

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

T O M (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

No 8

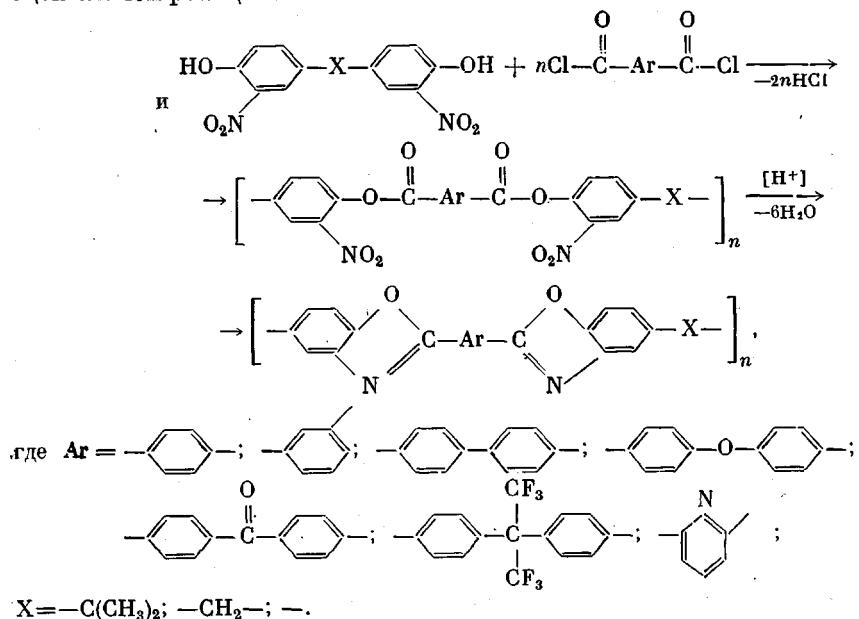
УДК 541.64:542.954

# СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИ-[*(o*-НИТРО)ЭФИРОВ]

*Коршак В. В., Рusanов А. Л., Тугуши Д. С.,  
Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М., Чернихов А. Я.,  
Пейтлишвили Г. М.*

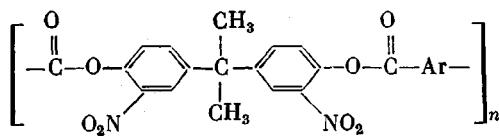
Разработан новый метод синтеза полибензоксазолов, основанный на взаимодействии дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с бис-[*(o*-нитро)фенолами], восстановлении *o*-нитрозаместителей полученных поли-[*(o*-нитро)эфиров] и одновременной циклизацией образующихся поли-[*(o*-амино)эфиров] в полибензоксазолы. Разработанный метод позволяет получать высокомолекулярные пленкообразующие полимеры в гомогенных условиях.

Продолжая ранее начатые исследования [1] в области синтеза ароматических полибензоксазолов (ПБОА) методом восстановительной полигетероциклизации [2], мы распространяли эту реакцию на ряд неиспользованных ранее бис-[*(o*-нитро)фенолов] и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, получив ПБОА в соответствии со следующей общей схемой реакции:



Первая стадия изучаемого процесса — синтез поли-[*(o*-нитро)эфиров] (ПНЭ) — является типичной полиэтерификацией с участием кислых бис-фенолов [3–5]. Подобные процессы, согласно имеющимся литературным

Таблица 1

Свойства поли-[*(o*-нитро)эфиров] общей формулы

Обозначение ПНЭ	Ar	$\eta_{\text{пр}}^*$ , дл/г		Т. разм. гиц., °C	Свойства пленок	
		ПНЭ получен в ацетоне	ПНЭ получен в МП		$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %
I		2,20	1,00	230–250	1080	3,0
II		2,06	0,82	231–255	1120	3,8
III		2,37	1,70	240–245	1210	4,1
IV		1,86	0,68	230–245	960	2,9
V		1,40	1,00	235–245	980	3,1
VI		2,12	0,82	240–250	1280	4,4
VII		0,89	0,94	235–240	820	2,0

\* Здесь и в табл. 3  $\eta_{\text{пр}}$  определяли в смеси ТХЭ — фенол.

данным [3, 4], наиболее эффективно протекают в среде ацетона в присутствии триэтиламина (ТЭА), выполняющего функции катализатора реакции полимеризации и акцептора выделяющегося HCl, и являются так называемыми реакциями акцепторно-катализитической полимеризации [6]. Синтез ПНЭ на основе *bis*-(3-нитро-4-оксифенил)-2,2'-пропана, осуществленный в соответствии с имеющимися данными [3, 4, 6], привел к получению с количественными выходами высокомолекулярных пленкообразующихся полимеров, растворимых вне зависимости от их строения только в смеси тетрахлорэтана (ТХЭ) с фенолом (3 : 1) и обладающих приведенными вязкостями 0,5%-ных растворов в этом растворителе при 25°, равным 0,89–2,37 дл/г (табл. 1).

Строение полимеров было подтверждено данными ИК-спектрального анализа, согласно которым в спектрах всех ПНЭ содержатся максимумы поглощения, приписываемые сложноэфирным связям и нитрогруппам (1740 и 1350, 1540 см<sup>-1</sup> соответственно).

Попытки распространения этого метода синтеза ПНЭ на получение полимеров на основе других *bis*-[*(o*-нитро)фенолов] не привели к образованию высокомолекулярных полимеров или из-за малой набухаемости образующегося полимера, или нерастворимости исходных бисфенолов.

Более универсальным представляется разработанный нами ранее [1] метод синтеза ПНЭ в среде N-метил-2-пирролидона (МП), содержащего ТЭА. Изучение оптимальных условий синтеза ПНЭ на примере взаимодействия *bis*-(3-нитро-4-оксифенил)-2,2'-пропана и терефталоилхлорида показало, что наилучшие результаты получаются при использовании эквивалентного соотношения мономеров, двукратном количестве по отношению к мономерам ТЭА, концентрации исходных соединений 0,4–0,5 моль/л, температуре 30° и продолжительности реакции 10–15 мин.

Таблица 2

Зависимость вязкостных характеристик ПНЭ-І от продолжительности нагревания в МП и МП+HCl при 50°

Время, мин.	$\eta_{\text{пр}} \text{ дЛ/г}$		Время, мин.	$\eta_{\text{пр}} \text{ дЛ/г}$	
	нагревание в МП	нагревание в МП+HCl		нагревание в МП	нагревание в МП+HCl
15	1,0	1,2	60	0,90	—
30	0,98	—	75	0,89	1,17
45	0,92	—	90	0,87	1,15

Примечание.  $\eta_{\text{пр}}$  исходного раствора ПНЭ = 1,2 дЛ/г в смеси ТХЭ — фенол 3 : 1. При насыщении раствора HCl наблюдается эффект высыпивания полимера.

Осуществление синтеза остальных ПНЭ на основе *bis*-(3-нитро-4-оксифенил)-2,2'-пропана в аналогичных условиях привело к получению полимеров, обладающих несколько меньшими вязкостными характеристиками по сравнению с полимерами, полученными в ацетоне с ТЭА (табл. 1), однако достаточно высокими для реализации в этих полимерах пленкообразующих свойств.

ПНЭ на основе *bis*-(3-нитро-4-оксифенил)метана и *bis*-(3-нитро-4-оксифенила) не растворялись ни в одном из опробованных органических растворителей, что не позволило определить вязкостные характеристики этих полимеров, однако, судя по вязкостным характеристикам ПБОА, полученных на их основе (см. ниже), эти ПНЭ обладают довольно высокими молекулярными массами. Следует отметить, что низкая растворимость ПНЭ не удивительна, поскольку известно, что ароматические полиэфиры вообще обладают ограниченной растворимостью в органических растворителях [7], а введение электронно-акцепторных заместителей вызывает ухудшение растворимости гетероцепных полимеров [8].

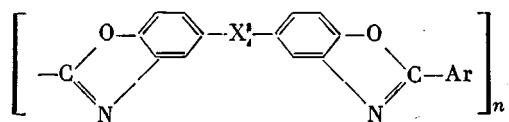
Вторая стадия изучаемого процесса — восстановительная полигетероциклизация ПНЭ — была проведена независимо от метода синтеза этих полимеров в среде МП с использованием восстановленного железа и сухого хлористого водорода, являющихся оптимальными реагентами, используемыми при восстановлении и циклизации нитрозамещенных гетероцепных полимеров [1, 2].

Восстановительная полигетероциклизация ПНЭ, проводимая в температурном интервале 100–150°, является сложным процессом, включающим, в частности, амидолиз сложноэфирных связей [9], что было подтверждено постоянным уменьшением вязкостных характеристик ПНЭ в условиях холостого опыта в процессе их нагревания в МП и в МП+HCl (табл. 2); кроме того, условия проведения восстановительной полигетероциклизации определяют глубину как процесса восстановления нитрогрупп в полимерах, так и процесса циклизации образующихся *o*-аминоэфирных фрагментов, и, в конечном итоге, степень разновидности [10] рассматриваемых систем, непосредственно связанных со всем комплексом свойств целевых ПБОА и материалов на их основе. Как следствие было предпринято определение оптимальных условий проведения восстановительной полигетероциклизации ПНЭ на примере ПНЭ-І (табл. 1). Согласно полученным результатам, ПБОА с наивысшими вязкостными характеристиками и ИК-спектрами, полностью идентичными ИК-спектрам соответствующих модельных соединений [11], был получен при восстановлении 4–5%-ного раствора ПНЭ и МП при температуре 115–120° с двукратным количеством восстановленного железа (от веса полимера) при pH 2–3.

ПБОА на основе других ПНЭ были синтезированы в аналогичных условиях; основные характеристики полученных полимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Основные характеристики полибензоксазолов



Х	Аг	Выход, %	$\eta_{d/2}$	Т. разм.ч., °С	Т. разл., °С	Свойства пленок	
						$\sigma, \text{kG}/\text{cm}^2$	$\varepsilon, \%$
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	1,5	270—290	400—420	900	2,6
То же	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	90	1,9	280—300	430—450	1200	3,0
"	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	1,2	250—270	395—410	800	3,1
"	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	90	0,9	280—290	430—450	650	2,0
"	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	95	1,4	260—280	400—420	980	3,3
"	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	97	1,3	250—260	410—420	1030	3,2
-CH <sub>2</sub> -	То же	95	1,2	250—270	420—430	1150	3,8
-	"	90	0,6	260—280	430—450	-	-

УФ- и ИК-спектральные характеристики синтезированных ПБОА находились в согласии с соответствующими спектральными характеристиками модельных соединений [11]: в их ИК-спектрах не содержались максимумы поглощения, свидетельствующие о неполноте процессов восстановления и циклизации форполимерных структур.

Все синтезированные ПБОА растворимы в сильных кислотах — серной, трифторуксусной и метилсерной; ПБОА на основе динитродиана независимо от природы кислотного фрагмента, растворимы также в смеси ТХЭ с фенолом.

Интересно отметить то обстоятельство, что ПБОА, синтезированные использованным методом, обладают лучшей растворимостью по сравнению с полимерами аналогичного строения, полученными традиционными методами [12], что может быть связано с мягкими условиями проведения циклизационного процесса, не способствующими протеканию вторичных реакций.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ПБОА, полученные восстановительной полигетероциклизацией форполимеров, синтезированных в ацетоне, обладают более высокими вязкостными характеристиками по сравнению с аналогичными полимерами, полученными восстановительной полигетероциклизацией ПНЭ, синтезированных в МП. Тем не менее процесс синтеза ПБОА, проводимый от начала до конца в МП, представляется более предпочтительным, поскольку позволяет осуществлять синтез ПНЭ и ПБОА в гомогенных условиях — проводить этот процесс непрерывным способом и, как отмечено выше, является более универсальным в аспекте возможности синтеза высокомолекулярных ПНЭ различного строения.

Согласно данным динамического ТГА (табл. 3), синтезированные полимеры по термостойкости сопоставимы с ПБОА аналогичного строения, полученными известными методами [12].

**Исходные вещества.** Бис-(3-нитро-4-оксифенил)-2,2'-пропан- был получен и очищен согласно [13]; т. пл. 136—137°, лит. данные — 136° [13].

Бис-(3-нитро-4-оксифенил)метан очищен перекристаллизацией из уксусной кислоты; т. пл. 226—228°, лит. данные — 221° [14].

Бис-(3-нитро-4-оксифенил) был получен и очищен согласно [14].

Дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот были получены и очищены в соответствии с [15].

МП перед применением перегоняли над СaH<sub>2</sub> в токе азота, т. кип. 94—95°/18 tor,  $n_D = 1,4662$ .

Ацетон перед применением дважды перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т. кип. 56°.

ТЭА выдерживали в течение трех дней над КОН, перегоняли над металлическим Na, кипятили с хлористым бензоилом (2 мл хлористого бензоила на 50 мл ТЭА) в течение 5 час, отфильтровывали от осадка и опять перегоняли над Na; т. кип. 89°/760 тор.

**Полимеры.** Синтез ПНЭ I—VII в ацетоне был осуществлен согласно методикам [3–6].

Синтез ПНЭ в МП: к перемешиваемому в атмосфере азота раствору 0,01 моля *bis*-[(*o*-нитро)фенола] в 50 мл МП при 25° прибавляли 0,02 моля ТЭА, увеличивали температуру реакционного раствора до 32° и за один прием вводили 0,01 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты; при этом образовывался гомогенный вязкий раствор, перемешивание которого продолжали при этой же температуре 5–10 мин, а затем выливали в 500 мл эфира. Выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой до отсутствия Cl<sup>−</sup>-иона в промывных водах и сушили в вакууме при 80° до постоянного веса.

Синтез ПБОА I: перемешиваемую смесь 2 г ПНЭ в 50 мл МП (или реакционный раствор ПНЭ) насыщали сухим хлористым водородом и прибавляли 4 г восстановленного железа; за счет теплоты экзотермической реакции, а затем за счет внешнего обогревания температуру смеси поднимали до 150° и выдерживали на этом уровне 30 мин. Полученную реакционную смесь охлаждали до 100° и выливали в 200 мл воды. Выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на Cl<sup>−</sup>-ион в промывных водах, затем ацетоном и сушили в вакууме при 220° до постоянного веса.

Вязкостные характеристики всех приведенных полимеров определяли в смеси тетрахлорэтан – фенол (3 : 1) при 25°.

Тбилисский государственный университет  
Институт элементоорганических соединений  
АН ССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. М. Гвердцители, А. Л. Рusanov, Д. С. Тугуши, З. Ш. Джапаридзе, Г. М. Цейтлин, А. Я. Черниксов, Докл. АН ССР, 240, 873, 1978.
2. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, И. М. Гвердцители, Л. Г. Кипиани, А. М. Берлин, Д. С. Тугуши, Т. В. Лека, Докл. АН ССР, 237, 1370, 1977.
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., A12, 1108, 1970.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A15, 2015, 1973.
5. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., A9, 684, 1967.
6. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Высокомолек. соед., A16, 502, 1974.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964, стр. 138.
8. А. А. Федоров, Д. Б. Соколов, В. М. Савинов, Ж. прикл. химии, 46, 474, 1973.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Высокомолек. соед., 8, 1406, 1965.
10. В. В. Коршак, Разновненность полимеров, «Наука», 1977.
11. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Приведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A9, 1973, 1967.
12. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Докл. АН ССР, 163, 116, 1965.
13. Ng. Nuu-Hoi, D. Lavit, Ng. Xoung, J. Chem. Soc., 1953, 2612.
14. А. И. Павлов, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968.
15. У. Брилл, Л. Бейкер, гл. 6, В кн. Мономеры для поликонденсации, под ред. Дж. К. Стилла, Т. В. Кэмпбела, «Мир», 1976.

#### THE SYNTHESIS OF AROMATIC POLYBENZOXASOLS BY REDUCTION POLYHETEROCYCCLIZATION OF POLY-[(*o*-NITRO)ESTERS]

Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S.,

Djaparidze Z. Sh., Gverdtsiteli I. M., Chernikhov A. Ya.,  
Tseitlin G. M.

#### Summary

A new method for the synthesis of polybenzoxasols has been elaborated based on the interaction of dichloroanhydrides of aromatic dicarboxylic acids with *bis*-[*(o*-nitro)-phenols], on the reduction of *o*-nitrosubstituents of the poly-[*(o*-nitro)esters] obtained and by the simultaneous cycloenclosure of the poly-[*(o*-amino)esters] formed into polybenzoxasols. The method elaborated allows to obtain high molecular film-forming polymers under the homogeneous conditions.