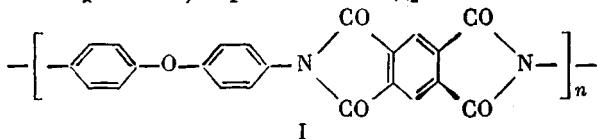


УДК 541.64:542.952/.954

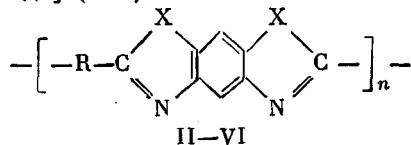
АЗОЛЬНЫЕ АНАЛОГИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ

*В. П. Евстафьев, Г. И. Браз, [А. Я. Якубович],
Г. Ф. Шалыгин*

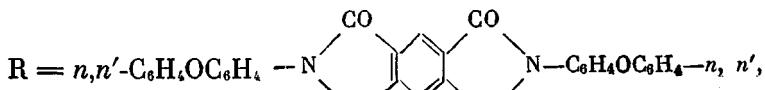
Среди известных в настоящее время полностью ароматических полигетероциклов можно назвать лишь небольшое число полимеров, из которых получаются прочные материалы, способные к значительным деформациям при растяжении в широком интервале температур. Одно из первых мест среди этих полимеров занимает хорошо известный поли-[N,N'-(n,n'-феноксифенилен) пиromеллитимид]



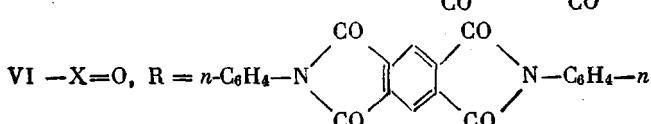
Пытаясь выяснить, какие особенности строения полимера I обуславливают присущий ему комплекс выдающихся свойств, мы решили проверить, насколько обязательным является участие в строении этого полимера пиromеллитимидного цикла и как отразится на его прочностных и деформационных свойствах частичная или полная замена названного цикла на аналогично построенные трехъядерные гетероциклы — бензобисимидаэзольный и бензобисоксазольный, не содержащие карбонильных групп. С этой целью мы синтезировали полимеры II—V, а также полимер VI, являющийся бензобисоксазольным аналогом поли-[N,N'-(n-фенилен) пиromеллитимида] (VII)



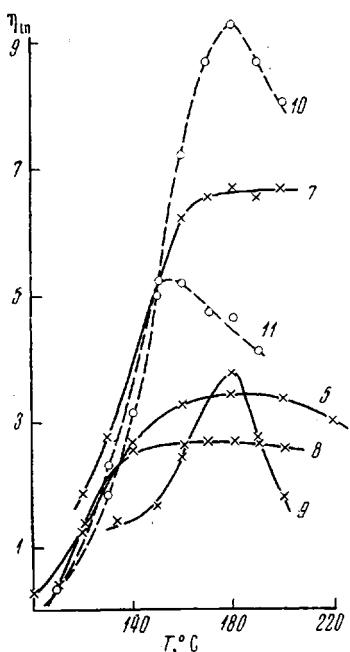
Для полимера II X = NH, R = n,n'-C₆H₄OC₆H₄, III — X = 0, R = n,n'-C₆H₄OC₆H₄, IV — X = NH,



V — X = O, R = n, n'-C₆H₄OC₆H₄ — N(CO-C6H3(CO)2CO)2N-C₆H₄OC₆H₄—n, n' и



Полностью имидазольный и полностью оксазольный аналоги полимера I — поли-[2,6-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d* : 4,5-*d'*)-бис-имидазол] (II) и поли-[2,6-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d* : 5,4-*d'*)-бис-(окса-зол)] (III) получены поликонденсацией соответственно тетрахлоргидрата 1,2,4,5-тетрааминобензола и дихлоргидрата 4,6-диаминорезорцина с 4,4'-дикарбометоксидифенилоксидом в полифосфорной кислоте (ПФК). При применение ПФК, тщательная очистка и вары-рование соотношений исходных веществ, а также контроль за изменением вязкости в процессе поликонденсации позволили найти условия проведения реакции, при которых II и III образуются с необычно высокими для поликонденсационных полимеров значениями вязкости (табл. 1).



Изменение η_{in} полимеров II (5, 7—9) и III (10, 11) (0,2 г/дл., конц. H_2SO_4 , 25°) в зависимости от температуры поликонденсации. Скорость подъема температуры 10 град/час. Цифры у кривых — номера опытов (табл. 1)

бензола, не может быть связано с разветвлением полимера, так как при дальнейшем увеличении избытка тетрааминонбензола до 2% образуется полимер со значительно меньшей вязкостью (кривая 8). Необходимость применения небольшого избытка тетрааминонбензола объясняется, очевидно, тем, что он может содержать следы растворителя, так как из-за недостаточной устойчивости тетрахлоргидрата в вакууме при повышенной температуре его приходится сушить в очень мягких условиях.

Концевые группы полимера II, полученного при 2%-ном избытке тетрааминонбензола, сохраняют свою активность и после прогрева реакционной смеси до 200°, так как прибавление к реакционному раствору такого полимера дикарбометоксидифенилоксида до эквимолярного соотношения повышает вязкость полимера. Напротив, концевые группы полимера II, полученного при избытке 4,4'-дикарбометоксидифенилоксида и максимальной температуре реакции 200°, неактивны. Вязкость такого полимера после добавления тетрааминонбензола при 80 и повторного нагревания до 180° не повышается.

При синтезе полимера III нагревание выше 180° приводит к понижению η_{in} как при эквимолярном соотношении дикарбометоксидифенилоксида и диаминорезорцина (кривая 10), так и при однопроцентном избытке последнего.

Наблюдение за изменениями η_{in} при повышении температуры реакционной смеси, представленными в виде кривых на рисунке, показало, что наибольший молекулярный вес полимеров II и III достигается при 180°. При синтезе полимера II с избытком тетрааминонбензола дальнейшее повышение температуры до 200° на значении η_{in} практически не отражается (рисунок, кривые 7 и 8). При эквимолярном соотношении исходных веществ наблюдается некоторое снижение вязкости при 220° (кривая 5), а дальнейшее нагревание до 240° приводит к потере полной растворимости полимера II в серной кислоте. В случае 1,5%-ного избытка дикарбометоксидифенилоксида и максимальной температуры реакции 180° (кривая 9) достигается значение η_{in} , близкое к η_{in} полимера II, полученного при эквимолярном соотношении исходных, но при дальнейшем повышении температуры до 200° вязкость резко понижается.

То обстоятельство, что наибольший молекулярный вес полимера II был получен при небольшом (0,8%) избытке тетрааминонбензола, сохраняет свою активность и после прогрева реакционной смеси до 200°, так как прибавление к реакционному раствору такого полимера дикарбометоксидифенилоксида до эквимолярного соотношения повышает вязкость полимера. Напротив, концевые группы полимера II, полученного при избытке 4,4'-дикарбометоксидифенилоксида и максимальной температуре реакции 200°, неактивны. Вязкость такого полимера после добавления тетрааминонбензола при 80 и повторного нагревания до 180° не повышается.

Таблица 1

Условия получения полимеров II и III
 (Скорость подъема температуры 10 град/час, максимальная температура реакции 200°)

Опыт, №	Поли-мер	Исходные вещества *	Соотно-шение, моли	Суммарная концентрация исходных, ммоль/100 г ПФК	Конcen-трация реакционного раствора, %	Продолжительность нагревания при Tmax	$\eta_{In}([\eta])$
1	I	TAB : KO	1 : 1	7,5	1,25	5	0,7
2		TAB : KM	1 : 1	6,8	1,13	6	4,0
3		TAB : KM	1 : 1	6,5	1,08	3**	3,0
4		TAB : KM	1 : 1	5,9	0,99	3	2,7 (2,7)
5		TAB : KM	1 : 1	15	2,5	1***	3,0
6		TAB : KM	1,008 : 1	15	2,5	6	8,7
7		TAB : KM	1,008 : 1	15	2,5	1	6,7 (9,7)
8		TAB : KM	1,02 : 1	16	2,6	1	2,6
9		TAB : KM	1 : 1,015	15	2,5	1	1,8
10		DAP : KM	1 : 1	11	1,8	1	8,0 (10,1)
11		DAP : KM	1,01 : 1	11	1,8	1**	4,1

* TAB — Тетрахлоргидрат тетрааминобензола; KO — 4,4'-дикарбоксицифенилоксид; KM — 4,4'-декарбометоксигидрофенилоксид; DAP — дихлоргидрат диаминорезорцина.

** Максимальная температура реакции 190°.

*** Максимальная температура реакции 220°.

Примечание. η_{In} измерялось при концентрации 0,2 г/дл H_2SO_4 , 25°.

Таблица 2

Условия поликонденсации диаминов VIII—X с пиromеллитовым дianгиридиом, 20°

Ди-амин	Растворитель при поликонденсации	Продол-жительность прибавле-ния пиро-меллито-вого ди-ангири-да, мин.	Суммарная концентрация исходных компонентов, моль/л	Избыток пиромеллитового дianгирида, %	η_{In} *
VIII	Диметилсульф-оксид	20 **	0,20	0,1	2,35 (диметилсульф-оксид)
IX	Гексаметилфос-фортриамид	10	0,24	0,0	1,8 (диметилформамид)
	Диметилацетамид	30—40	0,16—0,26	0,2—0,8	1,8—2,5 (диметилформамид)
X	Диметилацетамид	20	0,25	0,5	1,33 (диметилсульф-оксид)
	Диметилсульф-оксид	15	0,25	0,7	1—1,4 (диметилсульф-оксид)

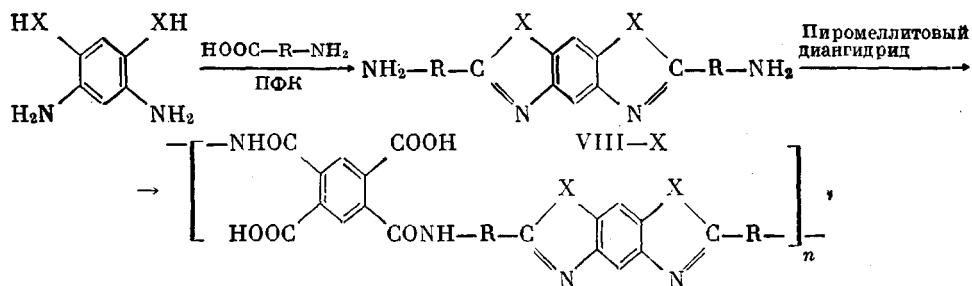
* 0,5 г полимера в 100 мл раствора, 25°.

** Температура реакции 25°.

Полимеры II и III растворимы в ПФК и конц. H_2SO_4 и обладают волокнообразующими свойствами. В предварительных опытах, проведенных Аниченок (Московский текстильный институт), из 1%-ного раствора полимера II в ПФК ($\eta_{In} = 2,7$) при применении водной осадительной ванны (50°) получено волокно с прочностью 11—15 гс/текс и относительным удлинением 21—31%. После вытяжки на горячей металлической поверхности при 600—800° прочность волокна возрастает до 30—40 гс/текс, относительное удлинение упрочненного волокна 6,6—9,7%. Особенности раствора полимера II в ПФК (высокая вязкость при

низкой концентрации) позволяют получить из него волокно высокого элементарного номера.

В синтезированных нами азольноимидных аналогах полимера I — поли-N,N'-[2,6-ди-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-](1,2-*d*:4,5-*d'*)-бис-имидазоло]пиromеллитимиде (IV) и поли-N,N'-[2,6-ди-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазоло]пиromеллитимиде (V), а также оксазольно-имидном аналоге полимера VII — поли-N,N-[2,6-ди-(*n*-фенилен)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазоло]пиromеллитимиде (VI) только 50% пиromеллитимидных звеньев соответствующих пиromеллитимидов заменены на азольные циклы. Конденсацией тетрахлоргидрата тетрааминобензола с *n,n'*-аминофеноксифенильной кислотой в ПФК синтезирован 2,6-ди-(*n,n'*-аминофеноксифенил)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-имидазол (VIII). Взаимодействием VIII с пиromеллитовым диангидридом в диметилсульфоксиде получен поликарбоксиамид, который в виде пленок, отлитых из реакционного раствора, термической циклодегидратацией превращен в IV. Из описанных ранее [1] 2,6-ди-(*n,n'*-аминофеноксифенил)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазола (IX) и 2,6-ди-(*n*-аминофенил)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазола (X) аналогично IV синтезированы полимеры V и VI (табл. 2)



где для VIII $\text{X} = \text{NH}$, $\text{R} = n,n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$; IX — X = O, R = $n,n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$ и X — O, R = $n\text{-C}_6\text{H}_4$.

Для превращения соответствующих поликарбоксиамидов в полимеры V и VI, помимо термической, применена также химическая циклодегидратация смесью пиридина и уксусного ангидрида. Полимеры, полученные обоими способами, имеют идентичные ИК-спектры. Строение V и VI подтверждается сравнением их ИК-спектров с ИК-спектрами синтезированных ранее [1] моделирующих эти полимеры соединений.

Таблица 3

Свойства пленок (10—30 мк) азольноимидных аналогов полипиromеллитимидов при 20°

Полимер	Способ циклизации	η_{D} исходной полииамида-кислоты	Т _{макс} термообработки пленки при 0,01—0,1 мм, °C	σ_{20° , кГ/см ²	σ_{20° , %
IV	Термический	2,35	350	1500	11
V	»	2,5	350	2000	50
VI	Химический	1,98	200	1300	140
	Термический	1,4	400	1700	6,4
	Химический	1,0	400	1600	3,5

Прочностные и деформационные свойства пленок полимера V (табл. 3) близки к свойствам полипиromеллитимида I ($\sigma = 1700—2000$ кГ/см², $\epsilon = 70—200\%$ [2—4]) (табл. 3).

Удлинения при растяжении полимера VI мало отличается от удлинений ($\epsilon = 5,5\%$) аналогичного ему по строению полипиromеллитимида

VII, описанного в [5]. Там же указано, что прочность при растяжении полимера VII $\sigma = 990 \text{ кГ/см}^2$.

Таким образом, замена в цепи полипиромеллитимидов I и VII, по крайней мере 50% пиромеллитимидных циклонов на бензобисоксазольные, на свойствах получаемых полимеров существенно не сказывается.

В противоположность оксазольноимидному полимеру V имидазольноимидный полимер IV имеет небольшие удлинения при растяжении и отличается от других аналогично построенных полимеров также своей нерастворимостью даже в дымящей азотной и концентрированной серной кислотах. Полимер II частично растворим в 98%-ной муравьиной кислоте.

Растворимость полимеров при $\sim 20^\circ$ в конц. H_2SO_4 и в дымящей HNO_3 * приведена ниже

Полимер	I	II	III	IV	V	VI
H_2SO_4	ч. р	р	р	н. р	р	н. р
HNO_3	р	р	р	н. р	р	ч. р

Термогравиметрический анализ показывает, что температуры начала разложения полимеров I и II—VI близки.

Элементарный анализ полученных соединений выполнен под руководством К. А. Самурской. Выражаем благодарность А. П. Симонову за обсуждение ИК-спектров.

Экспериментальная часть

Полифосфорная кислота, n_D^{25} 1,4700, содержание P_2O_5 по показателю преломления [6] 82,3%.

N,N'-Диметилацетамид, гексаметилфосфортриамид и диметилсульфоксид, перегоняли перед проведением поликонденсации над CaH_2 , т. кип. $85^\circ/35 \text{ мм}$, $97^\circ/7 \text{ мм}$ и $83^\circ/15 \text{ мм}$ соответственно.

4,4'-Дикарбоксицифенилоксид получали окислением *4,4'*-дитолилового эфира KMnO_4 в водном пиридиновом растворе. Выход 20%, т. пл. 333° (из CH_3COOH ; исправленная, разлагается).

4,4'-Дикарбометоксицифенилоксид [7], т. пл. $154,5$ — 155° (из C_6H_6).

Дихлоргидрат 4,6-диаминорезорцина получали, как описано раньше [1].

Тетрахлоргидрат 1,2,4,5-тетрааминобензола синтезировали из *N,N'*-дитозил-*m*-фенилендиамина (XI) [8] с т. пл. 174 — $174,5^\circ$ (из метанола), как описано ранее [9], с тем отличием, что сочетание с *n*- $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ с XI, как установлено нами, следует проводить при $\text{pH} = 9,5$ — 10 , а не при $\text{pH} = 7$ — $7,5$, как указано в [9]. Тетрахлоргидрат дважды переосаждали конц. HCl из его раствора в 6%-ной HCl , промывали метанолом, насыщенным HCl , и сушили 2 часа над P_2O_5 при $40^\circ/2 \text{ мм}$. Дитозильное производное тетрааминобензола целесообразно переводить в тетрахлоргидрат лишь за несколько дней до применения, так как последний темнеет при длительном хранении даже в вакуумированных ампулах. Выход тетрахлоргидрата 25%.

2,6-Ди-(*n,n'*-аминофеноксифенил)бензо-(1,2-*d*:4,5-*d'*)-бис-имидазол (VIII). К 120 г предварительно прогретой при 200° в токе аргона ПФК при 80 — 85° и перемешивании постепенно присыпали 7,1 г (0,025 моля) тетрахлоргидрата тетраминобензола, затем 11,5 г (0,05 моля) *n*-(*n'*-аминофенокси)бензойной кислоты, повышали температуру со скоростью 10 град/час до 170° и перемешивали при этой температуре еще 3 часа. Затем реакционную смесь выливали в воду со льдом, образовавшийся осадок отмывали водой до нейтральной реакции, переносили в 1 л 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, выдерживали 20 час., отсасывали и отмывали до отрицательной реакции фильтрата на NH_4^+ (реактив Несслера). Выход 75%, т. пл. 423° (из пиридина + вода; исправленная)**.

Найдено, %: C 73,29; H 4,76; N 16,11. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73,28; H 4,61; N 16,03.

Диамин VIII умеренно растворим в диметилсульфоксиде и амидных растворителях, очень плохо растворим в метаноле.

* р—растворим; ч.р.—частично рассмотрим; н.р.—неравторим. Полимеры I, IV—VI перед определением растворимости прогревали 1 час при 350° , полимеры II и III после синтеза не подвергали термообработке. Растворимость оценивали через 3 часа перемешивания образца полимера в испытуемом растворителе.

** Температуру плавления этого вещества определяли внесением капилляров в предварительно нагретый медный блок, как описано ранее [1].

Поли-[2,6-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d*:4,5-*d'*)-бис-имидазол] (II). К 40 г ПФК, предварительно прогретой 4 часа в токе аргона при перемешивании и 200°, прибавляли при 80–85° 3,02 ммоля тетрахлорогидрата тетраамино-бензола, после прекращения выделения HCl присыпали 3,00 ммоля 4,4'-дикарбометоксидифенилоксида и перемешивали, поднимая температуру со скоростью 10 град/час до 200°. Затем охлаждали до ~ 20°, разбавляли серной кислотой до концентрации 0,5 г полимера в 100 мл и тонкой струей выливали в ~ 2 л воды со льдом. Образовавшийся волокнистый осадок отмывали водой до нейтральной реакции, переносили на ~ 20 час. в 5%-ный раствор (NH₄)₂CO₃, отмывали до отрицательной реакции в фильтрате на NH₄⁺, сушили, однократно переосаждали из серной кислоты, повторяли указанную обработку еще раз и сушили при 200° в вакууме. Выход ~ 100%.

Найдено, %: C 71,92; H 4,21; N 14,21, несгораемый остаток 1,5%. C₂₀H₁₂N₄O. Вычислено, %: C 74,08; H 3,73; N 17,21.

Несгораемый остаток по данным эмиссионного анализа содержит Al, Si, следы Mg и Cu. ИК-спектр полимера II согласуется со спектром диамина VIII.

Соотношение исходных веществ и длительность нагревания при максимальной температуре в других опытах указаны в табл. 1. За ходом поликонденсации следили по вязкости проб реакционного раствора, разбавленных конц. H₂SO₄ до концентрации 0,2 г полимера в 100 мл раствора при 25°. Для вычисления вязкости рассчитывали соотношение H₂SO₄ и ПФК в полученном растворе полимера и определяли частное от деления продолжительности истечения раствора полимера на продолжительность истечения такой же смеси H₂SO₄ и ПФК.

Поли-[2,6-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*-бис-оксазол] (III) синтезировали аналогично полимеру II, исключая переосаждение из H₂SO₄.

Найдено, %: C 70,86; H 4,17; N 6,81. C₂₀H₁₀N₂O₃. Вычислено, %: C 73,62; H 3,09; N 8,59.

Полимеры IV–VI получали в две стадии. На первой стадии пиромеллитовый диангидрид в течение 10–40 мин. добавляли при 20–25° к перемешиваемой суспензии соответствующего диамина в указанном в табл. 2 растворителю и перемешивали еще 1 час. Полученные таким образом растворы хранили при 5°. Через несколько дней эти растворы обычно мутнеют, но после кратковременного нагревания до 40–60° вновь становятся прозрачными и их можно применять для формования пленок. Помутневший раствор поликарбоксиамида из диамина X в диметилацетамиде не становится однородным даже при 80°.

Для формования пленок растворы поликарбоксиамидов наносили на стекло и высушивали при 40–50° в токе азота, после чего подвергали циклизации с последующей дополнительной термообработкой.

Поли-N,N'-[2,6-ди-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d*:4,5-*d'*)-бис-имидазол]-пиромеллитимид (IV) получали термической циклогидратацией снятой со стекла поликарбоксиамидной пленки (30 мин. при 180° и 1 час при 350°).

Найдено, %: C 70,87; H 4,13; N 13,05. C₄₂H₂₂N₆O₆. Вычислено, %: C 71,39; H 3,14; N 11,90.

Поли-N,N'-[2,6-ди-(*n,n'*-феноксифенилен)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазол]-пиромеллитимид (V). Светло-желтые пленки этого полимера получали как термической, так и химической циклизацией пленки соответствующей полiamидокислоты. Для термической циклизации закрепленную в рамке поликарбоксиамидную пленку, отлитую из раствора в диметилацетамиде, нагревали в режиме, указанном для IV.

Найдено, %: C 71,58; H 3,00; N 7,41. C₄₂H₂₀N₄O₈. Вычислено, %: C 71,19; H 2,84; N 7,91.

Применение в качестве растворителя при поликонденсации гексаметилфосфортиамида приводит к получению после термической циклогидратации черных пленок, содержащих несгораемый остаток. Выделение поликарбоксиамида из раствора в гексаметилфосфортиамиде бензолом с последующим растворением в диметилацетамиде позволяет получить прочные пленки, хотя и черные, но уже не содержащие несгораемого остатка. Наилучшие результаты дает поликонденсация в диметилацетамиде.

Для химической циклогидратации поликарбоксиамидную пленку, сформированную из раствора в диметилацетамиде, помещали на 20 час. в закрытый сосуд, содержащий смесь бензола, пиридина и уксусного ангидрида (2:2:1 по объему), затем в бензол на 1 час, в спирт на 15 мин. и сушили в вакууме 2 часа при 200°.

Найдено, %: C 70,73; H 3,22; N 9,08.

Поли-N,N'-[2,6-ди-(*n*-фенилен)бензо-(1,2-*d*:5,4-*d'*)-бис-оксазол]-пирометиллитимид (VI) получали циклизацией поликарбоксиамидной пленки, отлитой из раствора в диметилсульфоксиде, в условиях, указанных для полимера IV.

Найдено, %: C 68,78; H 2,81. C₃₀H₁₂N₄O₆. Вычислено, %: C 68,71; H 2,31.

Пленка, прогретая до 350°/0,01–0,1 мм, хрупкая и приобретает указанные в табл. 3 свойства после дополнительного прогрева при 400°/0,1 мм в течение 20 мин.

Для химической циклогидратации нанесенный на стекло слой раствора поликарбоксиамида в диметилсульфоксиде опускали на 1 час в смесь равных объемов пи-

ридина и уксусного ангидрида, затем отставшую от стекла пленку переносили на 20 час. в смесь бензола: пиридина: уксусный ангидрид (8:1:1 по объему). Далее пленку промывали сушили, как в случае полимера V, и прогревали дополнительно 20 мин. при 400°/0,1 мм.

Выводы

1. Для выяснения, в какой степени свойства поли-[N,N'-(*n,n'*-феноксифенилен)пиromеллитимида] (I) обусловлены специфичностью строения пиромеллитимидного цикла, синтезированы сходные по строению полимеры, в которых этот цикл частично или полностью заменен на бензобисимидазольный или бензобисоксазольный гетероциклы.

2. Найдено, что при замене в полимере I половины пиромеллитимидных циклов на бензобисоксазольные прочностные и деформационные свойства получаемого полимера существенно не изменяются.

3. Исследованы некоторые особенности получения в полифосфорной кислоте полностью бензобисимидазольного и бензобисоксазольного аналогов полимера I.

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

Поступила в редакцию
27 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Евстафьев, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Химия гетероциклических соединений, 1970, 739.
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, A. V. Abramov, C. E. Vegg, W. M. Edwands, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
3. М. М. Котон, Б. П. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флонинский, М. И. Бессонов, М. М. Кулеева, Г. А. Толпарева, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
4. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 6, A-2, 953, 1968.
5. Пат. США 3179633, 1965.
6. R. G. Downing, D. E. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1718, 1961.
7. В. М. Иванова, С. А. Немцева, З. Н. Сейна, Э. Г. Каминская, С. С. Гитис, А. Я. Каминский, Ж. органической химии, 3, 146, 1967.
8. И. В. Александров, Сб. Органические полупродукты и красители, Госхимиздат, вып. 1, 1959, стр. 196.
9. J. Arrient, J. Marhan, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 25, 127, 1960.

AZOLE ANALOGS OF POLYPYROMELLITIMIDES

V. P. Evstafyev, G. I. Braz, [A. Ya. Yakuovich],
G. F. Shalygin

Summary

An attempt has been made to establish the relationship between the structural peculiarities of poly-[N,N'-(*p,p'*-phenoxyphenylene)pyromellitimide] (I) and its properties. For this purpose the analogs of I have been synthesized in which the pyromellitimide cycle is partly or completely substituted by three-ring benzo-*bis*-imidazole and benzo-*bis*-oxazole heterocycles of similar structure. If half of pyromellitimide cycles are substituted by benzo-*bis*-oxazole cycles, the strength and deformation properties of the films of the polymer synthesized do not differ much from those of I. Some peculiarities of polycondensation in polyphosphoric acid have been studied, as exemplified by the preparation of completely oxazolic and completely imidazolic analogs of I. The conditions of preparation of these polymers with $[\eta] \approx 10$ have been established.