

На правах рукописи

КВАШИН ВАДИМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ
ДИКЕТОКСИМОВ И *p*-БЕНЗОХИНОНА**

02.00.06 - Высокмолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Нальчик 2004 г.

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик.

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Мусаев Юрий Ибрафилович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Русанов Александр Львович

Доктор химических наук, профессор
Газаев Мухтар Алиевич

Ведущая организация:

Кабардино-Балкарская государственная
сельскохозяйственная академия

Защита состоится "21" декабря 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КБГУ им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан "20" ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Для обеспечения технического прогресса крайне необходим поиск новых материалов, способных успешно заменить традиционные материалы в изделиях. Полимеры - один из основных видов сырья практически для всех отраслей народного хозяйства. В настоящее время уже не представляется возможным решение многих жизненно важных проблем без применения пластических масс. Это объясняется тем, что некоторые синтетические материалы в отличие от природных обладают таким уникальным сочетанием свойств, которое делает их незаменимыми в решениях многих задач развития цивилизации на нашей планете. Среди различных классов полимеров важное место занимают поликонденсационные полимеры, в частности, ароматические полиэферы, которые благодаря комплексу ценных физико-химических свойств, могут быть использованы как конструкционные материалы для изготовления изделий специального назначения. При расширении сфер применения полимерных материалов и увеличении объема их производства необходима оптимизация старых и создание новых легко управляемых и экономичных способов проведения различных стадий реакции поликонденсации, способствующих повышению качества полимерных материалов, в частности, стадии инициирования.

Объектами наших исследований стали: процессы синтеза мономеров, содержащих $-C(CH_3)=N-OH$ (кетоксимные) группы, и алкилароматических полиэфиров на их основе; электрохимическое восстановление п-бензохинона, как стадия инициирования процесса синтеза простых ароматических эфиров и полиэфиров; вопросы практического использования синтезированных полимеров в качестве модифицирующих добавок к получаемому в промышленных масштабах и широко используемому полимеру полибутилентерефталату (ПБТ).

Цель работы включает синтез мономеров, содержащих кетоксимные группы; синтез простых ароматических полиэфиров на основе различных дикетоксимов при повышенных температурах в апротонном диполярном растворителе (АДПР) - диметилсульфоксиде (ДМСО); синтез полиарилатоксиматов на основе дикетоксимов различного строения методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации; исследование закономерностей электрохимического инициирования процесса синтеза простых ароматических полиэфиров на основе п-бензохинона в среде АДПР ДМСО; исследование возможности использования синтезированных нами полиэфиров в качестве модифицирующих добавок к полибутилентерефталату.

Научная новизна:

- осуществлен синтез новых полимеров, содержащих простые эфирные связи (полиформальдоксиматов и полисульфоноксиматов) на основе «активированных» диалогенпроизводных и новых дикетоксимов;



- осуществлен синтез новых полиарилатоксиматов на основе дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и синтезированных нами дикетоксимов;

- исследованы закономерности электрохимического восстановления п-бензохинона в ДМСО для использования на стадии инициирования при синтезе простых полиэфиров;

- осуществлен электрохимический синтез полиформалей и полиэфиркетонов на основе п-бензохинона;

- исследованы основные физико-химические свойства синтезированных мономеров и полимеров;

- исследованы основные физико-химические свойства композиций полибутилентерефталата с синтезированными нами полимерами.

Практическая значимость работы. Получены новые полимеры - полиформальоксиматы и полиарилатоксиматы, обладающие комплексом полезных свойств, в частности, высокой термической стойкостью (коксовый остаток до 48%); найдены оптимальные условия электрохимического восстановления п-бензохинона в ДМСО для использования на стадии инициирования при синтезе простых полиэфиров, что делает процесс поликонденсации экономически более выгодным; получены новые полибутилентерефталатные композиции, обладающие комплексом ценных эксплуатационных свойств (заявка на патент № 2004107019).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Российской научной конференции, посвященной 90-летию А.А. Тагера «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003); Северо-Кавказской региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2004» (г. Нальчик, 2004); И-й международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования» (г. Тамбов, 2004).

По теме диссертации опубликованы 6 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав основной части, включающих литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть, заключения, библиографического списка использованной литературы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 18 таблиц, 39 рисунков, 229 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Раскрыта актуальность темы, сформулирована цель и содержание поставленных задач, определены объекты исследования, изложена суть основных положений, выносимых на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава I. Литературный обзор

Представлен обстоятельный обзор и анализ научной литературы, касающейся основных закономерностей синтеза простых ароматических полиэфиров неравновесной высокотемпературной поликонденсацией в АДПР, основных закономерностей синтеза полиарилатов низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией, электрохимического восстановления хинонов, химической модификации полимеров.

Глава II. Обсуждение результатов

Научно-технический прогресс требует создания новых синтетических материалов с заранее заданным комплексом ценных свойств и работающих под воздействием различных внешних условий. Среди различных классов полимеров важное место занимают простые ароматические полиэфиры (полиформали, полиэфирсульфоны) и полиарилаты, чье производство бурно развивается в последнее время. Синтез простых ароматических полиэфиров и полиарилатов, обладающих новым сочетанием химических фрагментов в полимерной цепи за счет строения исходных мономеров, является одним из важных подходов к направленному дизайну макромолекул полимеров.

В качестве исходных мономеров для синтеза новых полиформальоксиматов, полиэфирсульфоноксиматов и полиарилатоксиматов были использованы ароматические дикетоксимы на основе синтезированных нами дикетонов.

На первом этапе работы были синтезированы исходные дикетоны: 4,4'-диацетилдифенилоксид, диацетилдифениловые эфиры фенолфталеина и диана (4,4'-диоксидифенилпропана), которые затем по модифицированной нами методике были переведены в дикетоксимы. Строение синтезированных дикетоксимов подтверждено данными элементного анализа, Ж- и ПМР-спектроскопии (табл. 1)

Таблица 1

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии
синтезированных дикетоксимов

Брутто формула дикетоксима	Элементный анализ*			Данные ИК-спектроскопии
	C, %	H, %	N, %	ν , cm^{-1}
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (I)	<u>67,93</u> 67,61	<u>5,53</u> 5,63	<u>10,1</u> 9,86	1242 (Ar-O-Ar); 1406–1412 (C=N); 3000-3300 (OH)
$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ (II)	<u>73,48</u> 73,97	<u>4,33</u> 4,79	<u>4,65</u> 4,79	1242 (Ar-O-Ar); 1406–1412 (C=N); 3000-3300 (OH)
$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (III)	<u>75,42</u> 75,30	<u>6,25</u> 6,07	<u>5,43</u> 5,67	1242 (Ar-O-Ar); 1406–1412 (C=N); 1365 (CH_3 , sym)

* В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено

Доказательством образования дикетоксимов является исчезновение в их ИК-спектрах полосы поглощения в области 1615-1650 см⁻¹ (>C=O группа) и появление полосы поглощения в области 1406-1412 см⁻¹ (C=N-группа); кроме того, в области 3000-3300 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения соответствующая колебаниям ОН-группы.

В спектрах ПМР всех синтезированных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в -N=C-CH₃; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *о*- и *м*- протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона ОН-группы. В спектрах ПМР для дикетоксима на основе диана и *п*-бромацетифенона наблюдались дополнительные сигналы химических сдвигов протонов в области 4,36-4,35 м.д., характерные для протонов метильных групп в изопропилиденом мостике.

Полученные дикетоксимы были использованы нами при синтезе простых ароматических полиэфиров - полиформальдоксиматов и полисульфоксиматов, реакцией неравновесной высокотемпературной поликонденсации, и сложных полиэфиров - полиарилатоксиматов, реакцией низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации.

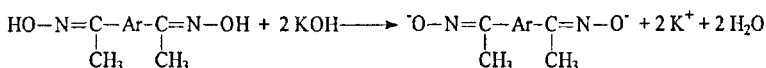
Синтез новых полиформальдоксиматов, полисульфоксиматов и полиарилатоксиматов

На основе метилхлорида, 4,4'-дихлордифенилсульфона и синтезированных нами дикетоксимов были получены новые простые алкилароматические полиэфиры, содержащих оксиматные группировки.

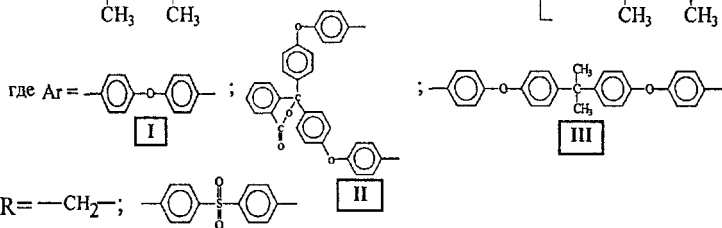
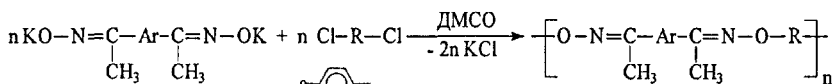
Данные реакции нуклеофильного замещения представлены на схеме 1.

Схема 1. Синтез полиформальдоксиматов и полиэфирсульфоксиматов

I СТАДИЯ - ХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ



II СТАДИЯ - ОСНОВНАЯ РЕАКЦИЯ



Полиформальоксиматы (ПФО) и полиэфирсульфоноксиматы (ПСО) были синтезированы по разработанным нами методикам с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения SN_2 и SN_2 _{аром}, которые используются при синтезе ароматических полиформалей и полиэфирсульфонов соответственно. Установлено, что наилучшие результаты синтеза полиформальоксиматов по таким параметрам, как молекулярная масса полимеров и приведенная вязкость ($\eta_{прив}$), были достигнуты при концентрации реакционной среды по калиевому диоксимату - 0,5 моль/л, времени синтеза 10-12 часов, $T = 348-353K$. Реакция проводилась в атмосфере аргона при избытке метиленхлорида. В качестве катализатора переносчика фаз использовался тетрабутиламмонийбромид, который способствовал оптимальному ходу реакции, протекающей в гетерогенной среде. Приведенная вязкость полиформальоксиматов в хлороформе $\eta_{прив} = 0,35-0,66$ дл/г.

Синтез полиэфирсульфоноксиматов отличался от синтеза полиформальоксиматов температурой основной реакции 448-453K и отсутствием катализатора переносчика фаз (тетрабутиламмонийбромида). Приведенная вязкость синтезированных ПСО в хлороформе $\eta_{прив} = 0,27-0,38$ дл/г.

Строение синтезированных полимеров было подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии (табл. 2).

Таблица 2

Приведенная вязкость, молекулярная масса, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных ПФО и ПСО

Полимер	$\eta_{прив}$ в $CHCl_3$ дл/г	M_w	Элементный анализ*			Данные ИК- спектроскопии ν, cm^{-1}
			C, %	H, %	N, %	
ПФО-I	0,66	75557	<u>69,13</u> 68,92	<u>5,27</u> 5,41	<u>9,31</u> 9,46	1053 $-CH_2-O$ 1406-1412 $C=N$;
ПФО-II	0,43	42675	<u>74,05</u> 74,49	<u>5,98</u> 6,30	<u>6,08</u> 6,30	1053 $-CH_2-O$ 1406-1412 $C=N$;
ПФО-III	0,35	32432	<u>75,78</u> 75,89	<u>6,12</u> 5,93	<u>5,27</u> 5,53	1053 $-CH_2-O$ 1242 $Ar-O-Ar$; 1365 CH_3 sym. 1406-1412 $C=N$;
ПСО-I	0,38	36190	<u>65,05</u> 67,47	<u>4,74</u> 4,42	<u>S, %</u> <u>6,46</u> 6,43	1242 $Ar-O-Ar$; 1406-1412 $C=N$; 560,1149 $>SO_2$
ПСО-II	0,31	27576	<u>89,03</u> 89,72	<u>5,01</u> 5,29	<u>4,38</u> 4,98	1242 $Ar-O-Ar$; 1406-1412 $C=N$; 560,1149 $>SO_2$
ПСО-III	0,27	22945	<u>89,89</u> 90,21	<u>3,94</u> 4,19	<u>5,08</u> 5,59	1242 $Ar-O-Ar$; 1406-1412 $C=N$; 560,1149 $>SO_2$

* В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

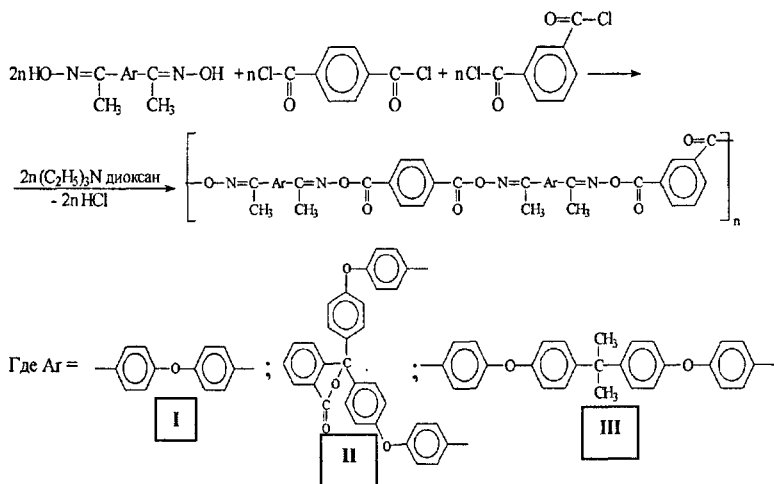
В отличие от ИК-спектров дикетоксимов в ИК- спектрах полимеров ПФО-1, ПФО-И и ПФО-Ш (полиформальоксиматов) появляются дополнительные полосы поглощения в области 1053 см^{-1} , характерные для $-\text{CH}_2-\text{O}-$ групп, а в случае полисульфоноксиматов - дополнительные полосы поглощения в области $560, 1149$ и 1310 см^{-1} , характерные для сульфоновых групп.

В спектрах ПМР всех синтезированных полимеров имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для металльных групп в $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца. В спектрах ПМР для ПФО-1, ПФО-П и ПФО-Ш появились сигналы химических сдвигов протонов в области 5,85 м.д., характерные для протонов метиленовых групп $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)$. Для ПФО-Ш наблюдались дополнительные сигналы химических сдвигов протонов в области 4,36-4,35 м.д., характерные для протонов метильных групп в изопропилиденом мостике.

Полиарилаты представляют собой весьма перспективный класс полимеров, которые успешно могут применяться во многих областях полимерной техники, где от материалов требуется высокая теплостойкость, хорошие электроизоляционные и механический показатели.

На основе полученных нами дикетоксимов различного строения и ди-хлорангидридов изо- и терефталевой кислот синтезированы полиарилатоксиматы (ПАО). Синтез полиарилатоксиматов осуществлялся методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации в качестве катализатора использовался триэтиламин (схема 2).

Схема 2. Синтез полиарилатоксиматов



Комплекс проведенных исследований для ПАО-1 позволил найти оптимальные условия получения полиарилатоксиматов по схеме 2 (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}}$ в тетрахлорэтано) ПАО-1 от условий синтеза

$\tau=40\text{мин}, T=303\text{К},$ ХАТК:ХАИК=1:1		Среда диоксан, $T=303\text{К},$ ХАТК:ХАИК=1:1		Среда диоксан, $\tau=40\text{мин},$ ХАТК:ХАИК=1:1		Среда диоксан, $T=303\text{К},$ $\tau=40\text{мин}$	
среда	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	Время, мин	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	T, К	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	ХАТК ХАИК	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г
диоксан	0,75	30	0,68	298	0,54	1:0	Нераст.
		40	0,75	303	0,75	0:1	0,63
ацетон	0,63	50	0,74	313	0,73	1:1	0,75
		60	0,75	323	0,74	1:2	0,65
						2:1	0,71

Таким образом, синтез полиарилатоксимата ПАО-1 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира и дихлорангидридов изо-(ХАИК) и терефталевой (ХАТК) кислот методом акцепторно-каталитической поликонденсации целесообразнее всего осуществлять в среде диоксана, при $T=303\text{ К}$, в течение 40 минут при мольном соотношении реагентов ДКО:ХАТК:ХАИК=2:1:1, используя в качестве катализатора триэтиламин. Приведенная вязкость ПАО $\eta_{\text{прив}}=0,71\text{--}0,81\text{ дл/г}$

Строение синтезированных полиарилатоксиматов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 4).

Таблица 4

Приведенная вязкость, молекулярная масса, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных полиарилатоксиматов

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ в смеси ТХЭ/фенол	M_w	Элементный анализ*			Данные ИК- спектроскопии $\nu, \text{см}^{-1}$
			C, %	H, %	N, %	
ПАО-I	0,75	89598	$\frac{64,73}{65,98}$	$\frac{3,96}{4,18}$	$\frac{13,45}{14,07}$	1053 $-\text{CH}_2-\text{O}$ 1735 - 1750 $-\text{COO}-$ 1406-1412 $\text{C}=\text{N}$;
ПАО-II	0,81	99280	$\frac{73,59}{74,05}$	$\frac{4,15}{4,28}$	$\frac{3,57}{4,18}$	1053 $-\text{CH}_2-\text{O}$ 1735 - 1750 $-\text{COO}-$ 1406-1412 $\text{C}=\text{N}$;
ПАО-III	0,71	83284	$\frac{75,01}{75,17}$	$\frac{5,00}{5,29}$	$\frac{4,39}{4,83}$	1053 $-\text{CH}_2-\text{O}$ 1735 - 1750 $-\text{COO}-$ 1242 Ar-O-Ar ; 1406-1412 $\text{C}=\text{N}$;

* В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

Наличие полос поглощения соответствующих сложным эфирным связям ($1735\text{--}1750\text{ см}^{-1}$), и отсутствие полос поглощения, соответствующих гидроксильным группам в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, доказывает образование полиарилатоксиматов.

Некоторые физико-химические свойства новых полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов

Для характеристики свойств синтезированных полимеров нами был проведен комплекс физико-химических исследований.

Анализ данных турбидиметрического титрования показал, что нами получены полиформальоксиматы и полиарилатоксиматы невысокой полидисперсности. Так, например, дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения полиарилатоксимата ПАО-I (рис. 1) имеет один четко выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимера.

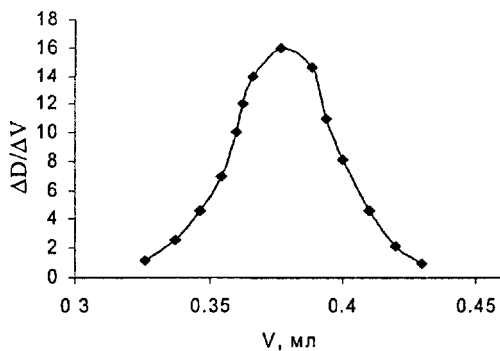


Рис.1. Кривая турбидиметрического титрования ПАО-I

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что в синтезированных полиформальоксиматах, наряду с аморфной составляющей, может присутствовать и кристаллическая фаза, тогда как в полиарилатоксиматах содержание кристаллической фазы несколько выше, что, возможно, объясняет их худшую, по сравнению с полиформальоксиматами растворимость в хлорированных растворителях (хлороформ, дихлорэтан, метилхлорид).

Синтезированные нами ПФО и ПАО проявили хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред (H_2SO_4 (10%, 30%), $\text{HCl}_{\text{конц}}$, а также NaOH (10%, 50%) в случае ПФО) при $T=296\pm 2$ К, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образцов (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов полиформальоксиматов практически не наблюдалось, а после месячной экспозиции потери массы образцов ПФО составили не более 1,4%. При исследовании химической стойкости полиарилатоксиматов установлено, что разбавленные растворы кислот на ПАО существенно не влияют, об этом свидетельствует отсутствие значительного изменения в массе образцов ПАО через 24 часа, и небольшая потеря в массе, не превышающая 2%, после месячной экспозиции. В то же время ПАО менее стойки к растворам щелочей.

В концентрированной серной кислоте образцы всех синтезированных полимеров растворялись через сутки.

Характер термомеханических кривых ПФО и ПАО, указывает на то, что исследуемые полимеры являются достаточно жесткими и обладают, высокими температурами стеклования и течения. Как видно из ранее полученной термомеханической кривой для ПФО-1 (рис. 2) температура стеклования этого полимера ≈ 371 - 373 К, температура течения ≈ 451 К, при этом до 473 К процесс структурирования не наблюдается.

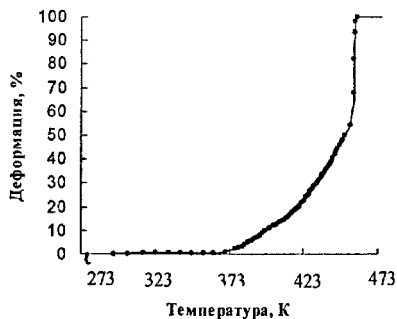


Рис. 2. Термомеханическая кривая полиформальоксимата ПФО-1

Как видно из термомеханической кривой полиарилатоксимата ПАО-1 (рис. 3) его температура стеклования ≈ 393 К, температура течения ≈ 468 К, что несколько выше, чем у полиформальоксимата ПФО-1. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными о термомеханических характеристиках простых полиэфиров и полиарилатов. Следует отметить, что на термомеханической кривой ПАО-1 (рис. 3) в интервале температур 400 - 460 К имеется область высокой эластичности.

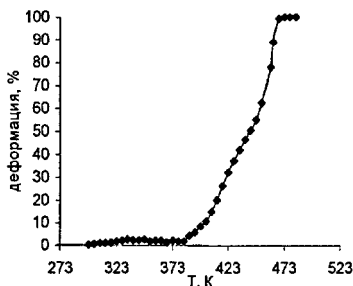


Рис. 3. Термомеханическая кривая полиарилатоксимата ПАО-1

Методом ДСК были определены температуры стеклования и плавления синтезированных нами ПФО и ПАО, полученные данные хорошо согласуются с результатами термомеханических и диэлектрических исследований. Следует отметить, что структурные переходы, предсказанные моделированием по методу инкрементов (разработан А.А. Аскадским и Ю.И. Матвеевым под руководством акад. В.В. Коршака и проф. Г.Л. Слонимского), согласуются в пределах 5% с данными ДСК и термомеханического анализа. Температуры плавления и стеклования синтезированных полимеров определенные различными способами представлены в табл. 5.

Таблица 5

Температуры стеклования и течения синтезированных полимеров определенные различными способами

Полимер	T _с , К			T _г , К		
	расч.	ТМ	ДСК	расч.	ТМ	ДСК
ПФО-I	368,21	371	365,2	470,11	451	452,7
ПФО-II	379,43	375	377,4	475,13	468	471,8
ПФО-III	363,71	358	-	451,87	443	-
ПАО-I	398,16	393	395,4	457,47	468	461,8
ПАО-II	421,61	407	415,6	489,32	478	483,4
ПАО-III	362,45	373	-	477,93	471	-

Проведенные испытания на электрическую прочность на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01 при комнатной температуре показали, что полиформальоксиматы ПФО и полиарилатоксиматы ПАО не проводят электрического тока даже при приложении к ним разности потенциалов в 3000 В, т.е. являются хорошими диэлектриками.

Проведенные нами диэлектрические испытания ПАО-I свидетельствуют о том, что для синтезированного нами полимера в интервале температур 430-470 К имеется один дипольно-сегментальный релаксационный переход (рис. 4) природа которого выясняется. ПАО-I имеет довольно высокую температуру начала сквозной проводимости ≈ 470 К.

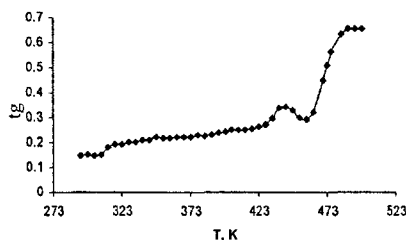


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для ПАО-I

Сравнительный термический анализ ПФО и ПАО показал, что синтезированные нами полимеры обладают хорошей термической стойкостью. В частности, температура полной деструкции ПФО-I на воздухе $T_d \approx 963\text{K}$. В аргоне коксовый остаток составил 45 % при 998K.

В то же время, исследование термостойкости ПАО-I, показало, что коксовый остаток на воздухе составил $\approx 5\%$ тогда, как в аргоне коксовый остаток ПАО-I составил $\approx 48\%$ при 998 K (рис. 5, таб. 6).

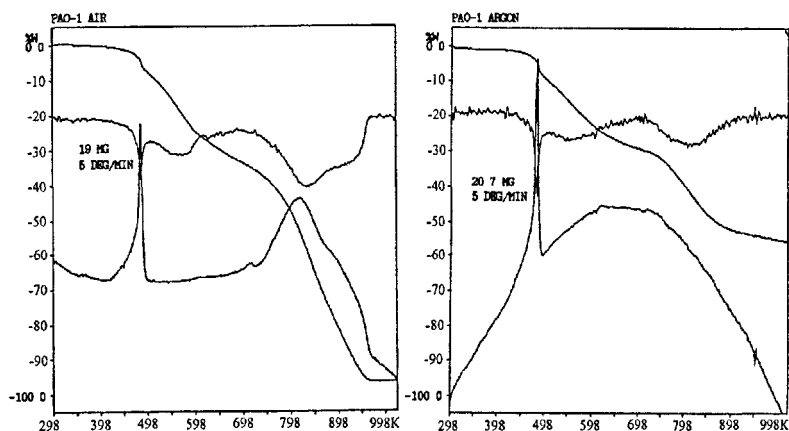


Рис. 5. Данные термического анализа ПАО-I в аргоне и в воздухе

Таблица 6

Данные ТГА для ПАО-I

Среда	Потеря массы% и температура, K				
	2%	10%	20%	50%	Коксовый остаток
Аргон	483	538	583	873	48% при 998K
Воздух	458	523	573	823	5% при 998K

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований указывают на то, что синтезированные нами полиформальоксиматы и полиарилатоксиматы, устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами обладают высокой термической стойкостью и хорошими диэлектрическими характеристиками. Полученные данные позволяют нам рекомендовать синтезированные полимеры для использования при изготовлении промышленных изделий различного назначения.

Модификация полибутилентерефталата добавками синтезированных полимеров

Проведенные ранее исследования по модификации полибутилентерефталата добавками ПФО-I с целью улучшения эксплуатационных качеств ПБТ дали положительный результат. Исходя из строения синтезированных полиарилатоксиматов, являющихся как и ПБТ сложными полиэфирами, интересным представлялось исследование возможности их использования в качестве модифицирующих добавок в композиции с ПБТ.

Известно, что данные термического анализа, значение показателя текучести расплава (ПТР) и диэлектрические исследования являются наиболее информативными при оценке термических и технологических свойств полимеров.

На рис. 6 представлены данные термического анализа ПБТ нестабилизированного (кр.1), ПБТ промышленного стабилизированного (кр.2), композиций полибутилентерефталата с 1%ПФО-I (кр.3), композиции ПБТ с 1% ПАО-I (кр.4).

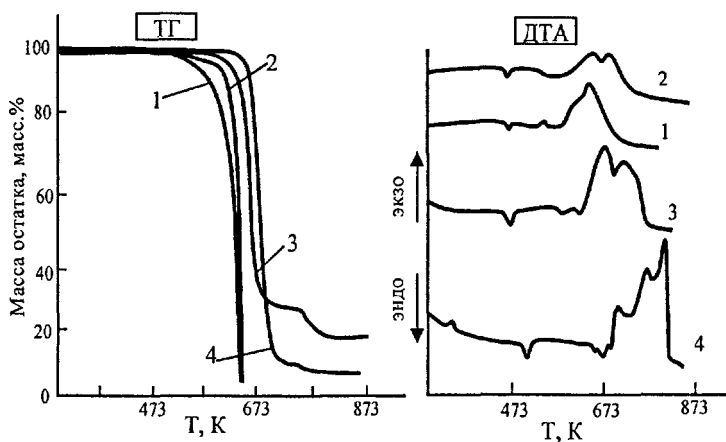


Рис. 6. Кривые ТГ и ДТА образцов ПБТ нестабилизированного (1), ПБТ промышленного (2), композиции ПБТ+1%ПФО-I (3), композиции ПБТ+1%ПАО-I (4)

Исходя из полученных нами данных и результатов ранее проведенных исследований перечислим некоторые на наш взгляд, положительные факторы, которые имеют место при использовании полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов в качестве модифицирующих добавок в композиции с полибутилентерефталатом.

Массовая доля коксового остатка возрастает с увеличением массовой доли ПФО, достигая, в случае композиции ПБТ + 1% ПФО-I - 16% на воздухе. Для композиции ПБТ+1%ПАО-I коксовый остаток на воздухе составил =10%.

Кривые ДТА показали, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТ начинаются при $T = 533$ и 598 К соответственно. В то же время для композиции ПБТ+1%ПФО-I (кр.3) температура начала окисления выше и равна ≈ 623 К, тогда как для композиции ПБТ+1%ПАО-I ≈ 698 К, что на 100° выше, чем у стабилизированного ПБТ и на 75° выше, чем у композиции ПБТ+1%ПФО-I.

При использовании стабилизаторов на кривых ДТА в воздухе появляются несколько пиков площадь и положение которых зависят от содержания и природы стабилизаторов. На кривой ДТА не стабилизированного ПБТ (кр.1) пик термоокислительной деструкции наблюдается при 730 К. На кривых ДТА промышленного стабилизированного ПБТ (кр.2) и композиции ПБТ+1%ПФО-I (кр.3) имеются два пика термоокислительной деструкции в интервале $735-739$ К. На кривой ДТА композиции ПБТ+1%ПАО-I (кр.4) появляются три пика активной термоокислительной деструкции, первый из которых появляется при ≈ 740 К, второй при 773 К, третий при 793 К. По-видимому это связано с тем, что с возрастанием содержания ПФО-I и ПАО-I увеличивается термическое структурирование, что хорошо согласуется с кривыми ТГ.

Показатель текучести расплава, измеренный при 513 К и нагрузке 5 кг, при использовании в качестве модифицирующих добавок полиформальоксиматов различного строения в зависимости от содержания последних уменьшается в $2,1-4,4$ раза. Показатель текучести расплава композиций ПБТ, содержащих в качестве модифицирующих добавок полиарилатоксиматы различного строения, измеренный при 523 К и нагрузке 5 кг, уменьшается в $1,9-3,3$ раз по сравнению с не модифицированным ПБТ, в зависимости от содержания добавки. Значения показателя текучести расплава композиций полибутилентерефталата с ПФО и ПАО, измеренные после 15 минутного термостарения в капилляре прибора, отличаются от исходных значений не более чем на $1,5-2,0\%$, что свидетельствует о хорошей термостабильности композиций.

По всей видимости уменьшение показателя текучести расплава связано с увеличением молекулярной массы полимеров за счет химического взаимодействия молекул ПБТ с полиформальоксимами и полиарилатоксимами. На это также указывает образование сложноэфирной связи, в реакции трансэтерификации между молекулами ПБТ и ПФО-I при их мольном соотношении $2:1$. Данные ИК-спектроскопии подтвердили образование соответствующих структурных фрагментов.

Добавка полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов в композиции с полибутилентерефталатом позволяет улучшить диэлектрические свойства полимера. Результаты проведенных нами диэлектрических исследований показали, что приготовленные композиции имеют более высокие температуры начала сквозной проводимости, чем в случае ПБТ промышленного - 398 К: ПБТ+0,5%ПФО-I - 463

К, ПБТ+1%ПФО-I - 433 К, ПБТ+0,5%ПФО-II - 464 К, ПБТ-+0,5%ПФО-III - 443К, ПБТ+1%ПАО-I-458 К, ПБТ+1%ПАО-П-465 К, ПБТ+0,5%ПАО-III-453К.

Результаты проведенных нами исследований показывают, что новые полиформальдоксиматы и полиарилатоксиматы в малых количествах (до 1масс. %), по комплексу положительного воздействия на ПБТ (увеличению коксового остатка и температуры начала термоокислительной деструкции, увеличению температуры начала сквозной проводимости, а также по возможности изменять ПТР до величин удобных для переработки), могут быть использованы в качестве химически модифицирующих добавок в композиции с ПБТ с целью улучшения его эксплуатационных свойств.

Механизм электрохимического восстановления п-бензохинона

В химии ВМС наряду с синтезом новых видов полимеров со специфическими свойствами ведутся работы в направлении поиска новых способов синтеза указанных веществ. В частности, большое внимание исследователей привлекает метод получения полимеров с использованием электрохимического способа инициирования процессов поликонденсации. Удобным объектом с этой точки зрения может служить система п-бензохинон - апротонный растворитель в присутствии в качестве токопроводящей среды фонового электролита.

Исследование электрохимического восстановления и-бензохинона проводилось методом циклической вольтамперометрии в герметичной трех-электродной ячейке в атмосфере очищенного аргона. Специальное устройство позволяло вводить добавки п-бензохинона без разгерметизации ячейки. В качестве индикаторного электрода применялся полностью погруженный в раствор электролита игольчатый платиновый электрод, заплавленный в тугоплавкое стекло марки «пирекс». Анодом служил платиновый электрод, площадь которого была на два порядка больше площади катода. В качестве электрода сравнения использовали также платиновый электрод, погруженный в исследуемый раствор. Исследования проводились по традиционной методике с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1.

На рис. 7 представлены циклические вольтамперные зависимости, снятые в системе ДМСО-ТБАБ(0,2М) - п-бензохинон при последовательном увеличении концентрации и-бензохинона. Введение в систему ДМСО-ТБАБ(0,2М) небольших количеств п-бензохинона ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) при температуре 323К приводит к появлению на вольтамперных зависимостях, полученных на платиновых электродах, двух хорошо воспроизводимых волн восстановления и-бензохинона. Первая волна восстановления наблюдается при потенциалах - (0,66 - 0,72)В, а вторая при потенциалах - (1,63 - 1,75)В. С увеличением концентрации п-бензохинона наблюдается увеличение токов обеих волн. Стационарные вольтамперные зависимости ($V=0,01$ В/с) имеют четкий предельный ток и S-образную форму, что может свидетельствовать об обратимом характере электрохимической реакции или о растворимости продуктов электродной реакции в применяемом растворителе.

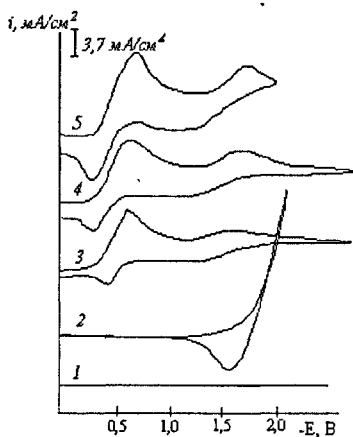


Рис. 7. циклические вольтамперограммы системы ДМСО-ТБАБ (0,2 моль/л) - п-бензохинон на платиновом электроде при различной концентрации п-бензохинона
1 - чистый ДМСО, 2 - ДМСО-0,2М ТБАБ, конц. п-бензохинона 10^{-5} моль/см³: 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4

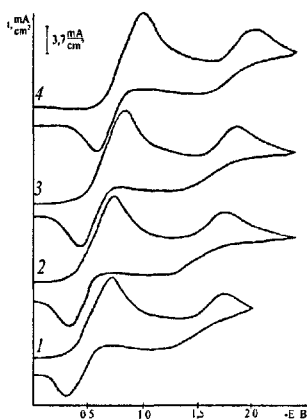


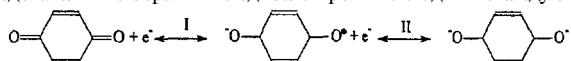
Рис. 8. циклические вольтамперограммы системы ДМСО-ТБАБ (0,2 моль/л) - п-бензохинон на платиновом электроде при различных температурах, К: 1-323; 2-333; 3-343; 4-348. Концентрация п-бензохинона $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

Нестационарные вольтамперные зависимости характеризуются четким диффузным пиком. Увеличение скорости поляризации приводит к смещению волн восстановления п-бензохинона в отрицательную область потенциалов, а также росту тока пика. На анодных ветвях циклической вольтамперограммы наблюдаются также две волны окисления при потенциалах $-(1,6 \div 1,4)$, $-(0,7 \div 0,6)$ В продуктов катодного восстановления.

Увеличение температуры до 348 К приводит к росту предельного тока и тока пика обеих волн восстановления (рис. 8).

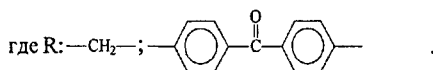
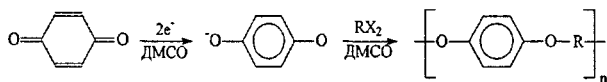
Для выяснения механизма электровосстановления п-бензохинона на фоне ДМСО-ТБАБ нами были проанализированы полученные стационарные и нестационарные вольтамперные зависимости, по общеизвестным диагностическим критериям. Для этого был проведен расчет предельного тока, тока пика, полуширины пика при различных концентрациях и-бензохинона, скоростях поляризации и температурах 323К и 348К.

Таким образом, на основе результатов вольтамперных измерений в системе ДМСО-ТБАБ(0,2М)-п-бензохинон можно сделать следующий вывод: процесс электровосстановления п-бензохинона в системе ДМСО-ТБАБ(0,2М) происходит в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии по следующей схеме:



Потенциалы первой и второй стадии отличаются на величину порядка 0,9+1,0В. Это позволяет регулировать получение моно- и дифеноксидных анионов в среде ДМСО. Потенциостатический электролиз системы ДМСО-ТБАБ(0,2М)- п-бензохинона (0,05М) при потенциалах второй волны приводит к получению ярко окрашенного в зеленый цвет достаточно устойчивого дифеноксидного аниона.

Используя установленные параметры электрохимического восстановления бензохинона, методом электрохимического инициирования поликонденсации, на основе дифеноксидного аниона гидрохинона и «активированных» дигалогенопроизводных (метиленхлорид и дифтордифенилкетон) в ДМСО нами были синтезированы полимеры: полиформаль и полиэфиркетон.



X - галоген.

Следует отметить, что для того, чтобы процесс восстановления «-бензохинона стал необратимым в ходе препаративного электролиза, возникла необходимость пространственного разделения катодного и анодного пространства, что было достигнуто использованием стеклянной диафрагмы и специальной конструкцией электрохимической ячейки, основанной на принципе противотока.

Предполагаемое строение синтезированных полимеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 7).

Таблица 7

Приведенная вязкость, молекулярная масса, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии полимеров синтезированных электрохимическим методом

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ в CHCl_3 дл/г	M_w	Элементный анализ*		Данные ИК-спектроскопии $\nu, \text{см}^{-1}$
			С%	Н%	
Полиформаль	0,29	25239	$\frac{68,85}{68,76}$	$\frac{4,92}{4,87}$	1055(-O-CH ₂ -); 3000-3300 (-ОН)
Полиэфиркетон	0,34	31202	$\frac{78,98}{79,16}$	$\frac{4,23}{4,17}$	1247(Ar-O-Ar); 1635(>C=O)

* В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

Выход полимеров близок к количественному. Вязкость синтезированных полиэфиров говорит о принципиальной возможности получения полимеров с использованием электрохимического инициирования поликонденсации.

Глава III. Экспериментальная часть

Третья глава посвящена практическим аспектам процессов синтеза мономеров и полимеров, методикам электрохимического исследования электродных процессов, приготовлению композиций на основе ПБТ и синтезированных полимеров, теоретическим расчетам по методу инкрементов температур стеклования и течения синтезированных полимеров, методикам инструментальных исследований мономеров и полимеров.

Выводы

1. Впервые реакциями неравновесной высокотемпературной поликонденсации и низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации на основе дикетоксимов различного строения синтезированы новые полимеры: полиформальоксиматы, полисульфоноксиматы, полиарилатоксиматы, найдены оптимальные условия их получения.

2. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии доказано строение синтезированных мономеров и полимеров. Исследованы физико-химические свойства синтезированных полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов.

3. Показана возможность применения синтезированных ПФО и ПАО в качестве модифицирующих добавок в композиции с полибутилентерефталатом (ПБТ), с целью улучшения эксплуатационных качеств последнего.

4. Исследован механизм электрохимического восстановления п-бензохинона в среде АДПР ДМСО.

5. Доказана принципиальная возможность синтеза простых полиэфиров (полиформалей и полиэфиркетонов) на основе п-бензохинона и «активированных» дигалогенпроизводных методом электрохимического инициирования процесса поликонденсации.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Леднев О.Б., Квашин В.А. Исследование механизма электрохимического восстановления п-бензохинона в ДМСО при 50-80°C // Тез. докл. XIII Российской студ. науч. конф., посвященной 90-летию А.А. Тагера «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». - Екатеринбург, 2003. - С. 317-318.
2. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Жекамухов А.Б., Квашин В.А. Электровосстановление п-бензохинона и антрахинона на фоне раствора тетрабутиламмоний бромид в диметилсульфоксиде. // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - С. 494.
3. Квашин В. А., Жекамухов А.Б., Фотов Р. Б. Исследование механизма электровосстановления л-бензохинона на фоне 0,2м раствора тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) // Тез. докл.

Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2004». - Нальчик, 2004. - С. 183-186.

4. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Жекамухов А.Б., Квашин В.А. Исследование механизма электровосстановления антрахинона на фоне 0,1М раствора тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) в диметилсульфоксиде // Электрохимия, 2004. - Т. 40. - №2. - С. 232-237.
5. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Жекамухов А.Б., Фотов Р.Б. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров. // Материалы П-й международной науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». -Тамбов, 2004.-С. 97-100.
6. Заявка на патентное изобретение РФ. Полимерная композиция / Мусаев Ю.И., Машуков Н.И., Мусаева Э.Б., Микитаев М.А., Квашин В.А., №20044107019 от 09.03.04.

Особую благодарность выражаю д.х.н., профессору Кушхову Хасби Биляловичу за научные консультации и непосредственное участие при выполнении электрохимической части исследований.

В печать 18.11.2004. Тираж 100 экз. Заказ №4281
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

25018