SO_4).

Найдено, %: C 52,78; H 2,03; N 8,69; F 30,51. $C_{27}H_{12}N_4F_{10}O_2$. Вычислено, %: C 52,77; H 1,98; N 9,12; F 30,92.

Поли-N,N′-[*м*,*м*′-(1,5-дифенилперфторпентан)]пиромеллитимид (XIIа). К охлажденному до 15° раствору 0,4343 *г* диамина IVа в 2,2 *мл* ДМАА при перемешивании в атмосфере аргона постепенно прибавляют 0,2181 *г* пиромеллитового диангидрида и смывают 1,8 *мл* ДМАА. Затем продолжают перемешивание в течение 7 час. при 45°; $\eta_{лог}$ полученного раствора 1,5 (0,5 *г* полимера в 100 *мл* ДМАА).

Часть реакционного раствора наносят тонким слоем на стеклянные пластинки, которые выдерживают 10 мин. при 50—60°. При этом образуются бесцветные прозрачные пленки, не снимающиеся со стекла. Пленки на стекле обрабатывают в течение трех дней при ~ 20° смесью уксусного ангидрида с пиридином (1 : 1), затем нагре-

вают 2 часа при 250° и 2 часа при 300° и снимают с пластинки прочные нерастворимые окрашенные полипиромеллитимидные пленки.

Найдено, %: C 52,84; H 2,16; N 4,60; F 31,04. $C_{27}H_{10}N_2F_{10}O_4$. Вычислено, %: C 52,60; H 1,64; N 4.54; F 30,82.

Часть реакционного раствора обрабатывают дегидратирующей смесью; образовавшийся полипиромеллитимид отделяют, промывают бензолом, выдерживают при 120°/1 *мм*; $\eta_{лог}$ 0,35 (0,5 *г* полимера в 100 *мл* дымящей азотной кислоты, 25°).

Найдено, %: C 52,49; H 1,89.

Поли-N,N'-[*м,м'*-(1,5-дифенилперфторгексан)]пиромеллитимид (XIIб). Реакционный раствор полиамидокислоты XIб получают, как описано в предыдущем опыте, из 0,4843 *г* диамина IVб и 0,2181 *г* пиромеллитового диангидрида. Часть реакционного раствора осаждают абсолютным эфиром, выделившийся полимер выдерживают при 30°/1 *мм*, $\eta_{лог}$ 1,1 (0,5 *г* полимера в 100 *мл* ДМАЛ). Из остальной части реакционного раствора отливают пленки на стекле, как описано в предыдущем опыте. Часть пленок на стекле нагревают 2 часа при 250°/10 *мм* и получают слегка окрашенные хрупкие полипиромеллитимидные пленки.

Найдено, %: C 50,38; H 1,79; N 4,26; F 33,91. $C_{28}H_{10}N_2F_{12}O_4$. Вычислено, %: C 50,46; H 1,59; N 4,20; F 34,4.

Другую часть пленок обрабатывают дегидрирующей смесью в течение 6 дней, как описано выше. Получают хрупкие мутноватые пленки с $\eta_{лог}$ 0,26 (0,5 *г* полимера в 100 *мл* дымящей азотной кислоты, 25°).

Найдено, %: C 51,59; H 1,82; N 4,08; F 32,87.

Поли-2,2'-[*n*-(1,5-дифенилперфторпентан)]-5,5'-дибензимидазол (XIIIа). Смесь 0,1600 *г* 3,3'-диаминобензидина и 0,4810 *г* дифенилового эфира IIа нагревают в атмосфере аргона 15 мин. при 190°, поднимают температуру за 15 мин. до 240° и нагревают еще 30 мин. За это время расплав густеет и затвердевает. Понизив температуру полимера до 220°, осторожно вакуумируют систему до 10^{-2} *мм*, затем поднимают температуру за 10 мин. до 260—270° и нагревают 9,5 час. Выход полимера XIIIа 0,48 *г*, $\eta_{лог}$ 1,6 (0,2 *г* полимера в 100 *мл* 98%-ной HCOOH).

Найдено, %: C 58,57; H 2,44; N 9,08; F 30,17. $C_{31}H_{16}N_4F_{10}$. Вычислено, %: C 58,67; H 2,59; N 8,84; F 29,93.

Поли-2,2'-[*n*-(1,6-дифенилперфторгексан)]-5,5'-дибензимидазол (XIIIб) получен аналогично полимеру XIIIа из 0,1714 *г* 3,3'-диаминобензидина и 0,5556 *г* дифенилового эфира IIб при нагревании в вакууме (10^{-2} *мм*) в течение 20 час. при 260—270°. Выход 0,56 *г*, $\eta_{лог}$ 1,1.

Найдено, %: C 56,46; H 2,34; N 8,15; F 33,67. $C_{32}H_{12}N_4F_{12}$. Вычислено. %: C 56,14; H 2,36; N 8,19; F 33,31.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-10; полимеры Va, VIa, IX, X, XIIа сняты в пленках; XIIIа — в вазелиновом масле; все модельные соединения в таблетках с KBr.

Выводы

1. Описан поликонденсационный метод синтеза линейных высокомолекулярных полиперфторалкиленов с ароматическими и гетероароматическими циклами в цепи и сформулированы некоторые общие принципы этого метода получения фторсодержащих полимеров, включая термостойкие.

2. Исходя из производных α, ω-дифенилперфторалканов, получены высокомолекулярные линейные полиперфторалкилены с бензольными, бензоксазольными, 1,3,4-оксадиазольными, бензимидазольными, пиромеллитимидными циклами в цепи; описаны некоторые свойства этих полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 VIII 1969

Литература

1. H. Brown, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 243, 1964.
2. Англ. пат. 988119, 1965; Chem. Abstrs, 63, 700, 1965.
3. Р. М. Гитина, Г. И. Браз, В. П. Базов, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 1535, 1966.
4. Р. М. Гитина, И. Е. Кардаш, Г. И. Браз, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., Б9, 447, 1967.
5. E. Dorfman, W. Emerson, R. Carr, C. Bean, Rubber Chem. and Technol., 39, 1175, 1966.
6. W. R. Griffin, Rubber Chem. and Technol., 39, 1178, 1966.
7. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, А. П. Симонов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А10, 2172, 1968.

8. Е. Л. Зайцева, Т. В. Розанцева, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 39, 2062, 1969.
9. W. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2410, 1965.
10. G. Modena, P. E. Todesco, J. Chem. Soc., 1962, 4920.
11. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., Б9. 498, 1967; XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Программа, изд-во «Наука», 1969, стр. 125; 5-й Международный симпозиум по химии фтора, Тезисы докладов, изд-во «Наука», 1969, стр. 110.
12. K. Rehn, H. Jensen, Пат. ФРГ 1127340, 1962; Chem. Abstrs, 57, 9746, 1962.
13. A. H. Frazer, W. Sweeny, T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
14. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, П. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 201.
15. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
16. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
17. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
18. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.

POLYCONDENSATIONAL GENERAL METHOD OF SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT LINEAR POLYPERFLUOROALKYLENES WITH AROMATIC AND HETEROAROMATIC CYCLES IN THE CHAINS

A. Ya. Yakubovich, R. M. Gitina, E. L. Zaitseva, G. S. Markova, A. P. Simonov

Summary

Polycondensational method of synthesis of linear high molecular weight polyperfluoroalkylenes with aromatic and heteroaromatic cycles in chains has been described and general approach to synthesis of the similar fluorinated polymers (including the thermostable ones) has been formulated. The polyperfluoroalkylenes with benzene, benzoxazole, 1,3,4-oxadiazole, pyromelliteimide, benzimidozole cycles in the chains have been synthesized coming from derivatives of α,ω-diphenylperfluoroalkanes. Some properties of the polymers have been described.