Доклады Академии наук СССР
1972. Том 205, № 5

УДК 678.675'5'6.012

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Г. М. ЦЕЙТЛИН,
В. Н. КУЛАГИН, Г. Е. ЗАИКОВ, Ю. В. МОИСЕЕВ,
И. А. СЕРЕНКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

При изучении химических и физических свойств гетероциклоцепных полимеров необходимо иметь сведения о степени их циклизации. Для полиимидов, в частности, предложен метод определения степени циклизации с помощью и.-к. спектроскопии (1). Для полибензоксазолов степень циклизации была определена лишь по потере веса (2). Однако эти методы имеют ряд недостатков. Нами для определения степени циклизации

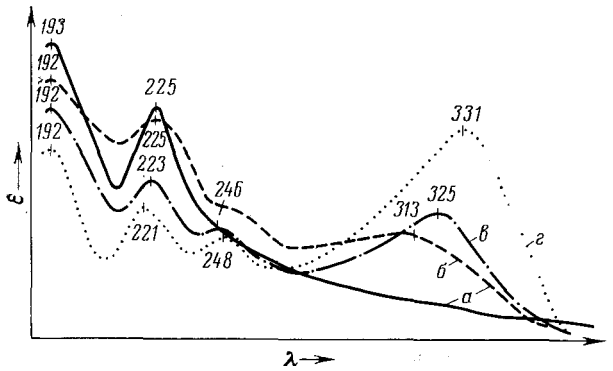
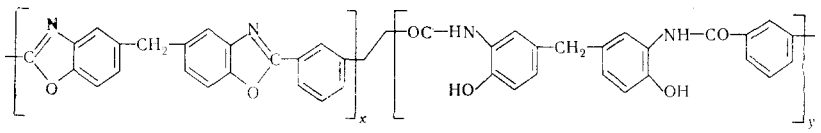


Рис. 1. У.-ф. спектры ПОА (*а*) и ПБО со степенью циклизации 78 (*б*), 92 (*в*) и 96% (*г*)

полибензоксазолов использовались титриметрический метод и метод у.-ф. спектроскопии.

Для исследований использовался поли-2,2′-(*м*-фенилен)-5,5′-дибензоксазолметан (ПБО). Полимеры с различной степенью циклизации получали термообработкой под вакуумом поли-4,4′-диокси-3,3′-изофталамидодифенилметана * (табл. 1).

Строение исследованных полимеров может быть представлено схематически следующей формулой:



Концентрацию гидроксильных групп определяли по следующей методике. Точная навеска полимера заливалась щелочью. Суспензия перемешивалась в течение двух суток, фильтровалась, из раствора отбиралась алик-

* Полиоксиамид (ПОА) получали поликонденсацией 3,3′-диамино-4,4′-диоксидифенилметана с изофталилхлоридом в среде диметилацетамида. Характеристическая вязкость $[\eta]^{ДМАА}_{20°C} = 0{,}30$. Элементарный состав:

Найдено %: C 69,87; H 4,62; N 7,60

$C_{21}H_{16}N_2O_4$. Вычислено %: C 69,99; H 4,48; N 7,77

вотная часть и титровалась раствором кислоты. Степень циклизации полимеров приведена в табл. 1. Специальными опытами на модельном соединении было показано отсутствие заметного гидролиза амидной связи. Представляло интерес сопоставить данные по степени циклизации со спектральными характеристиками полимеров. У.-ф. спектры растворов полимеров в 93% H_2SO_4 получали на у.-ф. спектрометре 139 «Хитачи» при 25°. Для всех полимеров соблюдается закон Ламберта — Бера.

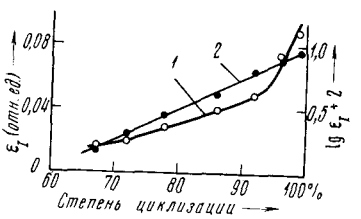


Рис. 2

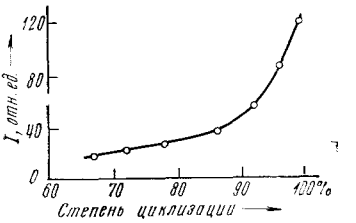


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость интегрального поглощения при постоянной концентрации ПБО от степени их циклизации в простых (*1*) и полулогарифмических (*2*) координатах

Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала в спектре э.п.р. ПБО от степени их циклизации

На рис. 1 приведены у.-ф. спектры полимеров с различной степенью циклизации.

В спектре полимеров имеются четыре характерные полосы поглощения. Полоса поглощения при 190—195 мμ (*A*) обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом; при 220—225 мμ (*B*) и 245—250 мμ (*C*) относятся к поглощению бензольных циклов и при 310—335 мμ (*D*) характеризует общую систему сопряжения.

При увеличении степени циклизации интенсивность полос поглощения *A* и *B* уменьшается, причем последняя незначительно сдвигается в коротковолновую область. При степени циклизации выше 90% в спектре полимеров появляется полоса поглощения *C*, которая при дальнейшем увеличении степени циклизации незначительно сдвигается в длинновол-

Таблица 1

Условия получения и некоторые характеристики образцов поли-2,2′-(*м*-фенилен)-5,5′-дибензоксазолметана

№ образца	Условия термообработки ПОА		Характеристическая вязкость (H_2SO_4, 20°)	Элементарный состав, % *			Степень циклизации %
	Т-ра, °С	продолж., час		C	H	N	
1	200	1	0,27	74,68	4,14	8,26	67
2	200	1	0,27	74,96	4,00	8,28	72
	205	1					
3	215	1	0,30	75,02	4,00	8,29	78
4	220	1	0,30	76,01	3,95	8,40	86
5	230	1	0,30	76,42	3,90	8,44	92
6	200	0,5	0,45	76,96	3,90	8,48	96
	230	0,5					
	250	2					
7	200	0,5	0,55	77,41	3,65	8,54	99
	230	2					
	250	3					

* Для $C_{21}H_{12}N_2O_2$ вычислено %: C 77,77; H 3,73; N 8,65.

Таблица 2

Спектральные характеристики полимеров и модельных соединений

Полимер (модель)	A		B		C		D	
	λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-4}$	λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-4}$	λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-4}$	λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-4}$
ПБО								
1	192	3,57	225	3,57	—	—	313	1,54
2	192	4,75	225	3,56	—	—	316	1,62
3	192	4,60	225	3,56	—	—	317	1,88
4	192	4,37	224	3,42	—	—	320	1,92
5	192	4,00	223	2,80	246	2,00	325	2,22
6	192	3,79	221	2,50	247	1,90	331	3,30
7	192	3,33	221	2,40	248	1,90	335	3,70
ПОА	193	5,09	225	3,72	—	—	—	—
ОА *	201	6,00	—	—	258	2,74	—	—
БО **	202	6,00	—	—	254	2,53	320	5,40

* Бис-(3-бензамидо-4-оксифенил)-метан.
** 2,2′-дифенил-5,5′-дибензоксазолметан.

новую область при практически неизменной интенсивности. Наибольший сдвиг (в длинноволновую область) и резкое изменение интенсивности наблюдается для полосы поглощения *D*. Следует отметить, что указанные выше спектры близки к спектрам модельных соединений (табл. 2).

Поскольку интенсивность и положение максимума полосы *D*, характеризующей общую систему сопряжения, резко изменяется при увеличении степени циклизации, нами в качестве меры степени циклизации была выбрана интегральная интенсивность при постоянной концентрации полимера (ε_I). Представленные на рис. 2 данные свидетельствуют о сложной зависимости ε_I от степени циклизации. Следует отметить, что подобный характер имеет зависимость интенсивности сигнала в спектре э.п.р. полимеров от степени их циклизации (рис. 3), а также зависимость коэффициента экстинкции полиенов от их длины ([3]). В полулогарифмических координатах зависимость ε_I от степени циклизации имеет линейный характер (рис. 2), что позволяет, по-видимому, использовать данную зависимость для определения степени циклизации полибензоксазолов, полученных в расплаве или в полифосфорной кислоте.

Интересно отметить, что такие характеристики термостойкости (испытание на воздухе), как температура начала разложения и температура полураспада полимера, резко повышаются при степени циклизации полибензоксазолов больше 90%, что коррелируется с указанными зависимостями (рис. 2 и 3).

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

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Адрова и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968. [2] И. Е. Кардаш и др., Высокомолек. соед., А9, 1914 (1967). [3] J. S. Marx, Adv. Pol. Sci. Technol. Sci. Monogr., 26, 204 (1967).