

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10, с.
2. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. Завод. лаб., 1963, т. 29, № 1, с. 994.
3. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.
4. Чвалун С. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Долгопрудный: Физико-техн. ин-т, 1981.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, с. 68.
6. Сергеев Г. В., Казанская Н. Ф., Ужинов Б. М., Паписова В. И., Гурман В. С., Мелузова Г. Б., Зенин С. В., Романов В. В. В кн.: Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Эмануэля Н. М. М.: Высш. школа, 1971.
7. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
8. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2435.
9. Карпова С. Г., Чвалун С. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 327.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2.X.1984

УДК 541.64:547(553+585)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИОКСИ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА И ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ

Казакова Г. В., Черников А. Я., Селиверстова Е. А.,
Исаева В. А., Котов Ю. И., Хачапуридзе Н. А.,
Яковлев М. Н., Русланов А. Л., Коршак В. В.

Ранее [1] был разработан способ получения полибензоксазолов (ПБО) методом каталитической полициклогидратации поли-*o*-оксиамидов (ПОА). Согласно этому способу, ПОА, выделенные из реакционных растворов, тщательно отмытые и высушенные, перерасторяли в N-метилпирролидоне (МП) и нагревали при 170–200° в присутствии кислотных катализаторов, в качестве одного из которых был использован HCl.

В рамках настоящего исследования предпринята попытка разработки более технологичного метода синтеза ПБО непосредственно в реакционных растворах ПОА с применением в качестве катализатора HCl, являющегося побочным продуктом при синтезе ПОА. Подобный подход, представляющийся весьма перспективным применительно к получению различных типов полигетероариленов, фрагментарно рассмотрен в литературе в связи с синтезом полифенилбензимидазолов [2, 3], причем полимеры, полученные этим методом, обладали сравнительно низкими вязкостными характеристиками.

Нагревание 25%-ных реакционных растворов ПОА, полученных в результате поликонденсации при 20° эквимольных количеств 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ДОДА) и дихлорангидрида изофталевой

кислоты (ИФХ) в МП [4], приводило к образованию низкомолекулярных ПБО. Так, из ПОА с $\eta_{\text{пп}}=0,44-0,78$ дL/g, были получены ПБО с $\eta_{\text{пп}}=0,28-0,32$ дL/g, тогда как ПБО, полученные из тех же ПОА согласно работе [1], имели $\eta_{\text{пп}}=0,49-0,71$ дL/g. Этот результат находится в соответствии с данными работы [2] и может быть связан с переамидированием ПОА в среде МП, хотя нельзя исключить возможности уменьшения вязкостных характеристик полимера за счет гидролитического расщепления о-оксамидных фрагментов полимерной цепи.

Вероятно, комплекс HCl с МП, образующийся в условиях низкотемпературной поликонденсации, в более жестких условиях (температура $>160^\circ$), распадается с выделением свободного HCl. Это в свою очередь вызывает расщепление амидных связей и приводит к получению более низкомолекулярных полимерных цепей.

Подтверждением может служить количественная зависимость между содержанием HCl в растворе и приведенной вязкостью образующегося ПБО. Заданные количества HCl (0,125–2,000 молей HCl на элементарное звено полимера) вводили в раствор высажденного и очищенного ПОА в МП в виде раствора комплекса в МП. Из экспериментальных данных следует, что для образования ПБО с достаточно высокими значениями вязкостных характеристик ($\eta_{\text{пп}}>0,53$ дL/g) необходимо, чтобы содержание HCl в растворе не превышало 0,250 молей на элементарное звено полимера. Большее количество HCl приводит к значительно более низким значениям вязкости ($\eta_{\text{пп}}=0,20-0,39$ дL/g). Это свидетельствует о том, что в небольших количествах (меньше 0,250 молей на элементарное звено полимера) HCl является катализатором циклизации, что находится в соответствии с данными других исследователей [5, 6]. С увеличением содержания HCl в циклизующейся системе постепенно возрастает его роль как деструктирующего агента.

Чтобы устраниТЬ негативное влияние излишних количеств HCl на циклизацию, было опробовано несколько методов частичного связывания и удаления его из реакционных растворов.

Вакуумирование реакционных растворов ПОА при комнатной и повышенной (до 60°) температурах практически не увеличивает приведенную вязкость ПБО ($\eta_{\text{пп}}=0,27-0,34$ дL/g; степень циклизации 80–95%). Видимо, комплекс HCl с МП в данных условиях не разрушается.

При использовании для связывания HCl соды, значительного повышения приведенной вязкости ПБО не наблюдается ($\eta_{\text{пп}}=0,35$ дL/g, степень циклизации 53%). Использованию триэтиламина препятствуют трудности в проведении эксперимента – при добавлении триэтиламина в реакционный раствор последний мгновенно и неоднородно твердеет ($\eta_{\text{пп}}=0,29$ дL/g, степень циклизации 62%). Введение триэтиламина на первой стадии реакции, т. е. при получении ПОА, нецелесообразно, поскольку при этом реакция образования фортополимера идет как по аминным, так и по гидроксильным группам [7], в результате чего образуется разновесенный полимер.

Наилучшие результаты ($\eta_{\text{пп}}=0,52-0,69$ дL/g, степень циклизации 90–98%) дали опыты по частичной нейтрализации HCl окисью пропилена или эпихлоргидрином с последующей отгонкой соответствующих галогидринов и циклизационной воды. Отгонка галогидринов происходит при атмосферном давлении в токе аргона и протекает одновременно с процессом циклизации.

Определение остаточного HCl в реакционном растворе ПОА в МП проводили методом потенциометрического титрования на приборе «pH-121» раствором азотнокислого серебра. Зависимости вязкостных характеристик ПБО от количества HCl совершенно идентичны как в случае, когда в реакционную систему, свободную от HCl, добавляли рассчитанное его количество, так и в случае, когда из реакционной системы, содержащей HCl, нейтрализацией удаляли определенное его количество.

В связи с возможностью взаимодействия эпихлоргидрина и названных выше галогидринов с гидроксильными группами макромолекул ПОА, что безусловно осложнило бы протекание целевой реакции, были сняты ИК-спектры ПОА, обработанных в реакционных растворах окисью пропилена или эпихлоргидрином и установлено, что они абсолютно идентичны ИК-спектрам чистых ПОА. Кроме того, фторполимеры, обработанные подобным образом, были проанализированы химическим методом на содержание органически связанного хлора, которое определялось как разница между общим содержанием хлора и содержанием свободного хлор-иона в растворах ПОА. Данные химических анализов свидетельствуют о том, что в образцах ПОА, обработанных окисью пропилена и эпихлоргидрином, может содержаться не выше 0,15% органически связанных хлора, что соответствует содержанию 1,7% дефектных звеньев и не может существенно повлиять на циклизацию.

Статистика опытов по получению ПБО с использованием части побочного образующегося HCl в качестве катализатора циклизации, свидетельствует о том, что предложенный способ дает возможность синтезировать полимеры непосредственно в реакционных растворах ПОА с высокими степенями циклизации (до 98%) и достаточно высокими значениями вязкостных характеристик ($\eta_{sp}=0,58-0,85$ дL/g).

Аналогично тому, как это наблюдалось ранее [1] с другими кислыми катализаторами, в ходе циклизации происходит сначала значительное уменьшение вязкости полимера (от 1,18 дL/g до 0,42 дL/g), а затем она начинает медленно расти, достигая значений 0,79 дL/g. В случае использования в качестве катализатора HCl момент, когда приведенные вязкости ПБО начинают возрастать, наступает несколько быстрее и зависит от скорости отгонки из реакционной системы галогидринов и циклизационной воды, а скорость отгонки в свою очередь зависит от скорости подачи в реакционную массу инертного газа. Все это позволяет сократить время циклизации с 7 до 4–5 ч [1]. В зависимости от температуры реакции, степени циклизации достигают своего предельного значения (вплоть до 97%) за 1,5–5 ч.

Синтез ПОА осуществляли по методике, описанной в работе [4].

Синтез ПБО проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником с ловушкой Дина – Старка, термометром и барботером для ввода инертного газа. В охлажденный до температуры 5±2° реакционный раствор ПОА добавляли рассчитанное количество охлажденной окиси пропилена или эпихлоргидрина, перемешивали смесь 1 ч при охлаждении и столько же при комнатной температуре. По окончании нейтрализации основной части HCl, отбирали пробу реакционного раствора на определение содержания остаточного HCl и начинали повышать температуру реакции. При 170° из реакционной массы начинают отгоняться продукты взаимодействия HCl с окисью пропилена или эпихлоргидрином. При этом из реакционного раствора отгоняются также МП и вода. Указанный процесс происходит в течение всего синтеза, постепенно замедляясь во времени. Циклизацию проводили при температуре 200±5° по методике, описанной в работе [1].

Вязкость растворов полимеров измеряли при 25° в концентрированной серной кислоте.

Степень циклизации определяли по данным ИК-спектроскопии [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А., Исаева В. А., Котов Ю. И., Качевский О. В., Рusanov A. L., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27.
2. Вознесенская Н. Н., Берендеев В. И., Котов Б. В., Воищев В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 114.
3. Lorens G., Callus M., Cieseler W., Bodenschein F., Wieden H., Nishk C. E. Makromolek. Chem., 1969, B, 130, № 5, S. 65.
4. Казакова Г. В., Селиверстова Е. А., Чернихов А. Я., Исаева В. А., Рusanov A. L., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 24, № 8, с. 617.
5. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1450.

6. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
7. Ogata N., Ikary T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 1939.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1984

УДК 541(24+64)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИБУТАДИЕНА И СОСТАВ
НЕДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОД ВЛИЯНИЕМ УРАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Агибалова Л. В., Миневич И. Э., Хвостик Г. М.,
Гречановский В. А., Соколов В. Н.

Использование металлокомплексных соединений с *f*-элементами в составе катализитических систем полимеризации диенов открывает новые возможности для синтеза каучуков. Так, ПБ, полученный на урановых катализаторах, характеризуется высоким (до 99%) содержанием *цис*-1,4-звеньев, хорошими технологическими свойствами и повышенной прочностью невулканизированных смесей [1, 2].

В настоящей работе изучено строение недезактивированных («живых») систем полимеризации бутадиена под влиянием катализаторов $UX_4 \cdot 2L + 20Al(i-Bu_3)$, где $X=Br, Cl$ и $L=C_2H_5OH$, три-*n*-бутилфосфат (ТБФ). Изученные системы являются менее активными, чем использованные в работах [1, 2], однако позволяют установить особенности топологии полимеризации на урансодержащих катализаторах, которые в настоящее время отсутствуют в литературе.

Для изучения недезактивированных систем применяли использованную ранее [3] методику седиментационного анализа. Полимеризацию бутадиена и седиментационный анализ проводили в условиях, исключающих попадание в систему кислорода и влаги. ММР полученных образцов характеризовали по данным ГПХ на хроматографе «Waters-200», колонки содержали стирогель с размером при $10^6, 10^5, 10^4, 10^3$ Å, растворитель — толуол. Для расчета средних ММ использовали соотношение $[\eta]=3,05 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$. Содержание геля определяли по результатам растворимости образцов в гептане.

Исследование катализитической системы $UBr_4 \cdot 2TBPh + Al(i-Bu)_3$ (без мономера) методом седиментационного анализа показало, что катализатор является микрогетерогенным и состоит из мелких частиц (ассоциатов), осаждающихся при скорости вращения ротора ультрацентрифуги $>15\ 000$ об/мин, и растворимых в толуоле комплексов трех валентных галогенидов урана с триизобутилалюминием. В процессе полимеризации после того, как заполимеризуется определенное количество мономера, система визуально кажется гомогенной. Однако при разбавлении концентрированных ($>5\%$) полимеризатов хорошо видно, что они являются неоднородными и состоят из сильно набухающей гелеобразной фракции и раствора.

Как видно из рис. 1, *a*, недезактивированные полимеризаты, полученные после разбавления их растворителем и отделения гелеобразной фракции, состоят из полимер-катализаторных частиц (ПКЧ) (пик при $S=-28,8$ sv) и свободных макромолекул (пик при $S=4,9$ sv). После добавления в разбавленные растворы «живых» систем небольшого количества этанола происходит полное разрушение ПКЧ (пик при $S=28,8$ sv полно-