

Рис. 1

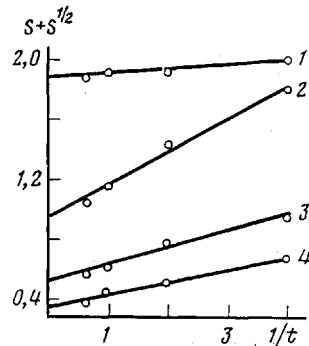


Рис. 3

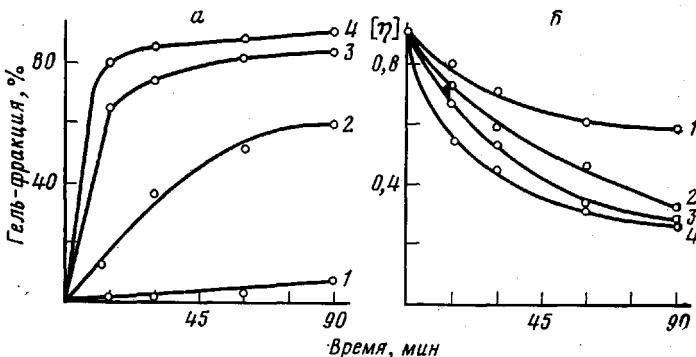


Рис. 2

Рис. 1. Поглощение кислорода в процессе окисления ПБО при  $P_0=150$  тор и температурах 240 (1); 260 (2); 280 (3); 300 (4); 320 (5) и 350° (6)

Рис. 2. Накопление гель-фракции (а) и изменение  $[\eta]$  золь-фракции ПБО (б) в процессе его окисления при температурах 260 (1); 280 (2); 300 (3); 320° (4)

Рис. 3. Зависимость  $S + S^{1/2}$  от  $1/t$  (номера прямых — как на рис. 2)

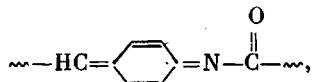
понижение интенсивности полосы поглощения  $3030\text{ см}^{-1}$ , обусловленное, вероятно, изменением степени замещения фенильного ядра.

Термообработка при 320–350° приводит к углублению процесса термоокисления как алифатических, так и ароматических фрагментов макромолекул, о чем свидетельствует дальнейшее уменьшение интенсивности полос поглощения при  $950$ ,  $2925$ ,  $3030\text{ см}^{-1}$  и рост интенсивности полос поглощения в области  $1220$ – $1280$  и  $1665\text{ см}^{-1}$ . При 350° процесс окисления частично затрагивает и бензоксазольный цикл, на что указывает уменьшение интенсивности полосы поглощения  $1548\text{ см}^{-1}$ . Отмечено также ослабление интенсивности полосы поглощения  $1690\text{ см}^{-1}$ .

Указанные изменения в ИК-спектрах прежде всего можно отнести за счет окисления  $\text{CH}_2$ -групп и их превращения в карбонильные группы



в) образование сопряженных структур типа



о чем свидетельствует появление и увеличение интенсивности полос 825, 1220–1280  $\text{cm}^{-1}$  [8] и уменьшение интенсивности полосы поглощения бензоксазольного цикла 1548  $\text{cm}^{-1}$ .

Параллельно с окислением алифатических групп, как уже отмечено выше, происходит окисление ароматических ядер, что подтверждается изменением степени замещения фенильных ядер, а также изменением контура полос поглощения 1020–1080  $\text{cm}^{-1}$  в области валентных

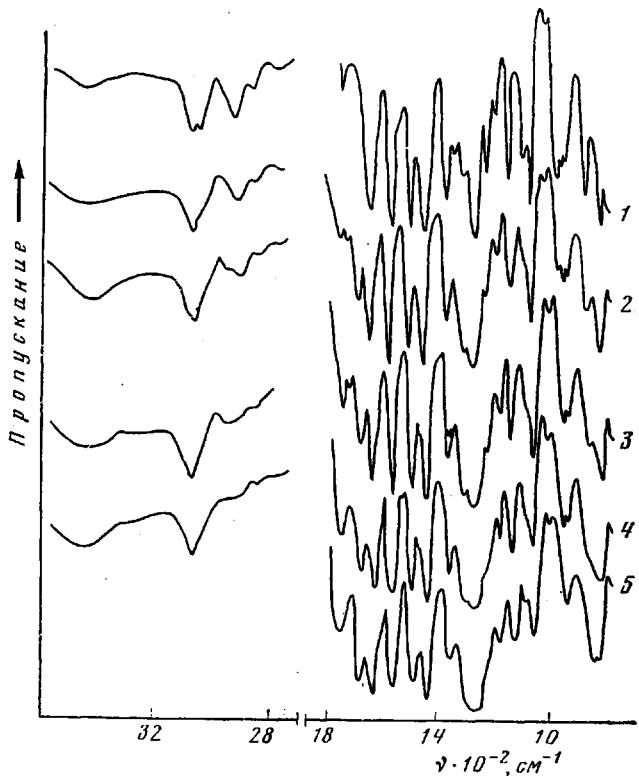
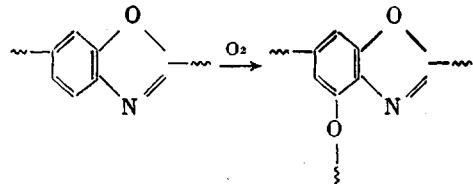


Рис. 4. ИК-спектры исходного ПБО (1) и ПБО после окисления в течение 1 час при 260 (2), 280 (3), 300 (4) и 350° (5)

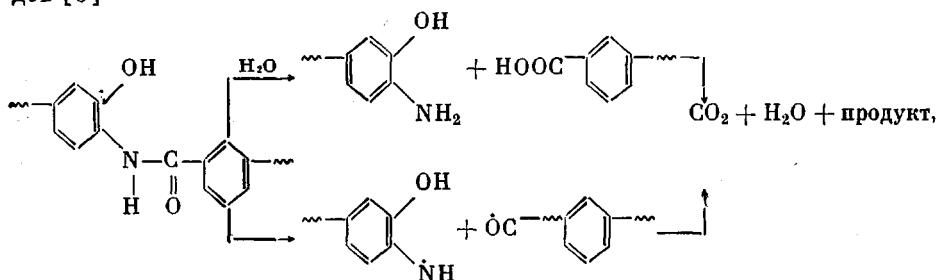
$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  колебаний, что можно связать с образованием сетчатых структур по схеме



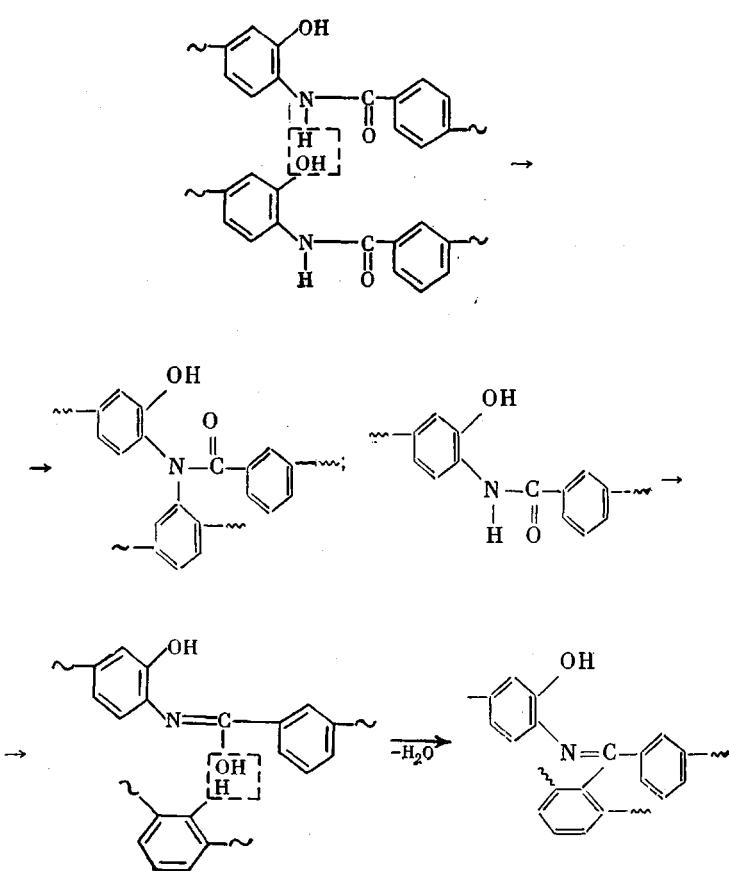
Возможно также, что процесс окисления бензоксазольных фрагментов приводит к образованию хиноидных структур, как это имеет место в случае полибензимидазолов [9].

Не следует также исключать деструкцию незациклизованных звеньев по типу реакций, установленных для других ароматических полимеров.

дов [9]



а также реакций с участием незациклизованных звеньев [9, 10], приводящих к образованию разветвленных и спищих структур



Количество кислорода, поглощенного при 300 и 350° за 60 мин, было сопоставлено с количеством образовавшихся кислородсодержащих продуктов. При этом принимали во внимание, что одна молекула кислорода требуется на образование двух молекул воды, или двух карбонильных групп, или двух простых эфирных связей и т. д. Специальными опытами с применением O18 было также показано, что лишь 70% от всей выделившейся воды образуется в результате окислительных реакций, а 30% — за счет макромолекулярных превращений. Из данных, приведенных на рис. 6 и в табл. 2, видно, что процесс окисления ПВО сопровождается



## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б16, 493, 1974.
2. А. Б. Березина, И. А. Серенкова, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А18, 794, 1976.
3. И. А. Серенкова, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б18, 691, 1976.
4. Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Л. И. Голубенкова, Т. Н. Макарова, Л. А. Скрипко, Ю. В. Коганов, В. А. Баранова, Н. Д. Петрищева, С. Н. Никонова, М. В. Анисимова, М. Н. Семерницкая, Пласт. массы, 1976, № 2, 74.
5. В. В. Гурьянова, Н. Г. Аненкова, Т. Н. Новаторцева, А. Б. Блюменфельд, В. А. Баранова, Ф. Ш. Малюкова, Л. А. Шестернина, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А20, 207, 1978.
6. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 218.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
9. Б. М. Коварская, А. Б. Блюменфельд, И. И. Левантовская, Термическая стабильность гетероциклических полимеров, «Химия», 1977.
10. Е. П. Краснов, В. П. Аксенов, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., А11, 1930, 1969.

## STUDY OF THE OXIDATION OF POLYBENZOXAZOLE ON THE BASIS OF 3,3'-DIOXY-4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE AND ISOPHTHALIC ACID DICHLORIDE

*Isayeva V. A., Gur'yanova V. V., Chernikhov A. Ya., Korshak V. V.,  
Noskova M. P., Kotov Yu. I., Kovarskaya B. M.*

### Summary

The oxidation of polybenzoxazole obtained on the basis of 3,3'-dioxy-4,4'-diaminodiphenylmethane and isophthalic acid dichloride during its heat treatment at 240–350° have been studied. It has been shown by IR-spectroscopy that at 240–300° mainly the aliphatic groups of polybenzoxazole are oxidized. Beginning with 260° the degree of the substitution of phenyl ring in aromatic fragments of a polymer chain is changed, above 300° (especially above 350°) this process can result in the degradation of these fragments. Some parameters of the network structure of polybenzoxazole formed during the oxidation are calculated. The composition of volatile oxidation products is determined. Some suppositions about the mechanism of polybenzoxazole oxidation are discussed.