

УДК 541.64:678.675

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЖЕСТКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ  
ОТ ИХ СТРОЕНИЯ. АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ НЕСКОЛЬКО АТОМОВ КИСЛОРОДА  
ИЛИ СЕРЫ НА ЗВЕНО ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ**

**В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин,  
Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, Г. И. Браз,  
Н. Н. Вознесенская, [А. Я. Якубович]**

Ранее было показано, что введение звеньев  $-O-$ ,  $-S-$  и  $-SO_2-$  в макромолекулярную цепь полибензоксазолов способствует повышению ее гибкости и проявляется в увеличении деформируемости полимерных пленок [1]. Представляло интерес получить полибензоксазолы, содержащие более одного «шарнирного» атома или группировки на звено полимерной цепи, и подробнее изучить зависимость физико-механических свойств от строения макромолекул в ряду полибензоксазолов.

Для получения таких полибензоксазолов из синтезированных нами новых дихлорангидридов — дихлорангидридов 4,4'-дикарбоксидафенилового эфира гидрохинона, 4,4'-дикарбоксидафенилового эфира дитиогидрохинона и 4,4'-дифенилдисульфид-

Таблица 2

Растворимость полиоксиамидов при  $\sim 20^\circ$ 

Растворитель	Полиоксиамиды				
	ПОА — ТФДО	ПОА — ТФДСд	ПОА — ДФДСд	Сн — ПОА — ТФДО	Сн — ПОА — ТФДСд
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	++	++	++	++	++
N-метилпирролидон	++	++	++	++	++
Диметилсульфоксид	++	++	++	++	++
Диметилацетамид	++	+	++	++	++
Диметилформамид	—	—	—	—	—
Диметилформамид + 5% LiCl	++	++	++	++	++

Обозначения: + — набухает, ++ — растворим, — — нерастворим.

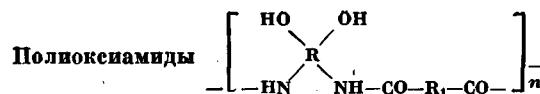
дикарбоновой кислоты и 3,3'-диоксибензидина и 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона низкотемпературной поликонденсацией в N-метилпирролидоне или диметилацетамиде получены полиоксиамиды, представленные в табл. 1.

Все полиоксиамиды хорошо растворимы в амидных растворителях (табл. 2) и способны образовывать пленки. Отличается от других поведение полиоксиамида ПОА — ДФДСд. При нагревании до 150° пленки из этого полимера становятся хрупкими и разрушаются. Это, вероятно, объясняется расщеплением дисульфидной группы в макромолекуле при повышенной температуре с образованием свободных радикалов. При нагревании пленок ПОА — ДФДСд уже до 100° значение  $\eta_{D,0}$  понижается от 0,42 до 0,21, а спектр ЭПР указывает на наличие в полимере свободных радикалов.

Термической циклодегидратацией полиоксиамиды превращены в соответствующие полибензоксазолы (табл. 3).

Термогравиметрический анализ описываемых полибензоксазолов (рис. 1) показал, что температуры начала разложения этих полимеров на воздухе ( $\sim 450^\circ$ ) близки

Таблица 1



Обозначение	R	R <sub>1</sub>	$\eta_{\text{лог}}$	Найдено, %			Брутто-Формула	Вычислено, %			Цвет
				C	H	S		C	H	S	
ПОА — ТФДО			1,30	72,54	4,25	—	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	72,45	4,15	—	Белый
ПОА — ТФДСд			1,38	68,55	4,00	11,16	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	68,32	3,91	11,38	Желтый
ПОА — ДФДСд			0,42 **	63,55	4,23	13,02	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	64,19	3,70	13,16	Желтый
Сн — ПОА — ТФДО			0,57	64,02	3,79	5,73	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S	64,64	3,76	5,71	Белый
Сн — ПОА — ТФДСд			0,45	58,77	4,14	15,14	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	61,34	3,51	15,33	Белый

\*  $\eta_{\log} = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$ .  $c = 0,5 \text{ г/дл}$ , конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°. Полимеры высушены при 100°/10<sup>-3</sup> мм.

\*\*  $\eta_{\log}$  реакционного раствора полимера и раствора пленки, высушенной без нагревания в вакууме при ~10<sup>-3</sup> мм ( $c=0,5 \text{ г/дл}$  в диметилацетамиде, 25°) раз на 1,1.

к температурам начала разложения ранее описанных [1] полибензоксазолов, состоящих только из ароматических и гетероароматических циклов или содержащих один шарнирный атом или группировку в звене макромолекулы. Таким образом, введение атомов кислорода и серы в макромолекулу полностью ароматических полибензоксазолов существенно не снижает температуру начала их термоокислительной деструкции, хотя тенденция к этому наблюдается. Введение группы  $\text{SO}_2$  вызывает некоторое увеличение скорости деструкции, как это уже отмечалось ранее [1].

Приведенные в табл. 3 полибензоксазолы, как и описанные ранее [1, 2], растворимы только в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Исследование физико-механических свойств пленок полимеров показало, что введение в полимерную цепь атомов и групп, повышающих ее гибкость, может существенно увеличить способность к деформации пленок полиоксиамидов и полибензоксазолов. В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний в широком интервале температур полимеров различного химического строения. (Полимеры, содержащие в звене *m*-фениленовые (ПОА — И, ПБ — И) и дифенилоксидные (ПОА — ДФО, ПБ — ДФО) группировки, описаны ранее [1, 2].) Из этих данных видно, что относительное удлинение при разрыве пленок полиоксиамидов и полибензоксазолов возрастает от 32 до 7% соответственно (для полимеров, молекулы которых не содержат шарниров), до 65 и 25% (звено макромолекулы содержит два шарнирных атома). Полимеры из

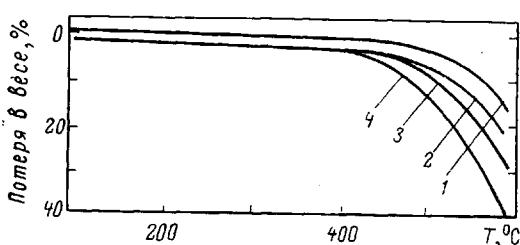


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полибензоксазолов на воздухе, скорость подъема температуры 6 град/мин:  
1 — ПБ — ТФДО; 2 — ПБ — ТФДСд; 3 — Сн — ПБ — ТФДСд и 4 — Сн — ПБ — ТФДО

и деформации пленок полиоксиамидов и полибензоксазолов. В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний в широком интервале температур полимеров различного химического строения. (Полимеры, содержащие в звене *m*-фениленовые (ПОА — И, ПБ — И) и дифенилоксидные (ПОА — ДФО, ПБ — ДФО) группировки, описаны ранее [1, 2].) Из этих данных видно, что относительное удлинение при разрыве пленок полиоксиамидов и полибензоксазолов возрастает от 32 до 7% соответственно (для полимеров, молекулы которых не содержат шарниров), до 65 и 25% (звено макромолекулы содержит два шарнирных атома). Полимеры из

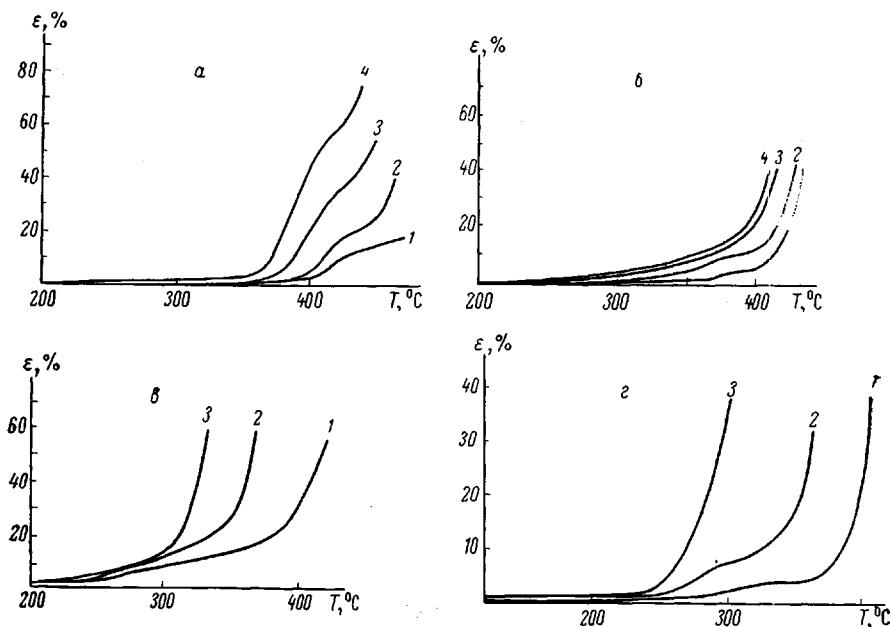
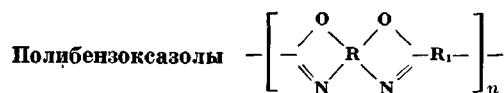


Рис. 2. Термомеханические кривые полибензоксазолов при различных напряжениях:

а — ПБ — И: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 150; 4 — 200  $\text{kG}/\text{cm}^2$ ; б — ПБ — ДФО: 1 — 50; 2 — 75%;  
3 — 100; 4 — 150  $\text{kG}/\text{cm}^2$ ; в — ПБ — ТФДО: 1 — 50; 2 — 150 и 3 — 200  $\text{kG}/\text{cm}^2$ ; г — ПБ —  
ТФДСд: 1 — 10; 2 — 100; 3 — 200  $\text{kG}/\text{cm}^2$

Таблица 3



Обозначение	R	R <sub>1</sub>	Условия циклизации *		$\eta_{\text{доп}}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			T, °C	Время, часы		C	H	S		C	H	S
ПБ — ТФДО			350—370	2	1,74	77,96	3,57	—	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	77,41	3,64	—
ПБ — ТФДСд			350	2	1,03	73,06	3,21	10,79	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	73,03	3,42	12,16
ПБ — ДФДСд			350	3	0,67	68,84	3,30	10,59	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	69,33	3,11	14,22
Сн — ПБ — ТФДО			325	1	0,76	67,21	3,34	5,50	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	63,81	3,22	5,71
Сн — ПБ — ТФДСд			300	1	0,62	65,59	3,16	15,90	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	65,03	3,05	16,27

\* Циклизацию проводили при  $10^{-3}$  м.м.

Таблица 4

## Физико-механические свойства полимеров

Обозначение	Полиоксамиды				Полибензоксазолы			
	предел прочности σ, кг/см <sup>2</sup> , 20°	модуль упругости E, кг/см <sup>2</sup> , 20°	предел прочностя σ <sub>t</sub> , кг/см <sup>2</sup> , при температурах 200–400°	относительное удлинение ε% при температурах 200–400°	T <sub>c(0)</sub> , °C	T <sub>t(0)</sub> , °C	T <sub>c(0)</sub> – T <sub>t(0)</sub> , °C	
ПОА – И	1,7	1650	32	59000	1700	1660	1300	400
ПОА – ДФО	1,1	1600	50	45000	43000	1600	470	170
ПОА – ТФДО	1,3	1450	65	52000	32000	1200	650	400
ПОА – ТФДСд	1,3	1160	66	28000	25000	1200	910	600
ПОА – ПБ – ТФДО	0,57	1100	30	29000	21000	1100	980	800
Сн – ПОА – ТФДСд	0,47	1000	23	36000	21000	970	475	—

4,4'-диокси-3,3'-диаминофенилсульфона обладают недостаточно высоким молекулярным весом (табл. 1 и 3), поэтому в пленках из этих полимеров, несмотря на наличие в макромолекуле шарнирных групп, высокие удлинения не реализуются.

Несложной остается причина проявления малых относительных удлинений при разрыве пленок ПБ – ТФДСд, который по строению аналогичен ПБ – ТФДО.

Для выяснения влияния химического строения таких жесткоцепных полимеров, как полибензоксазолы, на их теплостойкость было предпринято изучение термомеханических свойств пленок этих полимеров в широком интервале температур и напряжений. Как уже отмечалось выше, термостойкость полибензоксазолов мало меняется при введении в повторяющееся звено шарнирных групп.

Так как для жесткоцепных полимеров температуры стеклования ( $T_c$ ) и текучести ( $T_t$ ) близки к температуре разложения, термомеханическое исследование этих полимеров проводили при относительно больших нагрузках, чтобы снизить температуры переходов.

В результате испытаний при различных растягивающих напряжениях были получены семейства термомеханических кривых, представленные на рис. 2. При рассмотрении этих кривых видно, что они имеют вид обычных термомеханических кривых [3, 4]. Были определены  $T_c$  и  $T_t$  для рассматриваемых полимеров (по пересечению касательных к двум соответствующим ветвям термомеханической кривой), построены зависимости  $T_c$  и  $T_t$  от напряжения [5] и найдены экстраполированные (при  $\sigma = 0$ ) значения температур стеклования ( $T_{c(0)}$ ) и текучести ( $T_{t(0)}$ ). Такие зависимости представлены на рис. 3. Полученные значения ( $T_{c(0)}$ ),  $T_{t(0)}$  показаны в табл. 4.

С увеличением жесткости цепи, т. е. при переходе от полибензоксазолов, содержащих два шарнирных атома (ПБ – ТФДО, ПБ – ТФДСд), к полимеру, содержащему один такой атом (ПБ – ДФО), или не содержащему шарнирных атомов (ПБ – И) в звене макромолекул, участок высо-

коэластичности на термомеханических кривых смещается в сторону более высоких температур, а температурный интервал, в котором проявляется высокоэластичность  $T_{t(o)} - T_{c(o)}$ , заметно уменьшается.

Из результатов термомеханического исследования можно сделать вывод, что по механическому поведению полибензоксазолы, несмотря на высокую жесткость их макромолекул, не отличаются принципиально от обычных гибкоцепных полимеров. Однако область высокоэластичности у полибензоксазолов смещена в сторону значительно более высоких температур, которые могут превышать температуру разложения этих полимеров.

Таким образом, проведенное исследование показало, что полученные нами полибензоксазолы наряду с высокой термостабильностью обладают достаточной эластичностью и даже высокоэластичностью при повышенных температурах.

Рентгеновское исследование описываемых полибензоксазолов \* показало, что те из них, которые имеют в молекуле шарнирные атомы, обладают кристаллической структурой, а полибензоксазол ПБ-И, не имеющий шарниров в макромолекуле, — аморфен. Так как полиоксиамиды, из которых получены полибензоксазолы, аморфны, различие в структуре полибензоксазолов объясняется, вероятно, тем, что введение шарнирных атомов повышает гибкость макромолекул, снижает температуру стеклования полимеров. Это способствует кристаллизации полибензоксазолов в процессе термической циклизации полиоксиамидов.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 3,3'-диоксибензидин; получение и очистка описаны в [6].

4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон; продажный реагент квалификации «чистый» очищен, как указано ранее в [6].

Дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира гидрохинона, т. пл. 209—210° (из абсолютного бензола) \*\*.

Дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира дитиогидрохинона, т. пл. 208—209° (из абсолютного толуола) \*\*.

Дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида, т. пл. 78,5—79,2° (из абсолютного гексана) \*\*.

$N,N$ -диметиллацетамид перед проведением поликонденсации перегоняли над  $\text{CaH}_2$  в токе аргона, т. кип. 62°/15 мм,  $n_D^{25}$  1,4358.

$N$ -Метилпирролидон перед применением перегоняли над  $\text{CaH}_2$  в токе аргона, т. кип. 92—93°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4666.

**Синтез полимеров** [7]. Полиоксиамид ПОА — ТФДО. К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 0,4364 г (1,9 ммоль) 3,3'-диоксибензидина в 5 мл  $N$ -метилпирролидона при 0° постепенно добавляли 0,7820 г (1,9 ммоль) дихлорангидрида дикарбоксидифенилового эфира гидрохинона и перемешивали еще 2 часа при 20°. Затем реакционную смесь наносили тонким слоем на стеклянные пластинки и погружали их в воду. Полиоксиамид осаждался в виде тонких непрозрачных пленок, которые промывали водой до отсутствия  $\text{Cl}^-$  в промывных водах, затем метанолом и высушивали в вакууме при ~100° до постоянного веса. Выход 99,5%.

Аналогично синтезировали и другие полиоксиамиды, приведенные в табл. 2.

Полибензоксазолы получали нагреванием полиоксиамидных пленок при 300—370° / ~10<sup>-3</sup> мм в течение 1—3 час. (табл. 3).

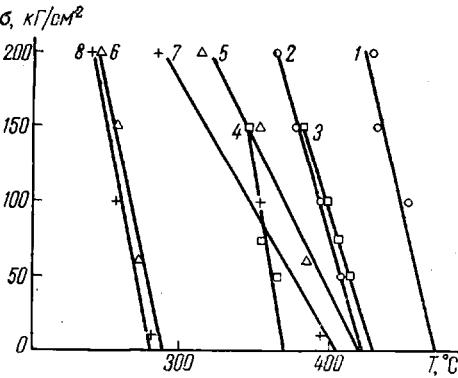


Рис. 3. Зависимость температур стеклования ( $T_c$ ) и текучести ( $T_t$ ) полибензоксазолов от напряжения:

- 1— $T_t$  ПБ-И;
- 2— $T_c$  ПБ-И;
- 3— $T_t$  ПБ-ДФО;
- 4— $T_c$  ПБ-ДФО;
- 5— $T_t$  ПБ-ТФДО;
- 6— $T_c$  ПБ-ТФДО;
- 7— $T_t$  ПБ-ТФДСД;
- 8— $T_c$  ПБ-ТФДСД.

\* Исследование проведено Г. С. Марковой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

\*\* Синтез этих соединений будет описан позднее.

Примененные методики приготовления пленок полиоксиамидов и исследования их физико-механических свойств описаны в [1]. Методика термомеханических испытаний описана в [8].

## Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диоксибензидина и 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридами 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира гидрохинона, 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира дитиогидрохинона и 4,4'-дифенилсульфидикарбоновой кислоты с последующей термической циклодегидратацией получены новые полиоксиамиды и полибензоксазолы, содержащие в цепи по два «шарнирных» атома кислорода или серы.

2. Изучение механических свойств полибензоксазолов в широком интервале температур и нагрузок показало, что введение в макромолекулу кислородных или сульфидных мостиков приводит к расширению интервала высокой эластичности, смещению его в сторону более низких температур, а также к повышению деформируемости при сохранении высокой термостойкости. Механическое поведение полибензоксазолов, несмотря на высокую жесткость их макромолекул, принципиально не отличается от поведения обычных гибкоцепных полимеров, однако температуры переходов смешены в область высоких температур.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
19 III 1969

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
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. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
4. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
5. Э. И. Барг, Н. Н. Мельтева, Д. М. Спитковский, Докл. АН СССР, 85, 1061, 1952.
6. 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.
7. А. Я. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, В. С. Якубович, Авт. свид. № 225441, Бюлл. изобретений, 1968, № 27.
8. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.

## DEPENDENCE OF BEHAVIOR OF RIGID-CHAIN POLYMERS ON THE STRUCTURE. AROMATIC POLYBENZOXAZOLES CONTAINING SEVERAL ATOMS OF OXYGEN OR SULPHUR ON THE MONOMERIC UNIT

V. S. YAKUBOVICH, A. A. ASKADSKII, G. F. SHALYGIN,  
Yu. M. MALINSKII, A. I. MZHEL'SKII, G. I. BRAZ,  
N. N. VOZNESENSKAYA, A. Ya. Yakubovich

## Summary

Novel polyhydroxyamides and polybenzoxazoles with «hinge» atoms of oxygen and sulphur have been prepared. Introduction of two such atoms into aromatic polybenzoxazoles brings about widening high elasticity interval, shifts it into lower temperatures and hightens deformation of polybenzoxazole films.