

На правах рукописи

ХАМУКОВА ОКСАНА СТАНИСЛАВОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОКСИМАТОВ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик
2004



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

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Мусаев Юрий Исафилович
Научный консультант:	заслуженный деятель науки РФ, заслуженный деятель науки КБР, доктор химических наук, профессор Микитаев Абдулах Казбулатович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Русанов Александр Львович доктор химических наук, профессор Лигидов Мухамед Хусенович
Ведущая организация	Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия

Защита состоится 5 ноября 2004 г. в 10-00 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 КБГУ им. Х. М. Бербекова.

Автореферат разослан 5 октября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Борукаев Т. А.

2005-4
20485

918389

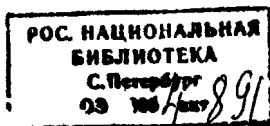
Актуальность проблемы. Прогресс современной техники базируется на широком применении разнообразных материалов, способных работать под воздействием различных внешних факторов. При этом в промышленно развитых странах наряду с традиционно применяемыми материалами стремительно растет доля потребления полимерных материалов. На сегодняшний день роль полимерных материалов в прогрессе таких отраслей техники, как авиакосмическая, электронная, автомобильная, машиностроение и др., не вызывает сомнений. Применение полимерных материалов способствует существенному повышению эффективности производства, энерго- и ресурсосбережению, сокращению вредного воздействия на окружающую среду. Применение полимерных материалов позволяет решать задачи, которые невозможно решить с помощью других материалов.

Объектами наших исследований являются процессы синтеза мономеров, содержащих - $C(CH_3)=N-OH$ (кетоксимные) группы, а также алкилароматических полиэфиров и полиариленипирролов на их основе. Наряду с этим рассматриваются вопросы практического использования синтезированных полимеров в качестве модифицирующих добавок к получаемому в промышленных масштабах полибутилентерефталату (ПБТФ).

Цель работы включает синтез мономеров, содержащих кетоксимные группы - $C(CH_3)=M-OH$, изучение закономерностей неравновесной полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе полипирролов и ароматических полиэфиров на основе различных дикетоксимов при повышенных температурах в апротонном диполярном растворителе - диметилсульфоксиде (ДМСО) и возможность использования синтезированных полимеров в качестве модифицирующей добавки к полибутилентерефталату.

Научная новизна:

- на основе диоксиматных анионов осуществлен синтез новых полимеров (полипирролов, полиформальоксиматов, полиэфирсульфоноксиматов, полиэфирсульфонформальоксиматов) в ДМСО и изучены основные закономерности их синтеза;
- определены основные физико-химические свойства синтезированных дикетоксимов и полимеров на их основе;
- осуществлен синтез полиарилатов на основе синтезированных дикетоксимов и исследованы их физико-химические свойства;
- исследованы основные физико-химические свойства композиций полибутилентерефталата с синтезированными полимерами.



Практическая ценность работы.

На основе синтезированных дикетоксимов получены новые полимеры - полиариленипирролы (заявка на патент № 2003125099) и полиформальоксиматы (патентное изобретение № 2223977), обладающие хорошей растворимостью, высокой термической стойкостью (коксовый остаток до 45 масс. %).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Северо-Кавказской региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2000» (г. Нальчик, 2000); Десятой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2001); материалах юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБСХА (г. Нальчик, 2001).

По теме диссертации опубликованы 6 печатных работ, в том числе получен 1 патент.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, а также заключения, выводов и библиографического списка цитируемой литературы.

Диссертация изложена на 129 страницах, содержит 12 таблиц, 19 рисунков, 5 фотографий, 218 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, сформулирована цель, поставлены задачи, представлены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность работы.

Глава I. Литературный обзор

Представлен обзор и анализ литературных данных по основным закономерностям синтеза пирролов и его производных, а также дан обзор по методам синтеза полипирролов и простых ароматических и алкилароматических полиэфиров неравновесной нуклеофильной поликонденсацией в АДПР. Затронуты вопросы стабилизации полибутилентерефталата (ПБТФ).

Глава II. Обсуждение результатов

Потребности народного хозяйства страны в новых полимерных материалах, обладающих рядом практически ценных и уникальных свойств, остро поставили вопрос синтеза полимеров с заранее заданными свойствами для различных отраслей промышленного производства. Среди различ-

ных классов полимеров, обладающих такими свойствами, важное место занимают, в частности, полипирролы, а также простые ароматические полиэфиры, чье производство быстро развивается в последнее время.

С целью нахождения оптимальных условий синтеза данных полимеров нами были исследованы следующие факторы:

- способы получения;
- химическое строение исходного арилаксиматного аниона ($\sim - \text{Ar} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} - \text{O} -$), его концентрация в реакционной среде;
- наличие следов воды;
- степень чистоты и порядок введения в реакцию исходных веществ;
- характер побочных реакций.

В работе синтезированы ароматические дикетоны и разработаны методики синтеза новых дикетоксимов на их основе. Строение синтезированных дикетоксимов доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией (табл. 1).

Таблица 1

Данные элементного анализа, ИК- и ПМР- спектроскопии синтезированных дикетоксимов

Брутто формула дикетоксима на основе:	Элементный анализ, %*			Данные ПМР- и ИК-спектроскопии	
	С	Н	О	δ ¹ H, м.д.	ν , см ⁻¹
Диацетил-бензола $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>62,81</u> 62,50	<u>6,16</u> 6,25	<u>14,62</u> 14,58	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05; 7,95 (Ar-H); 11,05(OH)	1406-1412 (C=N); 3000-3300 (OH)
Диацетилди-фенилоксида $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>67,93</u> 67,61	<u>5,53</u> 5,63	<u>10,1</u> 9,86	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05(OH)	1242 (Ar-O-Ar); 1406-1412 (C=N); 3000-3300 (OH)
Диацетилди-фенилметана $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>72,15</u> 72,34	<u>6,31</u> 6,38	<u>10,05</u> 9,93	2,25(-N=C-CH ₃); 7,0; 7,7; 7,95 (Ar-H); 3,8(Ar-CH ₂ -Ar); 11,05(OH)	1406-1412 (C=N); 3000-3300 (OH)

В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

При этом доказательством образования дикетоксимов является исчезновение полос поглощения в области 1615-1650 см⁻¹, характерных для кето-группы, и появление полос поглощения в области 1406-1412 см⁻¹ (колебания C=N-группы) и 3000-3300 см⁻¹ (колебания OH-группы).

Вышеуказанные дикетоксимы были использованы нами в реакции по-

лигетероциклизации, при получении различных полиариленипирролов, а также в реакции неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе простых ароматических полиэфиров.

Полиариленипирролы (ПАП) и полиарилениэфирпирролы (ПАЭП), способы получения и их физико-химические свойства

Большинство полимеров, содержащих пиррольные фрагменты, в настоящее время получают в достаточно жестких условиях реакциями радикальной или ионной полимеризации на основе мономеров, уже содержащих пиррольные циклы. Недостатками таких полимеров является их сравнительно невысокая молекулярная масса, плохая растворимость в органических растворителях, а также ограниченность структурных модификаций.

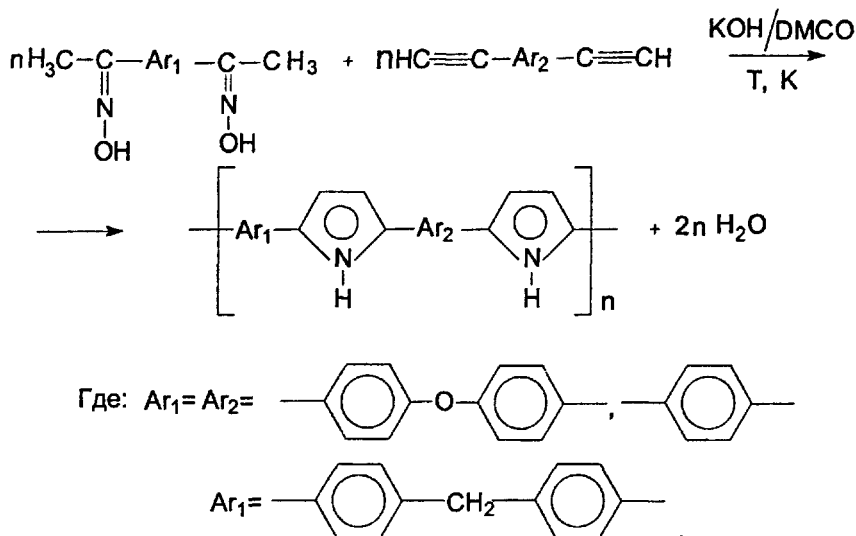
В 1970 году Б.А. Трофимовым была открыта реакция получения пиррольных циклов из монооксиматов, ацетилен и его производных, протекающая с высоким выходом в относительно мягких условиях в апротонном диполярном растворителе ДМСО. Однако этим способом были синтезированы только низкомолекулярные органические соединения, содержащие пиррольные циклы.

Нами был разработан способ получения полиариленипирролов из бифункциональных ароматических диоксиматных анионов и диэтинилариенов различного химического строения реакцией полигетероциклизации, при этом пиррольный цикл в основной цепи образуется непосредственно в ходе реакции, в отличие от способов радикальной или ионной полимеризации, где используются мономеры, уже содержащие пиррольный цикл. Это значительно расширяет синтетические возможности получения полимеров различного химического строения, содержащих в основной цепи, помимо пиррольных фрагментов, другие химические структуры, улучшающие свойства полимеров, в частности их растворимость.

В качестве второго мономера наряду с вышеуказанными дикетоксимами при синтезе полиариленипирролов в данной работе нами были использованы такие производные ацетилена, как *n*-диэтинилбензол и 4,4'-диэтинилдифенилоксид. При этом были получены ПАП и ПАЭП различного химического строения.

Нами были проведены исследования по изучению закономерностей полигетероциклизации (схема 1), которые позволили найти оптимальные условия синтеза полимеров.

Схема 1. Синтез полипирролов на основе ароматических дикетоксимов и диэтиниларенов



Результаты исследований для ПАЭП, полученного на основе диоксиматного аниона 4,4'-диацетилдифенилового эфира и 1,4-диэтинилбензола (ПАЭП-1), представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭП -1 от условий синтеза (время синтеза $\tau=3$ часа)

C = 0,5 моль/л; (K ⁺)		T = 393 K; (K ⁺)		C=0,5 моль/л; T=393 K	
T, K	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	C, моль/л	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Me ⁺	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г
373	0,22	0,3	0,25	Li ⁺	0,38
383	0,31	0,4	0,28	Na ⁺	0,16
393	0,49	0,5	0,49	K ⁺	0,49
403	0,36	0,7	0,38	NH ₄ ⁺	0,06

При проведении реакции необходимо брать щелочь в мольном соотношении к дикетоксиму (2:1), т.к. при ее недостатке из-за гомосопрежения типа $\sim\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^{-1/2}\cdots\text{H}^{\cdots-1/2}\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ar}\sim$ реакционная способность оксиматных анионов уменьшается, в результате чего молекулярная масса полимера падает.

Реакция катализируется суперосновой парой, сильное основание - ДМСО. В качестве сильного основания использовали гидроокиси щелочных металлов и аммония. Было установлено, что $\eta_{пр}$ полимеров зависит от природы катиона гидроксида. Максимум значений $\eta_{пр}$ приходится на калий, что хорошо согласуется с литературными данными. При температуре выше $T=393$ К, несмотря на то, что увеличивается растворимость и активность моно- и диоксиматных анионов, происходит ускорение побочных реакций, что приводит к уменьшению молярной массы полимера. При синтезе вышеуказанных полимеров лучшие результаты были получены при концентрациях мономеров 0,5 моль/л, что, по-видимому, связано с растворимостью оксиматов щелочных металлов.

Таким образом, оптимальными условиями являются: концентрация каждого из мономеров - 0,5 моль/л, время реакции - 3 часа, температура - 393 К. Реакцию необходимо проводить в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде в присутствии гидроокиси калия, взятом в эквимольном количестве по отношению к дикетоксиму для перевода последнего в диоксиматный анион; ароматические дикетоксимы и диэтиниларены следует использовать в строго эквимолекулярных соотношениях, что способствует получению полимеров с более высокой молекулярной массой.

Было установлено, что растворимость образовавшихся ПАП и ПАЭП зависит от способа их высаживания из реакционной смеси. Если по окончании основной реакции полимеры высаждали в слабо подкисленную дистиллированную воду (способ 1), то они одновременно выпадали в виде окрашенного в красно-коричневый цвет смолообразного продукта и пленки, которые не растворялись в органических растворителях.

Для получения растворимых полимеров данный синтез был нами усовершенствован путем добавления в реакционную смесь по завершении основной реакции тетрабутиламмоний бромида и хлористого метилена (способ 2). После выдержки в течение 30 минут гомогенную смесь высаждали в дистиллированную воду. Полученные полимеры растворялись в органических растворителях, таких, как диметилсульфоксид, хлороформ, имели приведенную вязкость в CHCl_3 $\eta_{пр}=0,35-0,5$ дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе слабо окрашенные прозрачные пленки с высокой адгезией к стеклу. Выход полимера в обоих случаях составлял 97-99 %.

Строение синтезированных ПАП и ПАЭП доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

Например, для полимера на основе 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4-диацетилдифенилового эфира (ПАЭП-1), высажденного в подкисленный водный раствор, данные элементного анализа показали:

Найдено, %: C = 81,78; H = 4,80; N = 7,86.

Вычислено для $C_{26}H_{18}ON_2$, %: C = 81,49; H = 4,62; N = 7,29.

ИК - спектр ПАЭП-1 содержал следующие полосы поглощения (cm^{-1}): 555, 585, 612, 715, 775, 833, 872, 920, 955, 1010, 1110, 1170, 1240, 1306, 1360, 1415, 1502, 1595, 1645, 1680, 2930, 3112, 3288, 3400. На ПМР-спектре ПАЭП-1 имелись химические сдвиги δ_H , м.д.: 8,03 (сигнал N - H), 7,09, 7,14, 7,27 (H - фенильного кольца), 6,65, 6,57 (H - пиррольного кольца).

Для синтезированных ПАП и ПАЭП был проведен комплекс физико-химических исследований.

В частности, для изучения морфологии полимеров нами были сняты электронные микрофотографии образцов полимеров и проведен рентгено-структурный анализ. Результаты исследований показали, что полимеры являются аморфными.

Проведенные испытания на электрическую прочность показали, что полиариленипирролы не проводят электрического тока даже при приложении к нему разности потенциалов в 3000 В, т.е. являются хорошими диэлектриками.

О том, что полученные полимеры являются жесткоцепными, свидетельствуют термомеханические кривые (рис.1а,б) и данные дифференциально-сканирующей калориметрии ПАЭП-1 и ПАЭП-2: полимеры имеют близкие, достаточно высокие температуры стеклования $T_g = 423$ и 413 К и течения $T_m = 443$ и 433 К. Отметим также, что при структурировании $T_s = 443$ и 453 К ($\epsilon = 60\%$) начинается экзотермический процесс, который достигает максимума при 473-474 К. Последующий очень малый рост деформации до 723 К связан с завершением процесса структурирования.

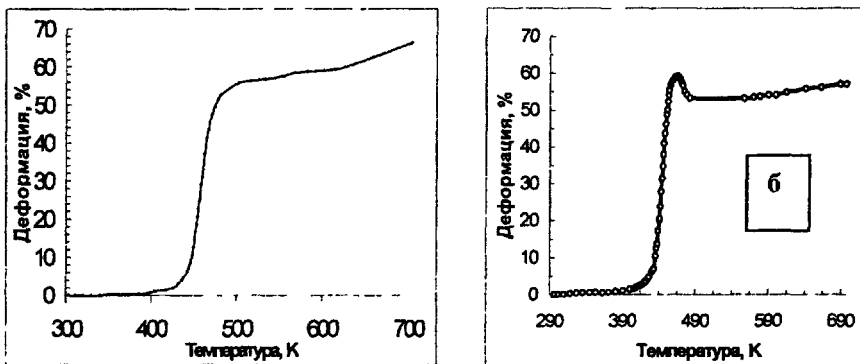


Рис. 1 а, б. Термомеханические кривые для ПАЭП-1 (а - высаждался по способу 1) и ПАЭП-2 (б - высаждался по способу 2)

Термогравиметрический анализ образца полимера ПАЭП-1, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы до 50 % находится в интервале температур 773-1073 К, при этом в области $\approx 7\%$ потери массы наблюдается дополнительный перегиб. При $T = 773$ К происходит 10 % потеря массы, что, по-видимому, связано с термическим структурированием полимера. Коксовый остаток при $T = 1273$ К составил до 45 % от массы полимера.

Таким образом, нами реакцией неравновесной полигетероциклизации в ДМСО при повышенных температурах получены новые ПАП и ПАЭП с высоким выходом, найдены оптимальные условия их синтеза. Показано, что в основную полимерную цепь, помимо пиррольных фрагментов, можно вводить и другие химические структуры, улучшающие свойства полимеров.

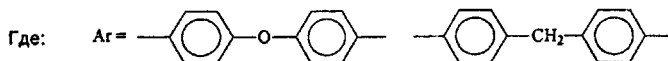
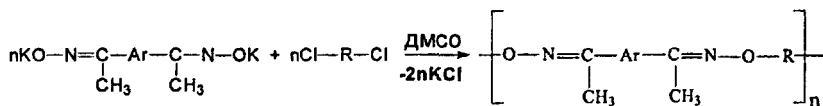
Полученные полимеры можно использовать в электронной промышленности для изготовления изделий различного назначения. В частности, ПАЭП можно использовать как адгезионные пленочные материалы. Кроме этого, благодаря своей сопряженной структуре, ПАП и ПАЭП после допирования могут быть использованы в качестве токопроводящих слоев с улучшенной механикой по сравнению с полипирролами, полученными другими способами.

Синтез и свойства новых простых ароматических полиэфиров на основе диоксиматов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией в ДМСО

Ароматические полиэфиры - перспективный класс полимеров, которые нашли широкое применение во многих отраслях техники. Поэтому в последние годы интенсивно развиваются работы в области синтеза и исследования свойств ароматических полиэфиров на основе различных дигидроксил- и диалогенсодержащих мономеров и олигомеров. В этой связи перспективным представлялось использование в качестве гидроксилсодержащих мономеров дикетоксимов, которые, как отмечалось выше, использованы нами при синтезе полиариленипирролов. Такой подход к формированию макромолекул полиэфиров, т.е. изменение природы исходных соединений, позволяет в широких пределах варьировать химическое строение, а следовательно, структуру и свойства синтезируемых полимеров, изменять длины и сочетания гибких и жестких блоков различной химической структуры.

С этой целью нами были синтезированы полиформальдоксиматы (ПФО), полиэфирсульфоксиматы (ПЭСО) и полиэфирсульфонформальдоксиматы (ПЭСФО) (схема 2).

Схема 2. Синтез ПФО, ПЭСО и ПЭСФО



Ввиду того, что ПФО, ПЭСО и ПЭСФО были синтезированы нами впервые, ниже на примере синтеза ПФО-1 в табл. 3 представлен комплекс исследований, который позволил найти оптимальные условия получения ПФО-1 по схеме 2.

Таблица 3

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПФО-1 от условий синтеза (время синтеза 12 часов)

T = 348 K; C=0,5моль/л		K ⁺ ; C=0,5моль/л		K ⁺ ; T = 348 K	
Катион	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	T, K	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	C, моль/л	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г
Li ⁺	0,01	338	0,32	0,3	0,35
Na ⁺	0,20	348	0,61	0,4	0,48
K ⁺	0,61	353	0,58	0,5	0,61
NH ₄ ⁺	0,26	363	0,46	0,7	0,52

Проведенный комплекс исследований по нахождению оптимальных условий синтеза показал, что между рассмотренными выше реакциями полигетероциклизации и реакциями нуклеофильного замещения при получении простых ароматических полиэфиров имеется много общего. Помимо использования диоксиматных анионов в качестве нуклеофильного реагента и диметилсульфоксида в качестве растворителя имелось много общего и в препаративном плане, в частности:

- синтеза проводились на аналогичных установках;
- в качестве щелочного агента для химического инициирования был выбран КОН, а подбор оптимального соотношения исходных реагентов, концентрации реакционного раствора, температуры и катализатора переносчика фаз, как и в случае синтеза ПАЭП, обуславливался в основном растворимостью диоксимата калия, которые образуются в безводном ДМСО в предравновесной стадии в инертной атмосфере азота или аргона.

Таким образом, в большинстве случаев при синтезе ПФО, ПЭСО и ПЭСФО, согласно вышеприведенным в схеме 2, наилучшие результаты были достигнуты при концентрации реакционной среды $\approx 0,5$ моль/л по исходному реагенту (дикетоксиму). Отметим также, что с увеличением температуры уменьшается эффект гомото- и гетерокоординации, понижающий реакционную способность полимеробразующих функциональных групп, что также благоприятствует протеканию основной реакции и уменьшает ее продолжительность. Таким образом, данные синтезы на каждом этапе процесса желательно проводить при температурах, близких к температуре кипения наиболее низкокипящего компонента реакционной среды.

В качестве примера приведем найденные нами основные параметры синтеза полиформалоксимата на основе калиевого диоксимата 4,4'-диацилдифенилоксида и метиленхлорида (ПФО-1) в ДМСО. Оптимальными условиями данного синтеза в ДМСО являются: концентрация реакционной среды по калиевому диоксимату - 0,5 моль/л, время синтеза полимера 10-12 часов, температура синтеза 75-80 °С. Реакция проводилась в атмосфере аргона при избытке метиленхлорида. В качестве эффективного катализатора переносчика фаз использовался тетрабутиламмонийбромид, оптимальная концентрация которого составила 0,1 моль на 1 моль диоксимата. Приведенная вязкость полиэфирформалья в CHCl_3 $\eta_{\text{пр}} = 0,61$ дл/г. Выход ПФО-1 = 99 %.

Строение синтезированных полиформальоксиматов и полиэфирсульфоксимата было доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектроскопией.

Таблица 4

Данные элементного анализа, синтезированных ПФО и ПЭСО

Брутто формула ПФО и ПЭСО	Элементный анализ ^a , %		
	С	Н	N
ПФО-1 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	<u>69,13</u> 68,92	<u>5,27</u> 5,41	<u>9,31</u> 9,46
ПФО-2 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>73,62</u> 73,47	<u>6,03</u> 6,12	<u>9,78</u> 9,52
ПФО-3 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	<u>64,69</u> 64,71	<u>5,92</u> 5,88	<u>13,64</u> 13,73
ПЭСО $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_3$	<u>65,05</u> 67,47	<u>4,74</u> 4,42	<u>5, %</u> <u>6,46</u> 6,43

В числителе - найдено, в знаменателе - вычислено.

В отличие от ИК-спектров дикетоксимов в ИК-спектрах полимеров ПФО-1, ПФО-2 появляются дополнительные полосы поглощения в облас-

ти 1053 см^{-1} , характерные для $-\text{CH}_2-\text{O}-$ групп, что указывает на образование простой эфирной связи. А в случае ПЭСО - появляются полосы поглощения в области $560, 1149$ и 1310 см^{-1} , характерные для сульфогрупп. В спектрах ПМР всех синтезированных полимеров имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: $2,25$ м.д., характерные для металлических групп $\text{v} - \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; $7,05$; $7,7$; $7,95$ м.д. для *о*- и *м*-протонов ароматического кольца. В спектрах ПМР для ПФО-1, ПФО-2 появились сигналы химических сдвигов протонов в области $5,85$ м.д., характерные для протонов метиленовых групп $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)$.

Следует отметить, что, помимо синтеза ПАП, простых ароматических полиэфиров - ПФО и ПЭСО, в работе была показана возможность синтеза полиарилатоксиматов методом акцепторно-каталитической полиэтерификации. Исследования в данной области продолжаются. Для синтеза полиарилатоксиматов (ПАО) в качестве гидроксилсодержащих мономеров нами использовался дикетоксим $4,4'$ -диацетилдифенилового эфира, в качестве галогенангидридов использовались дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот или их эквимольная смесь, концентрация мономеров $\text{C} = 0,15-0,2$ моль/л, катализатор - триэтиламин, $\text{T} = 303-318 \text{ K}$, растворитель - диоксан. Полученные сополимеры растворялись в концентрированной серной кислоте и имели $\eta_{\text{пр}} = 0,25-0,35 \text{ дл/г}$.

Для характеристики физико-химических свойств синтезированных простых полиэфиров нами были исследованы морфология, химическая стойкость, ММР, термомеханические и диэлектрические свойства; а также был проведен термический и рентгеноструктурный анализ полимеров.

Полученные результаты показывают, что в ПФО, наряду с аморфной составляющей, может присутствовать и кристаллическая фаза, тогда как ПЭСО и ПЭСФО являются аморфными.

ПФО проявили хорошую химическую стойкость, которая оценивалась по изменению массы образцов (количество экстрагируемых веществ) в зависимости от времени экспозиции при $\text{T} = 298 \pm 1 \text{ K}$ к агрессивным средам H_2SO_4 , $\text{HCl}_{\text{конц}}$, NaOH в соответствии с ГОСТом 12020-72. После месячной экспозиции потери массы исследованных образцов составили не более $1,4 \%$. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения, полученные методом турбидиметрического титрования для ПФО, синтезированных в ДМСО с использованием КОН в качестве щелочного агента, имеют один выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимеров.

В качестве примера на рис. 2 приводится дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для ПФО-1, которая имеет один четко выраженный максимум, что свидетельствует о сравнительно узком молекулярно-массовом распределении.

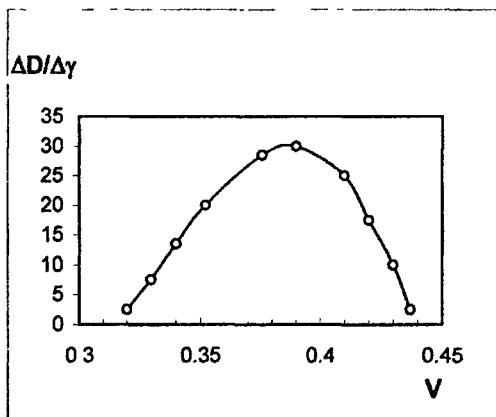


Рис. 2. Дифференциальная кривая
молекулярно-массового распределения ПФО-1

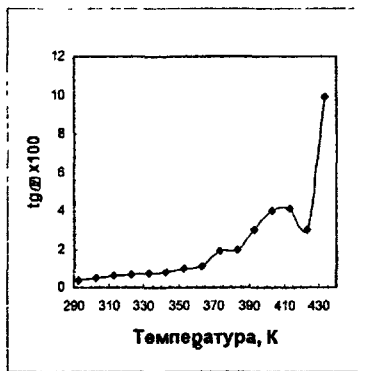
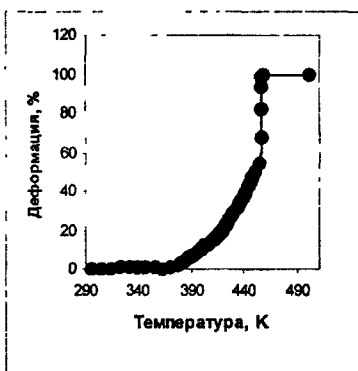


Рис. 3,4. Термомеханическая кривая и температурная зависимость тангенса угла
диэлектрических потерь полиформальоксимата ПФО-1

Как видно из термомеханической кривой рис. 3, этот полимер имеет достаточно высокую температуру стеклования 371-373 К; температура течения составляет ≈ 451 К, что говорит о том, что мы имеем достаточно жесткий полимер, при этом до $T=473$ К процесс структурирования не наблюдается.

Проведенные диэлектрические испытания свидетельствуют о том, что для синтезированного нами полимера в интервале температур 353-433 К проявляются два высокотемпературных дипольно-сегментальных релаксационных перехода (см. рис. 4), т.е. на фоне зависимости $\text{tg} \delta = f(T)$ появ-

ляются максимумы при $T = 368 \text{ К}$ и $T = 409 \text{ К}$ (природа которых выясняется).

Для ПФО-1 при определении температур стеклования ($T_g = 365,2 \text{ К}$), плавления ($T_m = 452,2 \text{ К}$) и начала химических превращений ($T = 487,9 \text{ К}$) был использован метод ДСК. Указанные характеристики хорошо согласуются с данными, полученными из термомеханических и диэлектрических кривых ПФО-1.

Для ряда синтезированных ПФО и ПЭСО был проведен термический анализ (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК). Ниже в качестве примера приведены данные термического анализа ПФО-1, которые говорят о высокой термостабильности указанного полимера.

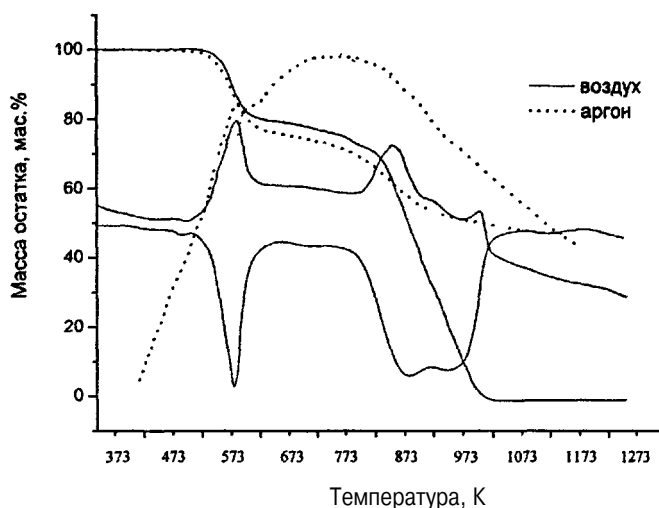


Рис. 5. Данные термического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) ПФО-1 (в аргоне и на воздухе)

Таблица 5

Данные ТГА для ПФО-1

Среда	Потеря массы и температура, К				
	ПФО-1				
	2%	10%	20%	50%	100%
Аргон	443	533	563	736	
Воздух	443	533	583	773	973

* Коксовый остаток для ПФО-1 * 45% при 1273 К.

Исходя из химического строения ПФО-1, нами исследовалась возможность его использования в качестве модифицирующей добавки в композиции с полибутилентерефталатом (ПБТФ) с целью улучшения эксплуатационных качеств последнего. ПБТФ является одним из наиболее перспективных и универсальных термопластичных полимеров и производится в промышленном масштабе.

Известно, что характер кривых ТГ, ДТГ, ДТА, значения показателя текучести расплава (ПТР) являются наиболее информативными при оценке термических свойств и технологичности различных полимерных композиций.

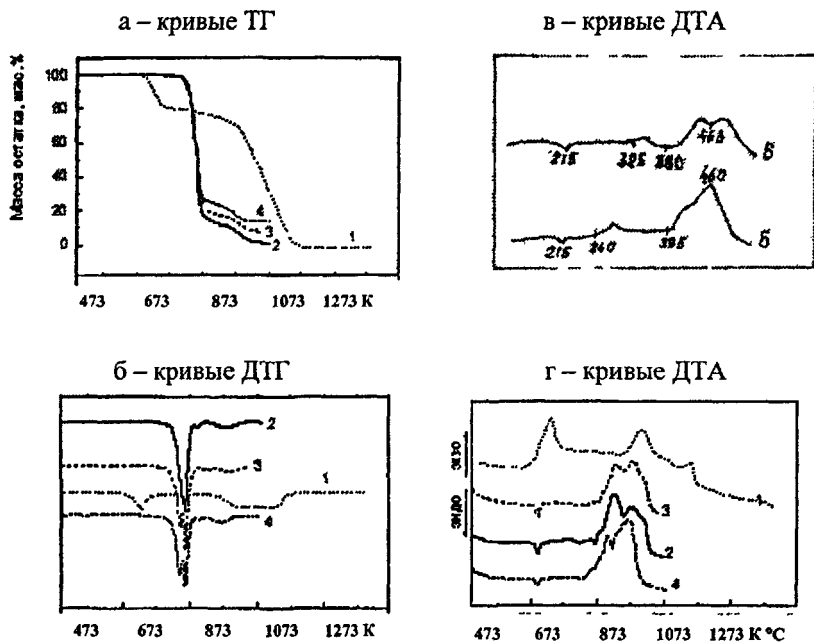


Рис. 6 (а, б, в, г). Данные термического анализа ПФО-1 (а, б, г- кривая /), композиций ПФО-1 с ПБТФ (а, б, г- кривые 2, 3, 4) и ПБТФ (нестабилизированного и промышленного стабилизированного) (в - кривые 5, 6)

На кривых ТГ (рис. 6а) видно, что с увеличением массовой доли ПФО-1 (кривые 2, 5-0,5 масс. %, кривая 4-1,0 масс. %) и времени термостарения (кривая 3 - термостарение 30 мин при $T = 523$ К), увеличивается массовая доля коксового остатка. Кривые ДТА (рис. 6б) показали, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТФ начинаются при $T = 533$ и 598 К соответственно. Температура начала окисления для композиции ПБТФ+ПФО-1 (кривые ДТА рис. 6г), содержащей 0,5 масс. % ПФО-1 (после 30-минутной выдержки при 523 К, см. кривую 3) и 1 масс. % ПФО-1 (см. кривую 4) равна 623 К. На кривых ДТА (рис. 6г) имеются два пика активной термоокислительной деструкции композиции, площадь и положение которых зависят от содержания ПФО-1. При увеличении содержания ПФО-1 увеличиваются процессы термодеструкции и структурирования. На кривой ДТА (рис. 6в) пик термоокислительной деструкции наблюдается при температуре $735-739$ К. По-видимому, это связано с тем, что в матрице полимера в процессе термоокисления происходит структурирование, при этом скорость окислительных процессов выше скорости структурирования. При добавлении в композицию ПФО-1 характер кривых ДТА и ДТГ изменяется. На рис. 6 (б, г) видно, что основным процессом становится структурирование. Если в композиции с ПБТФ содержится 0,5 % ПФО-1 (без термостарения), то разницы в характере кривых ДТА для ПБТФ нестабилизированного и композиции ПБТФ - ПФО в области $733-743$ К не наблюдается; для композиции ПБТФ с 0,5 % ПФО-1, выдержанной при 523 К 30 минут, видно существенное стабилизирующее влияние ПФО-1. Первый пик, соответствующий процессам окисления, уменьшается, второй пик (процессы структурирования) - увеличивается. В этом плане наилучшие результаты получены для композиции с 1 % ПФО-1 - на кривой 4 ДТА видно, что окислительные процессы не наблюдаются до температуры 663 К, а в области $733-743$ К происходит структурирование композита; первый пик, отвечающий процессам термоокислительной деструкции, почти полностью исчезает.

Показатель текучести расплава (ПТР) композиции ПБТФ-ПФО-1, измеренный при $T = 503$ К и нагрузке 2,16 кг, в зависимости от содержания ПФО-1, уменьшается в 1,6-2,2 раза. Скорее это связано с увеличением молярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПБТФ и ПФО-1 при данных температурах. На то, что в результате реакций переэтерификации ПБТФ такое обменное химическое взаимодействие возможно, указывается в литературных источниках, косвенно на это также указывает образование $-(CH_3)C=N-O-CO-Ar-$ (сложноэфирной связи) при синтезе полиоксиматарилатов, полученных нами.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части представлены разработанные нами методики синтеза исходных мономеров и полимеров на их основе.

Для получения достоверных и обоснованных данных нами использовались современные методики (элементный анализ, электронная микроскопия, дифференциально-термический, термомеханический, термогравиметрический и рентгеноструктурный анализы). При измерении физико-химических величин использовались ИК-, ЯМР-спектрометры, дифференциальный сканирующий калориметр, автоматизированный порошковый дифрактометр, дериватограф.

Выводы

1. Впервые реакциями полигетероциклизации и неравновесной высокотемпературной поликонденсации на основе дикетоксимов различного химического строения были синтезированы новые полимеры: полиариленипирролы, полиариленэфирпирролы, полиформальдоксиматы, полиэфирсульфоноксиматы, полиэфирсульфонформальдоксиматы и полиарилатоксиматы, содержащие разнообразные сочетания химических фрагментов в полимерной цепи.

2. Изучены основные закономерности синтезов и найдены оптимальные условия их проведения.

3. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопией доказано строение синтезированных соединений.

4. Исследованы химическая стойкость, морфология, термомеханические и диэлектрические свойства полученных полимеров, проведен их термический и рентгеноструктурный анализ.

5. Полученные результаты показали, что синтезированные полимеры обладают хорошей растворимостью, высокой химической и термической стойкостью, а также большим коксовым остатком.

6. Показана возможность использования синтезированных полимеров в качестве модифицирующих добавок в композиции с полибутилентерефталатом (ПБТФ), с целью улучшения его эксплуатационных качеств.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б., Хамукова О.С. Получение полипирролов реакцией полигетероциклизации // Тез. докл. Десятой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». - Казань, 2001. - С. 33.
2. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хамукова О.С. Получение полипирролов реакцией Б.А.Трофимова // Вестник КБГУ, сер. химические науки. - Нальчик, 2003. - С. 37-38.
3. Патентное изобретение РФ. № 2223977, МКИ С 08 G 65/40. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения. / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С., 2002125309/04(026780); Заявл. 23.09.02.
4. Заявка на патентное изобретение РФ. Способ получения полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные циклы, и полимеры, получаемые этим способом / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С., № 2003125099 от 13.08.03.
5. Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Мусаева Э.Б., Казанчева Ф.К., Хамукова О.С. Особенности реакции получения простых ароматических полиэфиров на основе 4,4'-дихлордифенилкетона и Na-фенолята диоксидифенилпропана // Тез. докл. Северо-Кавказской региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2000». - Нальчик, 2000. - С. 141-143.
6. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хамукова О.С. Синтез и антимикробные свойства дикетоксима на основе 4,4'-диацетилдифенилового эфира // Материалы юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБСХА. Секция «Естественные и гуманитарные науки». - Нальчик, 2001. - С. 124-125.

Лицензия № 00003 от 27.08. 99

Сдано в набор 24.09.04. Подписано в печать 28.09.04.
Формат 60х84 V^о. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1,05. Тираж 100 экз.

Издательство «Полиграфсервис и Т»
360051, КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162

ООО «Полиграфсервис и Т»
360000, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 19
Тел. /факс (8662) 42-62-09
e-mail: elbrus@mail.ru
www.elbruss.ru

№ 2 2 2 6 2

РНБ Русский фонд

2005-4

20485