

УДК 541.64:678.684

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛИМИДОВ

*В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар,
А. И. Павлов*

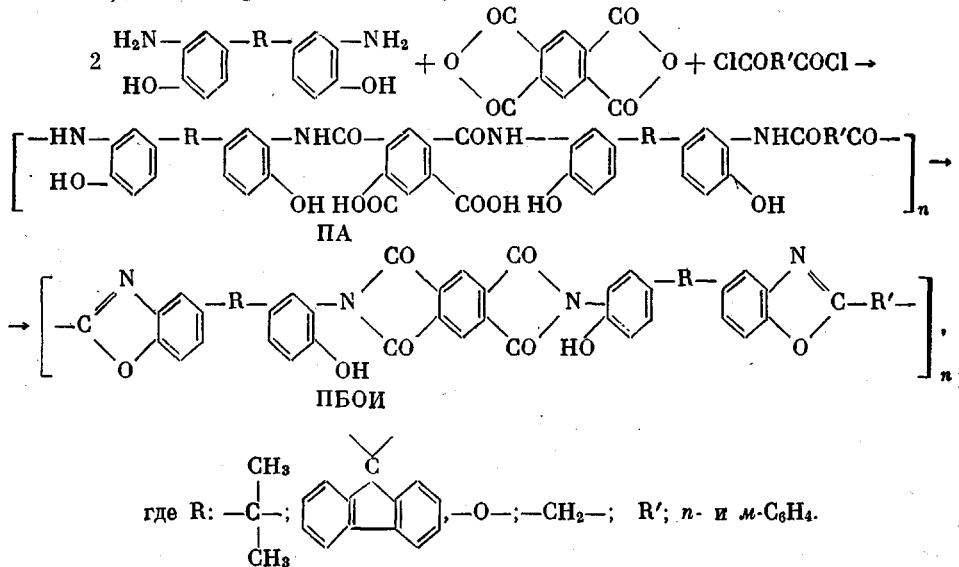
Ранее было сообщено [1-4] о синтезе полигидроксиполиимидов и полибензоксазолов, обладающих растворимостью в органических растворителях.

Известно, что полигидроксиполиимиды лучше растворимы, а полибензоксазолы отличает более высокая термостойкость. Поэтому представлялось интересным получить полимеры, содержащие в цепи макромолекул оба этих гетероцикла.

Подобные смешанные полимеры были получены при использовании диаминов, включающих в свою структуру бензоксазольные циклы [5]. Эти продукты отличает более высокая по сравнению с полиимидами термоокислительная устойчивость, но они нерастворимы в органических растворителях.

В данной работе описан синтез полиамидов и полибензоксазолимидов, полученных совместным взаимодействием бис-*o*-аминофенолов, дихлорангидридов дикарбоновых кислот (ДХА) (изофталевой и терефталевой) и пиромеллитового диангидрида (ПМДА).

Получение полиамидов (ПА) и последующую их термическую циклодегидратацию, приводящую к образованию полибензоксазолимидов (ПБОИ), можно представить следующей схемой:



Соотношением между хлорангидридом и диангидридом можно изменять содержание оксазольных и имидных звеньев в полимере, варьируя тем самым его свойства.

Результаты и их обсуждение

В предварительных опытах было изучено влияние на величину приведенной вязкости характера использованного растворителя, концентрации и соотношения исходных реагентов, продолжительности и температуры реакции. Указанные зависимости исследованы на примере взаимодействия бис-(3-амино-4-оксифенил)метана, ПМДА и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот.

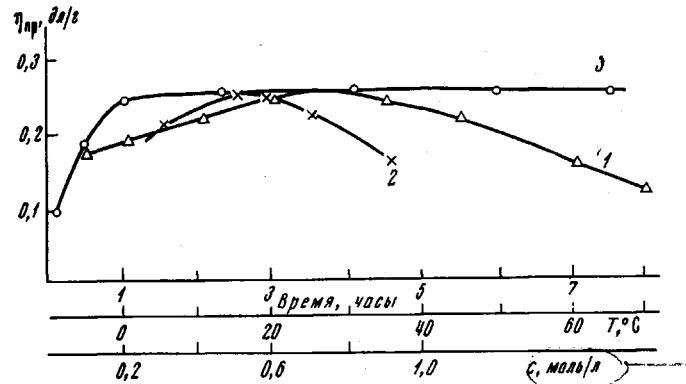


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полиамида (ПА-1) в ДМФА, на основе бис-(3-амино-4-оксифенил)метана, дихлорангидрида терефталевой кислоты и ПМДА от температуры реакции (1), концентрации исходных веществ (2) и продолжительности реакции (3)

Из табл. 1 видно, что приведенная вязкость ПА, измеренная для 0,5%-ного раствора в демитилформамиде (ДМФА), возрастает с увеличением мольной доли ПМДА в исходной смеси ацилирующих агентов.

Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с возможностью побочных реакций и, прежде всего ацилирования более сильным ацилирующим агентом (хлорангидридом) не только по амино-, но и по гидроксиль-

Таблица I

Некоторые свойства смешанных полиамидов

Исходные компоненты		Мольное соотношение ДХА : ПМДА	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в ДМФА при 20°, дL/g	Внешний вид
диамин	дихлорангидрид			
Бис-(3-амино-4-окси-фенил) метан	ДХА терефталевой кислоты	1 : 3	0,35	Хлопья, нити желтого цвета
		1 : 1	0,25	
		3 : 1	0,18	
	ДХА изофтальевой кислоты	1 : 3	0,41	
		1 : 1	0,25	
		3 : 1	0,13	
	ДХА терефталевой кислоты	1 : 3	0,34	
		1 : 1	0,32	
Бис-(3-амино-4-окси-фенил) оксид		3 : 1	0,25	Пленки, волокна бежевого цвета
	ДХА изофтальевой кислоты	1 : 3	0,74	
		1 : 1	0,33	
		3 : 1	0,25	
	ДХА терефталевой кислоты	1 : 1	0,15	
		1 : 4	0,43	
2,2-Бис-(3-амино-4-оксифенил) пропан	To же	1 : 4	0,44	Желтый мелкий порошок
		4 : 1	0,17	
		1 : 1	0,17	
9,9-Бис-(3-амино-4-оксифенил) флуорен				Порошок серо-бежевого цвета

ным группам. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что при прочих равных условиях в случае полиоксиамидов, полученных низкотемпературной поликонденсацией с использованием дихлорангидридов кислот в среде амидного растворителя, вязкость растворов всегда ниже, чем в случае полиоксиамидокислот [3, 6, 7], где ацилирование ведут диангидридами.

Из рис. 1 (кривая 1) следует, что ПА с большей величиной приведенной вязкости образуются в интервале температур 20—30°, причем следует добавлять ПМДА в твердом виде к раствору диамина при комнатной температуре.

Повышение температуры, так же как и концентрации реагирующих веществ (рис. 1, кривая 2) сверх оптимальной (0,5—0,6 моль/л) сопровождается резким уменьшением вязкости, на что указывают и другие авторы [6, 8, 9].

Интересной особенностью этой реакции является достижение предельных значений вязкости уже в течение первого часа (рис. 1, кривая 3). Последующая выдержка раствора через 1—2 суток (в зависимости от концентрации полимера) приводит к постепенному уменьшению вязкости.

Все полученные ПА хорошо растворимы в диметилацетамиде (ДМАА), ДМФА, диметилсульфоксиде (ДМСО), гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА), N-метилпирролидоне, тетраметиленсульфоне (ТМС), тетрагидрофуране (ТГФ).

Все эти соединения были использованы в качестве растворителей (в том числе в сочетании с триэтиламином и пиридином) для синтеза ПА, причем наибольшей вязкостью обладают растворы в ДМАА, добавление акцепторов к которому не дает существенных преимуществ.

ПА, осажденный из раствора хлороформом или водой, выделяли в виде порошка, хлопьев или волокнистых нитей.

Элементарный состав полученных продуктов хорошо согласуется с рассчитанным для полимеров соответствующей структуры.

Свойства полученных ПА представлены в табл. 1.

Из литературных данных [3, 4, 10, 11] известно, что термическая циклодегидратация в процессе имидизации происходит с достаточно высокой скоростью уже при температурах выше 150°, в то время как замыкание оксазольных циклов происходит при температурах выше 250° [1, 12, 13]. В связи с этим термообработку ПА в пленках, полученных поливом из растворов, и в порошке проводили при ступенчатом повышении температуры от 150 до 290°.

Для установления структуры полученных полимеров были сняты ИК-спектры (рис. 2). При сравнении этих спектров видно, что после циклизации ПА исчезли полосы поглощения вторичного амида 1650 см^{-1} (амид I) и 1540 см^{-1} (амид II) [14] и появились новые полосы поглощения в областях 930 , 1480 и 1575 см^{-1} , характерные для бензоксазольного цикла, а также 720 , 1380 , 1780 см^{-1} , характерные для пятичленного имидного цикла [1, 9, 10, 12].

Синтезированные ПБОИ достаточно теплостойки, о чем свидетельствуют термомеханические кривые, представленные на рис. 3.

Данные о термостойкости полимеров, полученных с разными соотношениями кислотных компонентов, приведены в табл. 2.

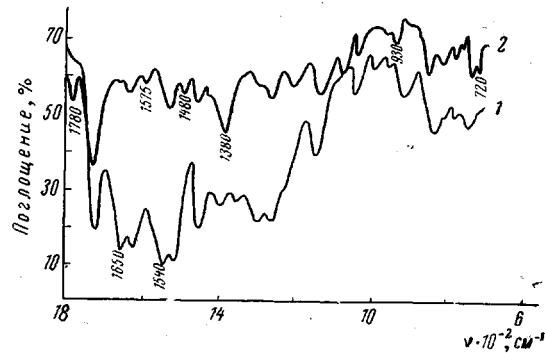


Рис. 2. ИК-спектры ПА-1 до циклодегидратации (1) и после циклодегидратации (2)

Как и следовало ожидать, термостойкость полученных полимеров возрастает с увеличением доли дихлорангидрида в смеси исходных компонентов, так как в этом случае соответственно возрастает доля бензоксазольных циклов в цепи смешанного полимера. Растворимость же полибензок-

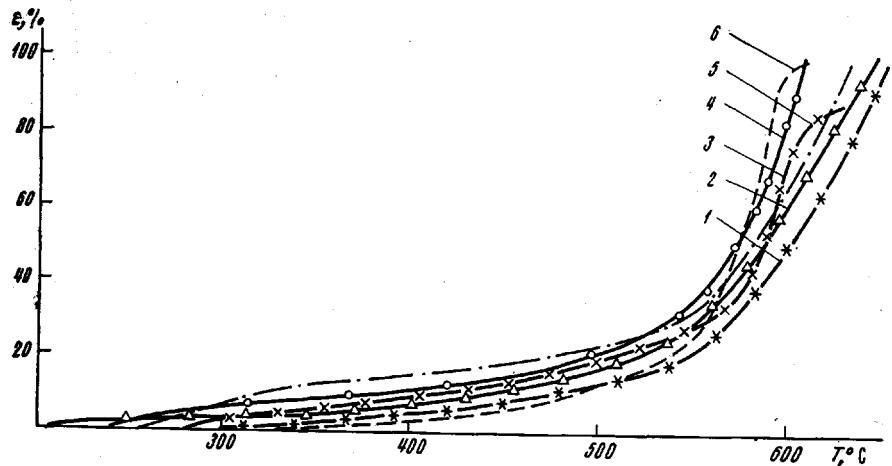


Рис. 3. Термомеханические кривые полибензоксазолимидов, синтезированных на основе бис-(3-амино-4-оксифенил)метана, ДХА (1-4), 9,9-бис-(3-амино-4-оксифенил)флуорена (5) и бис-(3-амино-4-оксифенил)оксида (6)

Кислотные компоненты: 1 — ДХА терефталевой кислоты и ПМДА, 2—6 — ДХА изофталевой кислоты и ПМДА. Мольное соотношение ДХА : ПМДА: 1, 3, 5 — 1 : 1; 2, 6 — 1 : 3; 4 — 3 : 1

сазолимидов находится в обратной зависимости, что связано с уменьшением концентрации гидроксильных групп в полимере.

Как видно из табл. 2, синтезированные полимеры, в отличие от полученных ранее [5], растворимы при умеренном нагревании в некоторых

Таблица 2
Некоторые свойства полибензоксазолимидов

Исходные компоненты		Мольное соотношение ДХА : ПМДА	Температура раз- ложения, °С	Потери в ве- се при 450°, %	Растворимость					
диамин	дихлоран- гидрид				ДМСО	ГМФТА	ТМС	N-метил- пирроли- дин	H ₂ SO ₄	метан- сульфо- новая кис- лота
<i>Bis</i> -(3-амино-4- оксифенил) оксид	ДХА изо- фталевой кислоты	1 : 3	350	26	р. у	р. у	р. у	р. у	р. х	р. х
	ДХА изо- фталевой кислоты	1 : 1	385	20	р. у	р. у	ч. р	р. у	р. х	р. х
To же	ДХА тере- фталевой кислоты	3 : 1	400	10	ч. р	р. у	н. р	ч. р	р. х	р. х
	ДХА тере- фталевой кислоты	1 : 1	390	11	н. у	р. р	ч. р	ч. р	р. х	р. х
9,9- <i>Bis</i> -(3-ами- но-4-оксифе- нил)флуорен	ДХА изо- фталевой кислоты	1 : 1	390	10	ч. р	р. у	р. у	ч. р	р. х	р. х
	ДХА изо- фталевой кислоты	1 : 1	380	14	ч. р	р. у	р. у	ч. р	р. х	р. х
To же	ДХА тере- фталевой кислоты	1 : 1	345	19	н. р	н. р	н. р	ч. р	р. у	р. х
	ДХА тере- фталевой кислоты	1 : 1	345	19	н. р	н. р	н. р	ч. р	р. у	р. х

* Термогравиметрические испытания на воздухе ($\Delta T = 6$ град/мин)

П р и м е ч а н и е. р. х — растворим на холоду, р. у — растворим при умеренном нагревании, ч. р. — частично растворяется при нагревании, н. р — нерастворим.

органических растворителях: ДМСО, ГМФТА, N-метилпирролидоне, ТМС, а на холода также в серной и метансульфоновой кислотах.

Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в гексаметилфосфортриамиде 0,37—1,3 дL/g.

Из полимеров на основе 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилового эфира и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана поливом из раствора в ДМАА были получены гибкие эластичные пленки светло-коричневого цвета.

Экспериментальная часть

Исходные компоненты. Бис-*o*-аминофенолы были дважды перекристаллизованы из метанола. Температура плавления бис-(3-амино-4-оксифенил)метана 222,5—224°, 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана 251—252°, 9,9-бис-(3-амино-4-оксифенил)флуорена 219,5—221°. 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифениловый эфир был любезно предоставлен Новосибирским институтом органической химии СО АН ССР, т. пл. 192—193°.

Дихлорангидриды изофтальевой и терефталевой кислот перед применением очищали вакуумперегонкой, т. пл. 43—44° и 82—83° соответственно.

Пиромеллитовый диангидрид возгоняли при остаточном давлении 2 мм, т. пл. 287,5—288,5°.

Растворители были предварительно высушены и перегнаны под вакуумом. Температуры кипения соответствуют литературным данным.

Синтез полиамидов. В реакционный сосуд загружали 0,922 г бис-(3-амино-4-оксифенил)метана и 17 мл ДМАА и перемешивали до растворения диамина. Затем добавляли 0,436 г ПМДА и перемешивали в течение 15 мин., после чего загружали 0,406 г дихлорангидрида изофтальевой кислоты и продолжали перемешивать в течение 1—1,5 часа в атмосфере аргона. Образовывался светло-коричневый вязкий раствор, из которого отбирали пробы для измерения приведенной вязкости.

Продукт осаждали в 500 мл хлороформа, отфильтровывали и сушили в вакууме при 50°. Выход продукта количественный.

Таким же методом были получены полиамиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилового эфира, 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана, 9,9-бис-(3-амино-4-оксифенил)флуорена.

Циклизацию полиамидов проводили в блоке в атмосфере аргона в виде порошков или пленок по следующему режиму: при 20° — 0,5 часа, от 20° до 100° — 0,5 часа при 100° — 1 час; от 100° до 280—290° — 2,5 часа; при 280—290° — 2 часа.

Затем нагревание продолжали при этой температуре в вакууме (1 мм) в течение 2 час.

ИК-спектры полученных полимеров были сняты на приборе UR-10 (в таблетках с KBr).

Термомеханические испытания проводили на приборе Цетлина при скорости подъема температуры 100 град/час.

Выводы

1. Синтезированы новые смешанные полиоксиамидокислоты совместным взаимодействием бис-*o*-аминофенолов с пиромеллитовым диангидридом и дихлорангидридами терефталевой и изофтальевой кислот.

2. Циклодегидратацией смешанных полиоксиамидокислот получены гидроксилсодержащие полибензоксазолимиды.

3. Полученные полимеры обладают высокой термостойкостью и растворяются в органических растворителях.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., 8, 1599, 1966.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., A11, 11, 1969.
3. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН ССР, серия химич., 1968, 226.
4. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Авт. свид. СССР, № 218424, 1968, Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
5. F. Preston, W. F. Dewinter, W. B. Black, J. Polymer Sci., 7, A-1, 283, 1969.
6. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., B11, 225, 1969.

7. А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз, В. С. Якубович, И. С. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А9, 1782, 1967.
 8. С. А. Закошников, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Краснова, Г. А. Руженцова, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
 9. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Хусейн Халид Мухамед Аль-Суфи, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., А12, 322, 1970.
 10. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
 11. C. E. Sroog, A. L. Endrey, C. V. Abramov, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
 12. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964.
 13. T. Kubata, R. Nakaniishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
 14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 293.
-

THE SYNTHESIS AND STUDY OF SEVERAL POLYBENZOXAZOLIMIDES

*V. V. Korshak, G. M. Tseitlin, Zeyad Tarik Al-Haidar,
A. I. Pavlov*

Summary

By reacting different *bis*-o-aminophenols together with pyromellite dianhydride and dicarbonic dichloranhydride, mixed polyamidoacids and polybenzoxazolimides prepared from them were synthesized. The synthesized polymers dissolved in organic solvents. It was established that the thermostability of polybenzoxazolimides increased with an increase of the percent of dichloranhydride in mixtures of the initial components. But the solubility of these polymers decreases with an increase in the percent of dichloranhydride in mixture of the initial components.