

На правах рукописи

ЖЕКАМУХОВ АЛЬБЕРТ БОРИСОВИЧ

**ФЕНОЛОКСИМАТЫ И 9, 10-АНТРАХИНОН В КАЧЕСТВЕ
МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ
ПОЛИЭФИРОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

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

Нальчик – 2004 г.



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

Научный руководитель:	Доктор химических наук, профессор Хараев Арсен Мухамедович
Официальные оппоненты:	Доктор химических наук, профессор Заиков Геннадий Ефремович Доктор химических наук, профессор Шаов Абубекир Хасанович
Ведущая организация:	Научно-исследовательский институт электронных материалов (НИИЭМ) г. Владикавказ

Защита состоится "22" ноября 2004 г. в 13 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.076.09 в Кабардино-Балкарском госуниверситете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан "19" ноября 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Научно-техническая революция требует создания новых синтетических материалов с заранее заданным комплексом ценных свойств и работающих под воздействием различных внешних условий. Среди полимерных материалов особое место занимают полимеры конструкционного назначения, способные выдерживать разнообразные режимы эксплуатации. Одними из таких полимеров являются простые и сложные ароматические полиэфир, обладающие комплексом ценных свойств: химической устойчивостью, термической стабильностью, хорошими электрическими свойствами.

В химии ВМС наряду с поиском новых видов полимеров ведутся работы в направлении новых способов синтеза указанных полиэфиров. Одним из способов получения простых полиэфиров является метод электрохимического инициирования процессов поликонденсации.

Объектами наших исследований стали:

- электрохимическое восстановление в диметилсульфоксиде 9,10-антрахинона в дифеноксидный анион для инициирования процесса синтеза полиформалей и полиэфирсульфонов;

- процессы синтеза ароматических мономеров фенолкетоксимов (ФКО), одновременно содержащих $-C(CH_3)=N-OH$ (кетоксимные) и $(-OH)$ фенольные группы; ароматических простых и сложных полиэфиров на основе синтезированных ФКО;

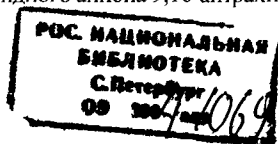
- вопросы практического применения синтезированных полимеров в качестве модифицирующих добавок к полиэтилентерефталату (ПЭТФ), получаемому в промышленных масштабах

Цель работы включает выяснение оптимальных условий проведения электрохимического восстановления 9,10-антрахинона в моно- и дифеноксидные анионы в среде ДМСО в различных условиях, синтез ФКО, изучение закономерностей неравновесной поликонденсации с участием указанных мономеров при синтезе простых полиэфиров в ДМСО, синтез новых полиарилатоксиматов (ПАО) на основе фенолкетоксиматов акцепторно – каталитической полиэтерификацией, а также возможность использования синтезированных полиэфиров в качестве модифицирующих добавок в композиции с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ).

Научная новизна:

- методом циклической вольтамперометрии исследованы условия электрохимического восстановления 9,10-антрахинона в ДМСО при повышенных температурах;

- осуществлен препаративный электрохимический синтез полиформалей и полиэфирсульфонов на основе дифеноксидного аниона 9,10-антрахинона;



– разработаны методики синтеза фенолов содержащих кето-группы и ФКО на их основе;

– на основе синтезированных ФКО осуществлен синтез новых простых и сложных полиэфиров (полиформальоксиматов, полисульфоноксиматов и полиарилатоксиматов);

– исследованы основные физико-химические свойства синтезированных мономеров и полимеров на их основе;

– исследованы свойства композиций полиэтилентерефталата с синтезированными полимерами.

Практическая значимость. Найдены оптимальные условия электрохимического восстановления 9,10-антрахинона в ДМСО и показана возможность препаративного синтеза простых ароматических полиэфиров на его основе; на основе полученных ФКО осуществлен синтез новых полимеров – полиформальоксиматов, полисульфоноксиматов и полиарилатоксиматов, обладающих рядом ценных свойств, получены новые полиэтилентерефталатные композиции, обладающие полезными эксплуатационными качествами.

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

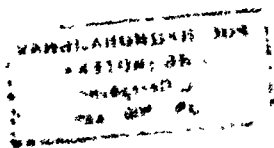
По теме диссертации опубликованы пять работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть, а также выводов и списка литературы. Работа изложена на 102 страницах машинописного текста, содержит 22 рисунка и 13 таблиц, 8 схем. Список используемой литературы включает 135 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность темы, сформулирована цель и содержание поставленных задач, представлены основные положения, выносимые на защиту, определены объекты исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.



Глава 1. Литературный обзор

Проведен анализ литературных данных по электрохимическому восстановлению хинонов, по способам синтеза простых полиэфиров реакциями высокотемпературной неравновесной поликонденсацией в апротонных диполярных растворителях (АДПР) и сложных полиэфиров низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией, по химической модификации полиэтилентерефалата.

Глава 2. Обсуждение результатов

Традиционные методы синтеза простых ароматических полиэфиров реакцией нуклеофильного замещения при повышенных температурах в АДПР наряду с достоинствами имеют ряд недостатков. Использование электрохимического способа инициирования, на наш взгляд, может позволить в значительной степени их устранить. Для целенаправленного проведения процесса синтеза в качестве исходного мономера был взят 9,10-антрахинон, который легко электрохимически восстанавливается в дифеноксидный анион высокой активности (супернуклеофил), и может быть использован в реакции поликонденсации.

В связи с тем, что процесс поликонденсации при синтезе простых линейных ароматических полиэфиров протекает при повышенных температурах, изучены условия электровосстановления 9,10-антрахинона при 373-423 К в ДМСО в присутствии тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) в качестве фонового электролита. Выбор данной соли был обусловлен тем, что ТБАБ широко используется в реакциях поликонденсации в качестве катализатора переносчика фаз. В качестве метода исследования была выбрана циклическая вольтамперометрия. Исследования проводили по традиционной методике с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1. Вольтамперное исследование электровосстановления антрахинона проводилось в инертной атмосфере аргона в сконструированной электрохимической ячейке.

На рис. 1а представлены циклические вольтамперные зависимости, снятые в системе ДМСО-ТБАБ (0,1М) – 9,10-антрахинон. Введение в систему ДМСО-ТБАБ(0,1М) 9,10 - антрахинона ($\sim 5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³) при температуре 373К приводило к появлению на вольтамперных зависимостях, полученных на платиновых электродах, двух хорошо воспроизводимых волн восстановления антрахинона. Первая волна восстановления наблюдалась при потенциалах – (0,6 – 0,8)В, а вторая при потенциалах – (1,4 – 1,6)В. С увеличением концентрации антрахинона наблюдалось увеличение токов обеих пиков волн. Стационарные вольтамперные зависимости ($V=0,005$ В/с) имели четкий предельный ток и S-образную форму (рис. 1б), что может свидетельствовать о необратимом характере электрохимической реакции или о растворимости продуктов электродной реакции в применяемом растворителе.

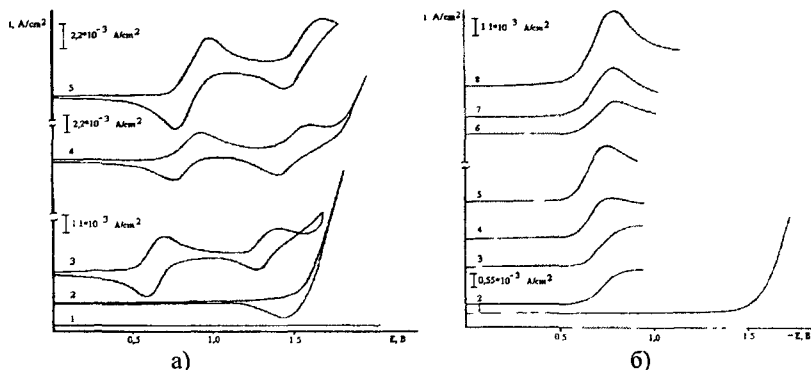


Рис. 1. Циклические (а) и единичные (б) вольтамперограммы системы диметилсульфоксид – тетраэтиламмонийбромид (0,1М) – антрахинон на платиновом электроде при различной концентрации антрахинона (а) и скорости поляризации (б). $C_{\text{антрахинона}} \cdot 10^2$ (моль/л), а) 1,2 – 0; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; б) (1-5) – 0,5. Скорость поляризации В/с: а) (1-5) – 0,1; б) 1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05; 6 – 0,1; 7 – 0,2; 8 – 0,5. $T = 373 \text{ K}$

Нестационарные вольтамперные зависимости характеризовались четким диффузным пиком (рис. 1б). Увеличение скорости поляризации приводило к смещению волн восстановления антрахинона в отрицательную область потенциалов, а также росту тока пика. На анодных ветвях циклической вольтамперограммы также наблюдались две волны окисления продуктов катодного восстановления при потенциалах $-(1,4 - 1,3)$, $-(0,7 - 0,6)$ В.

Увеличение температуры до 428 К приводило к росту предельного тока и тока пика обеих волн восстановления, при этом перед первой волной наблюдалось появление небольшой предволны, которая исчезала при уменьшении скорости поляризации (при стационарных режимах)

В связи с тем, что электрохимическое поведение органических молекул может зависеть от адсорбционных свойств поверхности материала электрода, были сняты вольтамперные зависимости с использованием других электродных материалов (стеклоуглерод, серебро) (рис. 2). Следует отметить, что вид вольтамперных зависимостей электровосстановления 9,10-антрахинона на серебряном электроде и платиновом электродах идентичен. На серебряном электроде практически при тех же потенциалах, что и на платиновом электроде, наблюдаются две волны восстановления и окисления 9,10-антрахинона, высота которых увеличивается с увеличением концентрации. На стеклоуглеродном электроде также наблюдаются две волны восстановления (окисления) 9,10-антрахинона, с той лишь разницей, что волны более растянуты по оси потенциалов и на 100-150 мВ отрицательнее по сравнению с потенциалами восстановления на платиновом и стеклоуглеродном электродах.

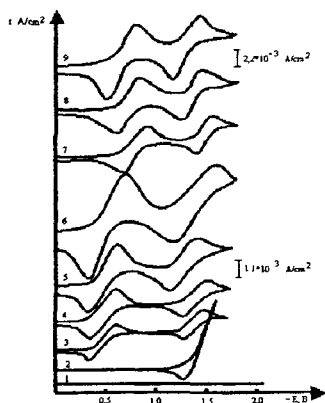
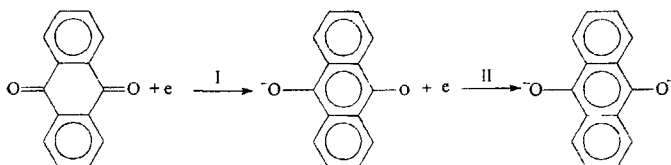


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы системы диметилсульфоксид-тетрабутиламмонийбромид (0,1М) – антрахинон на серебрянном (3-6) и стеклоуглеродном (1-2,7-9) электродах при различных скоростях поляризации, В/с: 1 – 0,1; 2 – 0,1, 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2; 6 – 0,5; 7 – 0,05; 8 – 0,1; 9 – 0,2. Концентрация антрахинона $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация тетрабутиламмонийбромида – 0,1 моль/л

Для выяснения механизма электровосстановления 9,10-антрахинона на фоне ДМСО-ТБАБ были проанализированы стационарные и нестационарные вольтамперные зависимости, полученные на различных электродах по общеизвестным диагностическим критериям. Для этого был проведен расчет предельного тока, тока пика, полуширины пика при различных концентрациях 9,10-антрахинона, скоростях поляризации и температурах 373К и 418К. Значение коэффициента диффузии антрахинона равно $1,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Первая волна восстановления наблюдалась при потенциалах – (0,6 – 0,8)В, а вторая при потенциалах – (1,4 – 1,6)В.

Таким образом, на основе результатов вольтамперных измерений в системе ДМСО-ТБАБ (0,1М) – 9,10-антрахинон можно сделать следующие выводы:

– процесс электровосстановления 9,10-антрахинона в системе ДМСО-ТБАБ (0,1М) происходит в две последовательные обратимые электроодные стадии по следующей схеме:



– потенциалы первой и второй волны отличаются на величину порядка – 0,7 + 0,8 В Это позволяет регулировать получение анион – радикалов и дифеноксидных анионов в среде ДМСО Это открывает возможность проведения реакции поликонденсации по S_N2 и S_N2_{Ar} механизмам нуклеофильного замещения при получении простых ароматических полиэфиров

Используя установленные оптимальные параметры электрохимического восстановления 9,10-антрахинона осуществлен препаративный синтез простых ароматических полиэфиров При взаимодействии метиленхлорида (CH_2Cl_2) с полученными в результате накопительного синтеза в безводном ДМСО дифеноксидными анионами 9,10-антрахинона при $T = 353\text{ K}$, за время $\tau = 8-10$ часов был синтезирован ароматический полиформаль с $\eta_{sp} = 0,26$ дл/г. Аналогично взаимодействием дифеноксидных анионов 9,10-антрахинона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном при $T = 453\text{ K}$, за время $\tau = 2-3$ часа был синтезирован полиэфирсульфон с $\eta_{sp} = 0,32$ дл/г. Строение всех синтезированных полимеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии простых полиэфиров на основе 9, 10-антрахинона

Брутто формула	Элементный анализ*			Данные ИК-спектроскопии ν , cm^{-1}
	C, %	H, %	S, %	
$C_{15}H_{10}O_2$	<u>80</u> 81,1	<u>4,42</u> 4,51	–	1242 (Ar-O-Ar); 1055 (-O-CH ₂ -);
$C_{26}H_{16}O_4S$	<u>73,58</u> 73,52	<u>3,77</u> 3,68	<u>7,55</u> 7,63	1244 (Ar-O-Ar); 560, 1150, 1173, 1294, 1327 (-SO ₂ -)

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Для синтезированных полимеров в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1055 cm^{-1} (-O-CH₂-); для полиэфирсульфона наблюдались полосы поглощения в области 1244 cm^{-1} (Ar-O-Ar), 560 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} , 1294 cm^{-1} , 1327 cm^{-1} (-SO₂-).

Синтез новых гидроксилсодержащих мономеров реакцией неравновесной конденсации S_N2_{Ar} при повышенных температурах

Известно, что присутствие в полимерной цепи структурных группировок: ароматических ядер; объемных циклических группировок (кардовые группировки), один из атомов которых входит в основную полимерную цепь; простой и сложной эфирных связей; метиленовой; сульфоновой и др. групп определяет морфологию, реологию, перерабатываемость, устойчивость к орга-

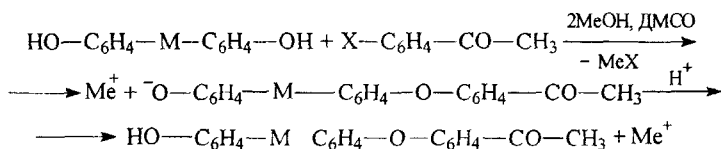
ническим растворителям, температурные переходы (температуры стеклования, размягчения) и другие свойства полимеров. Даже при ограниченной комбинации вышеуказанных структур, изменяя их число и взаимное расположение, можно получать полимеры, значительно отличающиеся по свойствам.

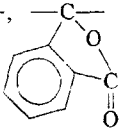
Синтезированы новые мономеры, содержащие в своем составе одновременно простую эфирную связь, фенольную и кетоксимные группы, а также объемную кардовую (фталидную) группировки. На основе этих мономеров были синтезированы простые полиэфиры (полиформали и полиэфирсульфоны), а также сложные полиэфиры – полиарилаты.

Сочетание указанных фрагментов в полученных полимерах, является целесообразным, так как от таких полимеров можно ожидать повышенной тепло- и термостойкости, устойчивости к агрессивным средам и ряда других интересных свойств.

Исходные бифункциональные соединения, содержащие одновременно фенольную и кетоксимную группы, были получены в два этапа. Реакция протекала по схеме:

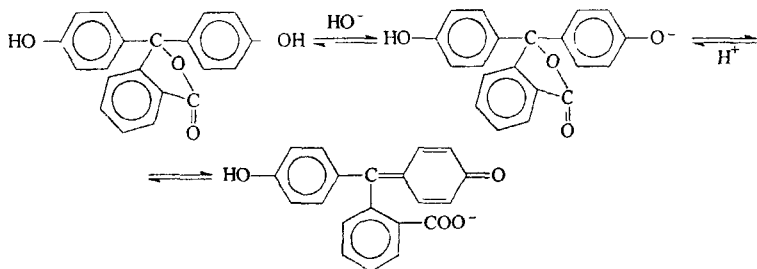
Схема 1. Синтез фенолкетонов (ФК)



где: $\text{M} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, , $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}$

На первом этапе реакцией *n*-бромацетафенона с 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (дианом) или 3,3-ди(4-оксифенил)фталидом (фенолфталенином) были получены фенолы, содержащие кетогруппы (фенолкетоны).

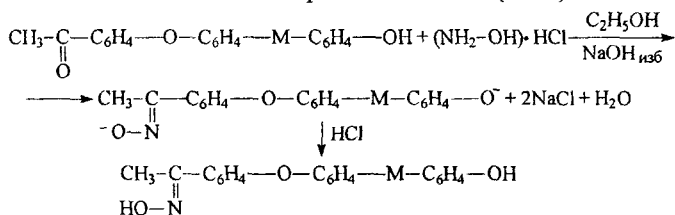
Данная реакция протекает по механизму ароматического нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{Ar}}$. В качестве апротонного диполярного растворителя использовался ДМСО. Оптимальная концентрация исходных бисфенолов составляла 0,5 моль/л, что связано, в основном, с растворимостью в ДМСО соответствующих дифенолятов. При этом использовались не моно-, а дифеноляты К и Na, так как только в этом случае фенолкетоны были получены с высоким выходом. Это связано с тем, что реакционная способность монофеноксидного аниона диана значительно ниже, чем дифеноксидного, из-за наличия в системе гомосопрежжения типа $-\text{Ar}-\text{O}^{-1/2} \cdot \text{H} \cdots {}^{-1/2} \text{O}-\text{Ar}-$. При использовании в качестве дифенола фенолфталейна монофенолят практически полностью терял реакционную способность из-за перехода в хиноидную структуру



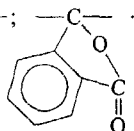
При нахождении оптимальных условий протекания реакции получения ФК было установлено, что исходные реагенты дифенол и *p*-бромацетофенон следует брать в мольном соотношении 1 : 1, загрузку всех компонентов предпочтительно осуществлять одновременно, при этом желательно использовать смесь Na- и K-дифенолятов, время синтеза $\tau \approx 5$ часов, $T \approx 433$ К. Строение синтезированных фенолкетов было доказано данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированных фенолкетонов имеются полосы поглощения в области $1615-1650\text{ см}^{-1}$ ($>C=O$ -группа), а в области $3000-3300\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям OH-группы.

На втором этапе кето – группы ФК были переведены в кетоксимные взаимодействием последних с гидроксилами по схеме:

Схема 2. Синтез фенолкетоксимов (ФКО)



где : M = $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;



Для получения фенолкетоксимов с высоким выходом была использована модифицированная методика. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии подтвердили строение синтезированных ФКО (табл. 2)

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных фенолкетоксимов

Брутто формула ФКО	Элементный анализ *			Данные ИК- спектроскопии ν , см^{-1}
	C, %	H, %	N, %	
$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	$\frac{79,81}{80,00}$	$\frac{6,54}{6,66}$	$\frac{3,92}{4,07}$	1242 (Ar-O-Ar) 3000-3300 (OH) 1406-1412 (C=N)
$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$	$\frac{74,85}{75,00}$	$\frac{3,90}{4,01}$	$\frac{3,01}{3,13}$	1242 (Ar-O-Ar) 3000-3300 (OH) 1406-1412 (C=N)

Для синтезированных ФКО в ИК-спектрах исчезали полосы поглощения, характерные для кетонов, в области $1615\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$) и появлялись полосы поглощения в области $1406\text{--}1412\text{ см}^{-1}$ (колебания $\text{C}=\text{N}$ -группы).

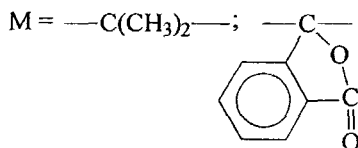
Таким образом, были синтезированы дигидроксилсодержащие мономеры с фенольным и кетоксимным гидроксилом (ФКО) и найдены оптимальные условия их синтеза. ФКО в дальнейшем были использованы для получения полиформальоксиматов (ПФО), полиэфирсульфоксиматов (ПЭСО) и полиарилатоксиматов (ПАО).

Синтез простых полиэфиров ПФО и ПЭСО осуществлялся по разработанным методикам реакцией нуклеофильного замещения в ДМСО при повышенных температурах по схеме:

$$\text{CH}_3-\underset{\text{NOH}}{\underset{\text{ФКО}}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{OH} + 2(\text{K})^+ + ^-\text{OH} \xrightarrow{\text{DMCO}^{\text{solv}}} \text{CH}_3-\underset{\text{O}-\text{N}}{\underset{\text{феноксид-кетоксимный дианион}}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{O}^- + 2(\text{K solv})^+ + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{ПЭСО} \leftarrow \text{ДХДФС} \xleftarrow[\text{этап}]{\text{Последующий}} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ПФО}$$

ПФО - полиформальоксимат
ПЭСО - полиэфирсульфооксимат
ДХДФС - 4,4'-дихлордифенилсульфон

где: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{M} - \text{C}_6\text{H}_4$;



Синтез ПФО и ПЭСО указанного строения осуществляли в ДМСО, являющимся апротонным диполярным растворителем, который способствует формированию супернуклеофильных реагентов феноксидных и оксиматных анионов высокой активности. Отметим, что хорошая растворимость ДМСО в воде позволяет достаточно просто выделить и очистить полимер. Комплекс проведенных исследований (концентрация, температура, природа щелочного агента, последовательность загрузки и т.д.) позволил найти оптимальные условия синтеза ПФО и ПЭСО.

Таблица 3

Некоторые характеристики синтезированных простых полиэфиров

Полимер	$\eta_{\text{пр}}$ в CHCl_3 , дл/г	Молекулярная масса	$T_{\text{разм}}$ (капилляр) К
ПФО-1	0,35	32432	413
ПФО-2	0,30	26407	443
ПЭСО-1	0,40	38752	460
ПЭСО-2	0,45	45342	476

Приведем найденные оптимальные условия получения ПФО и ПЭСО с высоким выходом и достаточно высокой молекулярной массой. Концентрация исходных мономеров ФКО в ДМСО, связанная с растворимостью фенолятоксиматных дианионов, составила 0,5 моль/л. Синтез ПФО или ПЭСО осуществляли после образования дианионов, без выделения продукта реакции. Синтез ПФО проводили при $T = 348 - 353 \text{ K}$ в присутствии катализатора переносчика фаз тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ) при значительном избытке второго мономера – хлористого метилена. Синтез ПЭСО проводился при значительно более высокой температуре $T = 453 \text{ K}$ при эквимольном соотношении ФКО : 4,4'-дихлордифенилсульфон в отсутствии ТБАБ (гомогенные условия). Для подавления эффекта гомосопрежения при синтезе ПФО и ПЭСО щелочь берется с небольшим избытком. Строение синтезированных полимеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Таблица 4

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии
синтезированных ПФО и ПЭСО

Брутто формула полимера	Элементный анализ*			Данные ИК-спектроскопии ν , см^{-1}
	C, %	H, %	N, %	
ПФО-1	<u>77,20</u>	<u>6,03</u>	<u>3,59</u>	1053 (-CH ₂ -O-)
	77,42	6,17	3,75	1406-1412 (-C=N-)
ПФО-2	<u>77,63</u>	<u>4,62</u>	<u>3,05</u>	1053 (-CH ₂ -O-)
	77,85	4,70	3,13	1406-1412 (-C=N-);
ПЭСО-1	<u>72,62</u>	<u>4,92</u>	S, %	1053 (-CH ₂ -O-)
	73,04	5,04	<u>5,42</u>	1242 (-Ar-O-Ar-)
			5,58	1406-1412 (-C=N-);
				1150 – 1175 см^{-1} (-SO ₂ -)
ПЭСО-2	<u>71,92</u>	<u>3,91</u>	S, %	1053 (-CH ₂ -O-)
	72,4	4,07	<u>4,69</u>	1242 (-Ar-O-Ar-)
			4,83	1406-1412 (-C=N-);
				1150 – 1175 см^{-1} (-SO ₂ -)

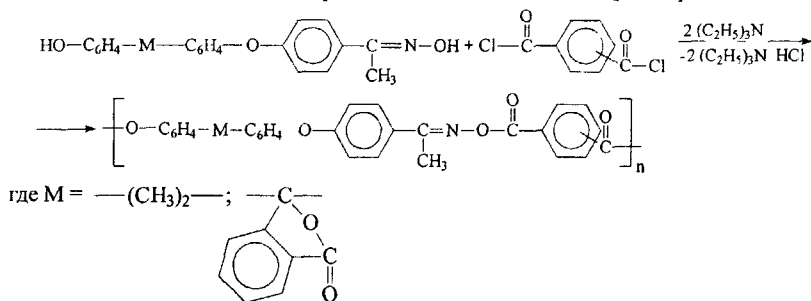
* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Как видно из табл. 4, в ИК – спектрах ПФО появляется полоса поглощения в области 1055 см^{-1} , соответствующая образованию –CH₂ – O – связи, а в спектрах ПЭСО – полосы поглощения в области 1150 – 1175 см^{-1} , соответствующие – SO₂ – группе.

Синтезированные простые полиэфиры хорошо растворялись в хлорированных растворителях, из раствора в хлороформе давали прозрачные пленки.

На основе полученных ФКО различного строения и дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот методом акцепторно-каталитической полиэтерификации были синтезированы полиарилатоксиматы (ПАО) по схеме

Схема 4 Синтез полиарилатоксиматов на основе фенолфталеина



Оптимальные условия синтеза полиарилатоксиматов были подобраны, исходя из основных закономерностей протекания акцепторно-каталитической полиэтерификации в соответствии с литературными данными. В качестве растворителя были использованы диоксан и ацетон (в этих растворителях хорошо растворялись исходные мономеры). В ацетоне образующийся полимер выпадал из раствора, т.е. реакция протекала в гетерогенной среде. Акцепторно-каталитическая полиэтерификация проводилась при концентрации фенолкетоксима 0,2 моль/л, которая по литературным данным является оптимальной при проведении реакции в гомогенных условиях.

Синтезированные ПАО растворялись в смеси фенол : тетрахлорэтан (1 : 3) и имели относительно высокие значения приведенной вязкости ($\eta_{пр} \approx 0,6 - 0,8$ дл/г). Наличие в полимерной цепи синтезированных ПАО дополнительно простой эфирной связи способствовало увеличению их растворимости. Некоторые свойства синтезированных ПАО представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства синтезированных ПАО

ПАО на основе	Растворитель	$\eta_{пр}$ (фенол:ТХЭ)	$T_{разм}$ (капилляр)
диана	ацетон	0,63	130
	диоксан	0,68	132
фенолфталеина	ацетон	0,73	180
	диоксан	0,8	183

Элементный анализ и данные ИК-спектроскопии подтвердили образование ПАО (табл. 6).

Таблица 6

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных полиарилатоксиматов

Брутто Формула полимера	Элементный анализ*			Данные ИК- спектроскопии ν , см^{-1}
	C, %	H, %	N, %	
ПАО -1	<u>76,85</u>	<u>5,03</u>	<u>2,81</u>	1720-1742 ($-\text{COO}-$)
	77,02	5,18	2,90	1406-1412 ($\text{C}=\text{N}$)
ПАО -2	<u>73,43</u>	<u>4,14</u>	<u>2,31</u>	1720-1742 ($-\text{COO}-$)
	73,68	4,21	2,46	1406-1412 ($\text{C}=\text{N}$)

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

В ИК-спектрах ПАО-1 и ПАО-2 появляются полосы поглощения в области $1720-1742\text{ см}^{-1}$, соответствующие карбонильной группе в сложноэфирной связи.

Для некоторых синтезированных ПФО, ПЭСО и ПАО были исследованы химическая стойкость, диэлектрические свойства, термические характеристики.

Химическая стойкость синтезированных ПФО, ПЭСО и ПАО в агрессивных средах H_2SO_4 10% и 30 %, $\text{HCl}_{\text{конц}}$, NaOH 10 % и 50 % оценивалась при $T=296\pm 2\text{ К}$ по изменению массы образцов в зависимости от времени экспозиции, согласно ГОСТа 12020-72. Через сутки в разбавленных растворах кислот и щелочей потери массы образцов практически не наблюдались. После месячной экспозиции потери массы образцов составила не более 1.5 %. Следовательно, синтезированные простые и сложные ароматические полиэфирсы проявляют хорошую химическую стойкость в агрессивных средах.

Исследованы диэлектрические свойства синтезированных полимеров. Измерение тангенса угла диэлектрических потерь разных типов полимеров проводились в диапазоне частот от 10^3 до 10^4 Гц в интервале температур от $283 + 523\text{ К}$. Проведенные диэлектрические испытания ПФО-2 (рис. 3) показали, что в интервале температур $413 - 438\text{ К}$ имеется высокотемпературный дипольно-сегментальный релаксационный переход, появление которого, возможно, связано с наличием в структуре исследуемого ПФО-2 оксиматного фрагмента. ПФО-2 имеет достаточно высокую температуру начала сквозной проводимости $\approx 428\text{ К}$.

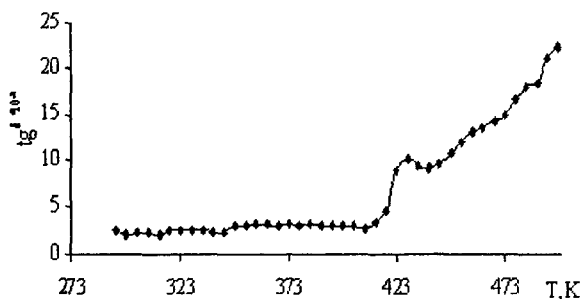


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПФО-2 Φ/Φ (частота 1 кГц)

Термический анализ ПАО-2 (кривые ТГ, ДТГ и ДТА) проводился на дериватографе – К (МОМ), Венгрия, при скорости нагрева 5 град/мин, на воздухе и в токе аргона. В качестве примера приведены данные ТГА для полиарилатоксимата на основе фенолфталеина (ПАО-2) представлены на рис 4.

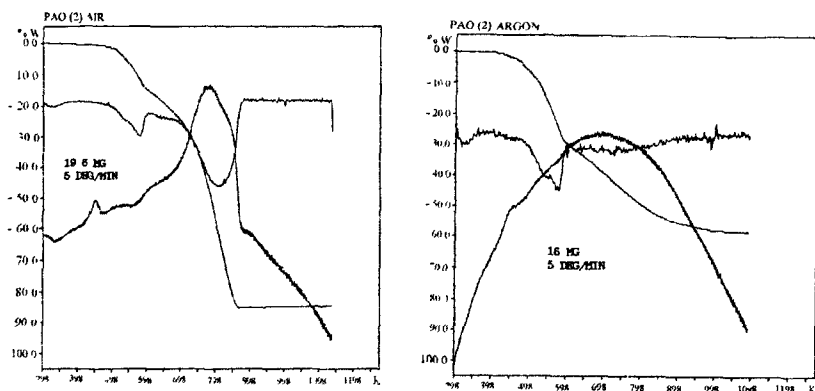


Рис. 4. Данные термического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) ПАО-2 на основе фенолфталеина (в аргоне и на воздухе)

Как видно на кривой ТГ коксовый остаток ПАО-2 на воздухе составил $\approx 15\%$, в аргоне $\approx 43\%$. На кривой ДТА видно, что окислительные процессы ПАО-2 начинаются при $\approx 500\text{ K}$.

Полученные данные говорят о высокой термостойкости ПАО-2 и о возможности его использования в качестве конструкционного термостойкого полимерного материала.

Некоторые физические характеристики композитов на основе полиарилатоксиматов с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ)

ПЭТФ обладает рядом уникальных свойств: высокой стойкостью к жирам, маслам, органическим растворителям, разбавленным кислотам и щелочам, биологической инертностью и возможностью применения в контакте с пищевыми продуктами. ПЭТФ – антифрикционный материал с высокой износостойкостью, прозрачен (до 95 %), обладает приятным блеском поверхности, легко подвергается металлизации алюминием, цинком, оловом и др. металлами, так как не выделяет летучих продуктов

Исходя из поставленной цели, исследовалась возможность использования синтезированных ПФО и ПАО в качестве модифицирующих добавок в композиции с ПЭТФ для улучшения эксплуатационных качеств последнего. Известно, что характер кривых ДТ, ДТА, ДТГ и значения показателя текучести расплава (ПТР)

являются наиболее информативными при оценке термических свойств и технологичности различных полимерных композиционных материалов.

При использовании в качестве модифицирующих добавок полиарилатоксиматов наилучшие результаты были достигнуты в случае композиции ПЭТФ с 1 % ПАО-2. Результаты ТГА этой композиции представлены на рис. 5 (2) и рис. 6. На кривой ТГ композиций ПЭТФ с ПАО – 2 видно, что потеря массы начинается при 631 К (рис. 5 (2)), тогда как у нестабилизированного ПЭТФ этот процесс начинается при 613 К (рис. 5 (1)). Температура полной деструкции нестабилизированного ПЭТФ на воздухе 873 К (рис. 5 (1)). Полной деструкции композиции ПЭТФ с 1% ПАО – 2 не наблюдается, коксовый остаток на воздухе составил $\approx 20\%$, в аргоне $\approx 40\%$. Полученные данные ТГА свидетельствуют о высокой термостойкости полученной композиции.

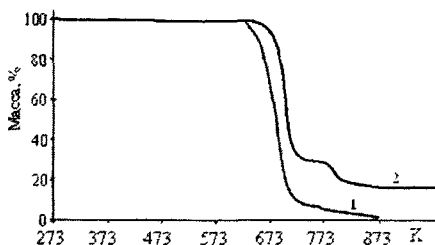


Рис. 5. ТГ нестабилизированного ПЭТФ (1), композиции ПЭТФ с 1% ПАО-2 (2)

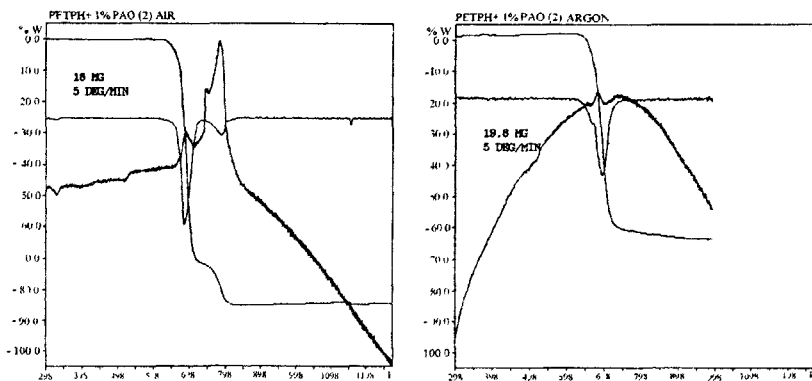


Рис. 6 Данные термического анализа ПАО-2 в аргоне и на воздухе

Показатель текучести расплава (ПТР), измеренный при 533 К и нагрузке 5 кг, при использовании в качестве модифицирующих добавок синтезированных ПФО и ПАО уменьшается в 1,6-2,2 раза в зависимости от их содержания. По всей видимости, это связано с увеличением молекулярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПЭТФ и различных добавок модификатора при высокой температуре.

Результаты проведенных диэлектрических исследований полученных композиций показали, что добавка ПАО позволяет улучшить диэлектрические свойства ПЭТФ. Установлено, что приготовленные композиции имеют более высокие температуры начала сквозной проводимости (рис. 7). У нестабилизированного ПЭТФ она составляет 423 К, тогда как у композиций лежит в пределах 453-473 К.

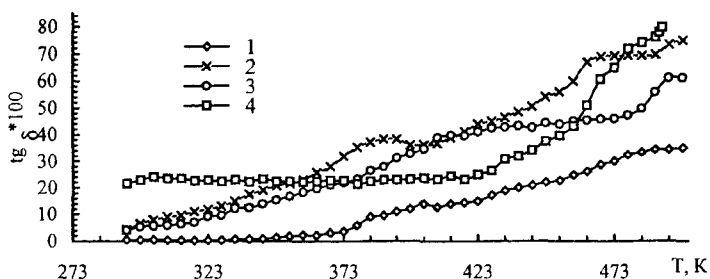


Рис 7 Диэлектрические свойства композиций (1 – ПЭТФ 0,2% ПАО-2; 2 – ПЭТФ 0,5% ПАО-1; 3 – ПЭТФ 0,5% ПАО-2; 4 – нестабилизированный ПЭТФ) измеренных при частоте 1 кГц

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований новых полиэтилентерефталатных композиций, содержащих в качестве модифицирующих добавок синтезированные ПАО и ПФО, показали, что их использование позволяют увеличить коксовый остаток, температуру начала термоокислительной деструкции, а также температуру начала сквозной проводимости ПЭТФ. Кроме того, добавки ПФО и ПАО позволяют снизить ПТР, что делает переработку ПЭТФ более удобной.

Глава 3. Экспериментальная часть

В третьей главе приведены методики синтеза мономеров и полимеров, методики исследования электрохимического восстановления 9,10-антрахинона и проведения препаративного синтеза простых полиэфиров электрохимическим способом, методики приготовления полимерных композиций на основе ПЭТФ и синтезированных ПФО и ПАО, методики инструментальных исследований синтезированных мономеров и полимеров.

Выводы

1. Исследован процесс электрохимического восстановления 9,10-антрахинона в системе ДМСО-ТБАБ в широком концентрационном и температурном интервале. На основании анализа стационарных и нестационарных измерений рассчитаны кинетические параметры электровосстановления 9,10-антрахинона в дифеноксидный анион (коэффициент диффузии, потенциал пика и полупика, плотность тока).

2. Установлены оптимальные условия электровосстановления 9,10-антрахинона: 348-373 К; $C_{\text{антрахинон}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; потенциалы восстановления 9,10-антрахинона: первая волна – (0,6-0,8)В, вторая волна – (1,4-1,6) В, проведен препаративный электрохимический синтез полиформалей и полиэфирсульфонов.

3. Показана возможность получения новых мономеров, одновременно содержащих фенольную и кетоксимную группы на основе диана и фенолфталеина. На основе полученных мономеров предложена схема и осуществлен синтез новых простых и сложных ароматических полиэфиров: полиформаль-оксиматов, полиэфирсульфоноксиматов и полиарилатоксиматов.

4. Исследованы основные физико-химические свойства синтезированных полимеров, установлена взаимосвязь между строением, составом и свойствами синтезированных полимеров.

5. Показано, что по комплексу положительного воздействия на полиэтилентерефталат (ПЭТФ) синтезированные полимеры в малых количествах (до 1 масс %) могут быть использованы в качестве химически модифицирующих добавок в композициях с ПЭТФ с целью улучшения их эксплуатационных свойств.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Жекамухов А.Б., Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Фотов Р.Б. Электрохимическое восстановление 9,10-антрахинона в моно- и дифеноксидные анионы в ДМСО // Тез. докл. XIII Российской студ. науч. конф., посвященной 90-летию А.А. Тагера «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург, 2003 – С. 318-320
2. Жекамухов А.Б., Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Квашин В.А. Электровосстановление *n*-бензохинона и 9,10-антрахинона на фоне раствора тетрабутиламмонийбромид в диметилсульфоксиде // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии – Казань, 2003 – С. 494
3. Жекамухов А.Б., Квашин В.А., Фотов Р.Б. Исследование механизма электровосстановления *n*-бензохинона на фоне 0,2М раствора тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) // Тез. докл. Северо-Кавказской региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2004» – Нальчик, 2004. – С. 183-186

4. Жекамухов А.Б., Хараев А.М., Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Квашин В.А. Исследование механизма электровосстановления 9,10-антрахинона на фоне 0,1М раствора тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ) в диметилсульфоксиде // Электрохимия, 2004 – Т. 40. – №2. – С. 232-237.
5. Жекамухов А.Б., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Фотов Р.Б. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров // Материалы II-й международной науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». – Тамбов, 2004. – С. 97-100.

Считаю своим почетным долгом выразить благодарность д.х.н., профессору Кушхову Хасби Биляловичу и д.х.н., доценту Мусаеву Юрию Ибрафиловичу за научные консультации

В печать 18.11.2004. Тираж 100 экз. Заказ № 4280
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

~~26694~~

26708

РНБ Русский фонд

2006-4

468