

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Слёткина, М. Д. Баргамова, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 55.
2. R. R. Beperito, R. I. Bergi, T. F. Fagley, Text. Res. J., 30, 393, 1960.
3. А. И. Лебедев, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Ж. аналит. химии, 16, 469, 1961.
4. М. Бендер, Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоно-вых кислот, изд-во «Мир», 1964, стр. 81.
5. И. Денеш, Титрование в неводных средах, изд-во «Мир», 1971, стр. 119, 303.
6. Hiroshi Ueno, Nagoya Kogyo, Gijutsu shikenho Hokoku, 13 (11), 413, 1964, Chem. Abstrs, 62, 10660, 1965.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 7 БЕНЗОКСАЗОЛА МЕТИЛЬНЫЙ ИЛИ ФЕНИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛИ

*А. И. Павлов, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин,
Н. С. Забельников, В. Е. Матвеева, В. И. Кузнецова*

Ранее проведенное исследование полибензоксазолов показало [1–3], что введение в положение 7 бензоксазольного цикла метильной группы повышает растворимость полимеров в органических растворителях. Однако полимеры, полученные на основе 3,3'-диамино-4,4-диокси-5,5'-диметилдифенилпропана-2,2, обладали более низкой термостойкостью по сравнению с незамещенными полибензоксазолами.

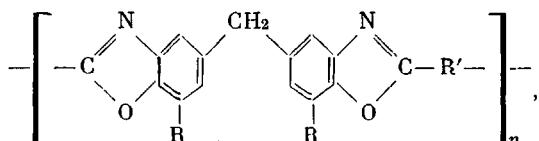
Свойства синтезированных полибензоксазолов

Поли- мер, №	$\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Растворитель	Элементный состав					
			найдено, %			вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
I	0,5	Трикрезол, серная кислота	77,12	5,43	7,49	78,39	4,57	7,94
II	0,6	Трикрезол, серная кислота, бензиловый спирт **	—	—	6,84	78,37	4,55	7,03
III	0,9	То же	81,71	4,30	5,32	82,74	4,23	5,36

* Для 0,5%-ного раствора в серной кислоте (I) и в трикрезоле (II, III); ** В бензиловом спирте растворим при нагревании; при охлаждении раствора выпадает в осадок.

Высокая термическая стойкость полимера, полученного на основе *бис*-(3-амино-4-оксифенил)метана [4], позволяла надеяться, что 5,5'-алифатическое и 5,5'-ароматическое производные этого мономера могут дать хорошие результаты по термостойкости и растворимости полибензоксазолов на их основе.

Нами были синтезированы *бис*-(3-амино-4-окси-5-метилфенилиден)метан и *бис*-(3-амино-4-окси-5-фенилфенилиден)метан, и путем конденсации с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот в расплаве получены полибензоксазолы общей формулы



где I: R – метил; R' – *m*-фенилен; II: R – метил; R' – *m*-фенилен и 4,4'-ди-фениленоксид (1 : 1); III: R – фенил; R' – *m*-фенилен и 4,4'-ди-фениленоксид (1 : 1).

Свойства синтезированных полибензоксазолов приведены в таблице, из которой видно, что введение в положение 7 бензоксазола заместителя придает полибензоксазолу растворимость в трикрезоле в случае применения для поликонденсации дифенилового эфира изофталевой кислоты. В случае использования смеси дифениловых эфиров изофталевой и 4,4'-ди-фенилоксиддикарбоновой кислот полибензоксазолы растворяются при нагревании в бензиловом спирте, однако при охлаждении растворов выпадают в осадок.

Термогравиметрические испытания полибензоксазолов (рис. 1) показали, что синтезированные полимеры обладают высокой стойкостью к термодеструкции. Из рисунка видно, что в сходных условиях испытания полимер, имеющий фенил в положении 7, начинает разлагаться при 500° и показывает более высокую стабильность по сравнению с алифатическим аналогом (температура начала разложения на 40° выше; вес остатка при одинаковых температурах выше на ~10%).

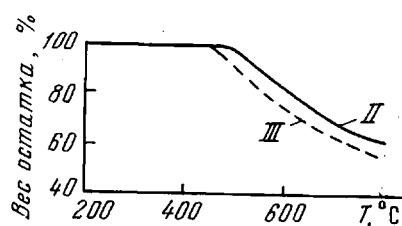


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полибензоксазолов II и III. Испытания в атмосфере азота при скорости нагревания 6 град/мин

остатка при одинаковых температурах выше на ~10%).

Для идентификации полимера III были сняты ИК-спектры модельных соединений (рис. 2). Из спектров видно, что при превращении оксиамидов (спектры *a* и *e*) в бензоксазолы (*b*, *g*) исчезают полосы, обусловленные присутствием амидной группировки (1630–1645; 1580–1540; 1270–1265; 625; 595 cm^{-1}) и появляются три полосы поглощения, характерные для бензоксазола (1620; 1480–1485; 927–925 cm^{-1}) [3, 4].

Экспериментальная часть

Мономеры. *Бис-(3-амино-4-окси-5-метилфенилиден)метан.* В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 20 г (0,062 моля) *бис-(3-нитро-4-окси-5-метилфенилиден)метана* (т. пл. 220,4–221,4° из смеси диоксана и метанола), 600 мл метанола, 120 мл (2,4 моля) гидразингидрата и ~1 см³ никеля Ренея. Реакционную массу при перемешивании нагревают до кипения метанола и выдерживают при этой температуре 2 часа. Раствор охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают от катализатора и упаривают досуха под вакуумом водоструйного насоса. После перекристаллизации из смеси метанола и воды выход *бис-(3-амино-4-окси-5-метилфенилиден)метана* 11,5 г (71% от теоретич.); т. пл. 171–172°.

Найдено, %: С 69,68; Н 6,85; N 10,75. C₁₅H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: С 69,75; Н 7,02; N 10,84.

Бис-(3-амино-4-окси-5-фенилиден)метан. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 3,2 г (0,0072 моля) *бис-(3-нитро-4-окси-5-фенилиден)метана* (т. пл. 175–177° из *n*-ксилола) и 50 мл диметилсульфоксида. При перемешивании и нагревании до 40° нитропродукт переводят в раствор. К раствору добавляют 12 мл (0,24 моля) гидразингидрата и 0,1 см³ никеля Ренея. Восстановление проводят при 60° в течение 1,5 час., затем раствор отфильтровывают от катализатора и выливают при перемешивании в 400 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат под вакуумом при 80°. После двукратной перекристаллизации из *n*-ксилола с окисью алюминия выход *бис-(3-амино-4-окси-5-фенилиден)метана* 1,43 г (52% от теоретич.); т. пл. 218–220°. Содержание в продукте N 7,54%. Вычислено для C₂₅H₂₂N₂O₂N 7,32%.

Полимеры. Синтез полибензоксазолов осуществлялся путем конденсации в расплаве эквимолекулярных количеств *бис-о-аминофенолов* с дифениловым эфиром изофталевой кислоты или с равномольной смесью (1 : 1) дифениловых эфиров изофталевой и 4,4'-ди-фенилоксиддикарбоновой кислот [1].

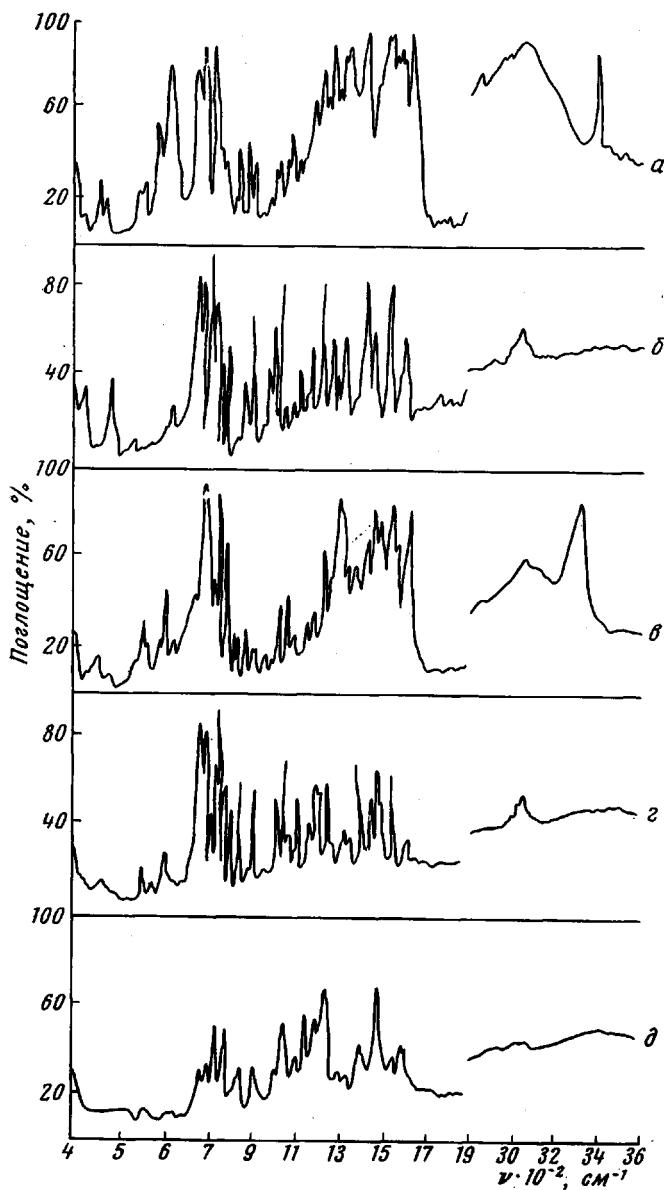


Рис. 2. ИК-спектры 2-бензамидофенола (а); 2-фенилбензоксазола (б); 2-фенил-6-бензамидофенола (в); 2,7-дифенилбензоксазола (г); полибензоксазола III (д)

Выводы

1. Синтезированы *бис*-(3-амино-4-окси-5-метилфенилиден)метан и *бис*-(3-амино-4-окси-5-фенилфенилиден)метан и получены полибензоксазолы, содержащие в положении 7 бензоксазола метильный или фенильный радикалы и обладающие высокой стойкостью к термодеструкции.

2. Полимеры, полученные на основе замещенных *бис*-*o*-аминофенолов и смеси дифениловых эфиров изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот, растворимы в трикрезоле, серной кислоте и при нагревании в бензиловом спирте.

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

Поступила в редакцию
22 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, А. А. Изынин, Авт. свид. № 170659, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
3. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., 8, 1599, 1966.
4. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., A11, 11, 1969.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНООСНОРАСТЯНУТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

К. В. Нельсон, Г. Т. Ткаченко, Н. В. Ионина

Ранее с помощью поляризационной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) нами было установлено [1], что при одноосном растяжении ненаполненных вулканизатов *цис*-полибутадиена на его поверхности образуются ориентированные надмолекулярные структуры.

Морфология возникающих структур и детали изменения их при дезориентации могут быть наглядно изучены с помощью электронной микроскопии. Поэтому в данной работе специфика ориентации и дезориентации образующихся на поверхности вулканизатов *цис*-1,4-полибутадиена надмолекулярных структур исследована как методом поляризационной спектроскопии МНПВО, так и методом электронной микроскопии. Кроме того, применение в данной работе перекисных вулканизаторов, в отличие от серных, исключает диффузию серосодержащих агентов вулканизации на поверхность исследуемых образцов.

Экспериментальная часть

Для получения вулканизатов полибутадиена в каучук вводили перекись дикумилы — 0,6 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Вулканизацию проводили в прессе между пластиинами под давлением 75 кГ/см² при 143° в течение 20 мин. Пленки растягивали на 400% и переносили на маленькие рамки, которые прижимали к призме полного внутреннего отражения (ПВО) при изучении их методом ИК-спектроскопии МНПВО. Поверхность тех же образцов исследовали методом электронной микроскопии, измерения проводили ежедневно (один раз в сутки) в течение нескольких дней.

Спектры МНПВО были получены на приставке, сконструированной к спектрофотометру Хильгер Н-800, описанной в [1]; в работе использовали призму из монокристалла KRS-5, рассчитанную на 10 отражений.

Обработку спектров МНПВО проводили согласно теории Флорни [2, 3], для чего требовалось последовательное осуществление двух измерений: 1) коэффициента отражения при расположении оси вытяжки ориентированной пленки параллельно преломляющей грани призмы ПВО для параллельной составляющей поляризованного света, т. е. вдоль оси *x*; 2) коэффициента отражения при повороте ориентированной пленки на 90° относительно призмы ПВО для перпендикулярной составляющей поляризованного света, т. е. вдоль оси *y*.

Отношение этих двух измеряемых величин, согласно теории Флори, дает величину дихроичного отношения (R_{xy}) на поверхности образца.

В качестве аналитических полос выбрали достаточно интенсивные изолированные полосы, либо полосы, легко подвергающиеся аналитическому разделению: 1403, 1305, 1265 и 1235 см⁻¹. Так как интенсивность полос в спектрах МНПВО зависит от площади соприкосновения образца с рабочей гранью призмы ПВО и от качества контакта, то количественная оценка интенсивности колебаний возможна с помощью полосы внутреннего эталона. За эталонную приняли полосу 910 см⁻¹, выбор которой был обоснован в [1].

ИК-спектры МНПВО в области 1800—700 см⁻¹ получены на спектрофотометре Хильгер Н-800 с призмой из NaCl. С этой целью использован поляроид из 6 селеновых пленок, который помещали непосредственно за выходной щелью спектрометра, он обеспечивал степень поляризации порядка 98%.