

На правах рукописи

ГАШАЕВА ФАТИМАТ АБУБОВНА

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ
НА ОСНОВЕ ДИКЕТОКСИМА
4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нальчик – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

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

Официальные оппоненты: **Джалилов Абдулахат Турапович**,
доктор химических наук, профессор
ГУП «Ташкентский научно-исследовательский
Институт Химической Технологии», директор

Дербишер Вячеслав Евгеньевич
доктор химических наук,
Волгоградский государственный технический
университет, профессор кафедры «Технология
высокомолекулярных и волокнистых материалов»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки «Институт биохимической
физики им. Н.М. Эмануэля» РАН

Защита диссертации состоится «4» июня 2015г. в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета Д 212.076.09 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>).

Автореферат разослан «__» апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Основной тенденцией будущего развития высокоразвитых стран в 21 веке является создание промышленности суперсовременных технологий, одно из приоритетных направлений в которых связано с химией полимерных материалов и их переработкой. Одним из способов получения полимеров с комплексом новых свойств является синтез мономеров, которые в последующем могут быть использованы в поликонденсации и полигетероциклизации.

Поликонденсационные полимеры, в частности, простые ароматические полиэфиры с различными группировками в полимерной цепи – алифатическими, гетероциклическими, оксиматными, кето-группами и т.п., занимают важное место среди различных классов полимеров, так как обладают сочетанием ряда уникальных ценных свойств. Систематическое наращивание объемов производства таких полимеров связано с возрастанием потребности в изделиях на их основе.

Таким образом, актуальным становится синтез новых полигетероариленов, а также проблема разработки способов направленного изменения их свойств за счет включения в полимерную цепь новых сочетаний химических фрагментов. Изменение природы исходных мономеров позволяет в достаточно широких пределах варьировать свойства и структуру полученных полимеров, а также их химическое строение. Это поможет решить самые разные практические задачи.

Объектом исследований являются процессы синтеза полигетероариленов с новым сочетанием химических фрагментов в полимерной цепи на основе ароматических мономеров, содержащих различные функциональные группы нуклеофильной и электрофильной природы.

Предмет исследований – синтез новых мономеров нуклеофильной и электрофильной природы на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, а также полигетероариленов из синтезированных мономеров, содержащих кетоксиматные $>C(CH_3)=N-O-$ фрагменты. Вместе с тем рассматривается возможность практического использования синтезированных полигетероариленов в качестве модифицирующей добавки к получаемым в промышленных масштабах поливинилхлориду и полибутилентерефталату.

Цель работы:

- синтез новых бифункциональных мономеров на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, содержащих наряду с кетоксиматными фрагментами $(-C(CH_3)=N-O-)$ функциональные группы электрофильной и нуклеофильной природы F-, Cl- и -ОН;

- синтез нового бифункционального мономера на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, содержащего наряду с кетоксиматными фрагментами ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-$) две глицидиловые группы;
- изучение основных закономерностей неравновесной поликонденсации в апротонном диполярном растворителе (АДПР) диметилсульфоксиде (ДМСО) при синтезе простых ароматических эфиров и полиэфиров;
- синтез новых полигетероариленов (полифениленэфиркетоноксимата, полифениленэфиркетонформальдоксимата, полифениленэфиркетонпирролоксимата);
- исследование возможности использования синтезированного полимера (ПФЭКФО) в качестве модифицирующей добавки к промышленным полимерам (ПВХ и ПБТ).

Исходя из поставленной цели, нам необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать и идентифицировать мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы – кето-группы – метиленовые мостики – пиррольные циклы). Исследовать основные закономерности их синтеза, найти оптимальные условия поликонденсации в диметилсульфоксиде;
- учитывая факторы химической структуры исходных соединений и изученных особенностей $\text{S}_\text{N}2\text{Ar}$ - механизма реакции неравновесной поликонденсации при повышенных температурах, разработать оптимальные схемы поэтапного препаративного синтеза различных мономерных и (со)полимерных структур гетероариленов;
- для новых мономеров и (со)полимеров определить: элементный состав, в частности ИК- и ПМР-спектры, химическую стойкость;
- для некоторых полученных полимеров и композиций на основе ПБТ и ПВХ провести термический анализ (ТГ, ДТГ, ДСК).

Поставленные задачи мы решали, используя результаты наших исследований, а также научные труды зарубежных и российских ученых. Для получения обоснованных и достоверных данных мы использовали современные методы исследования. Для новых мономеров и полимеров были определены их основные физико-химические свойства: ИК- и ПМР-спектры, химическая стойкость и проведен термический анализ – ТГ, ДТГ, ДСК, ДТА.

Часть исследований выполнялась в сотрудничестве с ведущими академическими институтами, а также в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиции» КБГУ.

Научная новизна. На основе ароматического калиевого диоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 4,4'-дихлордифенилкетона, 4,4'-дифтордифенилкетона, 1,4-диэтинилбензола, хлористого метилена в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде синтезированы новые бифункциональные соединения со степенью конденсации $n = 2$. Получены полимеры и сополимеры на их основе, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в своем составе (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы – кето-группы – метиленовые мостики – пиррольные циклы).

Получено 3 патента РФ на изобретения и 2 приоритетные справки:

1. Патент РФ на изобретение № 2466153 «Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Киржинова И.Х. Опубликовано 10.11.2012.

2. Патент РФ на изобретение № 2537402 «Способ получения полифениленэфиркетоноксимата». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. Опубликовано 10.01.2015.

3. Патент РФ на изобретение № 2477271 «Моно- и дикетимины на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и гуанидина и способ их получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Лигидов М.Х., Киржинова И.Х., Гашаева Ф.А. Опубликовано 10.03.2013.

4. Заявка на изобретение № 2014116368, приоритет от 22.04.2014 «Полифениленэфиркетонформальдоксимат и способ его получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Кожемова К.Р. Проводится экспертиза заявки по существу от 06.08.2014.

5. Заявка на изобретение № 2014123574, приоритет от 09.06.2014 «Дикетоксимный мономер, содержащий пиррольные циклы и способ его получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.). Проводится экспертиза по существу от 18.12.2014.

Практическая значимость. Разработаны способы получения новых мономеров, содержащих кетоксимные группы, а также новых полигетероариленов на их основе. Основным качественным и количественным критерием оценки разработанных нами методов синтеза, является относительно высокий выход целевых продуктов. В частности, в ряде случаев для повышения выхода последних используется специально подобранный нами катализатор переносчика фаз. Все это приводит к энерго- и ресурсосбережению, способствует уменьшению вредного воздействия на окружающую среду.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что по способу получения полимерных структур зарегистрировано ноу-хау: Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения поли-

мерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и нанокompозиты» от 19.05.2014 г. Результаты, полученные в работе, вошли в утвержденные отчеты по грантам «УМНИК» и «УМНИК на СТАРТ» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Личный вклад автора. Лично автором или при его непосредственном участии проведены все экспериментальные исследования. Выбор объектов и предмета исследования, постановка задач, обобщение и трактовка полученных результатов, а также написание научных статей выполнены при участии научного руководителя.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены и доложены на: IV Международной научно-практической конференции, Нальчик, 2008; Международной научной конференции - Перспектива-2010, Нальчик, 2010; II Международной научно-практической конференции, Нальчик, 2009; V Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2009; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2011», Нальчик, 2011; VII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2011; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2012», Нальчик, 2012.

Публикация результатов. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 3 патента на изобретение.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы.

Работа выполнена при поддержке НИОКР по приоритетным направлениям развития науки и техники в рамках реализации программы «УМНИК» (проект № 14022) и «УМНИК на СТАРТ» (контракт № 11358 р / 20523 от 14.01.2013) Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Автор выражает глубокую признательность доценту кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ Мусаевой Э.Б. и аспиранту Кожемовой К.Р. за участие в совместных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

Диссертационная работа изложена на 117 страницах, содержит 9 таблиц, 17 рисунков, 133 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность проблемы и выбранного направления исследований, сформулированы цели и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы, демонстрируется апробация работы.

Глава I основной части диссертации включает обзор и анализ литературных данных, которые посвящены воздействию химической структуры исходных мономеров на их способность к поликонденсации, а также рассмотрены основные закономерности синтеза простых ароматических полиэфиров и полиформалей неравновесной поликонденсацией в апротонных диполярных растворителях, протекающей по механизму нуклеофильного замещения S_N2_{Ar} и S_N2_R .

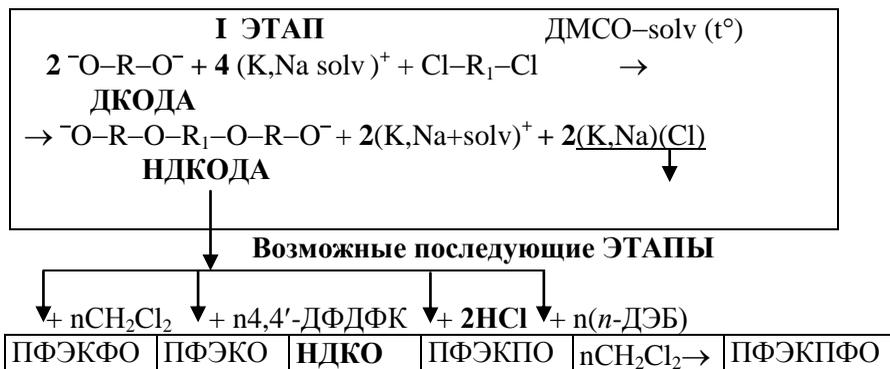
Глава II посвящена практическим аспектам процессов синтеза мономеров и (со)полимеров, приготовлению композиций путем модификации синтезированными (со)полимерами промышленных полимеров, методикам инструментальных исследований мономеров, (со)полимеров и композиций. Указаны и обоснованы методы исследования целевых продуктов: элементный анализ (ЭА) проведен в ИНЭОС РАН А.Н. Несмеянова; ЯМР-спектры измерены на приборе Bruker DRX500 (500.13 MHz для ЯМР¹H) в D₂O. На приборах фирмы Perkin Elmer проведены следующие исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC 4000), ИК-спектры (ИК-спектрометр PE Spektrum TWO), термогравиметрический анализ (TGA 4000), показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ 11645-73, химическую стойкость оценивали в соответствии с ГОСТ 12020-72.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Синтез и свойства новых мономеров.

Поскольку объектом наших исследований были процессы синтеза мономеров ароматического ряда, содержащих как –C(CH₃)=N–OH группы, так и подвижный атом галогена, а также полигетероариленов на их основе, нас в первую очередь интересовали дикетоксимы. В качестве второго мономера – ароматические дигалогенпроизводные и дигалогенметилены, в состав которых входят подвижные атомы галогенов. Данные соединения в силу своей химической природы легко вступают в реакции конденсации и могут быть использованы для получения новых мономеров и (со)полимеров неравновесной (поли)конденсацией в апротонных диполярных растворителях.

Схема 1



где: R = [N=C(CH₃)-C₆H₄-O-C₆H₄-C(CH₃)=N]; R₁ = C₆H₄-CO-C₆H₄;
ДКОДА – дикетоксиматный дианион, **НДКОДА** - новый дикетоксиматный дианион, **НДКО** - новый дикетоксим; 4,4'-ДФДФК – 4,4'-дифтордифенилкетон, n-ДЭБ – n-диэтинилбензол.

С этой целью, согласно разработанной нами обобщенной схеме 1 поэтапного получения «в общей кастрюле» новых ди-, олиго- и (со)полимерных структур, не исключающей отдельного способа синтеза различных целевых продуктов, на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира (ДКО ДАцДФЭ) нами были синтезированы новые бифункциональные соединения нуклеофильной и электрофильной природы, содержащие –C(CH₃)=N–ОН группы и подвижные атомы галогена, и новые полигетероарилены на их основе: полифениленэфиркетоноксимат (ПФЭКО), полифениленэфиркетонформальдоксимат (ПФЭКФО), полифениленэфиркетонпирролоксимат (ПФЭКПО), эпоксидная смола, содержащая диглицидиловые группы.

В таблице 1 представлены структурные формулы полученных нами новых бифункциональных соединений:

Таблица 1 – Новые бифункциональные соединения (мономеры)

Брутто-формула	Структурная формула мономера	Сокр. обозн.
C ₄₅ H ₃₈ O ₇ N ₄	HO-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-O-Ar''-O-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-OH	НДКО-I
C ₃₃ H ₃₂ O ₆ N ₄	HO-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-O-CH ₂ -O-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-OH	НДКО-II
C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ F ₂	F-Ar''-O-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-O-Ar'-F	НДФСМ
C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ Cl ₂	Cl-Ar''-O-N=C(CH ₃)-Ar'-C(CH ₃)=N-O-Ar'-Cl	НДХСМ
C ₅₁ H ₄₆ O ₉ N ₄	CH ₂ (O)CH-CH ₂ -O-N=C(CH ₃)-Ar-C(CH ₃)=N-O-CH ₂ -CH(O)CH ₂	ДГЭ

где Ar' = (C₆H₄-O-C₆H₄); Ar'' = (C₆H₄-CO-C₆H₄);

Ar = (Ar'-C(CH₃)=N-O-Ar''-O-N=C(CH₃)-Ar')

При синтезе нового мономера НДКО-I реакция проводилась при соотношении дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира: 4,4'-дихлордифенилкетон = 2:1 (моль), концентрация по ДКО ДАцДФЭ в ДМСО составила 1 моль/л. Перед основной реакцией конденсации ДКО ДАцДФЭ предварительно превращался в сопряженный ему калиевый дикетоксиматный дианион, являющийся супернуклеофилом. Для этого в качестве сильного основания нами использовалось 2 моля гидроокиси калия на 1 моль ДКО ДАцДФЭ. Полученный в результате реакции новый калиевый дикетоксиматный дианион при высаждении в подкисленную дистиллированную воду дал новый мономер НДКО-I, содержащий фрагмент дифенилкетона. Выход продукта ~ 94 %

Для синтезированного мономера в ИК-спектре наблюдалась широкая полоса поглощения в области 3286 см⁻¹, соответствующая –ОН группе, а также полосы поглощения в области 1416 см⁻¹ (C=N–O группа), 1235 см⁻¹ (Ph–O–Ph), 1674 см⁻¹ (Ph–CO–Ph), что соответствует литературным данным (рисунок 1).

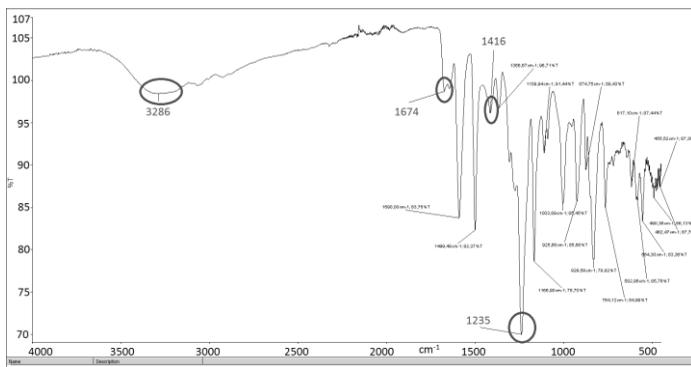


Рисунок 1 – ИК-спектр мономера НДКО-I

Строение и состав всех полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и значениями основных ИК- и ЯМР-¹H пиков, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – Данные элементного анализа, ИК- и ЯМР¹H- спектроскопии синтезированных мономеров:

Мономер	δ , м.д. ¹ H	ν , см ⁻¹	Элементный анализ		
			C, %	H, %	N, %
ДКО ДАцДФЭ (C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar–H); 11,05 (–OH)	1235(Ph–O–Ph);1416, 1433(>C=N–O); 3200(–OH)	<u>67,98</u> 67,61	<u>5,42</u> 5,63	<u>9,69</u> 9,86
НДКО-I (C ₄₅ H ₃₈ O ₇ N ₄)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar–H); 11,05(–OH)	1235(Ph–O–Ph); 1416(>C=N–O); 1674(>C=O); 3286 (–OH)	<u>72,05</u> 72,39	<u>5,41</u> 5,09	<u>7,26</u> 7,51
НДКО-II (C ₃₃ H ₃₂ O ₆ N ₄)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7; 7,95 (Ar–H); 11,05(–OH)	1235(Ph–O–Ph);1416, 1433(>C=N–O); 1053(–CH ₂ –O–); 3215(–OH)	<u>68,28</u> 67,96	<u>5,52</u> 5,33	<u>9,66</u> 9,25
НДФСМ (C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ F ₂)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar–H);	1235(Ph–O–Ph); 1433(>C=N–O); 1642,1674(>C=O);	<u>74,27</u> 74,12	<u>4,19</u> 4,41	<u>4,25</u> 4,12
НДХСМ (C ₄₂ H ₃₀ O ₅ N ₂ Cl ₂)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar–H)	1235(Ph–O–Ph);1416, 1433(>C=N–O); 1642,1674(>C=O);	<u>70,69</u> 70,28	<u>4,21</u> 4,45	<u>3,93</u> 3,78
ДГЭ (C ₅₁ H ₄₆ O ₉ N ₄)	2,25(–N=C–CH ₃); 7,05;7,7;7,95(Ar–H)	690 (Ph), 910-927 (эпоксидное кольцо), 1041(–Ph–O–CH ₂ –), 1242 (Ph–O–Ph); 1412(>C=N–O)	<u>71,48</u> 71,33	<u>5,23</u> 5,36	<u>6,39</u> 6,53

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Для мономеров (НДКО-I, НДФСМ и НДХСМ), содержащих бензофеноновые фрагменты, наблюдались полосы поглощения (>C=O) группы в области 1670-1660 см⁻¹, характерные диарилкетонам, для всех мономеров имелись полосы поглощения, лежащие в области 1405–1433 см⁻¹ (>C=N–O–группы), а для мономеров ДКОДАцДФЭ, НДКО-I, НДКО-II в области 3000-3300 см⁻¹ наблюдается появление широкой полосы поглощения, соответствующей колебаниям –ОН группы.

В спектрах ПМР мономеров ДКОДАцДФЭ, НДКО-I, НДКО-II имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в –N=C–CH₃; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*-протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона –ОН группы.

Для оценки термической устойчивости новых мономеров был проведен их термический анализ (ТГ, ДСК). Результаты показали, что синте-

зированные мономеры имеют относительно высокие температуры плавления, при этом не коксуются до достижения ими их температур плавления.

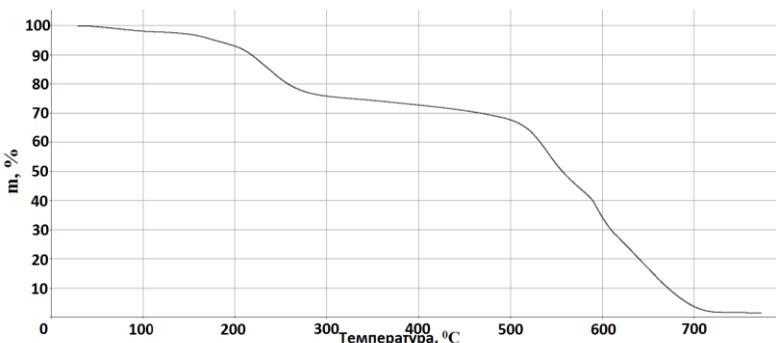


Рисунок 2 – Кривая ТГ мономера НДКО-I

К примеру, температура плавления синтезированного мономера НДКО-I по данным ДСК после перекристаллизации из этанола – 241 °С. Данный мономер является термостойким соединением. Так, по данным ТГ 30 %-ная потеря массы наблюдается при 470 °С, 50 % - при 550 °С (рисунок 2).

Температура плавления полученной нами не отвержденной эпоксидной смолы (ДГЭ) 182 °С. Термогравиметрический анализ образца преполимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 300 – 400 °С, коксовый остаток – 42 % при 860 °С (рисунок 3).

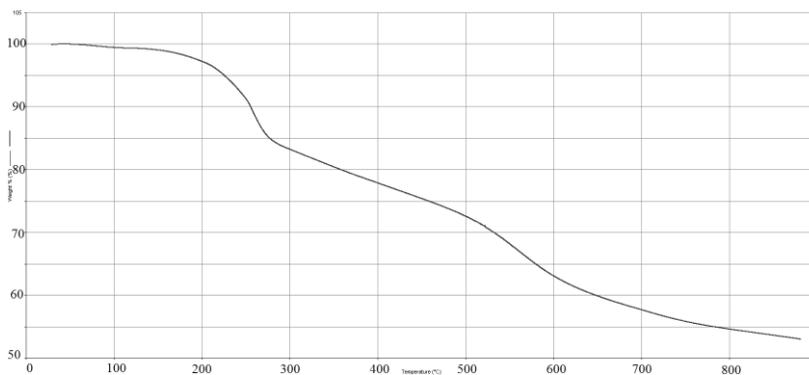


Рисунок 3 – Кривая ТГ мономера ДГЭ

Отметим, что между условиями протекания реакций конденсации (каждую из которых можно рассматривать как модельную реакцию для (со)полипроцессов и структурой новых мономеров (каждый из которых является модельным соединением элементарного звена для более сложных структур, включая и (со)полимеры) существует генетическая связь.

2. Синтез и свойства новых (со)полимеров.

Рассмотрим основные закономерности протекания неравновесной (со)поликонденсации при образовании простых ароматических полиэфиров по механизмам $SN2Ar$, $SN2R$, и (со)полигетероциклизации в растворе при повышенной температуре при синтезе по обобщенной схеме.

Путем совмещения неравновесной со(поли)конденсации и (со)полигетероциклизации «в одном реакторе» (схема 1) синтезированы и идентифицированы (со)полимеры, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в их структуре – фенильные радикалы с новыми мостиковыми группировками, простая эфирная связь, оксиматные группы и пиррольные циклы.

В таблице 3 представлены брутто- и структурные формулы (со)полимеров:

Таблица 3 – Структурные формулы новых (со)полимеров

Брутто-формула	Структурная формула полимера	Сокращенное обозначение
$C_{29}H_{22}O_4N_2$	$[-O-N=C(CH_3)-Ar'-C(CH_3)=N-O-Ar''-]_n$	ПФЭКО-I
$C_{57}H_{44}O_7N_2$	$[-O-N-C(CH_3)-Ar'-C(CH_3)=N-O-Ar''-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-Ar''-]_n$	ПФЭКО-II
$C_{42}H_{38}O_6N_4$	$[-O-N=C(CH_3)-Ar-C(CH_3)=N-O-CH_2-]_n$	ПФЭКФО
$C_{55}H_{44}O_5N_4$	$[-Pyr-C_6H_4-Pyr-Ar-]_n$	ПФЭКПО

где $Ar = (Ar'-C(CH_3)=N-O-Ar''-O-N=C(CH_3)-Ar')$

Строение и состав полученных (со)полимеров подтверждены данными элементного анализа и ИК- спектроскопии, представленными в таблице 4.

Таблица 4 – Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии синтезированных (со)полимеров:

Полимер	ν , cm^{-1}	Элементный анализ		
		C, %	H, %	N, %
ПФЭКО-I $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$	768,833,1497,1587(-Ph-); 1365(-CH ₃ sym.);1233(Ph-O-Ph); 1406-1412(>C=N-O); 1665,1643 (>C=O)	75,54 75,32	4,23 4,76	6,35 6,06
ПФЭКО-II $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{O}_7\text{N}_2$	768,833,1497,1587(-Ph-); 1365(-CH ₃ sym.);1233(Ph-O-Ph); 1406-1412(>C=N-O); 1665,1643 (>C=O);	78,65 78,80	5,16 5,07	3,34 3,23
ПФЭКФО $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$	1053(-CH ₂ -O-);1235(Ph-O-Ph); 1647,1675 (>C=O); 1406-1412(>C=N-O)	73,05 72,62	5,75 5,48	8,24 8,07
ПФЭКПО $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}_4$	721,764,1306,1498, 1590 (-Pyr-; -Ph-); 1237(Ph-O-Ph); 1647,1675(>C=O); 3400(-NH)	78,14 78,57	4,91 5,24	6,35 6,67

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Синтез полифениленэфиркетоноксида - I (ПФЭКО-I)

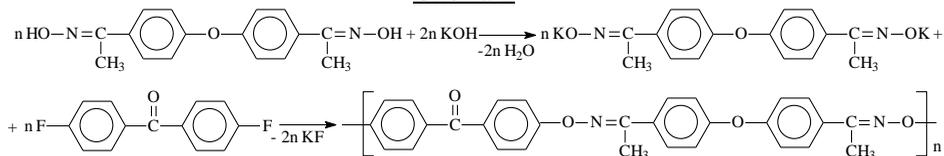
С учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения $\text{SN}2\text{Ar}$, которые используются при синтезе ароматических полиэфиров нами разработаны три способа получения ПФЭКО-I:

- первый способ с использованием только 4,4'-дифтордифенилкетона и калиевого дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилового эфира;
- второй способ с использованием только 4,4'-дифтордифенилкетона и нового калиевого дикетоксида НДКО-I;
- третий способ непрерывный, «в одной кастрюле», согласно обобщенной схеме 1, начинается с использования калиевого дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилового эфира и 4,4'-дихлордифенилкетона с образованием на первом этапе нового калиевого дикетоксида НДКО-I, далее, действуя эквимольным количеством 4,4'-ДФДФК, получаем ПФЭКО-I.

Рассмотрим подробнее каждый из способов.

Первый способ. В предлагаемом нами способе получения ПФЭКО-I реакция нуклеофильного замещения $\text{SN}2\text{Ar}$ протекает при температуре 165 °C в ДМСО при взаимодействии эквимольных количеств (0,5 моль/л) калиевого диоксида 4,4'-диацетилдифенилового эфира с 4,4'-дифторбензофеноном по схеме 2:

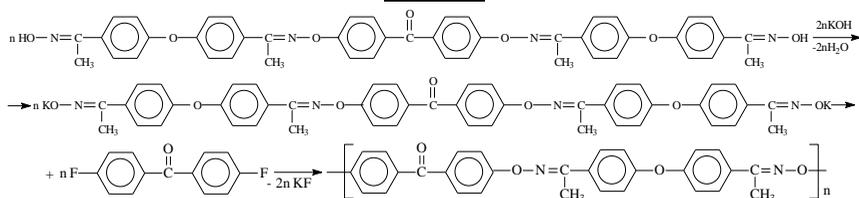
Схема 2



Перед основной реакцией поликонденсации ДКОДАцДФЭ предварительно превращался в сопряженный ему диоксиматный дианион, являющийся супернуклеофилом. Для этого в качестве сильного основания нами использовалась гидроксид калия и K_2CO_3 , соотношение ДКОДАцДФЭ: $\text{KOH}:\text{K}_2\text{CO}_3=1:2:0,15$ (моль). Добавка K_2CO_3 способствует протеканию реакции поликонденсации.

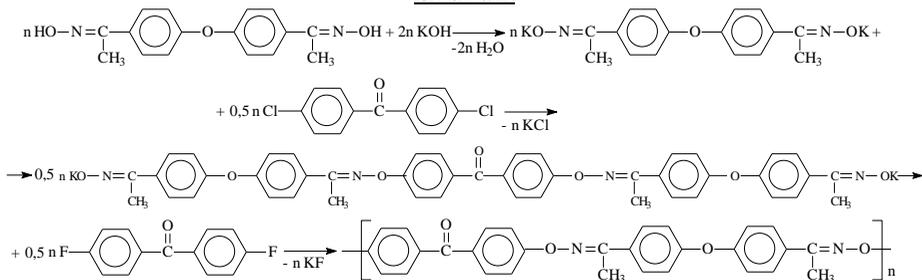
Второй способ. Здесь реакция нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$ протекает при температуре 165°C в ДМСО при взаимодействии эквимольных количеств (0,5 моль/л) ранее полученного калиевого дикетоксимата НДКО-I с 4,4'-дифтордифенилкетон по схеме 3:

Схема 3



Третий способ. Реакцию проводили по непрерывной схеме 4:

Схема 4



Отметим, что каждый из разработанных способов давал один и тот же продукт, ИК-спектр которого приведен на рисунке 4.

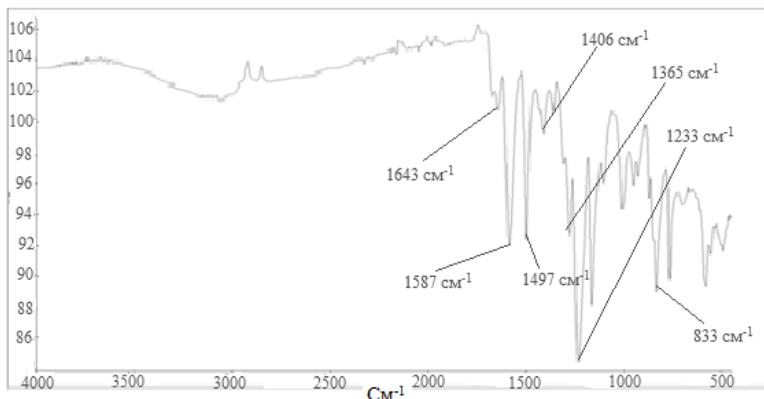


Рисунок 4 – ИК-спектр ПФЭКО-I

В виду того, что ПФЭКО-I был синтезирован нами впервые, ниже в таблице 5 и на рисунке 5 представлен комплекс исследований, который позволил найти оптимальные условия получения ПФЭКО-I по схеме 2.

Таблица 5 – Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭКО-I от концентрации ДКО ДАцДФЭ в реакционной смеси и времени синтеза

C=0,5 моль/л		t = 165 °С; K ⁺		C=0,5 моль/л	
t, °С	$\eta_{пр}$ дл/г	C, моль/л	$\eta_{пр}$ дл/г	τ , ч	$\eta_{пр2}$ дл/г
155	0,31	0,3	0,35	4	0,34
160	0,46	0,4	0,41	5	0,41
165	0,52	0,5	0,52	6	0,52
170	0,51	0,7	0,46	7	0,53

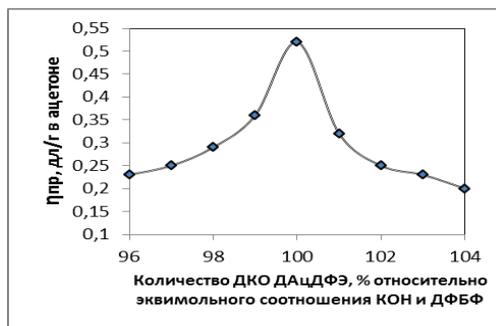


Рисунок 5 – Зависимость приведенной вязкости ПФЭКО-I от мольного соотношения исходных соединений

Ранее была исследована кинетика реакции калиевого дифенолята диана с 4,4'-дихлордифенилкетонем и найдены константы скорости мономерной и полимерной стадии. Нами были продолжены эти исследования при 150 °С с последующей экстраполяцией зависимостей $\lg k_1$, $\lg k_2 - f(t)$. Было найдено, что при 165 °С $\lg k_2$ становится равным $\lg k_1$.

Таким образом, при синтезе ПФЭКО-I согласно вышеприведенной схеме наилучшие результаты были достигнуты при концентрации исходного реагента дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира $\approx 0,5$ моль/л, время синтеза полимера 6 часов, температура синтеза 165 °С. Реакция проводилась в атмосфере азота. Приведенная вязкость ПФЭКО-I в ацетоне $\eta_{\text{пр}} = 0,52$ дл/г. Выход 98 %.

ПФЭКО-I проявляет относительно хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред: H_2SO_4 (10 %), $\text{HCl}_{\text{разб}}$, а также NaOH (10 %) при температуре 20 °С, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образца (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов практически не наблюдалось, через месяц потери массы составляли не более 1,5 %.

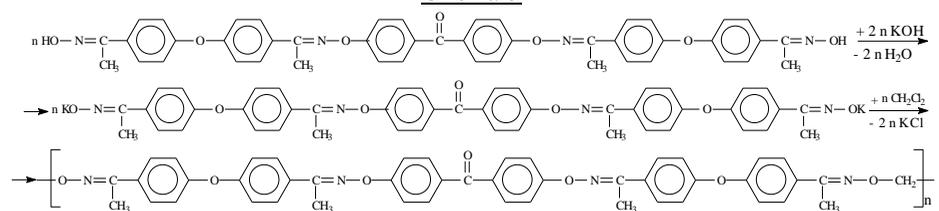
Характер термомеханической кривой ПФЭКО-I указывает на то, что синтезированный полимер имеет достаточно высокие температуры стеклования 110 °С и течения 250 °С. Термогравиметрический анализ образца полимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 500-700 °С, коксовый остаток – 50 % при 870 °С (рисунки б).

Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО)

Проведен синтез сополимера ПФЭКФО, аналогично ПФЭКО-I, тремя способами:

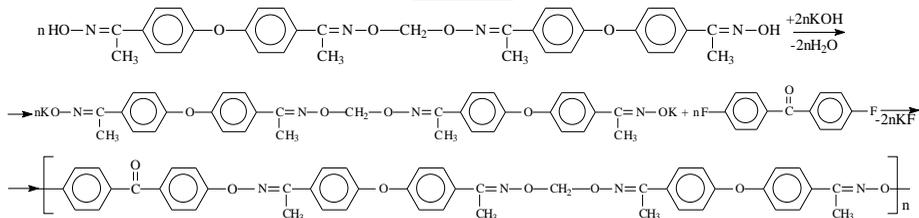
Первый способ: на основе синтезированного НДКО-I и хлористого метилена в ДМСО согласно схеме 5:

Схема 5



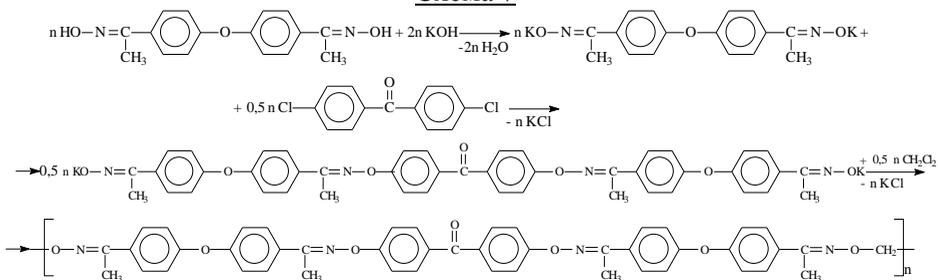
Второй способ: на основе синтезированного мономера НДКО-II и 4,4'-дифтордифенилкетона. Реакцию проводили в ДМСО аналогично синтезу ПФЭКО-I по схеме 6:

Схема 6



Третий способ: «в одной кастрюле» на основе ДКО ДАЦДФЭ, 4,4'-ДХБФ и хлористого метилена по схеме 7:

Схема 7



Изучением закономерностей протекания неравновесной сополиконденсации при получении ПФЭКФО первым способом установлено, что оптимальными условиями его синтеза является температура 80 °С, концентрация НДКО-I 0,5 моль/л, использование катализатора переносчика фаз – тетрабутиламмоний бромид (соотношение НДКО-I : ТБАБ = 5:1 (моль), оптимальное мольное соотношение НДКО-I : хлористый метилен = 1:8 (моль), время синтеза – 6 часов.

Сополимер содержит регулярно чередующиеся фенильные ядра, кетогруппы, простую эфирную связь, оксиматные группы и метиленовый мостик. Выход продукта – 97 % по НДКО-I.

Термогравиметрический анализ полимера показал, что при нагревании на воздухе до 220 °С потери массы не наблюдается, затем в интервале 220 – 250 °С происходит 20 % потеря массы. При дальнейшем нагревании от 510 °С до 700 °С происходит полная потеря массы.

Полимер растворяется в ацетоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, имеет приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}} = 0,6$ дл/г.

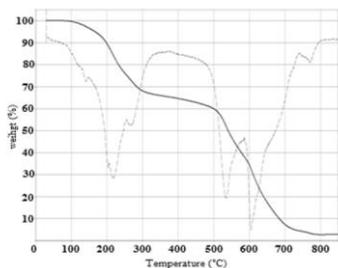
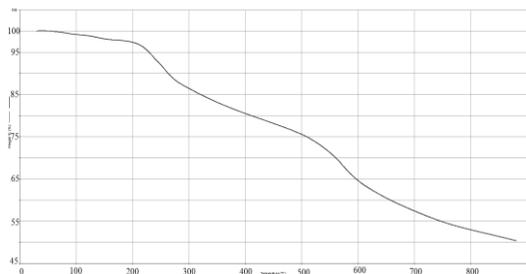
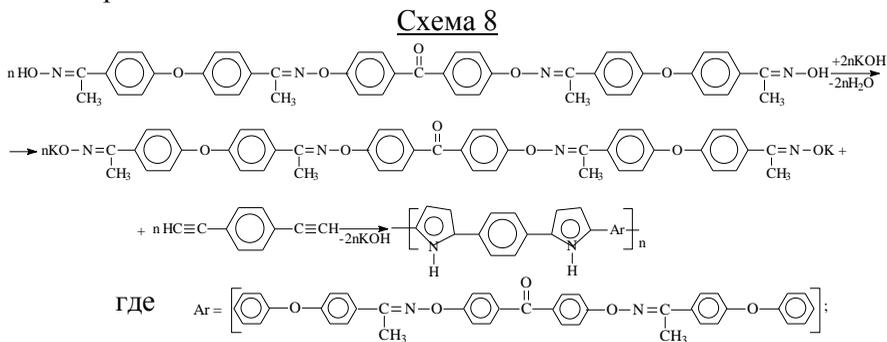


Рисунок 6 – Кривая ТГ ПФЭКО-I Рисунок 7 – ТГ и ДТГ ПФЭКПО

Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)

Сополигетероциклизацией в ДМСО при повышенной температуре синтезированного мономера НДКО-I с 1,4-диэтинилбензолом получен сополимер по схеме 8:



Реакцию проводили в ДМСО при концентрации мономеров 0,4 моль/л, температура – 120 °С. Сополимер содержит регулярно чередующиеся кето-группы, простую эфирную связь, оксиматные группы и пиррольные циклы. Выход продукта – 94 %. Полимер имеет приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}} = 0,51$ дл/г. Данные термогравиметрического анализа на воздухе образцов полимера показали, что в области 160 - 200 °С наблюдается уменьшение скорости потери массы с ростом температуры, что можно объяснить термическим структурированием полимера. В области интенсивной потери массы в интервале температур 400 - 600 °С потеря массы составила 30 % от первоначальной (рисунок 7).

Таким образом, в найденных нами оптимальных условиях синтезированы полимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов - арильные радикалы с различными мостиковыми группировками, простая эфирная связь и оксиматные группы. При этом, полученные полимеры и сополимеры обладают высокой тепло-, термо-, химстойкостью,

уникальными физико-химическими характеристиками, а также растворимостью в ряде органических растворителей, что позволит использовать эти полимеры в качестве суперконструкционных полимерных материалов в различных отраслях промышленного производства.

3. Модификация ПБТ и ПВХ добавками ПФЭКО-I и ПФЭКФО

Исходя из химического строения ПФЭКО и ПФЭКФО-I, нами исследовалась возможность их использования в качестве модифицирующей добавки в композициях с ПБТ и ПВХ с целью улучшения эксплуатационных качеств изделий из последних. Основой для полимерной композиции являлись ПБТ марки-901 и ПВХ марки 40-13А. Получали композиции, содержащие 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 % модификатора.

Для всех композиций определяли показатель текучести расплава. Наименьшие значения ПТР имеют композиции ПБТФ-901 и ПВХ 40-13, содержащие 0,2 % ПФЭКФО. По всей видимости, это связано с увеличением молярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПБТ и ПФЭКФО при данной температуре.

Для данных композиций, содержащих 0,2 % ПФЭКФО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как предел текучести и модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве, скорость горения.

Для композиции ПБТ-901 с 0,2 % ПФЭКФО в 2 раза увеличивается модуль упругости при растяжении, а ударная вязкость по Изоду без надреза уменьшается в 2 раза. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, резко возрастает устойчивость ПБТ-901 к горению: скорость горения модифицированного образца 65 мм/мин, тогда как не модифицированного образца ПБТ-901 – 114 мм/мин.

Таким образом, по комплексу положительного воздействия ПФЭКФО в малых количествах (0,2 % масс.) может выступать в качестве химически модифицирующей добавки к ПБТ.

Выводы:

1. Впервые на основе калиевого диоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 1,4-диэтинилбензола, хлористого метилена, 4,4'-дихлордифенилкетона, 4,4'-дифтордифенилкетона, взятых в рассчитанных мольных соотношениях, в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде синтезированы новые бифункциональные соединения со степенью конденсации $n = 2$, а также реакцией неравновесной высокотемпературной поликонденсации получены полимеры и сополимеры на их основе, которые обладают новым сочетанием химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы – простая эфирная связь – оксиматные группы - пиррольные циклы).
2. Найдены оптимальные условия проведения и изучены основные закономерности синтеза новых полигетероариленов: температурные режимы, концентрация исходных реагентов, время проведения синтеза.
3. Методами элементного анализа, ИК- и ЯМР- ^1H -спектроскопии доказано строение полученных новых мономеров и (со)полигетероариленов.
4. Исследованы основные свойства полученных полигетероариленов: растворимость в органических растворителях, вязкость, химическая стойкость, а также проведен их термический анализ (ТГ, ДТГ, ДСК).
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 композициях с полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом, с целью улучшения эксплуатационных качеств изделий из них.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в ведущих рецензируемых журналах

1. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Роль реакций образования гомо- гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН.-№3(41)2011.-С.234-241
2. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р. Синтез и свойства новых полиформальоксиматов // Известия КБГУ.- Том 2.-2012.-С.118-121
3. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Леднев О.Б. Новые ароматические полимеры карбо - и гетероциклического строения и их композиты с полиалкилентерефталатами // Известия КБГУ.- Том 2.- 2012.- С.12-13
4. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополиэфирпирролформальоксимата // Известия КБГУ.- том 3.- №4.- 2013.-С.106
5. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Жанситов А.А. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы // Известия КБГУ.- том 3.- №4.- 2013.- С.108

Патенты на изобретения

1. Патент РФ на изобретение № 2466153 «Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Киржинова И.Х. Опубликовано 10.11.2012.
2. Патент РФ на изобретение № 2477271 «Моно- и дикетимины на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида и гуанидина и способ их получения». Авторы: Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Лигидов М.Х., Киржинова И.Х., Гашаева Ф.А. Опубликовано 10.03.2013.
3. Патент РФ на изобретение № 2537402 «Способ получения полифениленэфиркетоноксимата». Авторы: Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. Опубликовано 10.01.2015.

Другие публикации

1. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Казанчева Ф.К., Бажева Р.Ч. Кинетика реакции взаимодействия динатриевой соли 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, 4,4'-дихлордифенилкетонем, 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)этенем // Материалы IV Международной научно-практической конференции.-Нальчик.2008.-С.94-96

2. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Бегретов М.М. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные фрагменты // Материалы I заочной Республиканской научно-практической конференции аспирантов, соискателей, молодых ученых и специалистов «Исследовательский потенциал молодых ученых- взгляд в будущее».- Нальчик. 2010.- С.34-37
3. Гашаева Ф.А., Квашин В.А. Синтез полипирролов реакцией полигетероциклизации // Материалы Международной научной конференции - «Перспектива-2010».-Том IV.- Нальчик.2010.-С.196-198
4. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хараев А.М., Казанчева Ф.К. Влияние природы галогена в дигалогенбензофеноне на скорость реакции при синтезе ароматических полиэфиркетонов // Материалы V Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы».- Нальчик.2009-С.147
5. Гашаева Ф.А., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Миляева З.Р., Балаева М.О. Получение и свойства полиэфирсульфоноксимата, полифениленэфиркетонноксимата // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2012». Нальчик.2012.-С.360-364
6. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р. Полифениленэфиркетонноксимат и способ его получения // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива-2011».Нальчик.2011.- С.129-131
7. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р. Новые полимеры на основе 4,4'-диацетилдифенилового эфира // Материалы VII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы».- Нальчик.2011.- С.94-97
8. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р. Новые полимеры на основе калиевого дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида и их композиты с промышленными полимерами // «Новое в полимерах и полимерных композитах». №3. Нальчик.2012.-С.31-32
9. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Миляева З.Р. Новые полимеры на основе дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксидового эфира // «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР». Нальчик.2011.- С.38-41
10. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Разработка полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные фрагменты // «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР». Нальчик.2011.- С.24-26