

Балаева Марина Олеговна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В
ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРРОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик)

Научный руководитель: **Мусаев Юрий Ибрафимович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Джалилов Абдулахат Турапович**
доктор химических наук, профессор,
директор ГУП «Ташкентский научно-исследовательский Институт химической технологии» (г. Ташкент, Узбекистан)

Микитаев Муслим Абдуллахович
доктор химических наук,
руководитель отдела полимерных материалов
ООО «ПолиХимГрупп» (г. Москва)

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва**

Защита состоится «26» декабря 2017г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://disser.kbsu.ru>)

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пирролсодержащие мономерные и полимерные соединения в последние десятилетия продолжают оставаться привлекательным объектом для научных исследований. Структура пиррола, представляющая собой пятичленную гетероциклическую ароматическую систему, является не только одной из распространенных в животном и растительном мире, но и заняла важное место в современной химии высокомолекулярных соединений. Особый интерес возник к пиррольным соединениям как составным компонентам, входящим в состав хлорофилла, гемоглобина, витамина В и подобным разнообразным структурам, которые участвуют в фотосинтезе, окислительно-восстановительных реакциях и других жизнеобеспечивающих процессах. Эти очевидные достоинства послужили следствием интереса не только к химии природных соединений, но и к их пирролсодержащим синтетическим аналогам. В практическом смысле целенаправленное введение подобных структурных единиц будет способствовать образованию новых мономерных структур, содержащих в своём составе разные полимеробразующие функциональные группы, которые позволят в широком диапазоне химических превращений получать различные классы полимеров, проявляющих новые свойства и увеличивающих возможности применения полимерных материалов, синтезированных на их основе.

В связи с вышеизложенным, **объектом** наших исследований является синтез новых мономеров различной структуры и синтез на их основе (со)полимеров и блоксополиэфирпирролоксиматов с определенным спектром ценных свойств и способностью их к последующей модификации. Работа является логическим продолжением ранее проведённых синтетических и физико-химических исследований в данном направлении в лаборатории «Мономеры - наноккомпозиты» (руководитель д.х.н., профессор Мусаев Ю.И.) научно-образовательного центра «Полимеры и композиты» КБГУ.

Предметом исследований являлось определение оптимальных условий preparative синтеза многоцелевых перспективных гетероариленовых прекурсоров различного строения – предшественников вышеупомянутых целевых мономеров ароматического строения, содержащих в своем составе наряду с пиррольными циклами, фенильными ядрами, $-O-$, $-S-$ мостиковыми атомами, различными мостиковыми $-SO_2-$, $-CO-$ группировками, следующие функциональные группы: F, Cl, гидроксильные, эпокси-, этинильные, кетоксимные. Важнейшей составляющей исследований явилась разработка пилотных методов синтеза целевых продуктов (полимеров, сополимеров и блоксополимеров) в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии высокоэффективных каталитических систем различного состава и синергического действия, образующих в предравновесной стадии оптимальные условия, способствующие формированию конечных продуктов. Вместе с тем рассматривается возможность их практического использования в качестве целевых полимеробразующих мономеров при синтезе различных (со)полимеров и блоксополиэфирпирролоксиматов заданного строения, а также биоцидных, комплексообразующих, электропроводящих и модифицирующих добавок различного назначения в промышленные полимеры.

Выстраивание структуры синтезируемых полимеров осуществлялось таким путем, чтобы в дальнейшем использовать данные структуры в качестве модификатора, содержащего фрагменты, способствующие хорошей совместимости с промышленными полимерами (поликарбонатом, полиалкилентерефталатами, простыми эфирами и сложными), а вместе с тем и обладали бы хорошими адгезионными свойствами к различным матрицам.

Целью является синтез мономеров, содержащих оксиматные, сульфоновые, кето-группы, пиррольные циклы; на основе полученных мономеров и олигомерных структур блочного строения разработка новых пилотных методов синтеза в ДМСО целевых веществ и полимерных материалов полигетероариленового строения – блоксополиэфирпирролоксиматов; изучение особенностей реакций полигетероциклизации и неравновесной поликонденсации при синтезе ароматических полифенилендипирролов на основе дикетоксимов различного строения в диметилсульфоксиде; исследование возможности использования синтезированных нами блоксополиэфирпирролоксиматов в качестве модифицирующих добавок к получаемым в промышленных масштабах и широко используемым поликарбонату и полибутилентерефталату.

Следуя поставленным целям, нам предстояло решить следующие **задачи**:

- используя полученные нами дополнительные данные кинетических исследований, отражающих особенности S_N2_{Ar} и S_N2_R механизмов реакции неравновесной поликонденсации, определить оптимальные условия постадийного синтеза новых блоксополиэфирпирролоксиматов;
- разработать препаративные методики для получения расширенного перечня полимеробразующих мономерных структур ароматического строения, имеющих в своем составе новый перечень структурных фрагментов: фенильные радикалы, пиррольные циклы, простую эфирную связь, сульфидную, гидроксильную, кетоксимную, эпоксидные группы (фрагмент глицидилового эфира);
- реакциями поликонденсации и полигетероциклизации на основе синтезированных дикетоксимов 4,4'-(диацетилдифенилового эфира и диацетилдифенилсульфида), диэтинилпроизводных в среде ДМСО/КОН осуществить синтез полифенилендипирролов различного строения;
- изучить кислотно-основные, комплексообразующие и биоцидные свойства синтезированных полимеробразующих мономеров ароматического строения;
- с помощью элементного анализа, ИК, ПМР-спектроскопии идентифицировать синтезированные мономеры, (со)полимеры и блоксополимеры и определить их основные физико-химические характеристики, провести термические (ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК) исследования;
- исследовать результаты введения синтезированных нами блоксополимеров в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам поликарбонату и полибутилентерефталату.

Научная новизна. Синтезирован ряд новых мономерных и полимерных структур на основе анионов дифенолятов и дикетоксиматов ароматического строения с различными мостиковыми группами ($-O-$, $-S-$), содержащих два и более пиррольных циклов. Получены (со)полимерные и блоксополимерные соединения, имеющие качественно и количественно новое сочетание структурных фрагментов в

своем составе: фенильные радикалы, пиррольные циклы, простую эфирную связь, кето-, сульфо- и оксиматные группы.

Впервые синтезирован ряд новых ароматических мономеров на основе сочетания калиевых дифенолятов и диоксиматов (4,4'-диацетилдифенил-оксида, 4,4'-диацетилдифенилсульфида), содержащих оксиматные, этинильные, сульфоновые, кетогруппы, пиррольные циклы; на их основе синтезированы (со)полигетероарилены и блоксополиэфирпирролоксиматы, включающие пиррольные циклы в качестве сегмента основной цепи. Исследованы физико-химические характеристики полученных образцов.

Часть данной работы выполнялась в рамках гранта фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (НИОКР по теме: "Разработка новых полимерных материалов для современной промышленности высоких технологий", программа «УМНИК на СТАРТ» госконтракт № 11358p/20523 от 14.01.2013 г.).

Практическая значимость. Нарботан структурный комплекс ароматических дикетоксиматов и этинилсодержащих бифункциональных мономеров, содержащих мостиковые группы ($-\text{O}-$, $-\text{S}-$).

Дикетоксиматы, содержащие в своей структуре различные сочетания пиррольных фрагментов, могут быть использованы для получения полимеров с широким комплексом свойств: простых полиэфиров, полипирролов, эпоксидных смол.

На основе синтезированных ароматических дикетоксимов и диэтинилпроизводных реакциями поликонденсации и полигетероциклизации в апротонном диполярном растворителе (ДМСО) синтезированы блоксополифениленэфирпирролы. Определены оптимальные условия (температурные режимы, концентрация реагентов и последовательность их загрузки), что позволило получить блоксополифениленэфирпирролы с высоким выходом.

Проведен комплекс исследований исходных полимерообразующих дикетоксимов (содержащих мостиковые группы $-\text{O}-$, $-\text{S}-$) для определения кислотно-основных, комплексообразующих и биоцидных свойств.

Полученные теоретические и практические данные проведенных исследований используются в образовательном процессе при чтении лекций по спецкурсам «Дополнительные главы органической химии», «Избранные главы органической химии», «Теоретические основы органической химии» для магистров и студентов 4 курса.

Положения, выносимые на защиту:

- найденные условия проведения постадийных реакций поликонденсации и полигетероциклизации позволяют в оптимальных режимах синтезировать новые полигетероарилены, содержащие в своей структуре простые эфирные связи, оксиматные, сульфоновые и кето-группы, фенильные и пиррольные циклы;

- использование ароматических дикетоксимов 4,4'-(диацетилдифенилового эфира и диацетилдифенилсульфида), в реакциях с диэтиниларенами в среде ДМСО/КОН приводит к образованию полифенилендипирролов, хорошо растворимых в органических растворителях и обладающих высокими термическими свойствами;

– разработанные препаративные методики позволяют получить новые диоксиматы ароматического строения, имеющих в своем составе различные структурные фрагменты;

– изученные кислотно-основные, комплексообразующие и биоцидные свойства синтезированных диоксиматов и пирролсодержащих модельных соединений ароматического строения раскрывают дополнительные области их практического применения;

– показано, что полученные блоксополиэфирпирролы на основе новых мономерных структур являются перспективными материалами, которые могут применяться в качестве модифицирующих добавок в промышленные полимеры ПБТФ и ПК;

– установлено, что метод импедансной спектроскопии позволяет определить некоторые электрофизические характеристики пленок полифенилендипирролов.

Личный вклад автора. Данная диссертация содержит обобщенный комплекс экспериментальных работ и результатов исследований, в которых личный вклад автора заключается непосредственно в организации, осуществлении, обработке и анализе всего спектра полученных результатов. При участии научного руководителя заслуженного деятеля науки КБР, д.х.н., профессора Мусаева Ю.И. определены и сформулированы задачи, выбран объект и предмет исследований, разработаны конкретные экспериментальные методы, а также дана интерпретация и обсуждение полученных результатов, в том числе написание и публикация научных статей и патентов на изобретения.

Отдельные (физико-химические и физико-механические) исследования образцов были проведены в НОЦ «Полимеры и нанокompозиты» (руководитель д.х.н., профессор Хаширова С.Ю.), в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ (руководитель д.х.н., профессор Кушхов Х.Б.), а также в сотрудничестве с ведущими академическими институтами (ИНЭОС РАН), НИТУ МИСиС.

Автор выражает глубокую признательность доценту КБГУ Мусаевой Э.Б. за участие в совместных исследованиях и обсуждении результатов.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были доложены и обсуждены на: III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (г. Нальчик, 2013); 9 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Абхазия, г. Новый Афон, 2013); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива–2014» (Приэльбрусье, 2014); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива–2015» (Приэльбрусье, 2015); X Выставке инновационных проектов молодых ученых Северного Кавказа–2016 (Лауреат третьей степени «Лучший инновационный проект»); XI Выставке инновационных проектов молодых ученых Северного Кавказа–2017 (Диплом первой степени «Лучшая инновационная идея»); XIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Нальчик, 2017.

Публикации. По тематике диссертационных материалов опубликовано 24 печатные работы, в том числе 5 в сборниках, включенных в российский ин-

декс научного цитирования (РИНЦ), 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 2 патента на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа общим объемом 158 страницы машинописного текста, содержит 46 схем, 38 рисунков, 17 таблиц, список литературы, включающий 156 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены все необходимые пункты, с обоснованием актуальности темы диссертации и соответственно направленности тематики исследований, определены цели и задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

ГЛАВА 1. Состоит из обзора литературных данных, соответствующих тематике исследования. Подробно рассматриваются механизмы реакций образования пиррольных циклов, а также закономерности синтеза пирролсодержащих соединений. Большое внимание уделяется влиянию строения исходных соединений с различными функциональными группами на их способность участвовать в реакциях поликонденсации и полигетероциклизации, протекающих по механизму нуклеофильного замещения S_N2_{Ar} и S_N2_R .

ГЛАВА 2. В экспериментальной части приводятся основные характеристики исходных соединений описываются разработанные нами методики и практические аспекты синтеза исходных мономеров, а также полимеров, сополимеров и блоксополимеров на их основе. Инструментальные методики исследований полученных соединений: проведен элементный анализ в ИНЭОС РАН А.Н. Несмеянова, ИК-спектры сняты на ИК- спектрометре PE Spektrum TWO, термогравиметрический анализ проведен на Perkin Elmer TGA 4000, дифференциально сканирующая калориметрия Perkin Elmer DSC 4000, ЯМР-спектры измерены на приборе Bruker DRX 500, импедансная спектроскопия проведена в НИТУ МИСиС на приборе потенциостат-гальваностат Elins P30S и анализаторе частотного отклика FRA2 в паре с потенциостатом-гальваностатом IPC-Pro MF.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже говорилось в литературном обзоре, полипирролы и пирролсодержащие соединения, благодаря своим особым свойствам, представляют большой интерес для исследователей, поскольку данные соединения обладают хорошей биосовместимостью и биологической активностью, фоточувствительностью, электропроводящими свойствами и др. Внедрение данных материалов в область высоких технологий уже наблюдается на сегодняшний день.

Все это стало обоснованием для выбора в качестве объектов наших исследований новых мономеров различной структуры, содержащих кетоксимные, кето-, этинильные группы, метиленовые мостики, простые эфирные связи и пиррольные циклы для последующего синтеза (со)полимерных и блоксополимерных структур с определенным спектром ценных свойств и сочетанием различных фрагментов в своей структуре.

Благодаря разработанной унифицированной и оптимизированной стратегии последовательных синтезов премономеров и полимеробразующих мономеров, при наличии небольшого набора исходных реагентов и растворителей, нами были получены новые мономеры, сополимеры и блоксополимеры.

3.1. Синтез и свойства исходных премономеров и полимеробразующих мономеров

В качестве исходных мономеров использовались дикетоксимы 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида, т.к. оба этих мономера имеют метильную группу в α -положении к оксимному фрагменту, что является необходимым условием для получения пирролов по реакции Трофимова.

4,4'-Диацетилдифенилсульфид был получен при взаимодействии *n*-бромацетофенона и пятиводного сульфида калия по модифицированной нами методике, что позволило увеличить выход дикетона с 40% до 64%. Дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида, кетоксим ацетофенона были синтезированы по разработанной нами методике, позволяющей проводить реакцию с высокими выходами целевых продуктов.

На начальном этапе наших исследований по ранее известным методикам нами были синтезированы исходные полимеробразующие премономеры и мономеры: 4,4'-диацетилдифенилоксид, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-диацетилдифенил-сульфид, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида, ацетофенон, кетоксим ацетофенона. Наличие единой сопряженной системы в молекулах дикетоксимов 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-диацетилдифенилсульфида может привести к образованию гомо- и гетерокоординационных систем, влияющих на поликонденсационные процессы.

Для полученных дикетонов на ИК-спектрах были определены полосы поглощения в области, $1615\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$), $1370\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$). Для 4,4'-диацетилдифенилоксида и его дикетоксима имела полоса поглощения в области 1243 (Ph-O-Ph) , для 4,4'-диацетилдифенилсульфида и его дикетоксима имелись характеристические полосы валентных колебаний в области 588 см^{-1} (S-C) и 1107 см^{-1} (связь Ph-S). В ИК-спектрах дикетоксимов полоса поглощения в области $1615\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{O}$) исчезает, и появляются сигналы в области $1406\text{--}1412\text{ см}^{-1}$ (отвечающие колебаниям C=N-O группы оксимного фрагмента C=N-OH), также наблюдается широкая полоса поглощения в области $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям гидроксильной (OH-) группы.

В ПМР спектрах полученных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона OH- группы.

Таблица 1

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных
ароматических дикетоксимов

Брутто формула мономера дикетоксима	Элементный анализ*			Данные ИК- спектроскопии ν , cm^{-1}	Данные ПМР, спектроскопии δ , м.д. DMSO-d ₆
	C, %	H, %	N, %		
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ ДКО 4,4'-ДАцДФО	<u>67,93</u> 67,61	<u>5,53</u> 5,63	<u>10,1</u> 9,86	1242 (Ar-O-Ar); 1406–1412 (C=N); 3000–3300 (OH)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar– H); 11,05 (–OH)
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ДКО 4,4'-ДАцДФСд	<u>67,91</u> 67,60	<u>5,55</u> 5,64	<u>10,2</u> 9,87	1235(Ph–O–Ph); 1416, 1433(>C=N–O); 3200(– OH); 588 cm^{-1} (–S–C), 1107 cm^{-1} (Ph–S–)	11,27 с (2H, OH), 7,65 д, 7,33 д (8H, H _o , H _m), 2,13 с (6H, CH ₃).
C ₄₅ H ₃₈ N ₄ O ₇ НДКОМ	<u>72,05</u> 72,39	<u>5,41</u> 5,09	<u>7,26</u> 7,51	1235(Ph–O–Ph); 1416(>C=N–O); 1674(>C=O); 3286 (–OH)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar– H); 11,05(–OH)

Для синтезированных дикетоксимов 4,4'- диацетилдифенилоксида и 4,4'- ди-ацетилдифенилсульфида методом неводного титрования были определены кислотно-основные свойства. В качестве неводных растворителей были выбраны изопропиловый спирт и диметилсульфоксид, что позволило оценить кислотности дикетоксимов по первой и второй гидроксильным группам (см. табл. 2, рис. 1) Наличие на кривых титрования в среде безводного диметилсульфоксида трех перегибов свидетельствует об образовании некоторых координационных систем, причем дополнительный перегиб наблюдается в точке полунейтрализации первой гидроксильной группы. Явление гомосопряжения тем меньше, чем более сильной кислотой является гидроксилсодержащее соединение. Характер кривых титрования в диметилсульфоксиде в буферной области также связан с наличием координационных систем.

Таблица 2

Данные потенциометрического титрования при определении кислотно-основных свойств исходных полимеробразующих мономеров в ИС и ДМСО

Дикетоксимы	ΔpK_1 (ИС)	ΔpK_2 (ИС)	pK_1 (ДМС О)	pK_2 (ДМСО)	pK_1 (H ₂ O)
ДКО 4,4'- ДАцДФО C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	6,25	6,59	6,93	7,44	11,25
ДКО 4,4'- ДАцДФСд C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	7,10	7,61	6,76	7,01	11,57

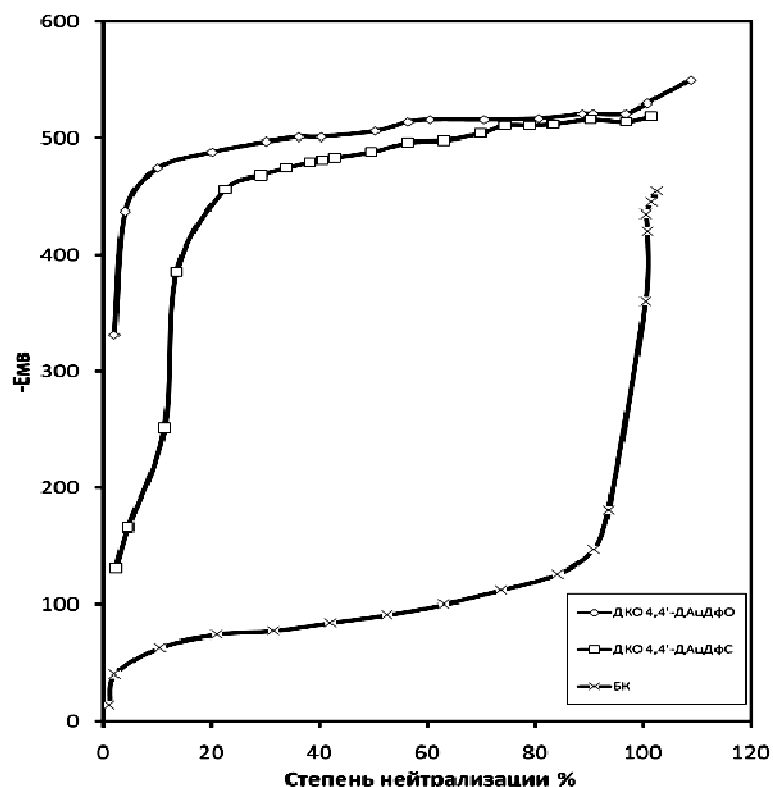


Рисунок 1 – Кривые потенциметрического титрования снятые в ДМСО

3.2. Синтез дипирролсодержащих (дипирролароматических) мономерных и модельных соединений реакцией гетероциклизации

Реакцией гетероциклизации нами были синтезированы дикетоксимные мономеры, содержащие пиррольные циклы. Данные мономеры за счет наличия реакционноспособных концевых групп могут легко вступать в реакции поликонденсации и полигетероциклизации, с целью получения полимеров с высокой термостойкостью и электропроводностью. Синтезы проводились в апротонном диполярном растворителе ДМСО, поскольку он широко используется в реакции Б.А. Трофимова для получения пирролов, а также ароматических полиэфиров в реакциях, протекающих по механизму нуклеофильного замещения. Использование диметилсульфоксида за счет его хорошей растворимости в воде способствует высаждению и очистке целевых продуктов реакции.

В качестве примера приведем синтез модельного соединения, содержащего 4 пиррольных цикла. Данная реакция проводилась при взаимодействии 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде (ДМСО) (мольное соотношение 2:1), концентрация по дикетоксиму 0,4 моль/л. На начальном этапе перед проведением основной реакции образования целевого продукта из 4,4'-ДКО ДАцДФО и порошкообразного КОН (мольное соотношение 1:2,1) готовился раствор в безводном диметилсульфоксиде диоксиматного дианиона, являющегося супернуклеофилом.

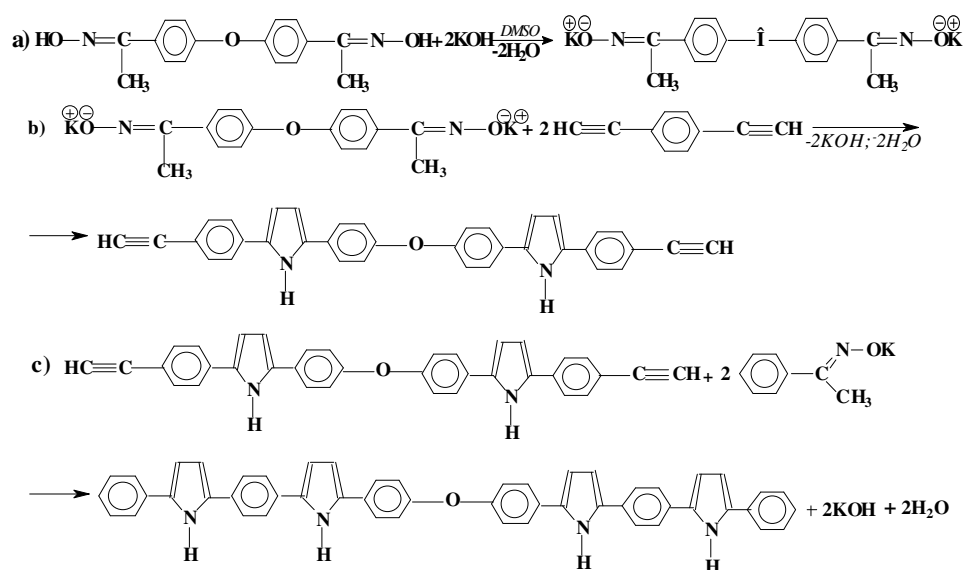


Схема 1. Синтез ТПСМ

Таблица 3

Оптимальные условия синтеза дипирролсодержащих мономеров

T = 100 °C; (K ⁺)		C* = 0,4 моль/л	
C*, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	78
0,4	92	100	92
0,5	82	110	84
0,7	76	120	73

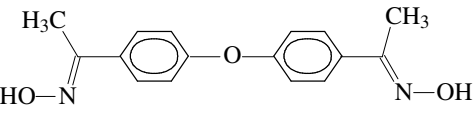
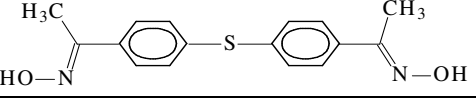
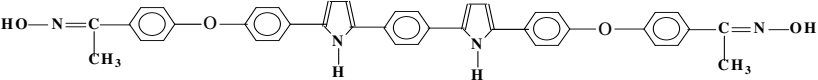
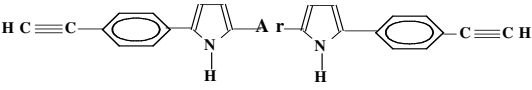
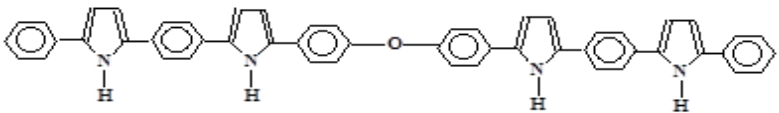
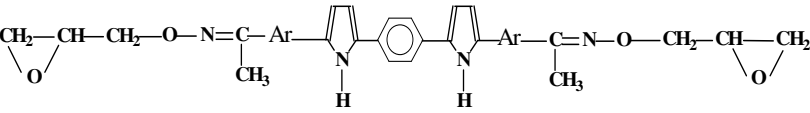
C* - концентрация ДКО 4,4'- ДАцДФО в ДМСО

При увеличении концентрации раствора дикетоксиматного дианиона 4,4'-ДАцДФО более чем 0,4 моль/л в диметилсульфоксиде, в реакционной системе наблюдается образование гетерогенной фазы, негативно влияющей на протекание процесса гетероциклизации. Варьируя мольное соотношение исходных дикетоксимов и диэтиниларенов, при соблюдении установленных условий реакции гетероциклизации (T, °C, C* моль/л) нами были получены новые дипирролсодержащие мономерные и димерные (бифункциональные модельные) соединения.

На ИК-спектрах (табл. 5) для всех полученных бифункциональных мономерных соединений были обнаружены широкие полосы поглощения 3400-3450 см⁻¹, характерные для валентных колебаний NH- группы пиррольных ядер, 1240-1250 см⁻¹ (Ar-O-Ar), 1410-1430 см⁻¹ (>C=N-O), 3000-3300 см⁻¹ (OH), а также 735, 926, 1309, 1502, 1593 см⁻¹ соответствующие пиррольным и фенильным фрагментам.

Таблица 4

Новые полимеробразующие мономеры (модельные соединения)

Брутто формула, сокр. обозначение	Структурная формула
$C_{16}H_{16}N_2O_3$ ДКО 4,4- ДАцДФО	
$C_{16}H_{16}N_2S$ ДКО 4,4- ДАцДФСд	
$C_{45}H_{38}N_4O_7$ НДКОМ	$HO-N=C(CH_3)-Ar-C=N-O-Ar'-O-N=C(CH_3)-Ar-C=N-OH$
$C_{22}H_{20}N_4O_3$ ДКОДПСМ	
$C_{28}H_{22}N_2O$ ДЭСДПМ	
$C_{52}H_{52}N_4O$ ТПСМ	
$C_{48}H_{42}N_4O_6$ ДПДГЭ	

где Ar = $-C_6H_4-O-C_6H_4-$; Ar' = $-C_6H_4-C(O)-C_6H_4-$.

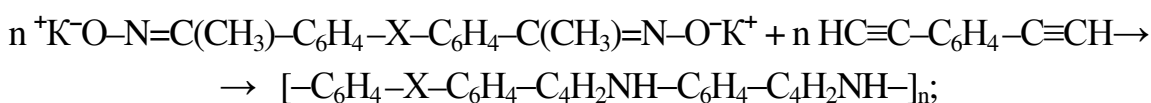
Таблица 5

Обобщенные данные элементного синтезированных полимеробразующих-пирролсодержащих мономеров (модельных соединений)

Брутто формула	Элементный анализ*			Данные ИК - спектроскопии ν, cm^{-1}	Данные ПМР-спектроскопии $\delta, \text{H м.д. DMSO-d}_6$
	C, %	H, %	N, %		
$C_{42}H_{34}N_4O_4$ ДКОДПСМ	<u>76,58</u> 76,49	<u>5,20</u> 5,23	<u>8,50</u> 8,51	1242(Ar-O-Ar); 1406-1412 (C=N); 3000-3300 (OH) 1416,1433(C=N-O); 3443 (ν N-H Pyr);	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05;7,7;7,95 (Ar-H);11,05 (-OH)
$C_{28}H_{22}N_2O$ ДЭСДПМ	<u>83,55</u> 83,01	<u>5,50</u> 5,05	<u>6,95</u> 6,37	1235(Ph-O-Ph); 1416, 1433(>C=N-O); 3429 (ν N-H Pyr);	6,65,6,57 (Pyr-H); 7,05;7,95(Ar-H); 8,03(N-H); 2,65(-C≡CH)
$C_{52}H_{52}N_4O$ ТПСМ	<u>83,38</u> 83,72	<u>6,99</u> 6,54	<u>7,48</u> 7,74	735,926,1309,1502,1593, (-Pyr-, -Ph-); 1240 (Ar-O-Ar); 3440 (ν N-HPyr);	6,65,6,57 (Pyr-H); 8,03(N-H); 11.23 (с, 2H, NH)
$C_{48}H_{42}N_4O_6$ ДПДГЭ	<u>87,51</u> 87,39	<u>6,43</u> 6,09	<u>8,50</u> 8,59	1260 (эпоксидное кольцо); 1242 (Ph-O-Ph); 1412(>C=N-O)	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar-H)

3.3. Синтез полифенилендипиррола и полифениленсульфидпиррола

В ходе проведения реакции полигетероциклизации при взаимодействии калиевого дикетоксиматного аниона 4,4'-диацетилдифенилоксида с 1,4-диэтинилбензолом (ПФЭдП) или дикетоксиматного аниона 4,4'-диацетилдифенилсульфида с 1,4-ДЭБ (ПФСдП) в ДМСО при различных условиях нами были определены основные закономерности синтеза полифенилендипирролов с различными мостиковыми группами. Перед проведением реакции гетероциклизации исходные дикетоксимы превращаются в соответствующие сопряженные арилдиоксиматные анионы, которые являются супернуклеофилами, за счет резкого возрастания их свободной энергии. Нами были использованы гидроокиси щелочных металлов, в качестве сильного основания, а также тетрабутиламмоний бромид – $(C_4H_9)_4NBr$.



где $X = -O-, -S-$

В ходе проведения реакции было установлено, что только эквимолекулярное соотношение исходных мономеров гарантирует ее успешное протекание, подобно реакциям поликонденсации. При этом, необходимым условием для синтеза полимеров с высокими молекулярными массами является соблюдение баланса активных функциональных групп, поскольку содержание в реакционной смеси одного из исходных мономеров даже в незначительном избытке препятствует росту полимерной цепи, за счет блокировки концевых групп. В случае мольного избытка 1,4-ДЭБ, взятого более 20 %, при синтезе полифенилеэфирдипирролов $\eta_{прив}$ снижается с 0,46 дл/г до 0,25 дл/г и менее; на ИК-спектрах полимера исчезают сигналы, характерные концевым $>C=N-OH$ оксиматным группам в области 920 см^{-1} .

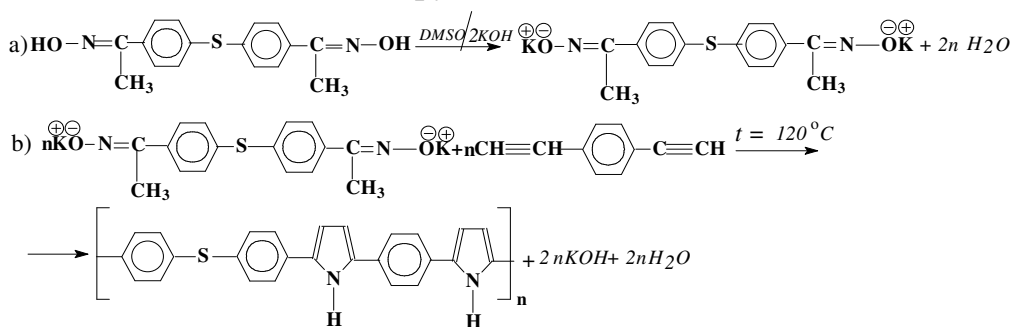


Схема 2. Синтез ПФСдП

Таблица 6

Зависимость $\eta_{прив}$ ПФЭдП от условий синтеза

T, °C (C=0,5 моль/л) $\eta_{прив}$ дл/г				C, моль/л (T=120°C) $\eta_{прив}$ дл/г				T= 120 °C C=0,5моль/л $\eta_{прив}$ дл/г	
100	110	120	130	0,3	0,4	0,5	0,7	Na ⁺	K ⁺
0,22	0,31	0,46	0,32	0,25	0,28	0,46	0,35	0,2	0,46

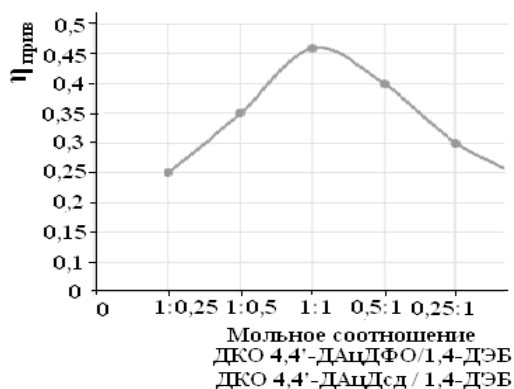


Рисунок 2 – Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПФЭдП от мольного соотношения исходных мономеров

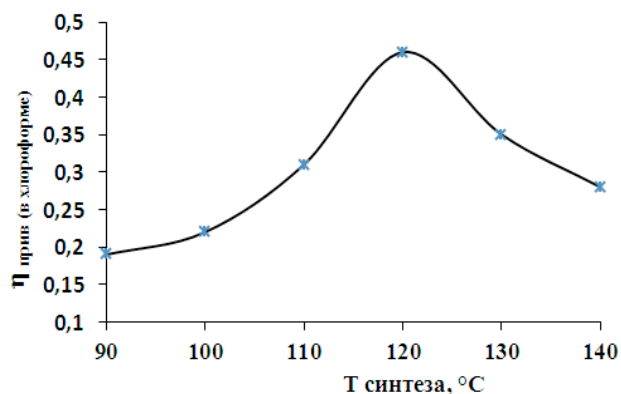


Рисунок 3 – Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ ПФЭдП от температуры синтеза

При синтезе полифенилендипирролов, с различными мостиковыми группами, в отличие от случаев получения низкомолекулярных новых бифункциональных модельных (мономерных) соединений, температурные режимы которых не превышали 110 °C, наилучшие результаты были получены при соблюдении температуры не выше 120 °C. При этом реакция практически заканчивалась за 3–4 часа, с образованием полимеров с приведенной вязкостью 0,41–0,46 дл/г.

Для синтезированных ароматических полифенилендипирролов при соблюдении эквимольного соотношения исходных мономеров на ПМР-спектрах имеются химические сдвиги $\delta^1\text{H}$, м.д.: 8,03 (N–H), 7,09, 7,14, 7,27 (H фенильного ядра), 6,65, 6,57 (H пирр. кольца). Для полученных с использованием избытка *n*-ДЭБ полифенилендипирролов, наблюдается падение интенсивности сигнала в области 8,03 м.д. (N–H), что свидетельствует о протекании реакции N-винилирования и образовании побочных продуктов, что приводит к обрыву полимерной цепи.

Влияние концентрации реакционной среды напрямую взаимосвязано с растворимостью диоксиматов щелочных металлов. Повышение температурных режимов проведения синтеза свыше $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, с одной стороны благоприятствует увеличению степени активности диоксиматных дианионов, но при синтезе ПФЭдП происходит стремительный риск возрастания побочных процессов, уводящий реакцию в сторону N-винилирования, тем самым нарушая эквимолекулярное соотношение между функциональными группами исходных мономеров и снижая $\eta_{\text{пр}}$ полимера. Необходимо отметить, что переход температурных режимов синтеза, в сторону высоких температур является нежелательным, поскольку при температуре, в области 140 °C наблюдается протекание побочной реакции O-винилирования и снижение выхода целевого продукта.

В ИК-спектрах полученных полимеров обнаружены полосы поглощения 1590 см^{-1} , характерные для колебаний пиррольного кольца, и 3445 см^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$ ср.), соответствующие валентным колебаниям NH группам пиррольного кольца (рис.4).

Таблица 7

Обобщенные данные синтезированных полифенилендипирролов

Брутто формула	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	Элементный анализ*				Данные ИК-спектроскопии ν , см ⁻¹	Данные ПМР, спектроскопии δ , ¹ H м.д. DMSO-d ₆
		C, %	H, %	N, %			
C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ПФЭдП	0,46	83,14 83,42	4,94 4,81	7,25 7,49		1248 (Ar–O–Ar); 3445–3400 ($\nu_{\text{N-H}}$ ср.); 1590, 1497 с (δCH , пирр. коль- цо)	8,54 (1H, с, NH); 8,03 (N–H); 7,09, 7,14, 7,27 (–Ph–H); 6,65, 6,57 (–Pyr–H)
C ₂₆ H ₁₈ N ₂ S ПФСдП	0,41	83,45 83,10	4,64 4,95	7,17 7,74	S, % 8,21 8,64	735, 926, 1309, 1500, 1593, (–Pyr–, –Ph–); 3440–3400 ($\nu_{\text{N-H}}$ ср.); 1589 (C–C pyr), 1080 (Ar–S)	8,54 (1H, с, NH); 6,65, 6,57 (Pyr–H); 8,03 (N–H); 11,23 (с, 2H, NH)

Необходимо отметить, что переход температурных режимов синтеза, в сторону высоких температур является нежелательным, поскольку при температуре, в области 140°C наблюдается протекание побочной реакции О-винилирования и снижение выхода целевого продукта.

В ИК-спектрах полученных полимеров обнаружены полосы поглощения 1590 см⁻¹, характерные для колебаний пиррольного кольца, и 3445 см⁻¹ ($\nu_{\text{N-H}}$ ср.), соответствующие валентным колебаниям NH группам пиррольного кольца (рис.4).

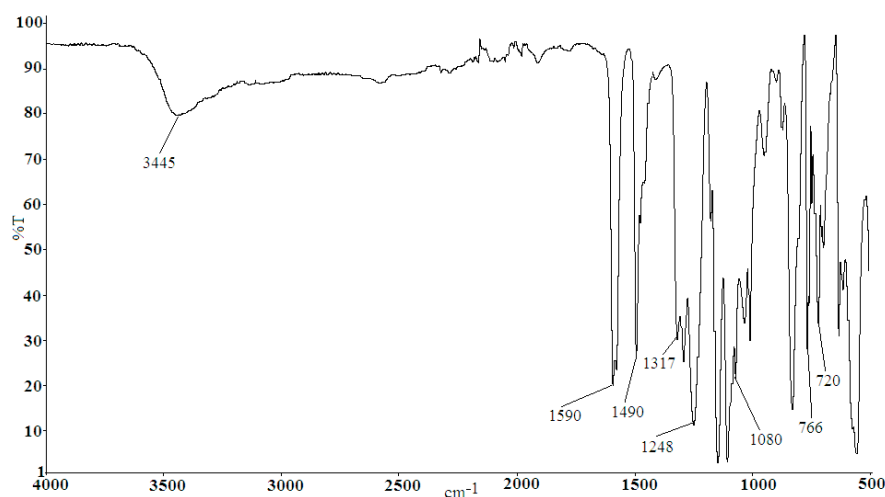


Рисунок 4 – ИК-спектр полифениленсульфиддипиррола

3.4. Синтез и свойства новых (со)полимеров и блоксополимеров, содержащих пиррольные фрагменты

С целью интенсификации процесса синтеза блоксополиэфирпирролов, нами были получены простые ароматические эфирсульфоны и эфиркетонсульфоны (олигомерные блоки n=5), содержащие на концах молекулярной цепи гидроксильные и галогеновые функциональные группы.

Нами были продолжены исследования в направлении изучения кинетики реакции взаимодействия калиевого дифенолята 4,4'- диоксидифенилпропана с 4,4'- дихлордифенилкетон, 4,4'- дихлордифенилсульфоном в диметилсульфоксиде, с дальнейшей экстраполяцией полученных результатов на более высокие температуры. В результате было установлено, что при взаимодействии ДХДФС с 4,4'- диоксидифенилпропаном константа скорости k_1 на мономерной стадии и константа скорости k_2 в процессе олиго-полимерного этапа становятся равными друг к другу при температуре 185 °С. Следовательно, возможно получение мономерного блока-5 с 4,4'- ДОДФП в ДМСО при температуре 180–185 °С и τ синтеза ≈ 2 ч. При этом, уменьшение продолжительности времени проведения синтеза данных структур снижает вероятность протекания побочных реакций в процессе их синтеза.

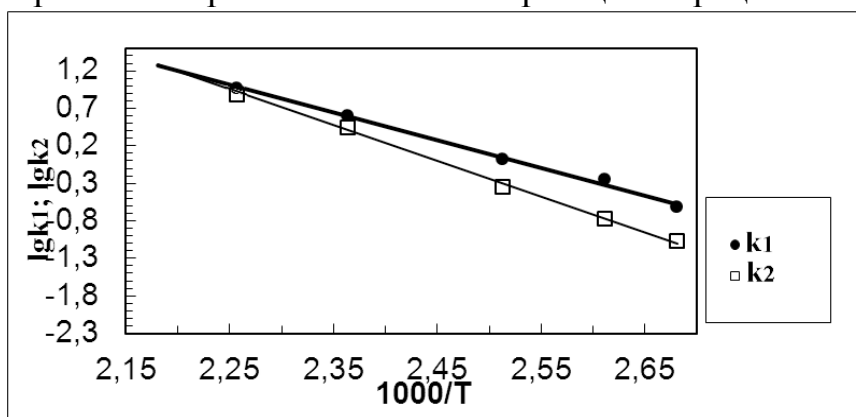


Рисунок 5 – Зависимость $\lg k_1$ и $\lg k_2$ от $1000/T$ при синтезе полиэфирсульфона в ДМСО

На основе полученных дигалогенсодержащих блоков и синтезированных нами блоков с $n=5$ эфирдипирролоксиматов (схема 3), с учетом установленных оптимальных условий проведения реакции гетероциклизации при образовании пиррольных циклов, которые не выделялись из реакционной среды, были получены новые ароматические блоксополиэфирпирролы.

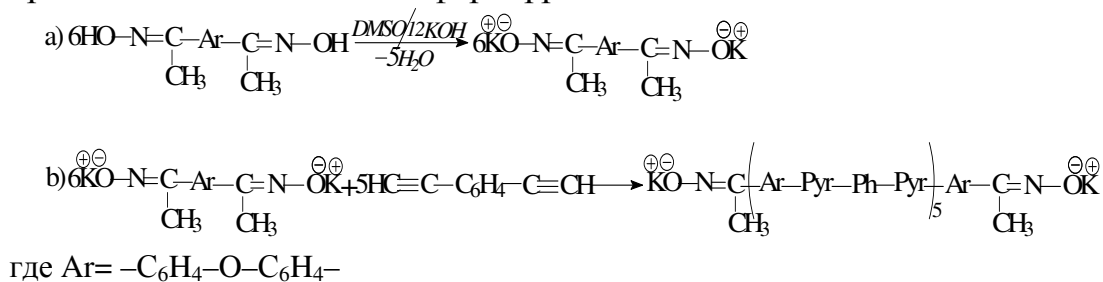


Схема 3. Синтез эфирдипирролоксимата

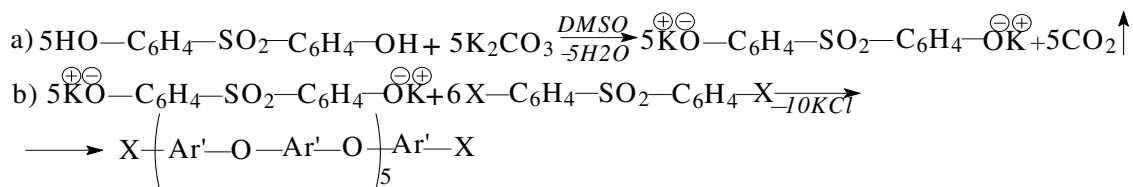
Ароматические блоксополиэфирпирролы были синтезированы с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$, по разработанным нами методикам, используемым при синтезе ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полиформалей, и полифениленэфирдипирролов соответственно. Установлено, что наилучшие результаты синтеза блоксополиэфирпирролоксиматов были достигнуты при концентрации реакционной среды по дипирролароматическому дикетоксиматному дианиону – 0,5 моль/л, времени синтеза 5-6 часов, $T = 120$ °С. Реакция проводилась в инертной атмосфере азота, который

попутно очищался от примесей кислорода, в случае получения блоксополиэфирпирролформальоксимата синтез проводился при избытке хлористого метилена, который добавлялся в реакционную смесь, после проведения основной реакции. Также данную реакцию проводили при непосредственном участии тетрабутиламмонийбромид, который выполнял функцию катализатора переносчика фаз, способствующего протеканию реакции при наличии гетерогенной фазы. Приведенная вязкость синтезированных блоксополиэфирпирролоксиматов $\eta_{\text{прив}} = 0,47 - 0,52$ дл/г.

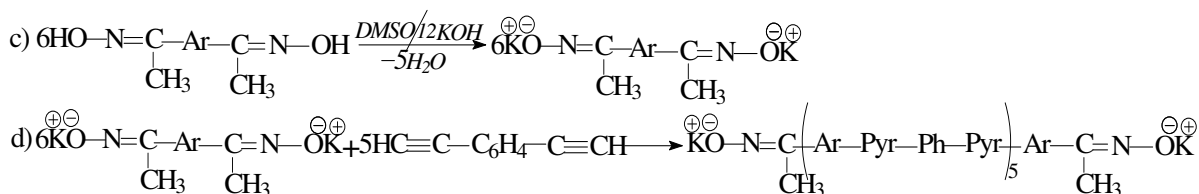
Строение синтезированных блоксополиэфирпирролоксиматов было подтверждено данными элементного анализа и ИК- спектроскопии (табл. 8).

Синтез блоксополимера (полифениленэфирсульфонпирролоксимата)

1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с $n=5$ на основе 4,4'- дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-дифтордифенилсульфона):



2 стадия – Синтез дипирролароматического дикетоксиматдианиона с $n=5$ на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида:



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭСПО):

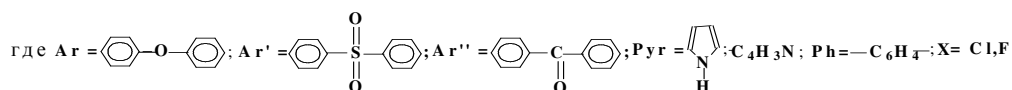
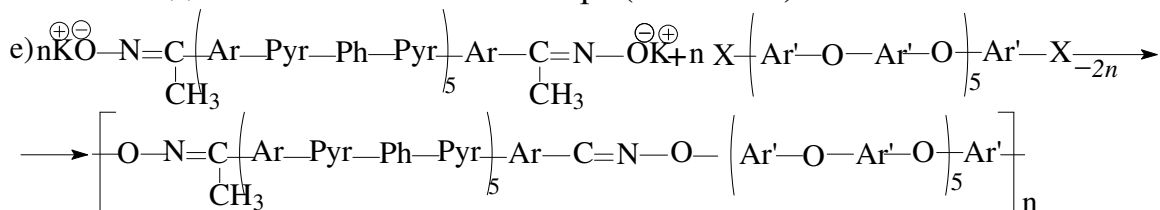
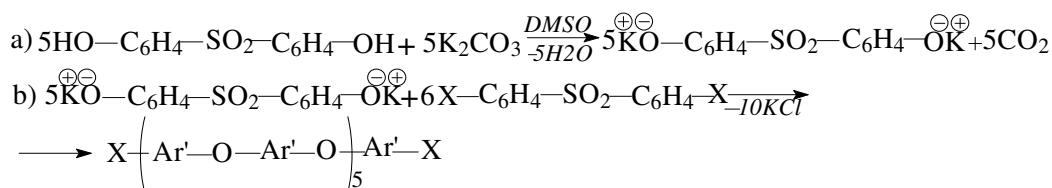


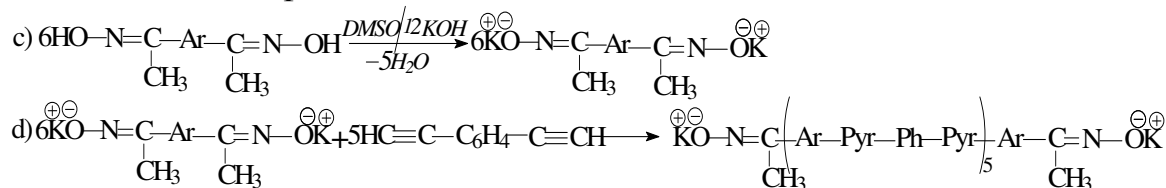
Схема 4.

Синтез блоксополимера (полифениленэфирсульфонпирролформальоксимата)

1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с $n=5$ на основе 4,4'- дигидроксидифенилсульфона и 4,4'- дихлордифенилсульфона (4,4'- дифтордифенилсульфона):



2 стадия – Синтез калиевого дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида:



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭСФПО):

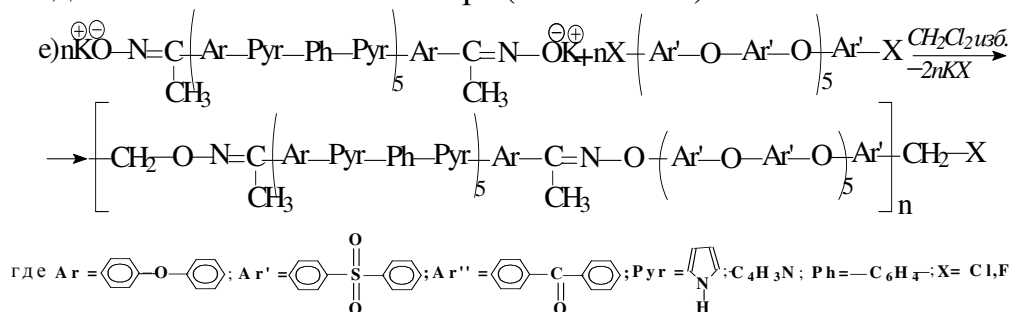
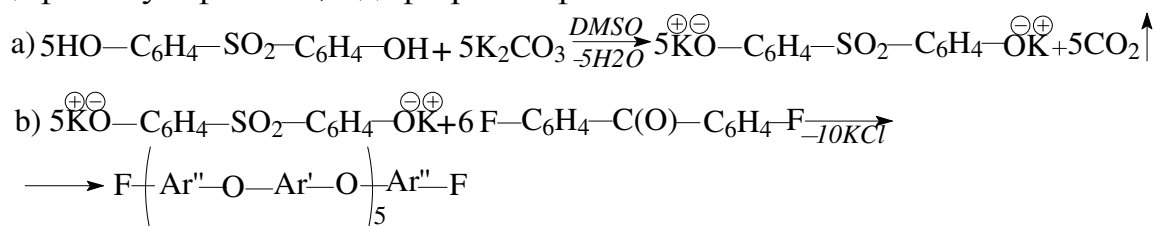


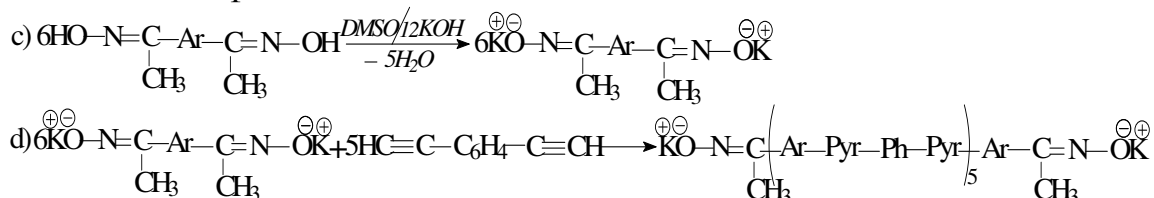
Схема 5.

Синтез блоксополимера (полифениленэфиркетонсульфонпирролоксимата)

1 стадия – Синтез дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона:



2 стадия – Синтез калиевого дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида:



3 стадия – Синтез блоксополимера (ПФЭКСПО):

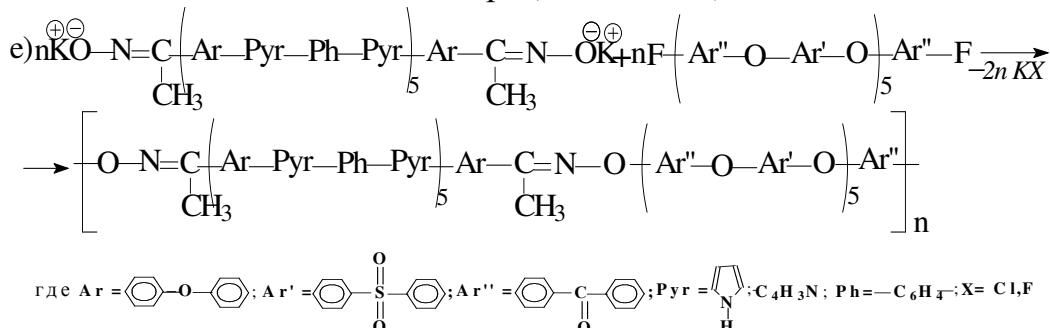


Схема 6.

Таблица 8

Обобщенные данные, $\eta_{\text{прив}}$, ИК-спектроскопии, элементного анализа
блоксополиэфирпирролов

Полимер	$\eta_{\text{прив}}$ дл/г	Элементный анализ*				Данные ИК-спектроскопии ν , см ⁻¹
		C, %	H, %	N, %	S, %	
ПФЭСПО $\text{C}_{258}\text{H}_{192}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{S}_{11}$	0,49	<u>77,67</u> 77,21	<u>4,57</u> 4,73	<u>4,97</u> 4,69	<u>4,50</u> 4,33	1242 Ar–O–Ar; 1406–1412 C=N–O; 560,1149 >SO ₂ ; 3400–3100 (ν N–H ср. пирр. кольца);
ПФЭСПФО $\text{C}_{270}\text{H}_{197}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{S}_{11}$	0,47	<u>79,78</u> 79,89	<u>5,12</u> 5,73	<u>4,27</u> 4,53	<u>4,01</u> 4,29	1053 –CH ₂ –O; 1365 CH ₃ sym.; 1560,1149 >SO ₂ ; 1406–1412 C=N–O; 3400 (ν N–H ср. пирр. кольца);
ПФЭКСПО $\text{C}_{280}\text{H}_{197}\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_5$	0,52	<u>76,36</u> 76,47	<u>4,46</u> 4,32	<u>4,19</u> 4,43	<u>4,32</u> 4,48	1775–1650 C=O; 1242 Ar–O–Ar; 1406–1412 C=N–O; 560,1149 >SO ₂ ; 930, 1025, 1582 –пир. цикл
ПФЭФО $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	0,41	<u>89,03</u> 89,72	<u>5,01</u> 5,29	<u>7,31</u> 7,39		1406–1412 C=N–O; 1050–CH ₂ –O

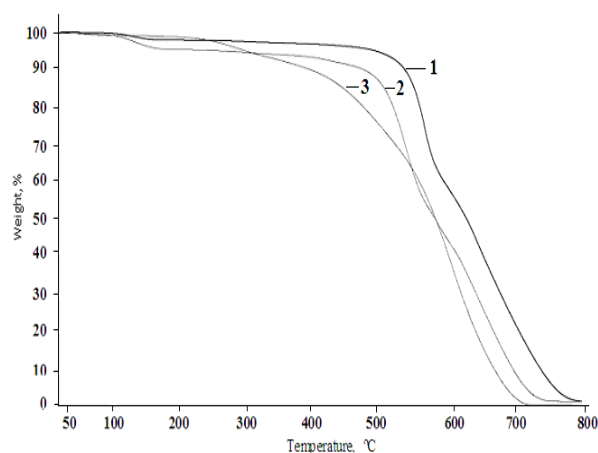


Рисунок 6 – Кривые ТГА блоксополиэфирпирролов: 1- ПФЭКСПО; 2- ПФЭСПО; 3- ПФЭСПФО

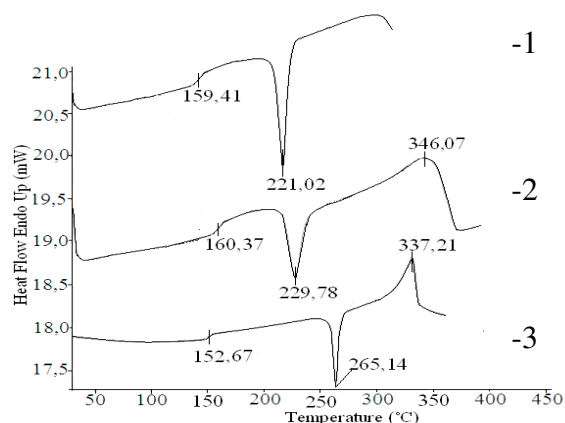


Рисунок 7 – ДСК блоксополиэфирпирролов: 1- ПФЭСПО; 2- ПФЭКСПО; 3- ПФЭСПФО

По данным термогравиметрического анализа блоксополиэфирпирролов, можно наблюдать, что для образца ПФЭКСПО порог интенсивной потери массы приходится на интервал температур 570–750 °С, при 750 °С наблюдается 30%-я потеря массы образца. В то время как, для образца ПФЭСПФО можно наблюдать, что происходит снижение скорости потери массы с увеличением нагрева, в области температур 310–560 °С, что говорит о процессах термического структурирования в полимере.

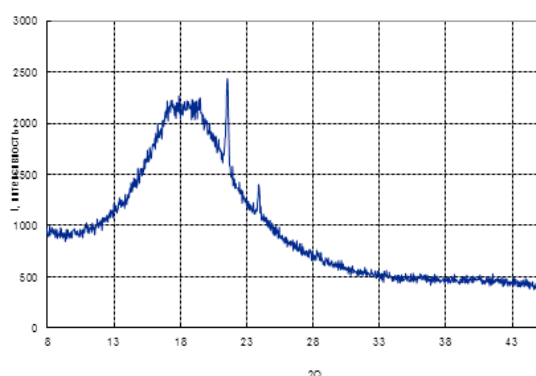
Термические свойства сополимеров и блоксополиэфирпирров

Сополимеры и блоксополимеры	ТГА, mW– %, T– °C			T _{ст.} , °C	T _{тек.} , °C
	5%	20%	50%		
ПФЭДП	295	446	510	120	168
ПФСдП	320	595	615	121	182
ПФЭСПО	305	530	580	159	221
ПФЭКСПО	510	570	615	160	229
ПФЭСПФО	320	490	570	152	265

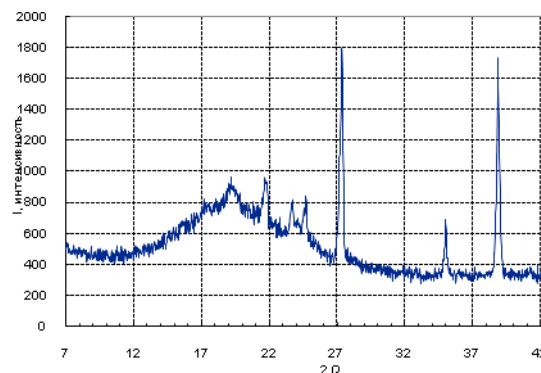
3.5. Некоторые физико-химические свойства полученных полимеров

При выдерживании в агрессивных средах образцов полимеров, сополимеров и блоксополимеров течение суток наблюдалась совсем незначительная потеря массы, а после экспозиции в течении 30 суток изменение массы не превышало 1,47%. Из полученных данных видно, что более устойчивыми к воздействию агрессивных сред являются образцы ПФЭДП, ПФЭФО и ПФЭКСПО.

На полученных рентгенограммах синтезированного ПФЭКСПО присутствуют максимумы, соответствующие кристаллической фазе при 27,4 и 39,9° с интенсивностью ≈ 1800 и 1700-1750 отн. ед., соответственно, и аморфное гало в диапазоне 12–27°. Это свидетельствует о наличии наряду с аморфной составляющей кристаллической фазы, чем возможно и объясняется плохая растворимость в хлорированных растворителях ПФЭКСПО, в отличие от ПФЭСПФО. Данные блоксополимеры имеют лучшую растворимость в таких растворителях, как 1,4-диоксан, N-метилпирролидон, тетрагидрофуран. Достаточно обширное гало в области 12–28°, присутствующее на рентгенограмме свидетельствует о том, что блоксополимер ПФЭСПФО является аморфным.



а



б

Рисунок 8 – Рентгенограмма : а) ПФЭСПФО, б) ПФЭКСПО

Полученные образцы пленки полифенилендипиррола были исследованы методом импедансной спектроскопии в НИТУ МИСиС на кафедре физической химии при помощи потенциостата-гальваностата Elins P30S («Элинс» Россия) и анализа-

тора частотного отклика FRA2 в паре с потенциостатом-гальваностатом IPC-Pro MF («Вольта», Россия).

При рассмотрении графиков образца пленки ПФЭдП можно отметить существование двух участков зависимости Z_{Re} и Z_{Im} от частоты первый участок с относительно небольшими изменениями величин сопротивлений от частоты в диапазоне 50 000 Гц до ≈ 300 Гц и второй участок с частотой < 300 Гц, где существуют очень сильные (критичные) изменения сопротивления. Удельная электрическая проводимость рассчитывалась для участка **1**. Для пленки полифениленэфирдипиррола составила $2,12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$ что вполне соответствует литературным данным.

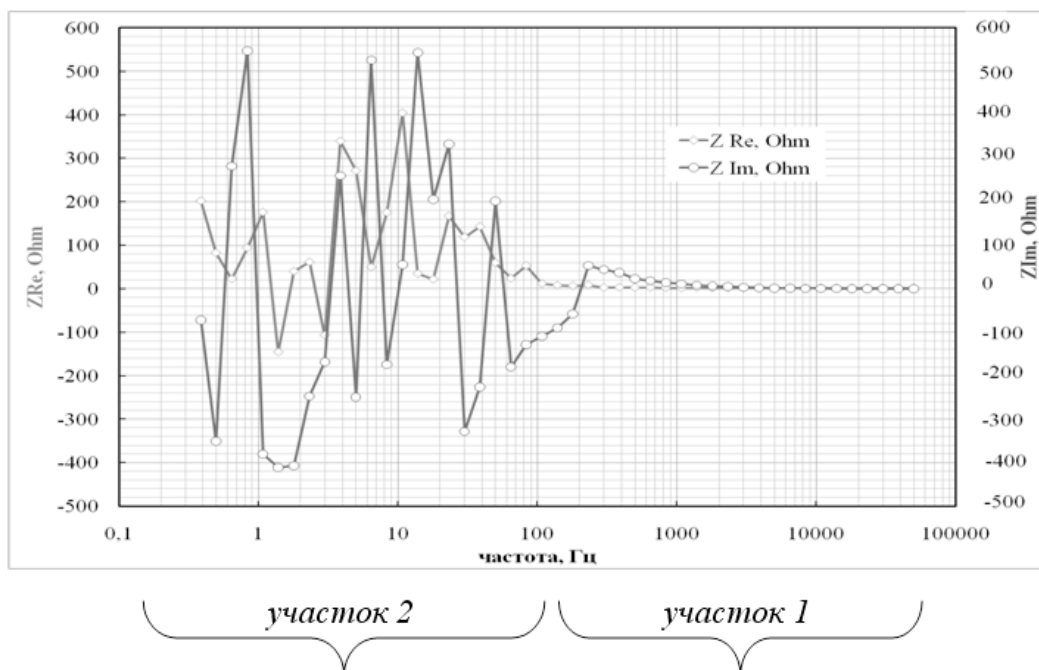


Рисунок 9 – Зависимость электрического сопротивления образца пленки ПФЭдП от частоты (участок 1- от 50 000 Гц до ≈ 300 Гц, участок 2- < 300 Гц)

Критичные изменения на участке **2** связаны с релаксационными процессами. Можно отметить, что данные системы имеют несколько времен релаксации. Так, для пленочных образцов ПФЭдП падение Z_{Re} наблюдаются при частоте ≈ 23 Гц, после чего наблюдается резкое изменение проводимости вплоть до труднообъяснимых отрицательных значений. Изменение Z_{Im} происходит в районе частоты 232 Гц. Таким образом, для полученных пленок можно говорить о двух временах релаксаций, где $\tau > 1/23$ Гц и $\tau > 1/232$ Гц. Подобные явления могут быть обусловлены движением участков цепей, в составе которых находятся релакс-ионы. В рассматриваемом диапазоне частот поляризация может быть только ионной. Можно предположить, что при понижении частоты происходит сильный изгиб цепей различной длины, которые имеют значительное время релаксации, чем и объясняется «критичное» изменение как действительной (в меньшей мере), так и мнимой частей (рис.9). При этом мнимые части часто меняют свой знак, что означает переход от емкостной составляющей к индуктивной. Статическая диэлектрическая проницаемость для образца пленки ПФЭдП составила = 3,95.

3.6. Исследование возможности модификации ПБТФ и ПК полученными блоксополимерами (блоксополиэфирпирролами)

Учитывая химическое строение ПФЭСПО и ПФЭКСПО, нами была исследована возможность их применения в виде модифицирующей добавки к ПБТФ и ПК для усовершенствования их физико-механических и эксплуатационных характеристик. По данным термогравиметрического анализа область интенсивной потери массы образца ПБТФ лежит интервале 390–400 °С, тогда как для образцов с добавками ПФЭСПО и ПФЭКСПО порог интенсивной потери массы приходится на 410–415 °С, а коксовый остаток составляет 10% при температуре 450 °С для образца ПБТФ + 0,5 % ПФЭКСПО.

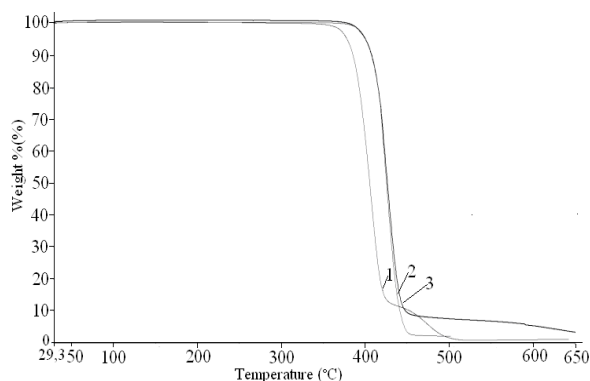


Рисунок 10 – Кривые ТГ образцов промышленного 1– ПБТФ D-201, 2– композиции ПБТФ D-201 + 0,5% ПФЭСПО, 3– ПБТФ D-201 + 0,5% ПФЭКСПО

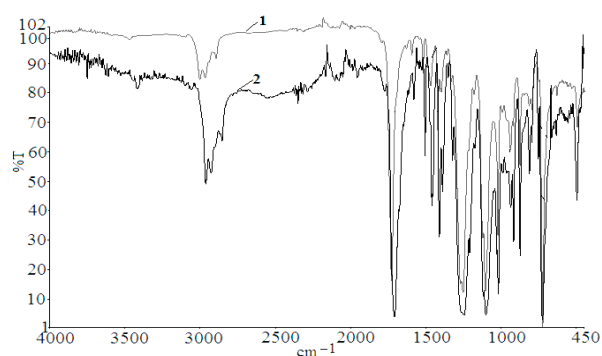


Рисунок 11 – ИК-спектры 1– промышленного ПБТФ D-201, 2– композита ПБТФ D-201+ 0,5% ПФЭКСПО

Таблица 10

ПТР композитов ПБТ и ПК с модифицирующими добавками

Состав композита	ПБТФ-D 201 +ПФЭСПО			ПБТФ-D 201 +ПФЭКСПО		ПК-Carbomix6 + ПФЭКСПО			ПК-Carbomix6 +ПФЭСПО	
Содержание модификатора, %	-	0,5	1	0,5	1	-	0,5	1	0,5	1
ПТР, г/10мин	7,51	7,32	6,72	6,94	6,08	11,76	8,21	7,90	12,23	13,47

Более низкие значения ПТР у композиций ПБТФ и ПК, содержащих 1% ПФЭКСПО. Очевидно, на данном уменьшении показателя текучести расплава сказалось увеличение молекулярной массы полимеров за счет межмолекулярного взаимодействия молекул ПБТФ с блоксополиэфирпирролом. На это также указывает образование сложноэфирной связи $-C(CH_3)=N-O-CO-Ar-$ за счет протекания реакции трансэтерификации. Возможность образования данной связи приведена и в литературных источниках. На образование подобных структурных фрагментов также указывают данные анализа ИК-спектроскопии (рис. 10).

В случае добавления ПФЭСПО к поликарбонату наблюдается увеличение значений ПТР. Таким образом, разработанный модификатор позволяет изменять текучесть, снижать вязкость, увеличивать ПТР, что облегчает процесс переработки

полимера. Также наблюдалось сохранение прозрачности, что подтверждает стойкость полученной химической структуры в процессе переработки.

Для полученных композитов, содержащих 0,5 % и 1 % ПФЭСПО и ПФЭКСПО, были проведены исследования для определения основных физико-механических свойств, таких, как предел текучести и модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве. Для композиций ПБТФ D-201 и ПК Carbomix-6 с 0,5 % ПФЭКСПО значительно увеличивается модуль упругости при растяжении. Ударная вязкость по Изоду без надреза в случае ПБТФ с 0,5 и 1 % ПФЭКСПО существенно уменьшается. Прочность при разрыве в случае использования в качестве добавки 0,5 % ПФЭСПО к ПБТФ и ПК увеличивается, что говорит о преимуществе использования малых концентраций модифицирующих добавок.

Полученные нами результаты в ходе проведенных исследований свидетельствуют о том, что новые композиции на основе ПБТФ и ПК, содержащие в качестве модифицирующих добавок новые блоксополиэфирпирролы, имеют ряд положительных показателей – увеличение коксового остатка и температурных режимов эксплуатации, а также возможность изменять значения ПТР до необходимых величин, удобных для переработки. Таким образом, ПФЭСПО и ПФЭКСПО в малых количествах (в пределах до 1 масс.%) могут использоваться как химически модифицирующие добавки к ПБТФ и ПК для улучшения их эксплуатационных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны препаративные методики для получения расширенного перечня полимеробразующих мономерных структур ароматического строения, имеющих в своем составе новый перечень структурных фрагментов - фенильные радикалы, пиррольные циклы, различные мостиковые группы ($-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$; $>\text{CO}$) и функциональные группы ($-\text{OH}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{C}\equiv\text{CH}$; $-\text{Cl}$; $-\text{F}$; фрагмент глицидилового эфира);

2. Определены оптимальные условия синтеза новых полифенилендипирролов на основе ароматических дикетоксимов различного строения;

3. Разработаны методики постадийного синтеза блоксополифениленэфирпирролов с использованием полученных нами дополнительных данных кинетических исследований, отражающих особенности $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{Ar}}$ и $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{R}}$ механизмов реакции неравновесной поликонденсации и реакции полигетероциклизации;

4. С помощью элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии идентифицированы синтезированные мономеры, (со)полимеры и блоксополимеры, определены основные их физико-химические характеристики и проведены термические (ТГ, ДТГ, и ДСК) исследования;

5. Определена кислотность дикетоксимов 4,4'- диацетилдифенилоксида и 4,4'- диацетилдифенилсульфида по первой и второй гидроксильным группам в изопропиловом спирте и диметилсульфоксиде;

6. Показана возможность введения синтезированных нами блоксополифениленэфирпирролов в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам поликарбонату и полибутилтерефталату;

7. Методом импедансной спектроскопии определены некоторые электрофизические характеристики пленок полифениленэфирдипирролов;

8. Установлено, что полученные тетрапирролсодержащие мономерные соединения обладают биоцидными свойствами.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в ведущих научных журналах рекомендованных ВАК РФ

1. Балаева, М.О. Синтез и свойства новых полиформальоксиматов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева, З.Р. Милыева // Известия КБГУ. – 2012. – Т. 2. – № 2. – С. 118–121.
2. Балаева, М.О. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополиэфирпирролформальоксимата / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева // Известия КБГУ. – 2013. – Т. 3 – № 4. – С. 106.
3. Балаева, М.О. Свойства Бентонита–Э, полученного электро-химическим методом / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.Э. Байказиев, В.А. Квашин, М.О. Балаева // Известия КБГУ. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 109–115.
4. Балаева, М.О. Органомодификация Бентонита–Э мономер/ полимерным цвиттер-ионом и свойства нано-композита / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.Х. Лигидов, А.А. Жанситов, М.О. Балаева // Известия КБГУ. – 2014. – Т. 4. – № 6. – С. 115–119.
5. Балаева, М.О. Синтез и свойства дикетоксимного мономера (НДКО), содержащего бензофеноновый фрагмент / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Милыева, А.Х. Маламатов, М.М. Макоева // Известия КБГУ. – 2015. – Т. 5. – № 5. – С. 63–66.
6. Балаева, М.О. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата и его использование в качестве модифицирующей добавки к ПБТФ и ПВХ / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6.– № 1. – С. 72–76.
7. Балаева, М.О. Перспективы создания новых структур на основе ароматических ке-токсимов различного строения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, А.Ю. Дзейтова, М.Р. Сулаева // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 32–36.

Патенты на изобретения

1. Патент РФ 2561275. Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О.
2. Патент РФ 2567386. Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент, и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаев Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О.