

**ЛОБОВ МИХАИЛ СЕРГЕЕВИЧ**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 3-ХЛОР-3-  
(ДИФЕНИЛОКСИД-4'-ИЛ)ФТАЛИДА И 3-ХЛОР-3-  
(ДИФЕНИЛСУЛЬФИД-4'-ИЛ)ФТАЛИДА И СВОЙСТВА  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук и Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Гилева Н.Г.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор  
**Кудашев Р.Х.**

доктор химических наук,  
профессор  
**Пузин Ю.И.**

Ведущая организация:

Башкирский государственный  
университет

Защита диссертации состоится 10 января 2006 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 при Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ УНЦ РАН.

Автореферат разослан «15» декабря 2005 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



Ф.А. Валеев

**Общая характеристика работы**

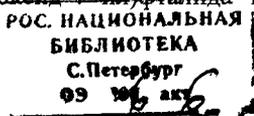
**Актуальность темы.** Важным направлением развития химии и технологии высокомолекулярных соединений является создание материалов на основе полимеров с повышенной тепло- и термостойкостью, предназначенных для работы в агрессивных средах, в условиях повышенных механических нагрузок.

Среди новых классов полимеров синтезированных в последние годы особое место занимают полиарилефталиды: кардовые, линейные ароматические полимеры, полученные по реакции электрофильного замещения при использовании псевдохлорангидридов *орто*-кето- и дикетокарбоновых кислот. Эти полимеры сочетают высокую термо- и теплостойкость с рядом других ценных эксплуатационных свойств, таких как хорошая растворимость, пленкообразование, хемостойкость, кроме того, они проявляют необычные электрофизические свойства. Это стимулирует дальнейшие исследования синтеза полимеров этого класса с целью получения новых материалов и изучения их свойств. Одним из эффективных путей совершенствования свойств полимеров является синтез сополимеров, и применение такого подхода по отношению к полиарилефталидам вполне обосновано и актуально.

Работа выполнена в рамках плановых исследований ИОХ УНЦ РАН, проведенных в соответствии с темой «Гомо- и сополимеры, полученные поликонденсацией по реакции электрофильного замещения; синтез, структура и свойства» (№ государственной регистрации 01.20.0013594).

**Цель работы.** Изучение сополиконденсации псевдомонохлорангидридов 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталида и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида с целью получения высокомолекулярных сополимеров. Установление влияния условий синтеза и способов проведения сополиконденсации исследуемых сономеров на состав и строение сополиарилефталидов, а также разработка подходов к направленному регулированию микроструктуры и свойств синтезируемых сополимеров.

**Научная новизна.** Исследована одно- и двухстадийная сополиконденсация псевдомонохлорангидридов 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталида и 3-хлор-3-



(дифенилсульфид-4'-ил)фталида и проведена оценка относительной реакционной способности данных сомономеров. Изучено влияние условий синтеза (тип и количество катализатора, концентрация, температура и продолжительность синтеза, варианты загрузки) на состав, микроструктуру и приведенную вязкость сополиариленфталидов. Синтезированы высокомолекулярные сополиариленфталиды, как статистического, так и блочного строения с регулируемым составом и микроструктурой.

**Практическая значимость работы.** Регулируемый синтез сополиариленфталидов позволяет получать полимерные материалы, обладающие высокой термостойкостью ( $T_C=150-300^{\circ}\text{C}$ ,  $T_T=220-294^{\circ}\text{C}$ ) и термостойкостью ( $T_{H \text{ РАЗЛ}}=450-460^{\circ}\text{C}$ ). Хорошая растворимость в широком круге органических растворителей и хорошая текучесть расплавов позволяют считать возможной переработку этих полимеров из растворов в пленки, а из расплавов в пластики. Синтезированные сополимеры могут быть рекомендованы для изготовления материалов и изделий различного назначения, работающих при высоких температурах (фильтрующие материалы, полимерные волокна, термостойкие клеи и термопластики и др.).

**Апробация работы.** Отдельные результаты работы были доложены на XVII Менделеевском съезде по общей прикладной химии «Материалы и нанотехнологии» (21-26 сентября 2003г., г. Казань); III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (27 января-1 февраля 2004г., г. Москва МГУ).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 2 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 120 страниц машинописного текста, 20 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 138 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

*Автор выражает глубокую признательность д.х.н., проф. Салазкину С.Н. за помощь в обсуждении экспериментальных результатов, ценные советы и консультации.*

### *Основное содержание работы*

Ранее было показано, что псевдомонохлорангидриды: 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталата и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталата обладают высокой реакционной способностью, образуя соответствующие высокомолекулярные гомополимеры, а также вступают в сополиконденсацию с образованием высокомолекулярных сополиариленафталатов. В связи с этим представлялось интересным изучить процесс сополиконденсации этих сомономеров, оценив их относительную реакционную способность. Известно, что при сополиконденсации на формирование состава и микроструктуры сополимеров влияет множество факторов: природа катализатора и его количество, температура реакции, концентрация и соотношение сомономеров, последовательность загрузки сомономеров и катализатора в зону реакции, продолжительность синтеза. Исследованию влияния этих факторов на сополиконденсацию псевдомонохлорангидридов 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталата и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталата посвящена данная работа. Сополиконденсация этих мономеров в среде нитробензола, в присутствии кислот Льюиса, приводит к образованию сополимеров, содержащих в структуре фрагменты сомономеров, чередование последовательностей которых зависит от их реакционной способности и условий синтеза. Последовательность вхождения сомономеров (1) и (2) в полимерную цепь, а также состав и микроструктура образующегося сополимера (в особенности при низких степенях конверсии) зависят от того, в какой степени условия синтеза ускоряют каждую из трех возможных элементарных реакций роста цепи (схема 1).

За изменением соотношения реакций 1-3 в процессе поликонденсации можно следить по изменению соотношения содержания гомо- (OO и SS) и гетероидов OS в сополимере. Хромофорные группы, формирующиеся при растворении сополиариленафталатов в концентрированной серной кислоте, состоят из двух мономерных остатков (схема 2).

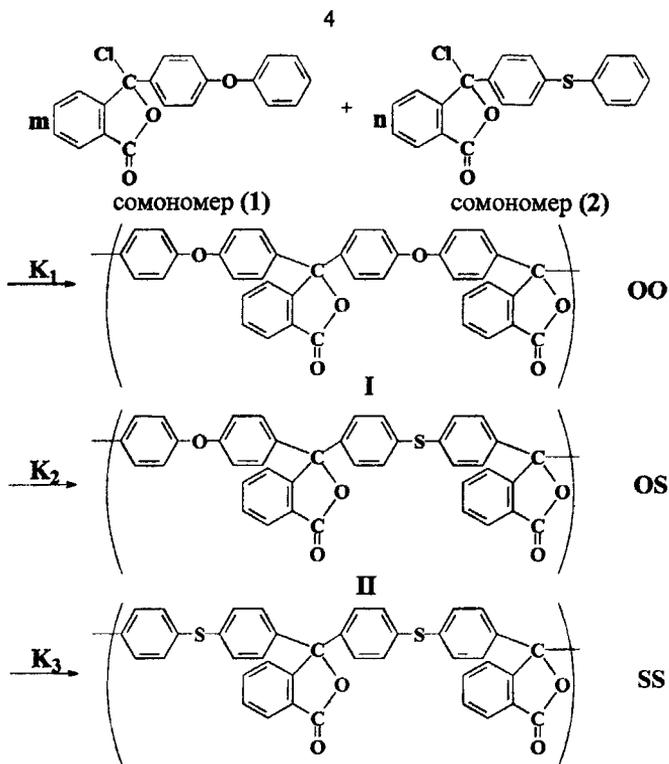


Схема 1

где (I) – гомодиада дифениленоксидфталита OO, (II) – гетеродиада дифениленоксидфталита и дифениленсульфидфталита OS, (III) – гомодиада дифениленсульфидфталита SS.

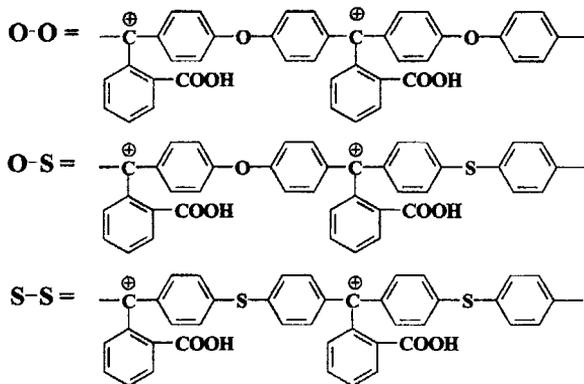


Схема. 2

Конкуренция реакций присоединения сомономеров друг к другу или сомомера (1) к сомономеру (2) приводит к образованию сополиариленфталидов с различной микроструктурой. Микроструктуру сополиариленфталидов можно представить чередованием последовательностей гомо- и гетероиад. Содержание мольных долей гомо- и гетероиад в ходе синтеза определяли, используя метод УФ-спектроскопии сернокислотных растворов проб сополимеров. Экспериментально полученные значения содержания мольных долей гомо- ( $P_{OO}$  и  $P_{SS}$ ) и гетероиад ( $P_{OS}$ ) использовали для расчета коэффициента микрогетерогенности ( $K_M$ ), доли дифенилоксидфталидных ( $P_O$ ) и дифенилсульфидфталидных ( $P_S$ ) звеньев в сополимере, средние длины дифенилоксидфталидных ( $L_O$ ) и дифенилсульфидфталидных последовательностей ( $L_S$ ).

$$K_M = \frac{P_{OS}}{P_{OS} + 2P_{SS}} + \frac{P_{OS}}{P_{OS} + 2P_{OO}}$$

$$P_O = P_{OO} + \frac{P_{OS}}{2}, \quad P_S = P_{SS} + \frac{P_{OS}}{2}, \quad L_O = \frac{2P_O}{P_{OS}}, \quad L_S = \frac{2P_S}{P_{OS}}$$

### 1. Исследование одностадийной сополиконденсации эквимольных соотношений сомономеров 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталида и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида

В качестве катализаторов для сополиконденсации эквимольного соотношения исследуемых псевдомонохлорангидридов использовали следующий ряд кислот Льюиса:  $InCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $SbCl_5$  в диапазоне концентраций 0,5 – 10 мол. %.

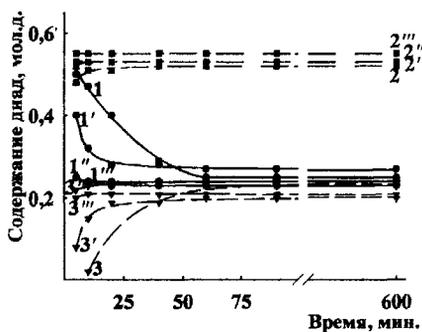


Рис. 1а.

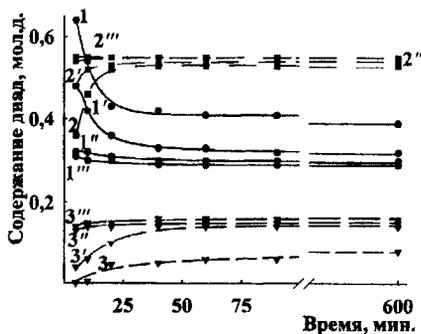


Рис. 1б.

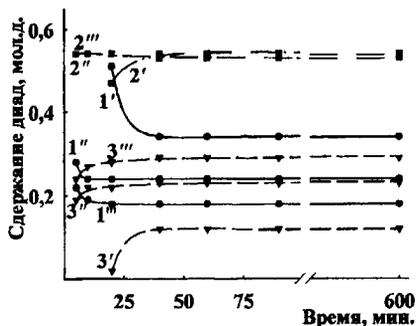


Рис. 1в.

Рис. 1 Кривые изменения содержания диад: 1 - I, 2 - II и 3 - III в процессе сополиконденсации сомономеров (1) и (2) при их эквимольном соотношении в присутствии катализаторов:  $\text{InCl}_3$  (а),  $\text{GaCl}_3$  (б),  $\text{SbCl}_5$  (в), при концентрациях: 0,5 (без штрихов); 1,0(°); 5,0(°°); 10,0(°°°) мол. %, при температуре  $110^\circ\text{C}$  и концентрации сомономеров 2 моль/л.

В первые минуты синтеза количество образующихся дифенилоксидфталидных гомодиад выше, чем дифенилсульфидфталидных гомодиад, независимо от типа используемых катализаторов и их концентрации (рис. 1). С увеличением концентрации каждого из изученных катализаторов и продолжительности синтеза количество дифенилоксидфталидных гомодиад уменьшается, а дифенилсульфидфталидных гомодиад возрастает. Содержание гетеродиад с увеличением концентрации катализатора быстро возрастает и приближается к значению 0,55 мол. д. Через один час синтеза практически все кинетические кривые выходят на плато и содержание гомо- и гетеродиад в дальнейшем меняется незначительно. Было установлено, что через 10 часов синтеза содержание гетеродиад в образующемся сополимере не зависит от типа и концентрации используемого катализатора, тогда как содержание дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных гомодиад существенно изменяется в зависимости от этих факторов. Так, сополиконденсация в присутствии  $\text{InCl}_3$  позволяет получать сополиарилефталиды с практически равным содержанием гомодиад. При использовании  $\text{GaCl}_3$  образуются сополимеры, содержание дифенилоксидфталидных гомодиад в которых заметно выше, чем дифенилсульфидфталидных гомодиад, причем эта разница тем больше, чем меньше концентрация катализатора  $\text{GaCl}_3$  (рис. 1б). Количество гомодиад при сополиконденсации с использованием  $\text{SbCl}_5$  зависит от концентрации катализатора. Так, при проведении сополиконденсации с участием  $\text{SbCl}_5$  в количестве 1 мол. % содержание дифенилоксидфталидных гомодиад значительно

больше, чем дифенилсульфидфталидных гомодиад (0,35 и 0,12 мол. д. соответственно). При использовании  $\text{SbCl}_5$  в количестве 5 мол. %, уже через 10 минут синтеза, содержание гомодиад I и III близко (0,24 и 0,22 мол. д., соответственно). При концентрации  $\text{SbCl}_5$  10 мол. %, в первые минуты реакции, содержание гомодиад равны, а затем в процессе синтеза содержание дифенилоксидфталидных гомодиад уменьшается, а дифенилсульфидфталидных гомодиад, наоборот, возрастает. В результате, в конце синтеза, образуется сополиариленфталид обогащенный дифенилсульфидфталидными гомодиадами, которых в 2 раза больше, чем дифенилоксидфталидных гомодиад (0,3 и 0,18 мол. д. соответственно, рис. 1в).

Количественной характеристикой регулярности строения полимерной цепи служит величина коэффициента микрогетерогенности  $K_M$ . Показано, что с увеличением концентрации всех исследуемых катализаторов и продолжительности синтеза величина  $K_M$  несколько уменьшается в интервале 1,27 в начале синтеза до 0,96 в конце реакции. Близость величины  $K_M$  к единице свидетельствует об образовании статистических сополимеров, но в зависимости от того, какой используется катализатор, сополиариленфталиды обогащены либо дифенилоксидфталидными, либо дифенилсульфидфталидными фрагментами.

Тип катализатора и его концентрация существенным образом влияют на значение приведенной вязкости образующихся сополиариленфталидов. Увеличение концентрации катализатора  $\text{GaCl}_3$  приводит к последовательному росту значений приведенных вязкостей сополимеров в ходе синтеза. Более высокое значение приведенной вязкости сополиариленфталидов (0,75 дл/г) было получено при использовании 10 мол. %  $\text{GaCl}_3$  и времени реакции 10 часов (рис. 2б). Сополимеры с максимальными значениями приведенной вязкости 0,87 дл/г удалось получить при использовании  $\text{InCl}_3$  в количестве, в 10 раз меньшем, чем при использовании  $\text{GaCl}_3$  (рис. 2а). Как видно из этого рисунка, в диапазоне концентраций  $\text{InCl}_3$  0,5-10 мол. % имеется оптимальная область (1-5 мол. %), позволяющая получать сополиариленфталиды с максимальными значениями приведенной вязкости. В ряду используемых катализаторов наименьшую каталитическую активность проявляет  $\text{SbCl}_5$  (рис. 2в). При концентрации  $\text{SbCl}_5$  0,5 мол. % сополимер не

образуется, увеличение концентрации до 10 мол. % позволяет получить сополимеры со значениями приведенной вязкости не более 0,2 дл/г.

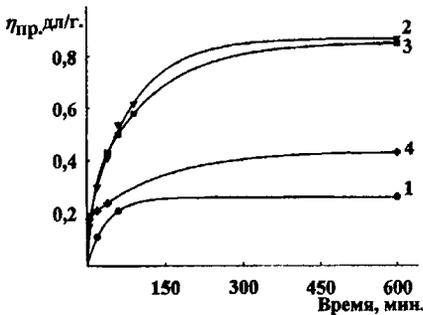


Рис. 2а.

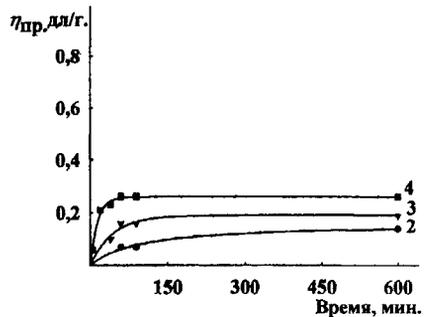


Рис. 2в.

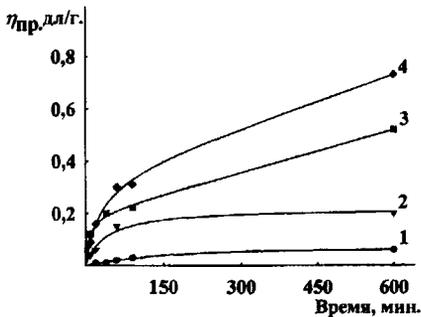


Рис. 2б.

Рис. 2 Влияние катализатора  $InCl_3$  (а),  $GaCl_3$  (б),  $SbCl_5$  (в) и его количества: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 5,0 и 4 - 10,0 мол % на значения приведенной вязкости, образующегося в ходе синтеза сополиариленфталита, при эквимольном соотношении сомономеров (1) и (2), температуре  $110^\circ C$  и концентрации сомономеров 2 моль/л.

Таким образом, при проведении сополиконденсации с одновременной загрузкой в зону реакции эквимольных количеств сомономеров и с различным содержанием катализатора, независимо от его количества, наблюдали преимущественное образование статистических сополиариленфталидов. Однако следует отметить, что чем меньше количество используемого катализатора, тем выше содержание гомоциад I в сополимере в первые минуты синтеза, при этом сомономер (2) расходуется на чередование (образование гетероциад II). Это свидетельствует о более высокой активности сомономера (1). При использовании больших количеств катализатора в меньшей степени проявляется конкуренция сомономера (1) с

сомономером (2) в комплексообразовании с катализатором и различие по составу гомодиад нивелируется.

Показано, что, изменяя природу катализатора и его количество, можно регулировать состав, микроструктуру и молекулярную массу сополиариленфталидов. Исследуемый ряд катализаторов позволяет получать статистические сополимеры, как с равным содержанием дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных последовательностей (при использовании  $\text{InCl}_3$ ), так и сополимеры, обогащенные либо дифенилоксидфталидными (при использовании  $\text{GaCl}_3$ ), либо дифенилсульфидфталидными последовательностями (при использовании  $\text{SbCl}_5$ ).

При изучении одностадийной сополиконденсации исследуемых сомономеров было исследовано влияние температуры синтеза, которую варьировали в диапазоне от  $90^\circ\text{C}$  до  $130^\circ\text{C}$ , используя катализатор  $\text{InCl}_3$  в количестве 1 мол. % при концентрации сомономеров 2 моль/л.

В первые минуты синтеза во всем исследуемом диапазоне температур реакции содержание гетеродиад меняется незначительно, а содержание дифенилоксидфталидных диад существенно выше, чем дифенилсульфидфталидных диад. Это обусловлено более высокой реакционной способностью сомономера (1). Однако с ростом температуры синтеза наблюдаются более высокие скорости в актах присоединения к растущей макроцепи сомономера (2) по сравнению с сомономером (1). Постепенно, в ходе синтеза и с увеличением температуры сополиконденсации, содержание гомодиад I и III становятся равными:

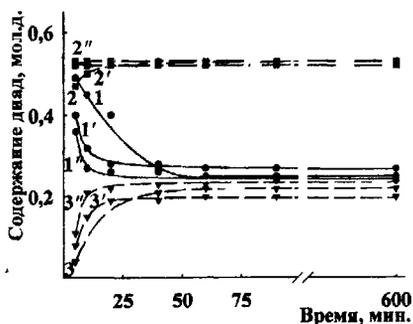


Рис. 3 Кривые изменения содержания диад: 1 - I, 2 - II и 3 - III в процессе сополиконденсации сомономеров (1) и (2), взятых в эквимольном соотношении, при концентрации 2 моль/л, в присутствии катализатора:  $\text{InCl}_3$  1 мол. % и температурах:  $90^\circ\text{C}$  (без штрихов),  $110^\circ\text{C}$  ('),  $130^\circ\text{C}$  (").

Влияние температуры синтеза на величину константы микрогетерогенности сказывается только в первые минуты сополиконденсации. С увеличением температуры реакции и времени синтеза величина  $K_M$  быстро уменьшается, и её значения стремятся к единице ( $K_M = 1,04-1,06$ ), таким образом, происходит образование статистического сополимера.

Исследовано влияние температуры синтеза на приведенную вязкость сополиариленфталидов (рис. 4).

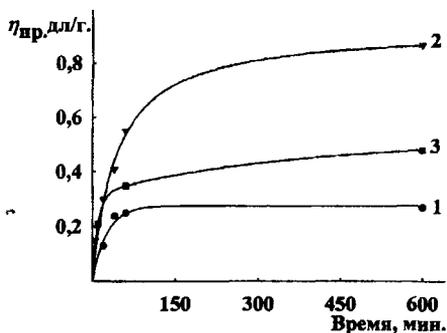


Рис. 4 Зависимость приведенной вязкости сополиариленфталидов от продолжительности синтеза в присутствии катализатора  $InCl_3$  1 мол. %, при эквимольном соотношении сомономеров (1) и (2), концентрации 2 моль/л и температурах: 1 -  $90^{\circ}C$ ; 2 -  $110^{\circ}C$ , 3 -  $130^{\circ}C$ .

Сополиконденсация исследуемых мономеров при температуре синтеза  $90^{\circ}C$  приводит к образованию низкомолекулярного полимера ( $\eta_{пр} = 0,21$  дл/г), а при  $130^{\circ}C$  значения приведенной вязкости в два раза выше ( $\eta_{пр} = 0,45$  дл/г), однако, в этих условиях, полимер приобретает желтую окраску, что вероятно связано с протеканием побочных реакций при повышенных температурах. Это возможно обусловлено протеканием либо антроновой перегруппировки, либо антрахинонового обрыва кинетической цепи образования сополимера.

Установлено, что с увеличением температуры синтеза активность сомомера (2) в реакциях роста макроцепи возрастает быстрее, чем сомомера (1), однако, рост температуры синтеза увеличивает вероятность побочных реакций, поэтому температура сополиконденсации  $110^{\circ}C$  оптимальна, скорость сополиконденсации в данном случае максимальна и образующийся сополиариленфталид имеет значения приведенной вязкости 0,87 дл/г.

При изучении влияния концентрации сомономеров в реакционной смеси было показано, что образующиеся сополиариленфталиды содержат преимущест-

венно чередующиеся последовательности (рис. 5, кривые 2), но в зависимости от концентрации сомономеров, сополимеры в большей, либо меньшей мере обогащены дифенилоксидфталидными последовательностями. Влияние концентрации сомономеров на содержание диад в сополиариленфталитах в большей степени сказывается на начальном этапе синтеза, когда нет существенного влияния диффузионного фактора. Такое влияние концентрации сомономеров на микроструктуру сополиариленфталитов обусловлено условиями конкуренции молекул сомономера (1) и сомономера (2) за предпочтительное взаимодействие с катализатором – треххлористым индием.

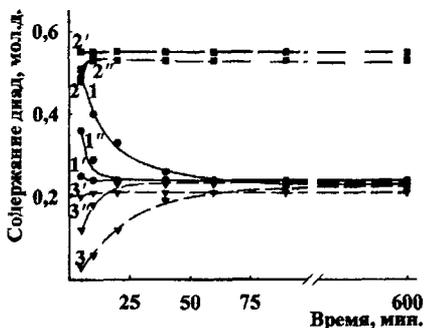


Рис. 5 Кривые изменения содержания диад: 1 - I, 2 - II и 3 - III в процессе сополиконденсации сомономеров (1) и (2) взятых в эквимольном соотношении, в присутствии катализатора  $\text{InCl}_3$  10 мол. % и температуре  $110^\circ\text{C}$ , при различных концентрациях сомономеров 1 моль/л (без штрихов), 2 моль/л ('), 3 моль/л('').

Таким образом, можно утверждать, что при концентрации сомономеров, равной 2 моль/л, создаются условия, при которых оба сомономера в равной степени конкурируют за координационные места с треххлористым индием. Именно в этих условиях, равновесие между внутримолекулярными и межмолекулярными реакциями смещено в сторону межмолекулярных реакций (рис. 6).

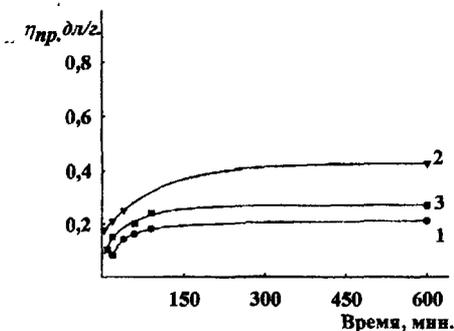


Рис. 6 Зависимость приведенной вязкости сополиариленфталитов от продолжительности синтеза в процессе сополиконденсации сомономеров (1) и (2) взятых в эквимольном соотношении, в присутствии катализатора  $\text{InCl}_3$  10 мол. % и температуре  $110^\circ\text{C}$ , при различных концентрациях сомономеров: 1 - 1 моль/л, 2 - 2 моль/л, 3 - 3 моль/л.

Это равновесие приводит не только к образованию статистических сополиарилфталидов ( $K_M = 1,1$ ), в равной степени обогащенных дифенилоксидфталидными и дифенилсульфидфталидными последовательностями, но и к получению сополимера с максимальными значениями приведенной вязкости.

## **2. Исследование двухстадийной сополиконденсации эквимольных соотношений сомономеров 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталида и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида**

Двухстадийную сополиконденсации проводили в нескольких вариантах:

1 вариант – первым загружали в зону реакции более активный сомономер (1) [3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталида] и все рассчитанное количество катализатора, а затем через 10, 30 и 180 минут менее активный сомономер (2) [3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталида];

2 вариант – первым вводили активный сомономер (1) и 50 % от расчетного количества катализатора и затем через 10, 30 и 180 минут менее активный сомономер (2) и оставшееся количество катализатора.

3 вариант – обратно последовательно, первым загружали менее активный сомономер (2), все рассчитанное количество катализатора и затем через 10, 30 и 180 минут более активный сомономер (1).

При сополиконденсации по вариантам 1 и 2 содержание дифенилоксидфталидных гомодиад больше, чем дифенилсульфидфталидных гомодиад и их значительно больше, чем гетеродиад, содержание которых очень мало (рис 7а,б; кривые 2, 2', 2''). В ходе реакции разница в содержании гомодиад уменьшается. Некоторое отличие наблюдается при проведении сополиконденсации по варианту 2. Так, через 30 минут проведения синтеза наблюдается увеличение содержания дифенилоксидфталидных гомодиад. Это, вероятно, связано с тем, что при введении свежей порции катализатора, дифенилоксидфталидные фрагменты преимущественно взаимодействуют между собой, что обусловлено их более высокой реакционной способностью. Об этом так же свидетельствует и синхронное уменьшение содержания гетеродиад в сополимере.

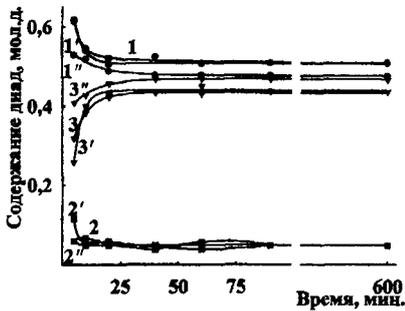


Рис. 7а.

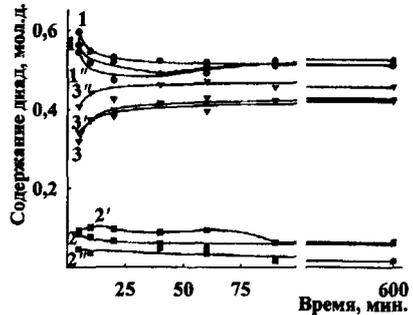


Рис. 7б.

Рис. 7 Кривые изменения содержания диад: 1 - I, 2 - II и 3 - III в процессе сополиконденсации сомономеров (1) и (2) в эквимольном соотношении при концентрации сомономеров 2 моль/л, в присутствии катализатора  $\text{InCl}_3$  10 мол. %, температуре синтеза  $110^\circ\text{C}$ , по варианту 1 - а, варианту 2 - б при различных интервалах времени до загрузки сомономера (2): 10 минут (без штрихов), 30 минут (') и 180 минут ('').

Величина коэффициента микрогетерогенности при синтезе сополиариленфталидов как по варианту 1, так и по варианту 2 находится в интервале 0,13–0,04 (табл. 1). По ходу синтеза значения  $K_m$  уменьшается незначительно независимо от времени до загрузки сомономера (2). Это свидетельствует об образовании блоксополиариленфталидов.

Следует отметить некоторые отличия величины коэффициента микрогетерогенности при синтезе по варианту 2 по сравнению с синтезом по первому варианту (0,04 и 0,1), которое наблюдается к моменту завершения синтеза при проведении сополиконденсации с загрузкой второго сомономера через 180 минут. В данном случае наблюдается образование длинноблочных сополиариленфталидов. Средняя длина образующихся блоков при синтезе по варианту 2 при больших временах до загрузки второго сомономера ( $L_0 \approx L_S \approx 59$ ) в три раза выше таковых же по варианту 1 ( $L_0 \approx L_S \approx 20$ ). При малых промежутках времени до загрузки второго сомономера в зону реакции (10 и 30 мин) большой разницы в длине блоков не наблюдается, она не превышает значения  $L_0 \approx L_S \approx 18-20$ .

Изменение коэффициента микрогетерогенности при синтезе сополиариленфталидов по вариантам 1, 2 и 3

Время, мин. *	K <sub>M</sub>								
	Время до загрузки второго сомомера, мин.								
	Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
	10	30	180	10	30	180	10	30	180
5	0,13	0,16	0,12	0,18	0,20	0,10	0,11	0,05	0,01
10	0,14	0,12	0,10	0,16	0,21	0,07	0,15	0,08	0,02
20	0,11	0,12	0,10	0,14	0,20	0,10	0,13	0,08	0,03
40	0,08	0,12	0,10	0,12	0,18	0,10	0,12	0,08	0,04
60	0,08	0,08	0,10	0,10	0,19	0,07	0,13	0,08	0,04
90	0,10	0,10	0,10	0,13	0,13	0,04	0,14	0,08	0,04
600	0,10	0,10	0,10	0,13	0,13	0,04	0,14	0,08	0,04

\* – время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки второго сомомера.

Синтез сополиариленфталидов по варианту 3 показывает, что содержание гетеродиад II (табл. 2) в образующихся сополимерах ниже по сравнению с вариантом 1 (рис. 7а), и оно уменьшается с увеличением времени синтеза до загрузки второго сомомера. Это связано с тем, что сомономер (I) исключительно быстро (5 мин.) и преимущественно взаимодействует сам с собой, либо с дифенилосидными диадами и триадами, нежели с уже образовавшимися дифенилсульфидфталидными микроблоками. Содержание гомодиад I при сополиконденсации по варианту 3 (табл. 2) достаточно высоки (0,50 мол. д.) и сопоставимы с содержанием гомодиад III (0,49 мол. д.). В то время как при синтезе по варианту 1 содержание гомодиад III в два раза меньше (рис. 7а), что в очередной раз свидетельствует о более высокой реакционной способности сомомера (I).

Изменение содержания диад I, II, III при синтезе сополиарилефталидов по варианту 3

Время, мин.*	Содержания диад I, II, III.								
	Время до загрузки сомономера (I), мин.								
	10			30			180		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
5	0,44	0,06	0,50	0,47	0,03	0,50	0,50	0,003	0,49
10	0,46	0,08	0,46	0,48	0,03	0,49	0,50	0,008	0,49
20	0,47	0,06	0,47	0,48	0,03	0,49	0,50	0,016	0,48
40	0,47	0,06	0,47	0,48	0,03	0,49	0,50	0,019	0,48
60	0,47	0,06	0,47	0,47	0,04	0,49	0,50	0,017	0,48
90	0,47	0,06	0,47	0,47	0,04	0,49	0,49	0,020	0,49
600	0,47	0,06	0,47	0,47	0,04	0,49	0,49	0,020	0,49

\* – время отбора проб в ходе синтеза после загрузки второго сомономера.

При синтезе сополиарилефталидов по варианту 3 коэффициент микрогетерогенности на протяжении синтеза несколько увеличивается (табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что образующиеся дифенилоксидфталидные ди- и тримеры преимущественно взаимодействуют между собой, вследствие их более высокой реакционной способности. Это так же подтверждается невысоким содержанием гетеродиад II в сополимере (табл. 2). В дальнейшем в ходе синтеза количество гетеродиад начинает увеличиваться, это свидетельствует о равно вероятном взаимодействии дифенилоксидфталидных и дифенилсульфидфталидных последовательностей между собой (табл. 2).

Значения величины коэффициента микрогетерогенности в конце синтеза по варианту 3 сопоставимы с аналогичными значениями  $K_M$  при синтезе по варианту 1 (табл. 1), но только при малых временных интервалах (10 мин. и 30 мин.) до загрузки сомономера (I). С увеличением времени синтеза до загрузки второго сомономера (180 минут) коэффициент микрогетерогенности уменьшается в два с половиной раза по сравнению с вариантом 1 (табл. 1). При проведении сополиконденсации по варианту 3, как и предполагалось, мы обнаружили закономерное

уменьшение величины коэффициента микрогетерогенности и увеличение средней длины образующихся блоков (рис. 8).

Было обнаружено, что при сополиконденсации по варианту 3 при загрузке вторым сомономером (I) через 180 минут средняя длина как дифенилосидфталидных, так и дифенилсульфидфталидных блоков к концу синтеза (рис. 8) в два раза выше по сравнению с вариантом 1.

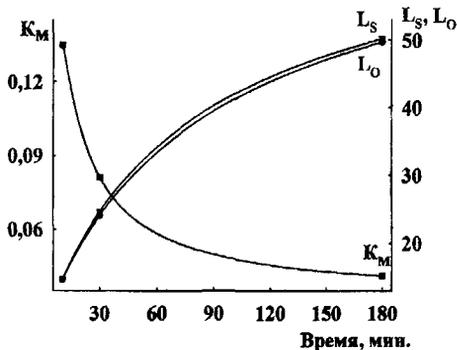


Рис. 8 Зависимость коэффициента микрогетерогенности и средней длины дифенилосидфталидных и дифенилсульфидфталидных блоков сополиариленфталидов от продолжительности синтеза до загрузки сомономера (I). Катализатор  $InCl_3$  10 мол %, температура  $110^{\circ}C$ , концентрация сомономеров 2 моль/л.

Обобщая результаты по синтезу сополиариленфталидов в условиях неравновесной сополиконденсации можно утверждать что состав, микроструктуру и молекулярную массу сополимеров, возможно, регулировать, варьируя условия синтеза. Используя катализаторы кислоты Льюиса, изменяя их концентрацию, варьируя концентрации сомономеров в реакционной смеси, изменяя температуру синтеза, применяя различные способы и последовательности загрузки сомономеров и катализатора в зону реакции, а также продолжительность синтеза, возможно, получать сополиариленфталиды как статистического строения с регулируемым содержанием либо дифенилсульфидфталидных, либо дифенилосидфталидных, последовательностей, так и блок сополимеры с регулируемой длиной блоков.

### 3. Исследование свойств сополиариленфталидов

Для исследования термических свойств сополиариленфталидов из ряда синтезированных в ходе выполнения работы были выбраны сополимеры различного состава, а именно с мольным соотношением сомономера (I) к сомономеру (2) (m : n): 25/75; 50/50; 75/25. В таблице 3 представлены некоторые характеристики

ряда сополиариленфталидов, а также для сравнения приведены свойства гомополиариленфталидов.

Таблица 3

## Некоторые характеристики сополиариленфталидов

№ образца	Состав полимера	$\eta_{пр}^*$	$T_c, ^\circ C$	$T_T, ^\circ C$	$T_{н\text{ разл}}, ^\circ C$ (в инерт.)	$T_{н\text{ разл}}, ^\circ C$ (на возд.)	$M_n$
1	m : n = 100: 0	1,12	275	294	448	447	30090
2	m : n = 75: 25	0,90	180	220	458	450	26350
3	m : n = 50: 50	0,67	209	243	456	448	24075
4	m : n = 25: 75	0,63	260	293	462	455	22530
5	m : n = 0: 100	0,65	258	279	471	462	25570

\* – приведенная вязкость измерена в хлороформе при 25<sup>0</sup>С.

Введение в полимерную цепь полидифенилсульфидфталата 25% мол. долей дифенилсульфидфталатных фрагментов (образец №2) приводит к снижению температуры стеклования на 95<sup>0</sup>С, а температуры текучести на 74<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение содержания дифенилсульфидфталатных фрагментов (образец №3) в сополимере ведет к росту  $T_c$  и  $T_T$  на 20 – 30<sup>0</sup>С. Сополиариленфталат обогащенный дифенилсульфидфталатными фрагментами до 75% мол. д. (образец №4), имеет значения этих температур, близкие к значениям для гомополидифенилсульфидфталата.

Была исследована термическая и термоокислительная деструкция сополиариленфталидов, определены температуры начала разложения на воздухе и в инертной среде (табл. 3). В ряду изученных полимеров наибольшую термостойкость имеет полидифенилсульфидфталат, с увеличением содержания дифенилсульфидфталатных фрагментов в сополимерах температуры начала разложения на воздухе и в инертной среде снижаются. Деструкция изученных сополимеров в инертной среде протекает с образованием карбонизованного остатка. Выход кокса при 900<sup>0</sup>С с увеличением содержания дифенилсульфидфталатных фрагментов

возрастает с 56% для полидифенилоксидфталата до 65% для полидифенилсульфидфталата.

Все синтезируемые сополиарилефталаты, как и гомополимеры, характеризуются хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей (хлористый метилен, хлороформ, дихлорэтан, тетрагидроэтан, диметилформамид, N-метилпирролидон, бензонитрил) и образуют стабильные бесцветные, прозрачные растворы. Но в некоторых растворителях, таких как хлорбензол, диметилсульфоксид, бензиловый спирт и диоксан с увеличением содержания в сополимерах дифенилсульфидфталатных звеньев растворимость сополимеров ухудшается.

Известно, что полиарилефталаты в определенных условиях проявляют себя как электроактивные полимеры. Например, при воздействии на пленку давления или электрического поля возникает электропроводимость (в поперечном направлении). Эффект переключения зависит от химического строения полиарилефталатов и оценивается по величине пороговой толщины пленки. Исследование таких свойств пленок (в виде покрытий), полученных из синтезированных нами сополимеров (табл. 4) показало следующее.

Таблица 4

Специфические свойства гомо- и сополиарилефталатов.

Состав полимера	Пороговая величина по давлению, мкм.	Порог переключения по полю.	Пороговая величина по полю, мкм.
m:n=0:100 ( $K_m=0$ )	1,4	Низкий	1,4
m:n=100:0 ( $K_m=0$ )	1,5	Низкий	1,0
m:n=50:50 ( $K_m \approx 1$ )	1,4	Низкий	5,0
m:n=50:50 ( $K_m \approx 0,08$ )	3,0	До 100 В	4,0

При определенном составе сополимеров удается увеличить пороговую толщину по полю в 2 - 2,5 раза, по сравнению с соответствующими гомополимерами. При этом, при одинаковом количестве фрагментов дифенилоксидфталата и дифе-

нилсульфидфталита в сополимерах эффекты сопоставимы как для статистического, так и для блочного сополимеров.

## ВЫВОДЫ.

1. Впервые изучена сополиконденсация псевдомонохлорангидридов 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталита и 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталита и проведена оценка их относительной реакционной способности.
2. Исследовано влияние условий сополиконденсации на состав, микроструктуру и приведенную вязкость сополиарилефталитов. Показано, что, изменяя тип катализатора и его количество можно регулировать состав, микроструктуру и приведенную вязкость сополиарилефталитов. Исследуемый ряд катализаторов позволяет синтезировать сополимеры как с равным содержанием дифенилоксидфталитных и дифенилсульфидфталитных последовательностей ( $\text{InCl}_3$ ), так и сополимеры, обогащенные либо дифенилоксидфталитными последовательностями ( $\text{GaCl}_3$ ) либо, в зависимости от концентрации катализатора ( $\text{SbCl}_5$ ), сополимера, обогащенного или оксидными или сульфидными последовательностями.
3. Установлено, что температура синтеза влияет на состав и микроструктуру сополиарилефталитов только на начальном этапе синтеза. Показано, что с увеличением температуры синтеза реакционная способность 3-хлор-3-(дифенилсульфид-4'-ил)фталита в реакции неравновесной сополиконденсации по механизму электрофильного замещения возрастает заметно быстрее, чем 3-хлор-3-(дифенилоксид-4'-ил)фталита.
4. Найдены оптимальные условия синтеза сополиарилефталитов, обеспечивающих получение высокомолекулярных сополимеров, не содержащих сшитых и дефектных структур.

5. Исследованы различные способы сополиконденсации эквимольной смеси сомономеров: одностадийная и двухстадийная в трех вариантах. Показано, что одностадийная сополиконденсация приводит к получению преимущественно статистических сополимеров, а двухстадийная, в зависимости от вариантов загрузки и времени дробной подачи как сомономера, так и катализатора, позволяет получать блоксополиарилефталиды с различной длиной блоков.
6. Исследованы свойства синтезированных сополимеров. Показано, что сополиарилефталиды обладают высокой теплостойкостью ( $T_c = 150 - 300^\circ\text{C}$ ,  $T_T = 220-294^\circ\text{C}$ ) и термостойкостью ( $T_{H. \text{РАЗЛ.}} = 450 - 460^\circ\text{C}$ ). Изменяя состав и микроструктуру сополиарилефталидов в процессе синтеза возможно регулирование теплостойкости этих сополимеров в широком диапазоне. Сополиарилефталиды обладают хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей и могут быть переработаны как из раствора, так и горячим прессованием.

*Основное содержание работы изложено в публикациях*

1. Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Кузнецов С.И., Лобов, М.С., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. Химическая модификация как метод изучения микроструктуры сополиарилефталидов. // Докл. АН. - 2005. - Т.403, №1.- С.58-66.
2. Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Седова Э.А., Лобов М.С., Салазкин С.Н. Регулирование состава и микроструктуры сополиарилефталидов. // Журн. прикл. хим. - 2005. - Т.78, №10. - С.1712-1715.
3. Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Седова Э.А., Лобов М.С., Салазкин С.Н. Синтез и микроструктура сополиарилефталидов, получаемых биполиконденсацией *n*-(3-хлор, 3-фталидил)дифенилоксида и *n*-(3-хлор, 3-фталидил)дифенилсульфида // Башк. хим. журн. - 2005, Т.12, №2. - С.23-27.

4. Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Кузнецов С.И., Лобов, М.С., Мусина З.Н., Ильясова Л.Т., Салазкин С.Н. Закономерности синтеза и микроструктуры сополиариленфталидов. // Тезисы докладов III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004», г.Москва МГУ, 27 января - 1 февраля 2004. - Т.1, С.57.
5. Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Седова Э.А., Фатыхов А.А., Лобов, М.С., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. Сополиконденсация псевдомонохлорангидридов кетокарбоновых кислот. // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей прикладной химии. Материалы и нанотехнологии, 21-26 сентября 2003. - г. Казань, С.227.

Подписано в печать 12.12.2005. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Гарнитура «Гаймс». Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1.  
Тираж 100.Заказ 212.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета.  
Адрес типографии: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

2006A

133

2 - - 133