

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования Кабар-
дино-Балкарский государственный университет им.
Х.М. Бербекова**

На правах рукописи

Кожемова Карина Руслановна

**Синтез новых пирролсодержащих мономеров и полимеров
реакцией (поли)гетероциклизации**

Специальность 02.00.06- высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Мусаев Юрий Ибрафирович

Нальчик- 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
I.1. Способы получения, свойства и применение пирролов и полипирролов.....	10
I.2. Реакция Трофимова Б.А. как способ получения пирролов.....	14
I.2.1. Основные закономерности реакции гетероциклизации.....	15
I.2.2. Механизм реакции гетероциклизации.....	17
I.2.3. Этинилпроизводные и кетоксимы как исходные мономеры при синтезе пирролов и полипирролов.....	21
I.2.4. Побочные реакции на стадии образования пиррольного цикла N-винилирования, O-винилирования, перегруппировка Бекмана.....	24
I.3. Закономерности синтеза простых ароматических полиэфиров методом неравновесной высокотемпературной поликонденсации.....	26
I.4. Полибутилентерефталат и поликарбонат матрицы для новых полимерных композиционных материалов.....	31
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	38
II.1. Исходные вещества и их очистка.....	38
II.2. Синтез исходных премономеров	42
II.2.1. Получение дикетона 4,4'-диацетилдифенилоксида и ароматического дикетоксима на его основе.....	44
II.3. Получение новых мономеров, содержащих дикетоксимные и диэтинильные группы.....	48
II.3.1. Синтез дикетоксима, содержащего пиррольные циклы, на основе калиевого дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтинилбензола... ..	48
II.3.2. Синтез нового диэтинилсодержащего мономера на основе калиевого дикетоксимата 4,4'-ДАцДФО и п-диэтинилбензола.....	48
II.3.3. Синтез модельного соединения ДПМС-1, содержащего два пиррольных цикла, на основе дикетоксима ДАДФО и этинилбензола....	49
II.4. Синтез полимеров.....	50

II.4.1. Синтез полифениленэфирпиррола (ПФЭП) на основе 1,4 - диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида.....	50
II.4.2. Синтез полифениленэфирпирролформальоксимата.....	51
II.4.3. Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата	51
II.4.4. Синтез универсального модификатора полифениленэфиркетонпирролформальоксимата	53
II.5. Модифицирование поликарбоната и полибутилентерефталата.....	54
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
III.1. Синтез исходных премономеров и мономеров	57
III.2. Получение новых пирролсодержащих мономеров и модельного соединения на основе дикетоксима 4,4 ¹ -диацетилдифенилоксида, нахождение оптимальных условий проведения реакций	66
III.3. Исследование закономерностей полигетероциклизации при синтезе полифениленэфирпиррола	79
III.4. Особенности синтеза новых сополимеров, содержащих пиррольные циклы.....	87
III.5. Физико-химические свойства синтезированных мономеров и (со) полимеров.....	93
III.6. Модификация полибутилентерефталата и поликарбоната полифениленэфиркетонпирролформальоксиматом.....	101
ВЫВОДЫ	106
ЛИТЕРАТУРА.....	108

Обозначения и сокращения

1. ПМ – премономер
2. ПСМ – пирролсодержащий мономер
3. ДМСО – диметилсульфоксид
5. ДПМС – дипирролсодержащее модельное соединение
6. ТГА – термогравиметрический анализ
7. ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ
8. ДТА – дифференциально-термический анализ
9. ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
10. ПБТФ – полибутилентерефталат
11. ПФЭКПО – полифениленэфиркетонпирролоксимат
12. ПФЭКПФО – полифениленэфиркетонпирролформальоксимат
13. ПФЭП – полифениленэфирпиррол
14. ПФЭПФО – полифениленэфирпирролформальоксимат
15. ПК- поликарбонат

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Среди полисопряженных систем важное место занимают полипирролы, которые являются электропроводящими полимерами, обладают фоточувствительностью, антикоррозийной активностью, что способствует их применению для создания амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, а также сенсорных экранов. Физико-химические свойства, включая наличие электрической проводимости, привлекают интерес к всестороннему изучению закономерностей их синтеза. Полипирролы перспективны для получения на их основе покрытий, обладающих антистатическими и антикоррозионными свойствами [1].

За последние годы было получено значительное количество пирролов и полипирролов, которые нашли свое применение в различных областях техники и медицины. К ним относятся синтезированные перспективные прекурсоры новых электропроводящих и электрохромных полипиррольных материалов, существующих в виде нанопленок. Некоторые из искусственно синтезированных химических ансамблей, содержащих пиррольный цикл, приближаются по строению к важным биологическим природным соединениям с пиррольными циклами, например, витамину В12, гемоглобину, хлорофиллу [2,3,4].

В 1970 году Трофимовым Б.А. была открыта реакция получения пирролов и N-винилпирролов в результате реакции кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО – сильное основание. После открытия этой реакции из дорогих и экзотичных пирролы и N-винилпирролы превратились в дешевые и доступные органические соединения, некоторые из которых могут быть использованы при синтезе полипирролов. Исследования закономерностей данной реакции с использованием различных исходных кетоксимов и этинилпроизводных в настоящее время продолжаются [5].

В связи с вышесказанным, **объектами** исследований являлись процессы синтеза пирролсодержащих мономеров и полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, с использованием реакции гетероциклизации Трофимова.

Предметом наших исследований являются синтезы новых ароматических мономеров, содержащих простые эфирные связи, кетоксимные $C(CH_3)=N-O-$, этинильные группы, пиррольные циклы, а также (со)полимеров на их основе с использованием реакции полигетероциклизации.

Целью настоящей работы является: синтез новых мономеров на основе дифенилового эфира, содержащих кетоксимные, этинильные группы и пиррольные циклы; разработка методов синтеза полимеров на основе синтезированных мономеров (полифениленэфирпиррола, полифениленэфиркетонпирролоксимата, полифениленэфиркетонпирролформальдоксимата); получение полимерных материалов на основе промышленных марок поликарбоната и полибутилентерефталата, путем их модификации синтезированными сополимерами; исследование основных физико-химических свойств синтезированных мономеров, полимеров и композитов.

Руководствуясь поставленными целями, мы решали следующие **задачи:**

- синтезировать и идентифицировать мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы - простая эфирная связь - оксиматные группы - пиррольные циклы);
- расширить структурный ассортимент пирролсодержащих мономеров;
- реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных дикетоксимов и диэтинилпроизводных получить (со)полифениленэфирпирролы заданного строения;
- с учетом особенностей SN_{2Ar} механизма реакции неравновесной поликонденсации при повышенных температурах, химического строения исходных

мономеров, разработать оптимальные схемы поэтапного получения различных мономерных и (со)полимерных структур пирролов и полипирролов;

- для новых мономеров и полимеров определить основные физико-химические свойства, провести термические (ТГА, ДТГ, ДСК) анализы;
- модифицировать поликарбонат и полибутилентерефталат синтезированным сополимером и изучить их технологические свойства

Научная новизна. Впервые синтезированы мономеры на основе дикетоксида 4,4'-диацетилдифенилоксида, содержащие оксиматные, этинильные группы, пиррольные циклы, на их основе получены (со)полигетероарилены с пиррольными циклами в основной цепи. Проведены физико-химические исследования полученных образцов. Приготовлены образцы поликарбоната и полибутилентерефталата, модифицированные полифениленэфиркетонпирролформальоксиматом. По способу получения полимерных структур зарегистрировано ноу-хау: Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения полимерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и нанокompозиты» от 19. 05. 2014 г.

Настоящая работа 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", госконтракт №11358p/20523 от 14.01.2013 г.) в НОЦ «Полимеры и композиты» ХФ (КБГУ).

Получен патент РФ №2537402 Способ получения полифениленэфиркетоноксимата / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.

Поданы три заявки на патенты РФ:

1. Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О.- Заявка № 2014116368 от 15.04.2014
2. Дикетоксимный мономер, содержащий пиррольные циклы, и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. - Заявка №2014123574 от 09.06.2014

3. Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент, и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаев Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О. - Заявка № 20141115573 от 08.04.2014

Практическая значимость. Расширен структурный ассортимент диоксиматов и диэтинилсодержащих мономеров. Диоксиматы, содержащие пиррольные циклы, могут быть использованы при синтезе различных классов полимеров с регулируемым комплексом технологических свойств: простых и сложных полиэфиров, эпоксидных смол, полипирролов.

Реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных ароматических дикетоксимов и диэтинилпроизводных получены (со)полифениленэфирпирролы заданного строения. Найдены оптимальные условия полигетероциклизации, что позволило получить растворимые в органических растворителях (со)полифениленэфирпирролы с высоким выходом.

Структурный дизайн синтезированных продуктов строился таким образом, чтобы химическая природа составляющих фрагментов будущих модификаторов способствовала хорошей совместимости с промышленными полимерами (полиалкиленами, сложными и простыми эфирами, поликарбонатом, полиалкилентерефталатами), а также способствовала их хорошей адгезии к матрицам различной природы.

При изучении технологических свойств композитов поликарбоната и полибутилентерефталата, модифицированных сополигетероариленом с пиррольными циклами, было установлено, что введение 0,1-1% модификатора способствует улучшению физико-химических свойств использованных матриц, в частности, повышает их термостойкость и огнестойкость.

Результаты исследований используются в образовательном процессе при чтении курса «Теоретические основы органической химии» для студентов 4 курса и магистров химического факультета.

Личный вклад автора. Все экспериментальные исследования проводились автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач, методов и объектов исследования, трактовка и обобщение полученных

результатов, а также написание научных статей выполнено при участии научного руководителя д.х.н., профессора Мусаева Ю.И.

Часть исследований выполнена в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ (д.х.н., профессор Кушков Х.Б.) и в сотрудничестве с ведущими академическим институтом (ИНЭОС РАН).

Автор выражает глубокую признательность доценту КБГУ Мусаевой Э.Б. за участие в совместных исследованиях и обсуждении результатов, а также аспирантам Гашаевой Ф.А., Балаевой М.О. и к.х.н. Жанситову А.А.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2011» (Приэльбрусье); II Республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты» (г. Нальчик, 2012); 7 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Приэльбрусье, 2011); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2012» (Приэльбрусье, 2012); III Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (г. Нальчик, 2013); Международной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Перспектива-2013» (Приэльбрусье, 2013); 9 Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Новый Афон, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в журнале, рецензируемом ВАК РФ.

Глава I. Литературный обзор

I.1. Способы получения, свойства и применение пирролов и полипирролов

В последние годы растет интерес к исследованию новых путей получения, анализу свойств и поиску возможных направлений использования проводящих полимеров, таких как полиацетилен, полипиррол, политиофен, полифенилен. Полипирролы среди этих полимеров занимают особое место в связи с высокой химической устойчивостью, хорошей электропроводностью и другими технологическими полезными свойствами. Они имеют большие перспективы применения в качестве активного компонента мембран, электрохимических сенсоров и электродных материалов, полупроводниковых теристоров и транзисторов, световодов [6]. Возможность изготовления и использования в виде тонких пленок, высокая энергоемкость, небольшой вес – таковы преимущества полипиррольных электродов [7]. Кроме того, такие электроды из-за химической инертности не меняют своей конфигурации при работе в источниках тока [8], т.е. обладают хорошими эксплуатационными качествами [9].

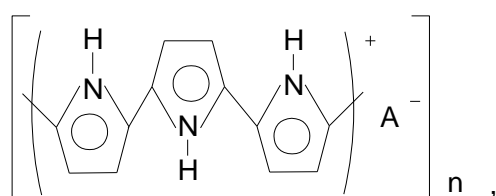
В ближайшее время на основе полипирролов, обладающих также фоточувствительностью, предполагается создать реально плоские телевизорные экраны и дисплеи компьютерных мониторов, конденсаторы, электронные оптические переключатели, фотопреобразователи и элементы памяти компьютеров.

Благодаря биологической активности пиррольных циклов, полипирролы применяются и в медицине. Следует отметить созданные перспективные прекурсоры новых электропроводящих и электрохромных полипиррольных материалов, существующих в виде наноплёнок. Полученные новые структуры по своей сложности приближаются к биологически важным природным соединениям.

В 21 веке уже известно большое количество мономеров и полимеров различного строения, содержащих пиррольные фрагменты. Из литературных

источников известно [10,11,12], что полипирролы в зависимости от структуры исходных мономеров получают реакциями химической или электрохимической полимеризации, при этом пиррольные фрагменты или пиррольные циклы могут входить либо в состав основной цепи полимера (полимеризация пирролов), либо как боковые ответвления (полимеризация N-винилпирролов). В первом случае полимерная цепь образуется за счет химических превращений пиррольного цикла, во втором - за счет винильной группы.

Электрохимический способ полимеризации пиррола. При электрополимеризации пиррола образуется следующая структура [13-15]:



где A^- - анион.

:

В качестве основного материала рабочего электрода при электросинтезе полипиррола используются коррозионностойкие металлы, стабильные при высоких потенциалах на аноде: Pd, Pt, Au, Yr, Rh, а также углеродные материалы (стеклоуглерод, графит) и проводящее стекло [16,17]. Появились сообщения об использовании при электрополимеризации электродов из нержавеющей стали, Ta, Nb, Al, Fe, Ti, Cu, Cr, Ni, [18,20,21].

В результате реакции на поверхности электрода образуется пленка полипиррола, обладающая высокой электропроводностью. Свойства пленки и детальный механизм ее образования зависят от условий проведения электрополимеризации: pH среды, природы растворителя, напряжения, силы тока, концентрации мономера и фонового электролита [22-23].

Следует отметить, что физико-механические свойства пленок, их морфология и электрохимическое поведение зависят от условий получения, приро-

ды растворителя, рН электролита, чистоты и концентрации мономера, природы и концентрации фонового электролита [24-26].

Степень окисления пиррола при электрополимеризации также зависит от условий синтеза и колеблется от 0,1 до 0,5. Для того, чтобы пленки получались проводящими, окисление следует проводить при напряжении 0,65 – 0,80 В, при большем напряжении электропроводность пленки снижается.

Электрополимеризацию пиррола проводят в различных средах (как в водных, так и в неводных) – дихлорэтано, ацетонитриле, пропиленкарбонате и других растворителях [27,28]. В апротонных диполярных растворителях (гексаметилфосфамид, N,N- диметилформамид, ДМСО и др.) пленка не образуется, если нуклеофильность растворителя не ослабить добавлением протонной кислоты [29].

Полипиррольные пленки можно получить из растворов нитратов (основных, кислых или нейтральных) методами кулонометрии и вольтамперметрии, т.е. электроосаждением [30,31], причем лучшее качество пленок получается при использовании слабокислых и нейтральных растворов. Было установлено, что рост пленки начинается с нуклеарного процесса, подобного нуклеации металлической пленки.

К преимуществам электрохимической полимеризации следует отнести высокий выход по току (близкий к 100 %) и возможность получать пленку нужного размера, контролируя процесс подачей необходимого количества электричества, силы тока и конкретного напряжения.

Недостатком процесса электрополимеризации является то, что образующиеся пленки полипиррола невысокой молекулярной массы, хрупкие, не растворимы в органических растворителях.

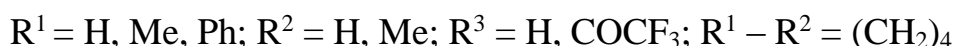
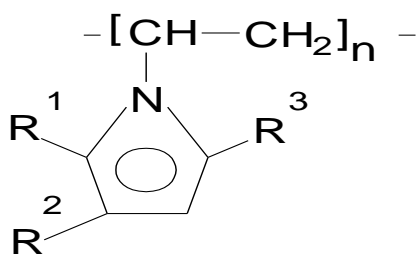
Химический способ полимеризации пиррола. Известно, что при окислении пиррола образуется порошок черного цвета – полипиррольная сажа [32]. Реакцию окисления пиррола проводят в присутствии таких окислителей, как соли Fe^{+3} , Cu^{+2} . Чаще всего в качестве окислителя используется $FeCl_3$, а в качестве растворителей – вода, бензол, метанол, ацетон, хлороформ, АПДР

(N,N-диметилформаид, диметилсульфоксид и др.). Использование бинарной системы $\text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3$ облегчает управление и контроль реакции окисления пиррола.

Свойства и выход полипиррола зависят от природы растворителя и окислителя, концентрации мономера, соотношения пиррол – окислитель, времени проведения процесса и температуры.

Образующаяся в процессе химической полимеризации пиррола полипиррольная сажа очень трудно поддается переработке для получения пленочного материала, в том числе и прочных покрытий на подложках [32,33].

Полимеризация N-винилпирролов. Полимеры, содержащие пиррольные циклы в боковой цепи, получают при полимеризации N-винилпирролов. Так, в работах [34,35] радикальной полимеризацией были получены полимеры следующего строения:



В качестве катализатора использовался динитрил азобисизомаляной кислоты. Были изучены основные закономерности реакции: влияние заместителей в молекуле мономера, температуры, продолжительности синтеза, концентрации инициатора на молекулярную массу и выход полимера.

Инициировать полимеризацию можно также с помощью галогенпроизводных. Механизм такой полимеризации связан с переносом заряда [36,37,38]. В результате изучения такой специфической полимеризации производных N-винилпиррола теория и практика полимерной химии обогатилась рядом новых фактов.

Следует отметить, что большинство полимеров из производных N-винилпиррола не содержат функциональных групп, позволяющих направ-

ленно изменять их свойства. Интересные возможности в этом плане открывает сополимеризация N-виниловых с виниловыми соединениями [39,40].

Таким образом, обобщая литературные данные по синтезу полипирролов, следует отметить, что в зависимости от структуры исходных мономеров полипирролы получают реакциями химической или электрохимической полимеризации, при этом пиррольные фрагменты или пиррольные циклы могут входить либо в состав основной цепи полимера (полимеризация пирролов), либо как боковые ответвления (полимеризация N-винилпирролов). В первом случае полимерная цепь образуется за счет химических превращений пиррольного цикла, т.е. нарушается сопряжение, во втором – за счет винильной группы. Недостатками таких полимеров являются ограниченность структурных модификаций, плохая растворимость в органических растворителях, сравнительно невысокая молекулярная масса [41-43].

I.2. Реакция Трофимова Б.А. как способ получения пирролов

Традиционные методы синтеза пятичленных гетероциклов, в том числе и пирролов (реакции Юрьева, Ганча, Кнорра, Пилоти [44,45] в экспериментальной химии практически не используются, Большинство этих реакций базируются на труднодоступном сырье, являются трудоемкими и многостадийными. Многие пиррольные соединения легче выделить из природных объектов [5, 8, 18,46].

В настоящее время найдены новые эффективные методы получения пиррола и его производных различного строения [47,48].

В 1970 г. лауреатом Государственной премии РФ академиком Трофимовым Б.А. была открыта реакция получения пирролов путем гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО – сильное основание [49]. Реакция протекает очень легко с высокими выходами и открывает путь синтеза самых различных соединений, содержащих пиррольные циклы. В настоящее время продолжают интенсивные исследования в этом направлении. Опубликовано большое количе-

ство авторских свидетельств и патентов, обзоры и монографии [3, 4, 15, 50-51], защищены кандидатские и докторские диссертации.

I.2.1. Основные закономерности реакции гетероциклизации

Реакция гетероциклизации протекает при взаимодействии кетоксимов различного строения с ацетиленом или этинилпроизводными в апротонном диполярном растворителе ДМСО в суперосновной среде ДМСО – сильное основание при нагревании [52]. Ниже представлена схема реакции получения пирролов путем гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом по реакции Трофимова Б.А:

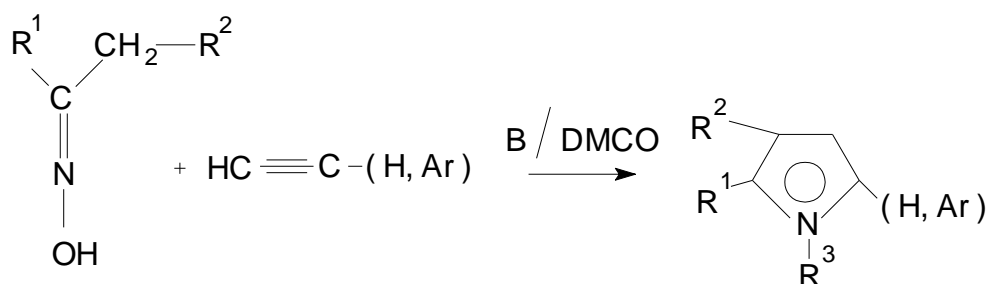


Схема 1- Реакция получения пирролов

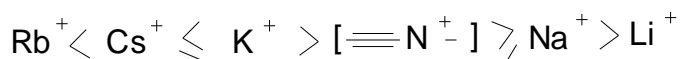
где B = MeOH, MeON = C<, [= N⁺-]⁻ OH, Me – щелочной металл;

R¹R² = алкильные, арильные, гетарильные, арилалкильные, алкенильные радикалы;

R³ = H, или -CH = CH – (H или Ar).

В качестве оснований использовались гидроокиси щелочных металлов, аммониевые четвертичные основания, алкоголяты и оксиматы.

Активность каталитической системы зависит от природы катиона; в результате исследований была установлена следующая зависимость, при которой наиболее активным является калий:



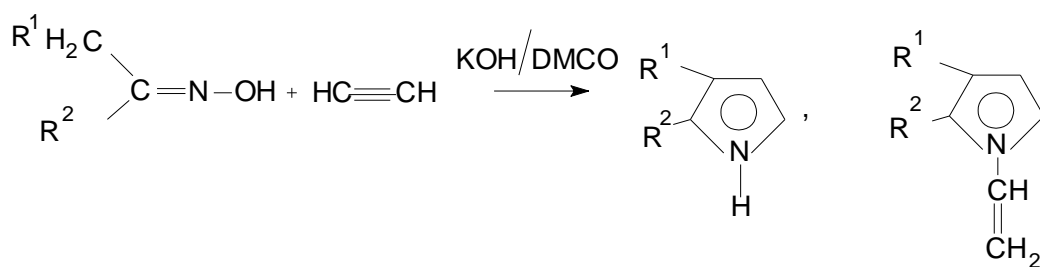
Синтез пирролов осуществляется при нагревании реагентов до 120–140 °С с 30-50 % KOH (от массы кетоксима) в среде ДМСО [53,54].

Влияние растворителя. Известно, что реакция получения пирролов более эффективно только в апротонных полярных растворителях, которые образуют в паре с сильным основанием суперосновную среду. Исследования ряда таких растворителей показали, что наилучшим оказался диметилсульфоксид [55-57]. Апротонные диполярные аналоги диметилсульфоксида образуют менее активно катализирующие образование NH- и N-винилпирролов. В эфирах, углеводородах, спиртах реакция практически не идет.

По всей видимости, ДМСО и диалкилсульфоксиды выступают в данной реакции не только как растворитель, но и как сокатализатор. По сравнению с другими не гидроксильными (бензол, диоксан, сульфолан) или гидроксильными (спирты), которые не обеспечивают нужную активность каталитической системы [58,59].

Причины столь критического воздействия ДМСО на ход реакции, по-видимому, нужно искать в свойствах системы "сильное основание – ДМСО", относящихся к классу супероснований. За счет сильной специфической сольватации катиона идет разделение ионной пары гидроокиси, что обуславливает их высокую основность [1,3,60].

Отметим, что если кетоксим имеет несимметричное строение, то при гетероциклизации образуются 2- или 2,3-производные пиррола.



Первоначально реакцию гетероциклизации проводили при пропуске ацетилен в щелочной раствор кетоксима в ДМСО, нагретый до 70-120°C. В случае избытка ацетилен на второй стадии образовывались N-винилпирролы. Таким путем были получены с высоким выходом ранее неизвестные производные пиррола и N-винилпиррола с различными заместителями в положении 2,3[61].

Основное требование для получения пиррольного гетероцикла – наличие в кетоксиме в α -положении к оксимной функции метильной или метиленовой группы, которая, как видно из схемы 1, входит в состав пиррольного кольца. Кетоксим также не должен содержать заместителей, претерпевающих изменения в присутствии щелочи.

Высокие выходы пирролов и их N-винильных производных достигаются не только при пропускании ацетилен в колбу с раствором кетоксима под атмосферным давлением, но и при проведении реакции под давлением ацетилен 10-20 атм. в автоклаве при температуре 120-140⁰С [62]. Синтез N-винилпирролов в автоклаве осуществляется при использовании большого избытка ацетилен, КОН в количестве 10-30% (мас.) и ДМСО при соотношении кетоксим: ДМСО (1:8)-(1:16) (объем), времени синтеза 1-3 часа. В этом случае выход N-винилпиррола составил 72-95 % [63,64].

При дальнейшем систематическом изучении особенностей и синтетических возможностей реакции гетероциклизации Трофимова Б.А. в качестве кетоксимов были использованы оксимы гетероциклических и циклических кетонов, алкилгетарилкетон, диалкил- и аралкилкетон, алкилциклопропилкетон, диоксимы дикетон, оксимы кетостероидов и терпеноидных кетонов. В реакцию вступают и некоторые этинилпроизводные, устойчивые в присутствии сильных оснований, и не способные к прототропной изомеризации. Более подробно об этих исходных реагентах будет сказано в ниже [65].

I.2.2 Механизм реакции гетероциклизации

В ходе систематической разработки гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в пирролы Трофимовым и его сотрудниками были предложены различные механизмы протекания реакции. Было установлено, что результаты по взаимодействию оксимов с ароматическими производными ацетилен и ацетиленом с точки зрения механизма реакции достаточно неоднозначны. Авторы работы [66] установили, что при взаимодействии диметилацетилендикарбоксилата с кетоксимами, последние присоединяются своей гидроксильной группой, образуя O-

винильные производные. Однако в работе [67] показано, что в результате таких реакций на первом этапе образуются N-винильные цвиттер-ионные промежуточные соединения, которые затем, при взаимодействии со второй молекулой ацетиленпроизводного, образуют производные пиридина.

В литературе предложены следующие механизмы гетероциклизации при протекании реакции Б.А. Трофимова [3,4,68]:

1 механизм: нуклеофильная атака этинилпроизводных карбонильной частью кетоксима:

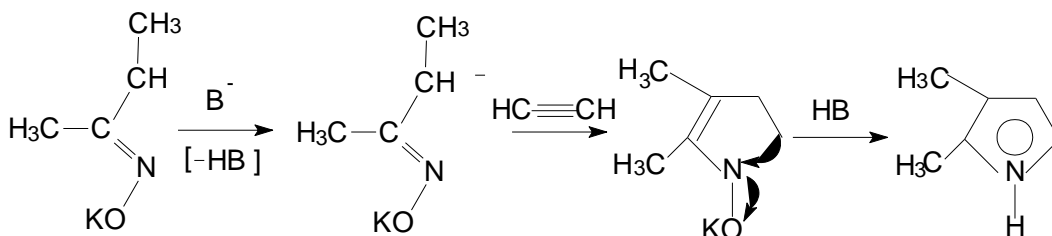


Схема 3

где В – основание

2 механизм: дегидратация кетоксима с последующим присоединением 1,3-диполя (или соответствующего винилнитрена) по тройной связи:

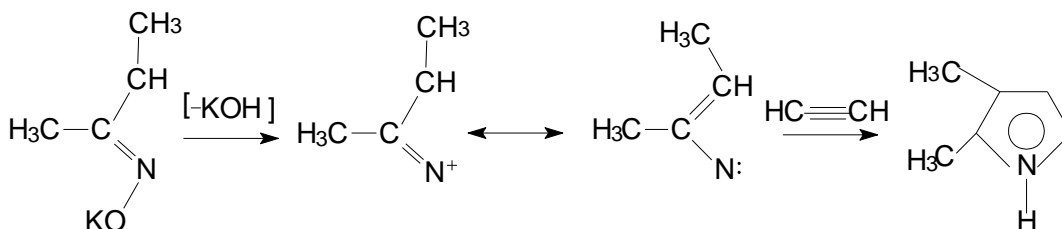


Схема 4

3 механизм: 3,3-сигматропный сдвиг в промежуточных O-винилоксимах.

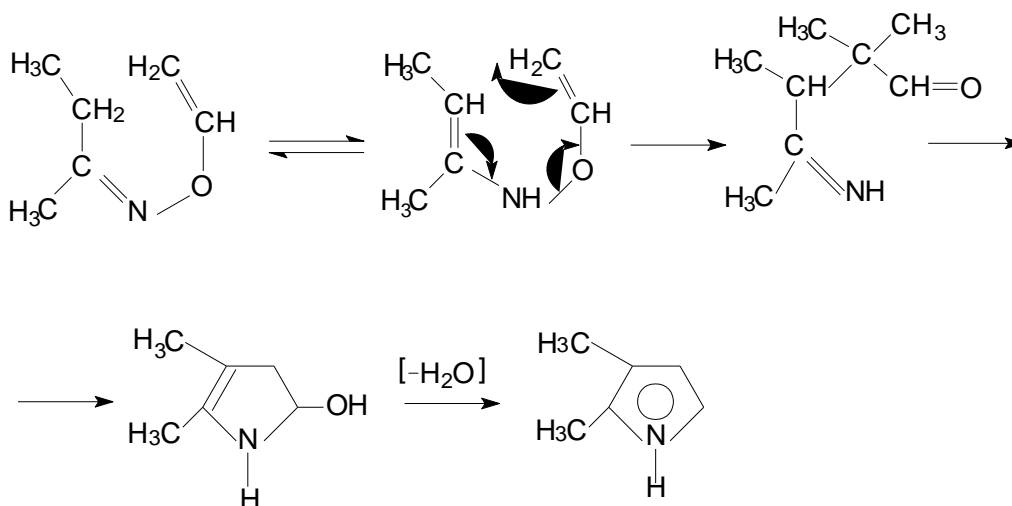


Схема 5

Имеющиеся противоречивые факты протекания реакции по первой схеме получили некоторые подтверждения. Были выделены О-винилоксимы из продуктов реакции кетоксимов с ацетиленом [13,14,68]. Также была доказана способность их превращения в пирролы в системе ДМСО – КОН. Но все же есть сомнения образуются ли О-винилоксимы при получении пирролов, если учитывать, что температура их синтеза разная. В работах [69,70] было рассмотрено и установлено, что О-винилалкилкетоксимы осмоляются при условиях синтеза пирролов (при температуре 100⁰С в системе КОН-ДМСО в течении 1,5 часов, выходом до 96%).

Образование 2,3-диметил- и 2-метилпирролов из оксимов 2,3-диметил- и 2-метилпентанона-4 авторы работы [71,72] объяснили распадом этих оксимов и образованием дианионов по схеме, аналогичной альдольной обратимой конденсации. Эти карбанионы, реагируя с ацетиленом, превращаются в пирролы по механизму 6.

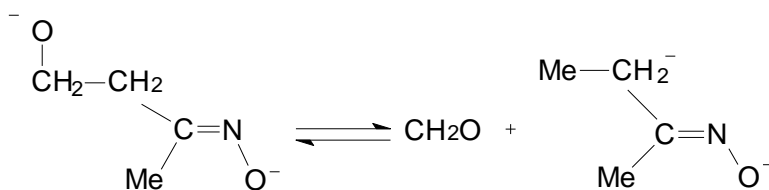


Схема 6

Аворами работ [73,74] было зафиксировано, что при разложении О-

винилоксимов образуются пирролы в присутствии ацетилена в системе KOH-DMCO (схема 7). Эти данные подтверждают протекание реакции по 1 механизму (винилтренному).

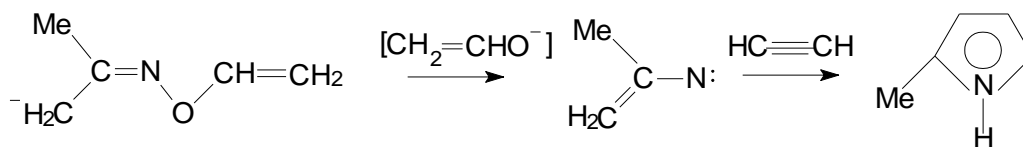


Схема 7

Возможная обратимость реакций взаимодействия кетоксимов с ацетиленом не позволяет с полной уверенностью считать протекание реакции по схеме классическим синхронным 3,3-сигматропным сдвигом (механизм 8), к тому же протекающим без добавок катализатора.

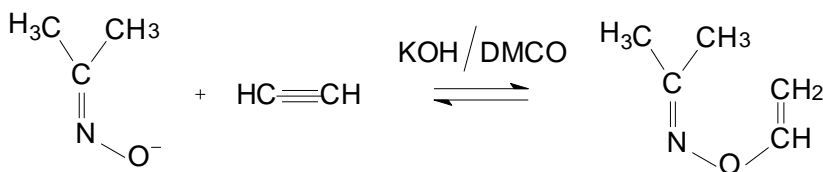


Схема 8

По результатам исследований, можно говорить о возможном комбинированном механизме, имея в виду, что в зависимости от структуры реагентов и условий реакции возможна реализация всех типов механизмов в той или иной степени.

1.2.3 Этинилпроизводные и кетоксимы как исходные мономеры при синтезе пирролов и полипирролов

Авторами работ [75,76] было установлено, что в реакцию гетероциклизации Б.А. Трофимова вступают и некоторые замещенные ацетилены, например, фенилацетилен. Эти замещенные ацетилены должны быть устойчивы к действию сильных оснований и не участвовать в прототропной изомеризации.

При использовании в качестве этинилпроизводного фенилацетилена гетероциклизация протекает стереоспецифично (схема 7): фенил вступает исключительно в α -положение пиррольного кольца. Стереорегулярность реакции не зависит от температуры. Реакция протекает при температуре 120–140 °С в среде ДМСО в присутствии избытка KOH (30-50 % от массы кетоксима).

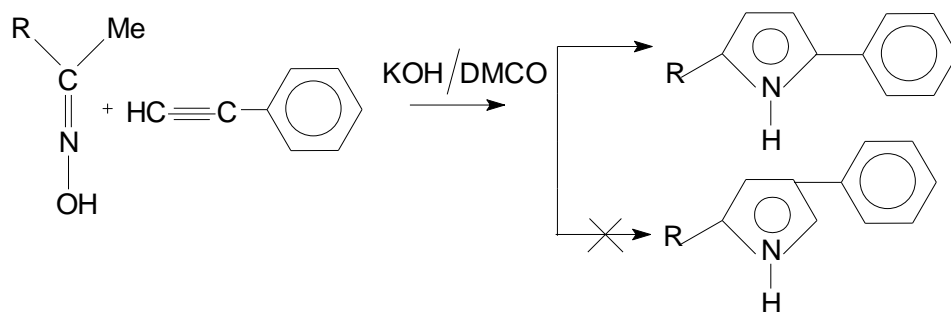


Схема 9

Предполагалось, что при использовании диацетилена будут образовываться этинилпирролы (I) в схеме, которые являются перспективными мономерами, а также используются в тонком органическом синтезе. Однако, из-за высокой активности связей $\text{C}\equiv\text{C}$ диацетилена по отношению к нуклеофилам, в результате реакции образовались О-1-бутен-3-винилкетоксимы (II).

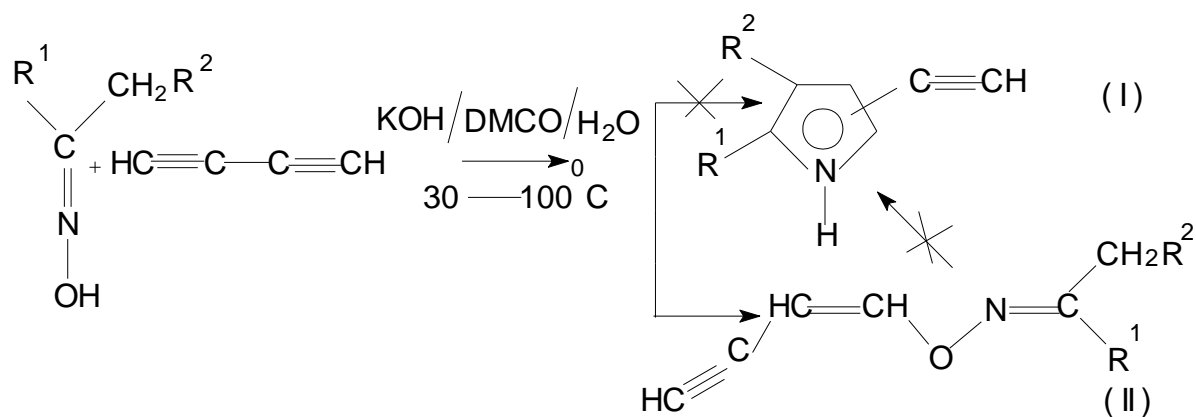


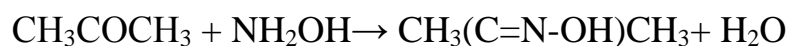
Схема 10



Попытки провести эту реакцию в более жестких условиях, чтобы О-винилоксимы (II) как интермедиаты в дальнейшем образовали пирролы, не привели к желаемым результатам [77]: были получены только следы соединений с пиррольными циклами.

Другим реагентом при проведении реакции гетероциклизации являются оксимы. Производные кетонов с общей формулой $R(R^1)C=N-OH$ называются кетоксимами, а производные альдегидов с формулой $RCH=N-OH$ – альдоксимами. В реакцию гетероциклизации вступают кетоксимы самого разнообразного химического строения [78,79], содержащие алкильные, арильные, алкенильные, аралкильные, гетарильные и др. радикалы. Как отмечалось выше, в α -положении к оксимной функции кетоксима обязательно должна содержаться метильная или метиленовая группа, которая в результате реакции гетероциклизации входит в состав пиррольного кольца.

В настоящее время по разнообразию реакций и широте использования в синтетической химии оксимы превосходят карбонильные соединения и спирты. Оксимную функцию достаточно просто ввести молекулу органического соединения – это может быть окисление карбонильной группы гидроксиламином, нитрозирование углеводородов, восстановление нитросоединений, окисление аминов, окислительный аммонолиз и др. Чаще всего оксимы получают в результате взаимодействия карбонильных соединений с гидроксиламином [80].



В этом случае имеет значение, ведут ли работу со свободным гидроксиламином, или с солянокислой, или же сернокислой солью. Вместо свободного гидроксилamina часто применяют смесь соли гидроксилamina с рассчитанным количеством гидроокиси щелочного металла.

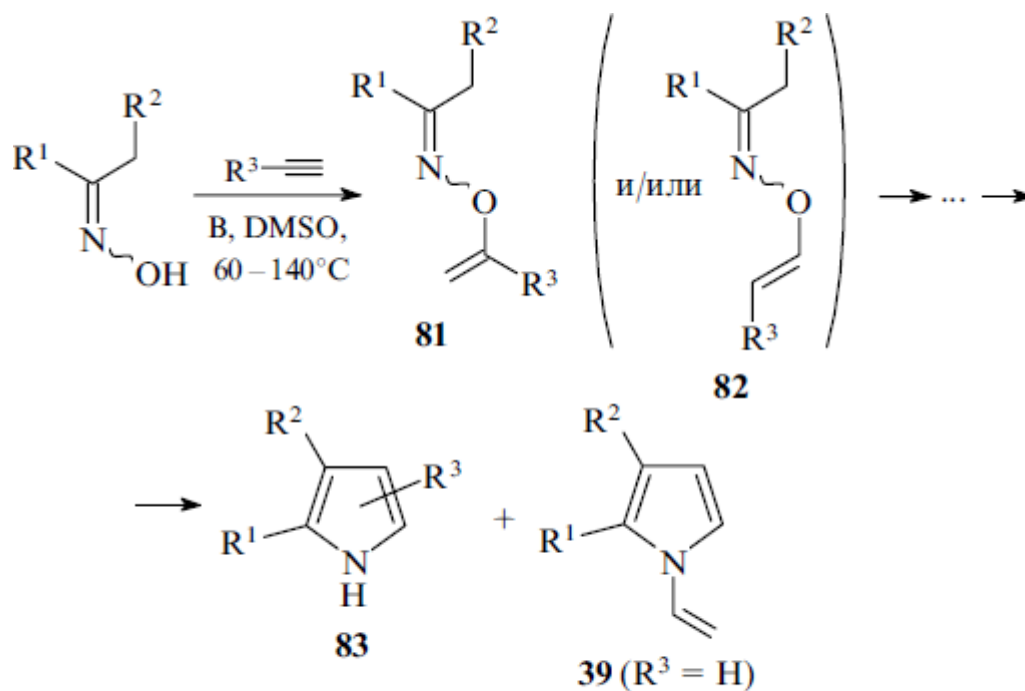
Вместе с тем оксимы легко превращаются в органические соединения других классов – амины, циано- и нитросоединения, карбонильные соединения, их можно использовать как защитные группы. Оксимы со сложными гетероциклическими и ароматическими заместителями применяются как интермедиаты в тонком органическом синтезе [81]. Следует отметить, что оксимы обладают широким спектром биоцидного действия и используются как противовоспалительные, противовирусные, антимикробные средства, инсектициды, Их разносторонняя биологическая активность учитывается при приготовлении антидепрессивных, седативных, сосудорасширяющих и др. лекарственных препаратов.

Кислотность оксимов а равна примерно $pK=11,48$ увеличивается при наличии соседних мостиковых (- M -) групп, включая ароматические остатки, содержащие подходящие заместители. Можно выделить следующие свойства оксимов, проявляющиеся в присутствии оснований: 1) OH- и CH- кислотность; 2) O- и N-нуклеофильность; 3) способность к нуклеофильной атаке по связи C=N; 4) дегидратация; 5) различные превращения заместителей (в том числе миграция).

1.2.4. Побочные реакции на стадии образования пиррольного цикла N-винилирования, O-винилирования, перегруппировка Бекмана

Выше было сказано, что результаты по взаимодействию оксимов с ароматическими производными ацетилена и ацетиленом с точки зрения механизма реакции достаточно неоднозначны. Ниже приведены три побочные реакции, которые могут протекать при образовании пиррольного цикла.

Только при условии нахождения в суперосновной среде (например, KOH-ДМСО), повышающих нуклеофильность оксимат-анионов происходит процесс винилирования оксимов. Этот процесс представляет собой первую стадию реакции Трофимова, приводящий к пирролам и *N*-винилпирролам при избытке ацетилена [1,6,7,82].



R¹, R² = Alk, Ar, Het; R³ = H, Alk, Ar;

B — гидроксиды или алкоксиды щелочных металлов.

Схема 11

С помощью реакции взаимодействия кетоксимов с ацетиленом становится возможным получение неограниченного ряда *N*-винилпирролов. Эти соединения являются хорошими строительными блоками для синтеза производных пиррола и мономерами с широкими синтетическими возможностями.

При нагревании в системе КОН-ДМСО или в чистом ДМСО *О-винилпирролы* достаточно легко перегруппировывается в пирролы:

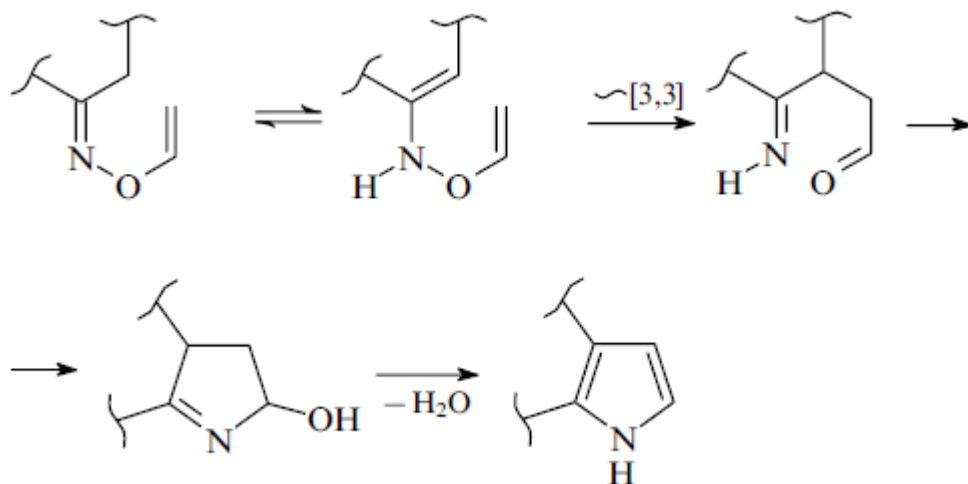
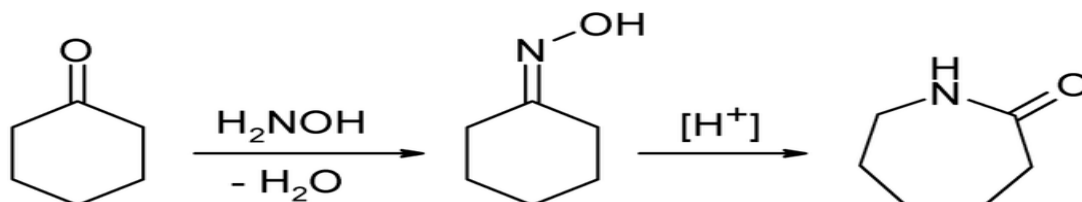


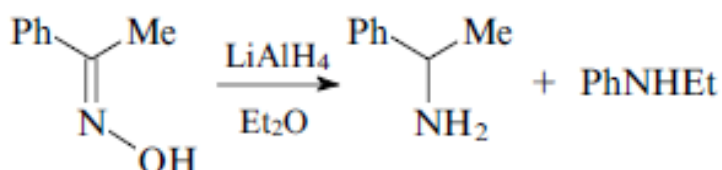
Схема 12

Перегруппировка Бекмана- кислотнo катализируемый процесс превращения оксимов в соответствующие амиды.

Кетоксимы при высоких температурах перегруппировываются в амиды, перегруппировка стереоспецифична - к азоту мигрирует радикал, находящийся в транс - положении к гидроксилу [1,5,9,83]:



Особую препаративную ценность имеют реакции, протекающие в присутствии оснований при учете наличия в молекулах оксимов функций, неустойчивых в кислых средах.



I.3. Закономерности синтеза простых ароматических полиэфиров методом неравновесной высокотемпературной поликонденсации

Простые полиэфиры класс соединений, представляющий собой гетероцепные полимеры, которые содержат в основной цепи повторяющуюся простую эфирную связь в основной цепи $\text{HO}[-\text{R}-\text{O}]_n-\text{H}$, где R углеводородные радикалы различного строения, содержащие не менее двух атомов углерода.

Простые полиэфиры, в зависимости от природы углеводорода, который входит в состав основной цепи делятся на алкилароматические (жирноароматические)- полиформали; алифатические (полиоксиметилены-полиацетали) $[-\text{O}-\text{R}-]_n$ и ароматические $[-\text{O}-\text{Ar}-]_n$. Помимо эфирных связей и углеводородного фрагмента простые ароматические полиэфиры могут содержать и другие группировки. В частности, содержащие группы $-\text{CH}_2-$ полиэфиры, называются полиформальями, содержащие группы $-\text{SO}_2-$, называются полиэфирсульфонами, содержащие группы $-\text{C}=\text{O}$ называются полиэфиркетонами [12-15,84].

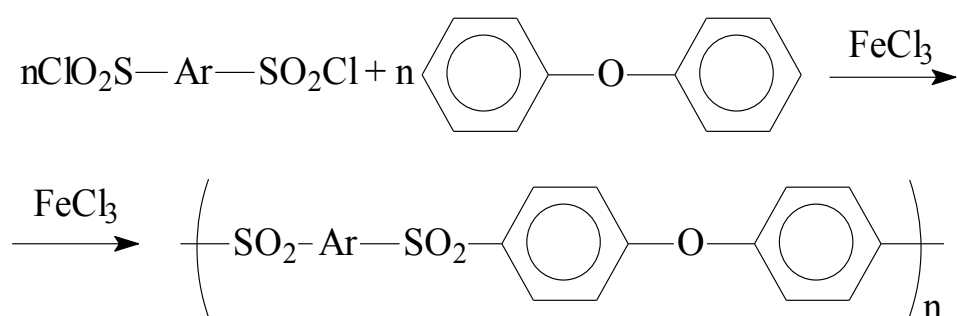
Из литературных данных известно, что все больше расширяется область практического применения простых ароматических полиэфиров. По всей видимости это связано с такими ценными свойствами полиэфиров, как теплоустойчивость и термостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, легкость формования. Интенсивно ведутся работы в области синтеза новых полимерных структур с заданными свойствами, а также в области создания новых технологий для их производства [85].

Анализ литературных данных показал, что простые ароматические полиэфиры находят все большее практическое применение. В обзорах по синтезу, свойствам и промышленному применению ароматических полиэфиров содержатся сведения об увеличении потребления, а, следовательно, о расширении производственных мощностей указанных полимеров [86]. В частности, это связано с такими свойствами полиэфиров, как термо- и теплоустойчивость, устойчивость к воздействию различных агрессивных сред и пламени, лег-

кость формования изделий на стандартном оборудовании. Однако, несмотря на большое разнообразие полимеров, широким фронтом ведутся работы в области синтеза новых полимерных структур со специфическими свойствами, поиска новых способов синтеза указанных веществ, а также в области создания новых технологий для их производства [87].

В основе синтеза простых ароматических полиэфиров лежат четыре основных метода: заместительный, присоединительный, окислительный и восстановительный [88].

При синтезе простых ароматических полиэфиров наибольшее распространение получили два заместительных способа синтеза – электрофильный и нуклеофильный. Электрофильный способ получения отличается тем, что в структуре одного из исходных мономеров уже содержится простая эфирная связь.

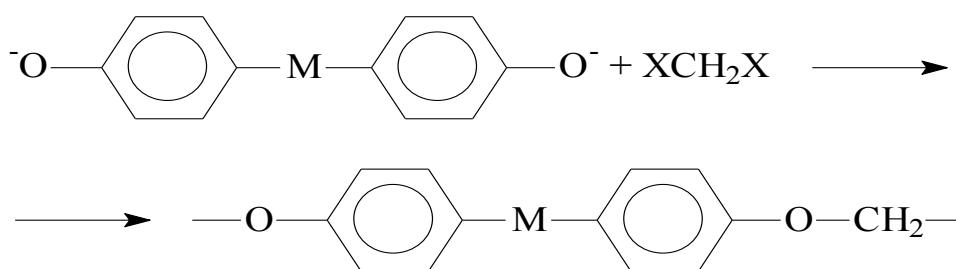


Такой способ получения имеет преимущества: во-первых, можно использовать дешевые мономеры, во-вторых, реакция поликонденсации может протекать при низких температурах. Но при этом полученные полимеры не растворяются в органических растворителях и имеют низкие значения вязкости.

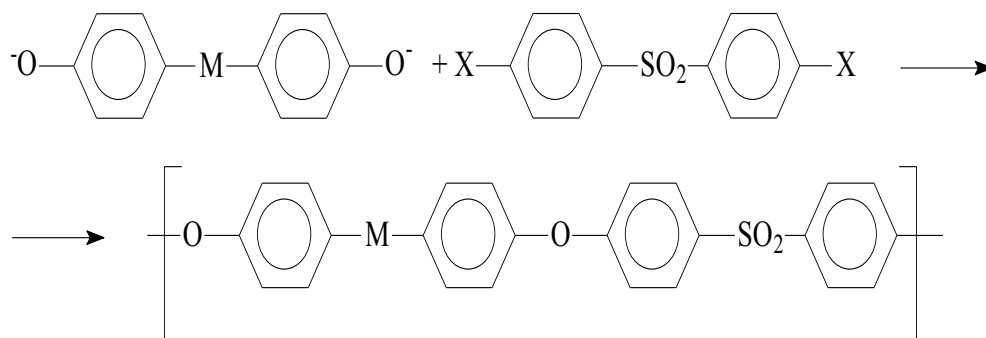
При нуклеофильном способе простая эфирная связь образуется в ходе реакции поликонденсации бисфенолятов дифенолов с активированными дигалогенпроизводными. Химическая активность галогена в дигалогенпроизводных различного строения обусловлена присутствием в них сильных электроноакцепторных групп.

Реакция поликонденсации в зависимости от строения активированного дигалогенпроизводного протекает по $SN2Ar$ механизму нуклеофильного ароматического замещения или $SN2$ механизму нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Реакцию проводят в апротонных диполярных растворителях, когда при наличии щелочи образуется суперосновная система, способствующая протеканию реакции поликонденсации.

полиариленформали



полиариленэфирсульфоны



где M – различные мостиковые группировки; X – Cl, F, J, Br.

Высокая скорость поликонденсации в безводных АДПР наблюдается в тех случаях, когда в них растворяются мономеры, а также образующийся полимер [80-89].

При проведении реакции поликонденсации по вышеуказанной схеме в реакционной системе не должны содержаться примеси с подвижным атомом водорода, которые вступают в побочные нежелательные реакции, препятствующие протеканию основной реакции. Поскольку при взаимодействии дифенолов со щелочью образуется вода, ее необходимо удалять, для этого в

реакционную систему добавляют растворители (бензол, толуол, хлорбензол и т.п.), образующие азеотропную смесь с водой.

Поликонденсация как метод синтеза полимеров может быть осуществлена в двух вариантах, а именно, как равновесная и неравновесная. Это представление возникло в 1959 г.

При синтезе простых ароматических полиэфиров часто используется метод нуклеофильной неравновесной поликонденсации в апротонных дипольных растворителях АДПР, катализируемый суперосновной средой и протекающий при повышенных температурах. Он может осуществляться как одностадийных или двухстадийный процесс, в гетерогенной или гомогенной среде. При одностадийном процессе одновременно загружаются все реагенты, затем постепенно поднимают температуру, производят азеотропную отгонку воды, устанавливают температуру синтеза и выдерживают реакционную смесь определенное время до образования полимера с требуемой вязкостью [10-15,90]. Такой способ применим, если побочная реакция гидролиза протекает со скоростью, значительно ниже, чем процесс поликонденсации. В том случае, когда реакция гидролиза протекает со значительной скоростью, процесс проводят в две стадии, сначала получают из дифенолов дифеноляты при добавлении щелочи, второй мономер (дигалогенпроизводное) добавляют после азеотропной отгонки воды [16,20-21,100] и далее проводят реакцию поликонденсации как в одностадийном процессе.

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) были разработаны в 60-70-х годах 20 века, в настоящее время они занимают видное место среди конструкционных термопластов, а некоторые из них (в частности, РЕЕС бренд Victrex) производятся в промышленном масштабе [39,40-43,101].

Существуют три основных подхода к регулированию свойств ПАЭК путем изменения их химического строения: синтез новых мономеров и их дальнейшее использование в реакциях поликонденсации; синтез сополимеров на основе как уже изученных, так и новых мономеров; химические превращения синтезированных гомо- и сополимеров [49,101].

В качестве АДПР при получении простых ароматических полиэфиров используются ДМСО, дифенилсульфоксид, сульфолан, диметил- и дифенилсульфон, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфорамид и т.д. В настоящее время их перечень продолжает расширяться. Среди всех растворителей ДМСО дает лучшие результаты.

В настоящее время их перечень продолжает расширяться [102]. Отметим также, что наличие инертных неполярных растворителей в реакционной среде, таких, как бензол и хлорбензол при $t < 200^{\circ}\text{C}$ (473K), не оказывает существенного влияния на ход вышеуказанных процессов [32-36, 103].

Используемые растворители должны быть высококипящими и устойчивыми в условиях синтеза. Помимо этого, желательно также, чтобы исходные вещества и полимер хорошо растворялись в реакционной среде, а образующиеся галогениды щелочных металлов выпадали в осадок.

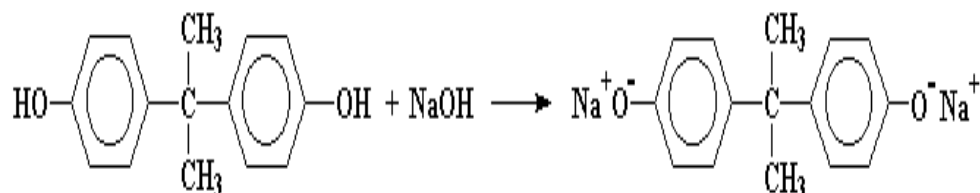
При синтезе полиформалей реакция также успешно протекает и в неполярных органических растворителях, например, бензоле, толуоле, хлорбензоле и т.п. [6, 7, 19, 39, 104]. В ряде случаев дигалогенометилены могут сами служить одновременно бифункциональным мономером и растворителем.

I.4. Полибутилентерефталат и поликарбонат матрицы для новых полимерных композиционных материалов

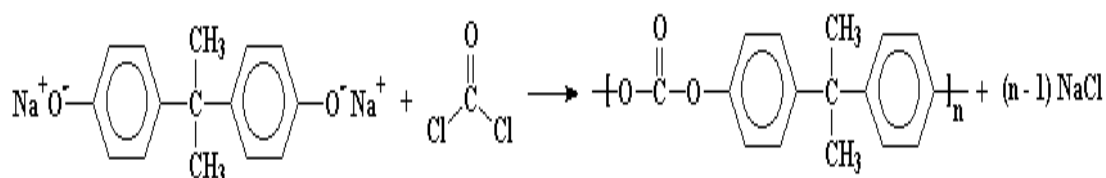
Поликарбонат, свойства и применение

Поликарбонат - представляет собой линейный полиэфир угольной кислоты и двухатомных фенолов, который относится к классу синтетических полимеров. Они образуются из соответствующего фенола и фосгена в присутствии оснований или при нагревании диалкилкарбоната с двухатомным фенолом при 180-300°C [105].

Поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-гидроксифенил) пропана (диан, бисфенолаА) получают в 2 стадии. На первой стадии бисфенолаА взаимодействует с гидроксидом натрия, образуя натриевую соль бисфенолаА:



На второй стадии натриевая соль бисфенола А взаимодействует с фосгеном:



Большинство производителей поликарбонатов используют свой собственный запатентованный процесс производства, который базируются преимущественно на использовании в качестве исходного сырья фосгена и бисфенола А. Новейшие технологии ориентируются на нефосгенный способ выпуска [106].

Поликарбонаты - бесцветная масса с температурой размягчения 180-300°C и молекулярной массой 50000-500000 (в зависимости от метода получения). Макромолекулы поликарбонатов характеризуются большой жесткостью, ограниченным вращением ароматических ядер и наличием сравнитель-

но больших участков, не содержащих полярных групп. Поэтому поликарбонаты имеют слабую тенденцию к кристаллизации, имеют довольно высокие температуры стеклования, высокие вязкости расплавов. Вообще же способность поликарбонатов к кристаллизации зависит от их химического строения, молекулярной массы и, в некоторой степени, от молекулярно-массового распределения.

Поликарбонат на основе бисфенола А имеет аморфное строение. Однако в процессе переработки или дальнейшей обработки и эксплуатации полимер может кристаллизоваться.

Поликарбонат- термопластичный полимер, обладающий рядом ценных свойств, таких, как высокая жесткость и прочность в сочетании с очень высокой стойкостью к ударным воздействиям, в том числе при повышенной и пониженной температуре. Он отличается хорошими оптическими свойствами, высокой теплостойкостью, незначительным водопоглощением, высоким электрическим сопротивлением и электрической прочностью, незначительными диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот. Изделия из поликарбоната сохраняют стабильность свойств и размеров в широком интервале температур: от -100 до +135 °С [32-46, 104,106].

Поликарбонат обладает высокой химической устойчивостью к большинству неинертных веществ, что дает возможность применять его в агрессивных средах без изменения его химического состава и свойств. К таким веществам относятся минеральные кислоты даже высоких концентраций, соли, насыщенные углеводороды и спирты, включая метанол. Но следует также учитывать, что ряд химических соединений оказывают на поликарбонат разрушающее действие (среди полимеров не много таких, которые стойко выдерживают контакт с ними). Этими веществами являются щелочи, амины, альдегиды, кетоны и хлорированные углеводороды (метиленхлорид используют для склеивания поликарбоната). Материал частично растворим в ароматических углеводородах и сложных эфирах.

Несмотря на кажущуюся устойчивость поликарбоната к таким химическим соединениям, при повышенных температурах и в напряженном состоянии листового материала (изгиб, например) они будут действовать как трещинообразователи. Это явление повлечет за собой нарушение оптических свойств поликарбоната. Причем максимальное трещинообразование будет наблюдаться в местах наибольших изгибных напряжений [107].

Еще одной отличительной чертой поликарбоната является высокая проницаемость для газов и паров. Когда требуются высокие барьерные свойства (например, при ламинировании и применении декоративных виниловых пленок средней и большой толщины от 100 до 200 мкм), необходимо на поверхность поликарбоната предварительно нанести специальное покрытие [53-60, 108].

Поликарбонат склонен к гидролизу и не устойчив к воздействию ультрафиолетовых лучей. По экологическим параметрам поликарбонат не уступает таким материалам, как стекло, а по прочности намного превосходит его. Его свойства мало изменяются с ростом температуры, а критически низкие температуры, ведущие к хрупким разрушениям, находятся за пределами возможных отрицательных температур эксплуатации. Поликарбонат нетоксичен и может использоваться для формования изделий медицинского назначения. При длительном пребывании расплава поликарбоната при 300°C или кратковременном при 320°C, деструкции термопласта не происходит. Заметное разложение поликарбоната начинается выше 320°C и сопровождается изменением цвета расплава от прозрачного до бурого. Поликарбонат горит после удаления из пламени. Пламя коптящее, беспокойное, с запахом фенола. При сухой перегонке разлагается с выделением дыма [6, 16,44,109].

Поликарбонаты можно модифицировать для придания им специфических свойств. Так, для повышения термостабильности при переработке полимера в базовые марки поликарбоната вводят термостабилизаторы (силикаты свинца или цинка, оловоорганические соединения и т.п.). Для повышения температуры размягчения и понижения горючести также в основную цепь

макромолекул вводят фрагменты различных дикарбоновых кислот (например, терефталевой, изофталевой, фенилфосфорной, фенилфосфиновой), для чего используют их дихлорангидриды. Для повышения относительного удлинения, термической и термоокислительной устойчивости, улучшения релаксационных свойств при сохранении прочностных характеристик в макромолекулы поликарбонатов вводят силоксановые звенья. Поликарбонаты, содержащие в цепи мочевиные, амидные, нитрильные и уретановые группы, прозрачны, обладают достаточно высокими температурами размягчения, стойкостью к щелочному гидролизу, высокими механическими прочностями и диэлектрическими показателями.

Недостатком поликарбонатов на основе уретанобисфенолов является невысокая термостабильность (ароматические эфиры карбаминовой кислоты выше 150°C разлагаются на изоцианаты и ароматические оксисоединения). Поликарбонаты, содержащие эпоксидные или аллильные группы в фенильных ядрах остатков бисфенолов, способны отверждаться с образованием продуктов, обладающих высокой гидролитической устойчивостью и повышенными механическими показателями. Поликарбонаты трехмерной структуры можно получать также из «обычных» поликарбонатов действием на них ионизирующих излучений, нагреванием на воздухе, проведением синтеза с использованием полифункциональных фенолов и др. [110].

Перечисленные выше свойства поликарбоната обусловили его широкое применение во многих отраслях взамен цветных металлов, сплавов и силикатного стекла.

Хорошие диэлектрические свойства поликарбонат дают возможность изготавливать из него детали электронных аппаратов и цветных телевизоров, каркасы для катушек, панели для клемм, корпуса и крышки батарей, телефонные аппараты, корпуса электроинструментов, конденсаторов, электроизоляторов, многоконтактные штепсельные разъемы, реле времени, аппаратуру для телесвязи и др. [7,9,111].

Биологическая инертность ПК и возможность подвергать изделия из него стерилизации сделали этот материал незаменимым в медицине для изготовления чашек Петри, фильтров, сосудов для крови, корпусов бормашин, зубных протезов и т. д. Из него можно изготавливать посуду для пищевых продуктов, молочные бутылки, детали машин, перерабатывающие пищевые продукты, трубы для транспортирования фруктовых соков, пива, вина, молока, детали холодильников, стиральных и посудомоечных машин, кофеварок и др.

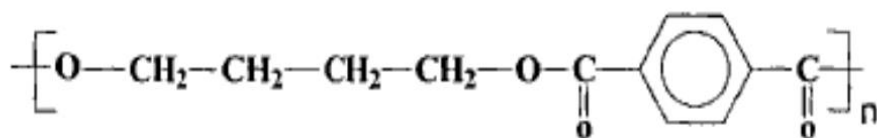
Поликарбонат широко используют в машиностроении (пневмостаканы, сепараторы, втулки, вкладыши, шестерни и т. д.), в судостроении (судовая трубопроводная аппаратура, клапаны, фильтры и пр.), в автомобильной промышленности (крышки, колпаки, сигнальные лампы и линзы фонарей, защитные решетки, колеса, корпуса задних фар автомобилей и т. д.). Из поликарбоната изготавливают корпуса киносъемочных камер, фотокамер и биноклей. Обшивку и переднюю панель таксофонов выполняют из листового поликарбоната.

Из поликарбонатов изготавливают упаковку для пищи, используемую при повышенных температурах. Перспективные области применения - пакеты, стерилизуемые в автоклавах и упаковки для микроволновых печей, упаковка медицинских изделий. В обоих случаях используют его высокую теплостойкость [18,33,44,111].

Поликарбонаты перерабатывают всеми методами, используемыми для переработки термопластов, в т. ч. методами холодного формования (штамповкой, прокатом, клепкой, вытяжкой). Температура переработки 240⁰-300⁰С. Изделия можно сваривать, склеивать, точить, сверлить, фрезеровать, пилить, резать, шлифовать, полировать, соединять одно с другим заклепками и гвоздями [101].

Полибутилентерефталат, свойства и применение

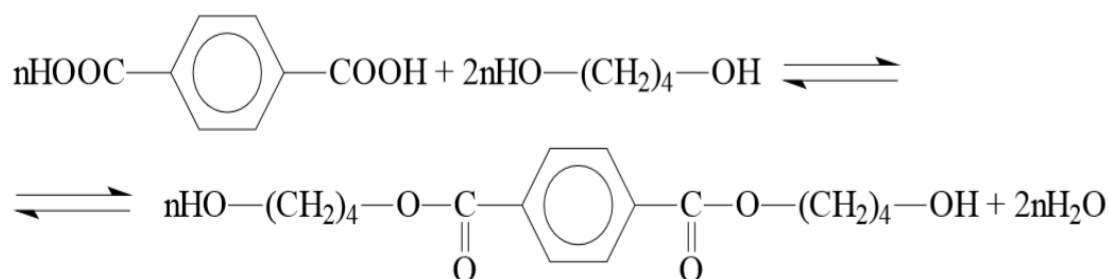
Полибутилентерефталат – сложный полиэфир формулы:



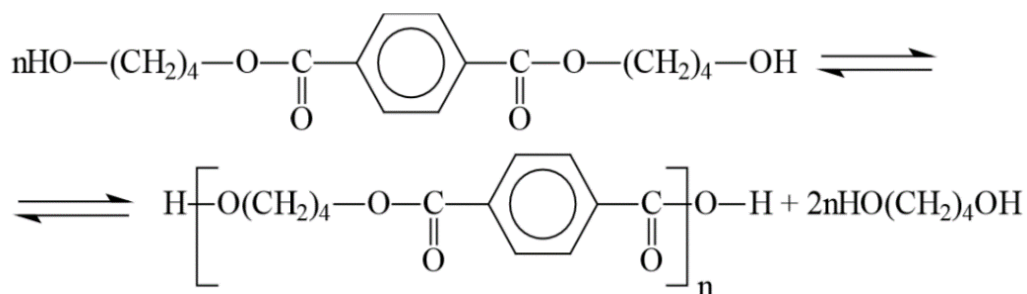
является одним из наиболее перспективных и универсальных термопластичных полимеров, который находит широкое применение в качестве конструкционного материала.

Одним из основных способов синтеза полибутилентерефталата является поликонденсация терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола [97,96,108], протекающая в две стадии:

1. Этерификация терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом:



2. Поликонденсация бис (4- гидроксibuтил) терефталата:



Обе стадии процесса представляют собой равновесные реакции нуклеофильного замещения при атоме углерода карбонильной группы и могут катализироваться как слабыми кислотами, так и основаниями. Чаще всего в качестве катализаторов процесса используются различные соли [112].

Данный полиэфир перерабатывают преимущественно литьем под давлением, значительно реже экструзией. Важное преимущество данного веще-

ства перед другими термопластами (полиэтилентерефталатом, поликарбонатами) - хорошие технологические свойства, связанные с высокой скоростью кристаллизации при низких температурах (30–100°C) и высокой текучестью расплава [113].

Полибутилентерефталат (ПБТФ)– твердый бесцветный полимер, являющийся высоко кристаллическим термопластом конструкционного назначения с $T_{пл} = 227^\circ\text{C}$ и $T_{ст} = 46^\circ\text{C}$ [75-77,114].

Литьевым полибутилентерефталатом и композиционными материалами на его основе заменяют металлы (цинк, бронзу, алюминий) и реактопласты в производстве деталей электротехнического (высоковольтные детали систем зажигания, штепсельные разъемы, держатели щеток, корпуса катушек реле и т.д.), конструкционного (например, корпуса, обоймы, шестерни, подшипники) и декоративного (детали отделки, жалюзи и др.) назначений в автомобилестроении, электротехнике, электронике, бытовой технике.

Сложноэфирные группы полибутилентерефталата и поликарбоната являются одним из наиболее слабых звеньев при термической и, особенно, термогидролитической деструкции. Известно, что наличие концевых гидроксильных, а в частности, карбоксильных групп способствует интенсивному катализу термогидролиза сложноэфирных связей и другим деструктивным процессам [15, 29, 84-86, 109].

Глава II.1. Экспериментальная часть

II.1. Очистка исходных веществ

Растворители подвергались фракционной перегонке (высококипящие-при пониженном давлении) в токе очищенного после очистки по соответствующим методикам. По методике Фишера определялось содержание воды [89]. По показателям переломления и температуре кипения определяли чистоту растворителей.

Таблица 1- Константы растворителей и жидких реагентов

Растворитель	Сокр. Обоз.	Показатель преломл., n_D^{20}	$t_{\text{кип.}}$, °C (760мм рт.ст.)	Лит.
Ацетон	А	1,3591	55-56	(19)
Диметилсульфоксид	ДМСО	1,4783	189	(20)
Толуол	Т	1,4969	109-110	(22)
Хлористый ацетил	ХА	1,3898	50-51	(23)
Хлороформ	ХЛ	1,4455	60-61	(23)

Ниже представлены методики очистки основных растворителей.

Диметилсульфоксид (ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Для очистки ДМСО марки «ч» медленно замораживали, при этом часть оставалась жидким. Твердую фракцию расплавляли и в течение 8 часов выдерживалась над гранулами NaOH марки "хч". Основной примесью в диметилсульфоксиде является вода и диметилсульфид. Без контакта с атмосферой, ДМСО декантировали и осуществляли фракционную перегонку в вакууме.

Дифенилоксид (ДФО) $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O})$.

Дифенилоксид (ДФО) марки «ч» был охлажден и перекристаллизован из этанола. После фильтрации к ДФО добавлялся бензол. Затем отгонялась

азеотропная смесь ($C_6H_6:C_2H_5OH :H_2O$), кипящая при температуре $64,5\text{ }^\circ\text{C}$. Далее отгонялась бинарная смесь ($C_6H_6 : C_2H_5OH$), с $t_{\text{кип}}$ на $10\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем температура кипения этанола ($t_{\text{кип}} = 68\text{ }^\circ\text{C}$). Очищенный и осушенный дифенилоксид имел $t_{\text{пл.}} = 28\text{--}29\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным [14-20].

Хлороформ ($CHCl_3$).

Очистка хлороформа марки "хч" производилась путем стряхивания с концентрированной серной кислотой, после чего промывался водой и выдерживали над $CaCl_2$. Далее перегоняли в токе сухого азота над P_2O_5 , отбирая фракцию, которая кипит при $59 - 60\text{ }^\circ\text{C}$.

Очистка азота используемый в ходе проводимых экспериментов. Очистка азота производилась с использованием системы, которая состоит из кварцевой трубки, заполненной раскаленными до красного каления медными стружками. Остальные три трубки были заполнены гранулированными КОН и $CaCl_2$.

4,4'-Дифторбензофенон, 4,4'-Дихлорбензофенон

$C_{13}H_8F_2O$ ($t_{\text{пл}} = 109^\circ\text{C}$), $C_{13}H_8Cl_2O$ ($t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$) очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей, кристаллы сушили при остаточном давлении 133 Па в течение 3-5 часов [67, 89,115].

Тетрабутиламмоний бромид очищали перекристаллизацией из бензола. Очищенный перекристаллизацией $C_{16}H_{36}NBr$ имел $t_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$.

Ацетон марки «чда», для очистки данного растворителя выдерживали его над P_2O_5 в течение 24 часов, затем дважды перегоняли над P_2O_5 , отбирая фракцию, кипящую при температуре $55 - 56\text{ }^\circ\text{C}$. После завершения очистки содержание воды не превышало $0,01\%$.

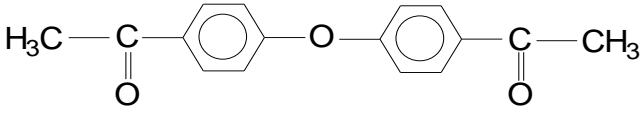
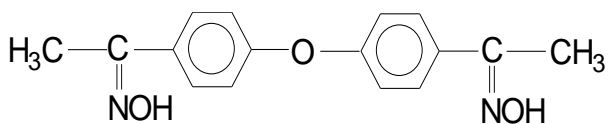
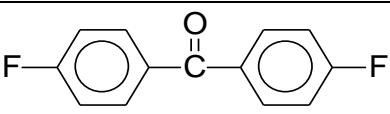
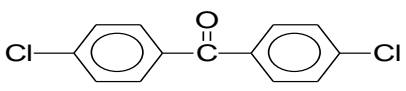
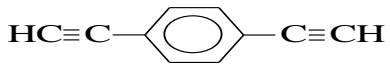
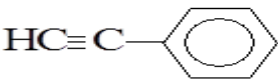
Толуол ($C_6H_5-CH_3$)

Толуол марки "хч", очищался по методике [89, 92]. Затем выдерживался над металлическим натрием и перегонялся в токе сухого азота, при этом отбиралась фракция, кипящая при температуре $109 - 110\text{ }^\circ\text{C}$.

Хлористый ацетил (CH₃CO - Cl)

Хлористый ацетил марки "хч", очищался по методике. Затем перегоняли, отбирая фракцию, кипящую при температуре 50 – 51⁰С.

Таблица 2 – Исходные премономеры и мономеры

название	структурная формула	Сокращен. обозначение
Диацетилдифенилоксид		ДАДФО
Дикетоксим 4,4' – диацетилдифенилоксида		ДКДАДФО
Хлористый метилен	CH_2Cl_2	ХМ
Дифторбензофенон		ДФБФ
Дихлорбензофенон		ДХБФ
Диэтинилбензол		ДЭБ
Этинилбензол		ЭБ

II.2. Синтез исходных премономеров

Синтез ацетофенона (ПМ-1)

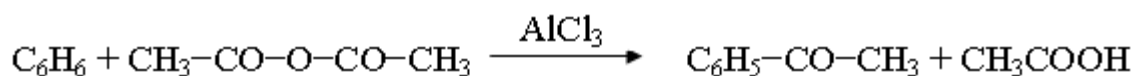


Схема 13

Ацилирование бензола проводили уксусным ангидридом по реакции Фриделя-Крафтса по методике [33]. Выход продукта – 83 - 85%.

*Синтез *n*-этилацетофенона (ПМ-2)*

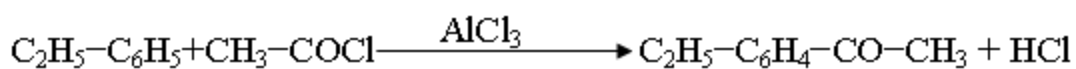


Схема 14

Ацилирование этилбензола проводили по реакции Фриделя-Крафтса по методике [32]. Выход продукта – 75 - 78 %.

Синтез 1,4-диацетилбензола (ПМ-3)

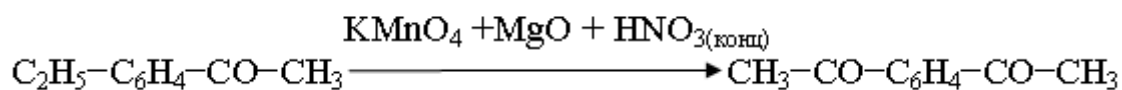


Схема 15

Синтез проводили путем окисления *n*-этилацетофенона по методике [34]. Выход продукта – 50-54 %.

Синтез 4,4'-диацетилдифенилоксида (ПМ-4)

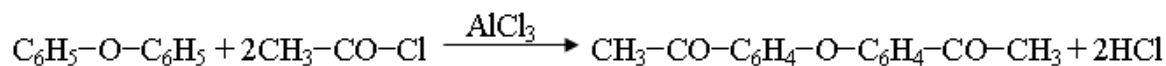


Схема 16

Ацилирование дифенилоксида проводили по реакции Фриделя-Крафтса по методике [34]. Выход продукта – 90-92 %.

Синтез 1,4-бис(1-хлорпропен-1-аль-3)бензола (ПМ-5)

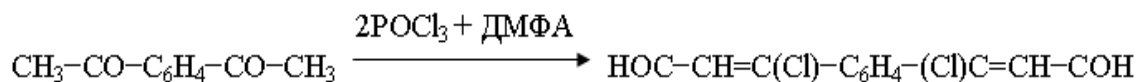


Схема 17

Процесс проводился путем взаимодействия 1,4-диацетилбензола с реагентом Вильсмейера (POCl_3 в диметилформамиде ДМФА) по методике [36].

При охлаждении на бане со льдом к 30 мл ДМФА добавляли 0,15 моля POCl_3 , перемешивали несколько минут, добавили раствор 0,06 моля 1,4-диацетилбензола в 3,0 мл ДМФА, перемешивали 1 час при 40°C , охлаждали до $\sim 0^\circ\text{C}$, добавили 100 мл воды со льдом, перемешивали 30 минут, нейтрализовали 59,2г ацетата натрия и получили 1,4-бис(1-хлорпропен-1-аль-3)-бензол. Выход составил 78-81% от теоретического.

Синтез 4,4'-бис(1-хлорпропен-1-аль-3)дифенилового эфира (ПМ-6)

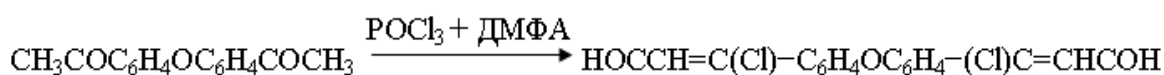
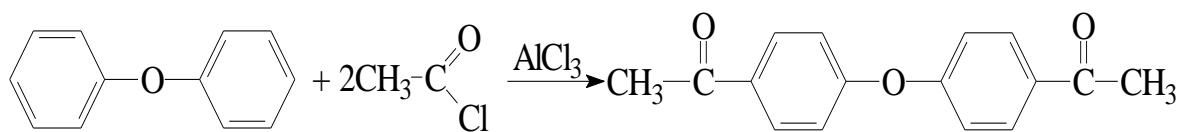


Схема 18

Процесс проводился путем взаимодействия 4,4'-диацетилдифенилового эфира с реагентом Вильсмейера (POCl_3 в диметилформамиде ДМФА) по методике [36]. Выход составил 70-74% от теоретического.

II.2.1. Получение дикетона 4,4'-диацетилдифенилоксида и ароматического дикетоксима на его основе

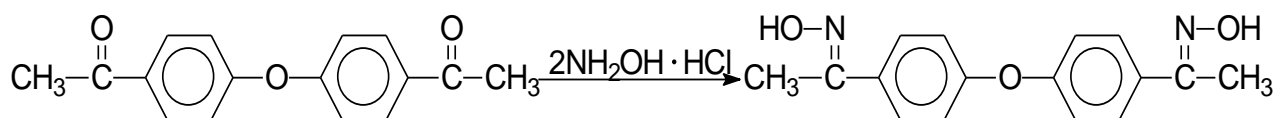


В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 700 мл, снабженную мешалкой, газоотводной трубкой для поглощения хлористого водорода и капельной воронкой, помещали 95г безводного хлористого алюминия и при интенсивном перемешивании приливали из капельной воронки 300 мл осушенного 1,2- дихлорэтана. Полученную суспензию охлаждали в бане со льдом ($t = 0 - 2^\circ\text{C}$ в реакционной смеси) и в течение 3 часов добавляли по каплям смесь 34 г (0,2 моля) дифенилового эфира и 41 г (0,52 моля) хлористого ацетила, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°C . Затем содержимое колбы выливали при перемешивании в смесь 2 л ледяной дистиллированной воды и 100 мл концентрированной HCl и оставляли на ночь. Выпавшие светло-желтые кристаллы отфильтровывали. Фильтрат переносили в делительную воронку и отделяли органический (нижний) слой. Отгоняли около 250 мл 1,2-дихлорэтана из колбы Вюрца, и остаток в горячем состоянии выливали в стакан емкостью 250 мл. Через 20 – 30 мин остаток закристаллизовывался. К нему добавляли ранее выделенные кристаллы и перекристаллизовывали полученный 4,4'- диацетилдифениловый эфир из минимального количества этанола. Перекристаллизацию дикетона проводили из этанола. Получали чешуйчатые кристаллы светло-коричневого цвета. После перекристаллизации $t_{\text{пл}} = 100,5^\circ\text{C}$, что соответствовало литературным данным [70]. Выход составил 45,7 г (90% от теоретического).



Рисунок 1- Перекристаллизованный дикетон

Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида



В трехгорлую коническую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,12 молей дикетона, 30 г (0,43 моль) солянокислого гидросиламина и приливали 100 мл этилового спирта. К получившемуся раствору добавляли 56 г гидроокиси калия в 20 мл воды. Осторожно кипятили смесь в водяной бане в течение 1 часа. Реакционная смесь в колбе в ходе процесса сохраняла гомогенность. Затем содержимое колбы выливали в смесь 1 л холодной дистиллированной воды и 150 мл концентрированной соляной кислоты. Выпадал осадок белого цвета, который сразу отфильтровывали. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили при $T=50^{\circ}\text{C}$. Выход дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилоксида составил 90%. Перекристаллизацию дикетоксима проводили из пропанола-2.



Синтез этинилбензола

Синтез этинилбензола проводили в две стадии. На первой стадии бромированием стирола получили 1,2-дибром-1-фенилэтан по методике [34]. На второй стадии он был обработан порошкообразным КОН, реакция шла при пониженном давлении в растворе диэтиленгликоля. Выход этинилбензола 94 %, $t_{\text{кип}} = 143^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным.



Схема 19

Синтез 1, 4-диэтинилбензола

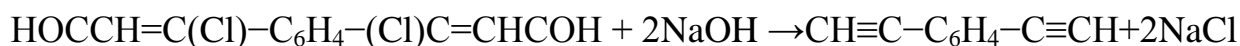


Схема 20

1,4-Бис(1-хлорпропен-1-аль-3) бензол, полученный по методике [33], обработали раствором NaOH в мольном соотношении 1:2,1; полученный осадок 1,4-диэтинилбензола (C_{10}H_6) многократно промыли деминерализованной водой, сушили при 50°C , под вакуумом; после очистки возгонкой под вакуумом $t_{\text{пл.}} = 92\text{-}93^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным [35]. В ИК-спектре имеется сигнал в области $2215\text{-}2220\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$). Выход продукта 75–78%.

II.3. Получение новых мономеров, содержащих дикетоксимные и диэтинильные группы

II.3.1. Синтез дикетоксима, содержащего пиррольные циклы, на основе калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтинилбензола

(ПСМ-1)

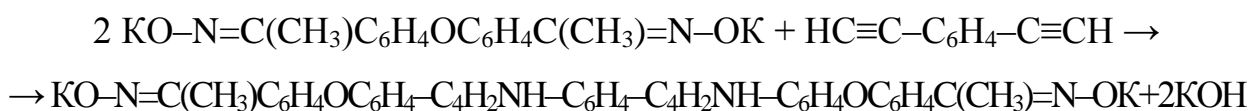


Схема 21

Реакция проводилась при соотношении *n*-диэтинилбензол (М-5): дикетоксим 4,4'- диацетилдифенилоксида (М-1) = 1:2 (моль), концентрация по М-1 в ДМСО составила 0,8 моль/л. Перед основной реакцией гетероциклизации М-1 предварительно превращался в сопряженный ему калиевый диоксиматный дианион, являющийся супернуклеофилом. Для этого в качестве сильного основания нами использовалось 2 моля порошкообразного КОН на моль М-1. Содержащий два пиррольных цикла ПСМ-1, при интенсивном перемешивании высаждался путем титрования подкисленным раствором изопропилового спирта до нейтральной среды. Выход продукта – 92%. Подробности синтеза не указаны, т.к. материал находится на стадии патентования.

II.3.2. Синтез нового диэтинилсодержащего мономера на основе калиевого дикетоксимата 4,4'-ДАцДФО и *n*-диэтинилбензола (ПСМ-2)

Реакция гетероциклизации в ДМСО:

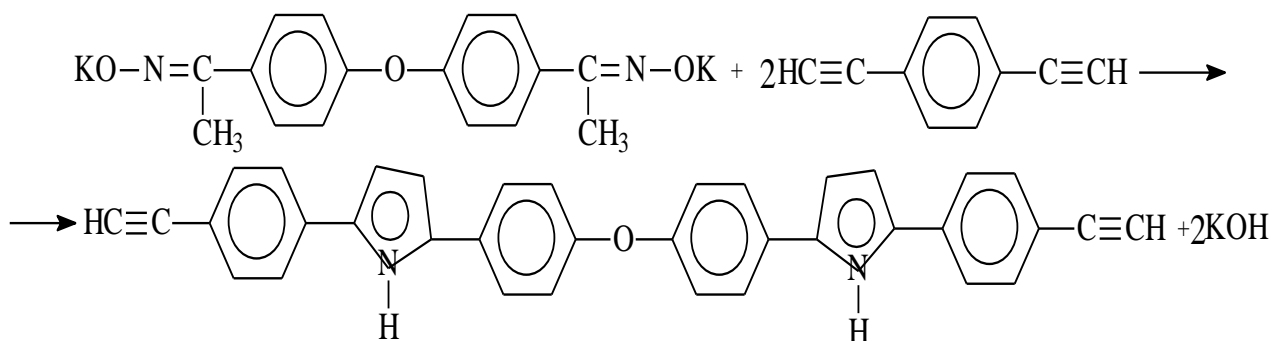


Схема 22

Реакция проводилась аналогично П.4.1. при соотношении дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида (М-1): *n*-диэтинилбензол (М-5) = 1:2 (моль), концентрация по М-1 в ДМСО составила 0,4 моль/л. Подробности синтеза не указаны, т.к. материал находится на стадии патентования. Выход продукта – 85 %.

П.3.3. Синтез модельного соединения ДПМС-1, содержащего два пиррольных цикла, на основе дикетоксима ДАДФО и этинилбензола

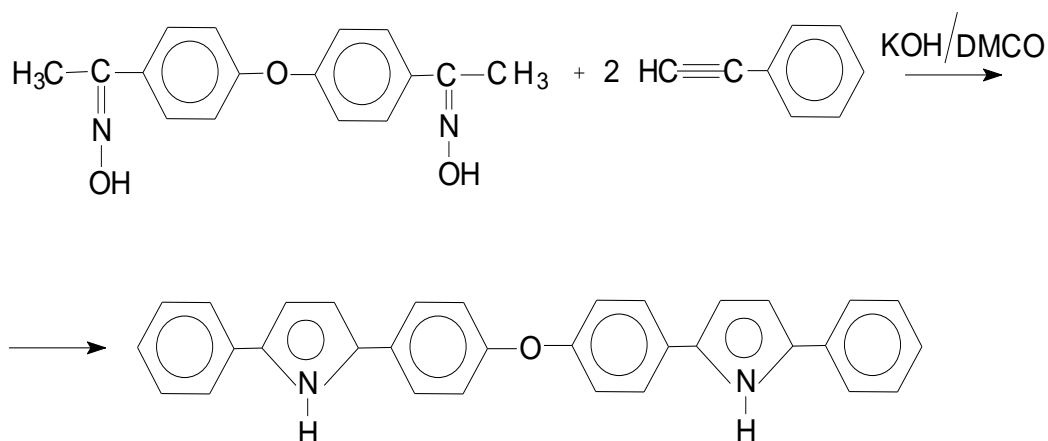


Схема 23

Реакция проводилась аналогично П.4.1. при соотношении дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида (М-1): этинилбензол (М-4) = 1:2 (моль), концентрация по М-1 в ДМСО составила 0,4 моль/л. Подробности синтеза не указаны, т.к. материал находится на стадии патентования. Выход продукта – 89 %.

Ц.4. Синтез полимеров

Ц.4.1. Синтез полифениленэфирпиррола (ПФЭП) на основе 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида

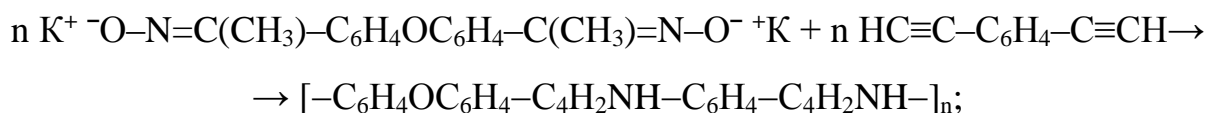


Схема 24

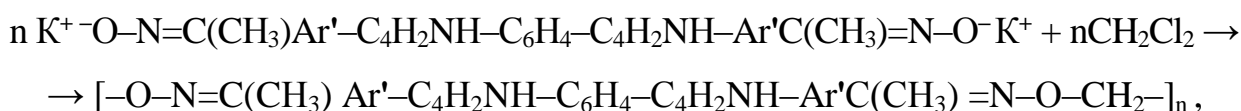
Проведенные нами исследования закономерностей синтеза пирролсодержащих модельных соединений (ДПМС) и ПСМ-2 позволили определить оптимальные условия для получения полифениленэфирпиррола. Установлено, что оптимальными условиями синтеза ПФЭП является температура 120°C, мольное соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида (номер 1): *n*-диэтинилбензол (номер 5) = 1:1, время синтеза – 3 часа, растворитель ДМСО, концентрация каждого мономера 0,4 моль/л.

Пример 1. В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, подводом азота, обратным холодильником растворяли 2,84 г (0,01 моль) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира в 25 мл ДМСО, добавляли 1,12 г (0,02 моля) порошкообразного КОН. Для отгонки воды в реакционную смесь добавляли толуол и отгоняли азеотропу вода - толуол в ловушку Дина - Старка. Затем добавляли 1,26 г (0,01 моль) диэтинилбензола. Синтез проводили в течение 3 часов при температуре 120°C. Полученный гомогенный раствор при перемешивании выливали в 250 мл охлажденной и подкисленной дистиллированной воды. Выпавший осадок кремового цвета отфильтровывали и многократно промывали водой до нейтральной реакции. После высушивания на воздухе при температуре 80°C образовывался порошок красно-коричневого цвета, включающий кусочки пленки. Выход полимера составил 97 %. Полимер не растворялся в органических растворителях.

Пример 2. Как в примере 1, только после проведения реакции в течение трех часов в реакционную смесь добавляли 0,322 г (0,001 моль) тетрабутиламмоний бромида (соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового

эфира: тетрабутиламмоний бромид = 1: 0,1 (моль) и 7,5 мл (8,5 г, 0,1 моль) хлористого метилена. После выдержки в течение 30 мин и отгонки избытка хлористого метилена гомогенную смесь высадили в 250 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали и многократно промывали водой. Высушивали на воздухе при температуре 50°C, затем при той же температуре под вакуумом. Выход полимера составил 98%. Приведенная вязкость полимера составила $\eta_{пр} = 0,42$ дл/г (из хлороформа).

II.4.2. Синтез полифениленэфирпирролформальоксимата (ПФЭПФО)



где $\text{Ar}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Схема 25

II.4.3. Синтез полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)

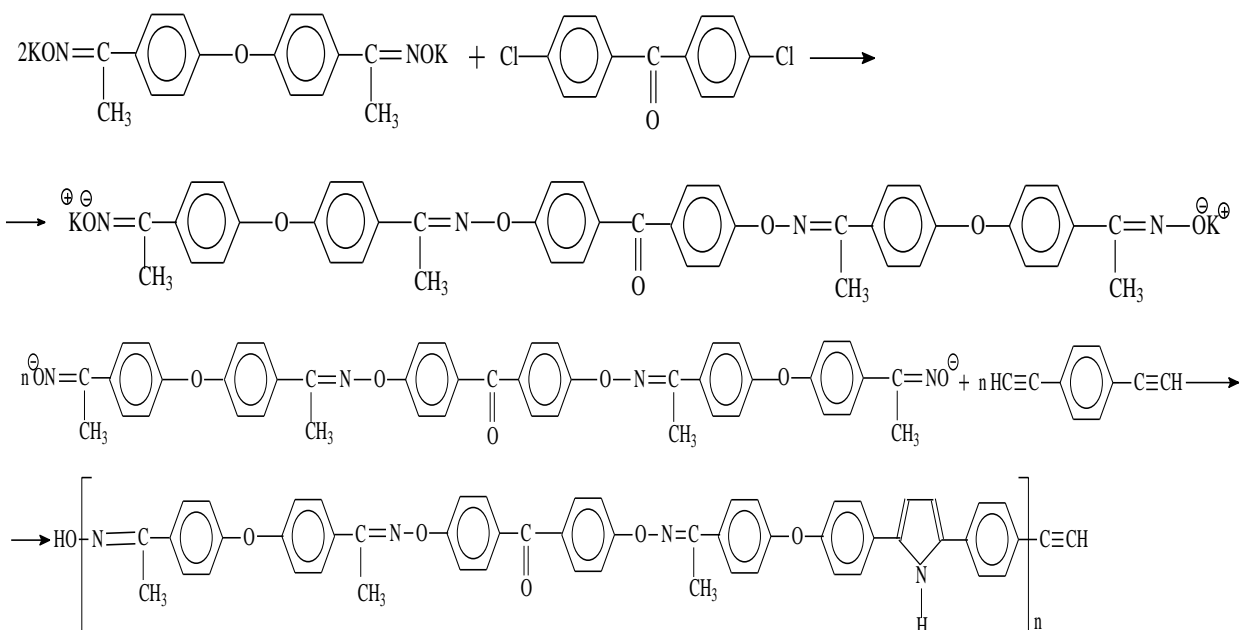


Схема 26

Четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой

для подачи азота и насадкой для азеотропной отгонки воды, продували азотом, затем в нее загружали дикетоксим (0,005 моль), КОН (0,01 моль), постепенно приливали диметилсульфоксид, толуол (по 2 мл) 10 мл, поднимали температуру до 135⁰С. После отгонки азеотропы добавили дихлорбензофенона (0,0025 моль), температуру поднимали до 160⁰С и продержали реакционную массу при перемешивании еще 2 часа. Понижали температуру реакционной среды до 120⁰С и затем добавили диэтинилбензол (0,0025 моль). Синтез продолжали 2 часа при этой же температуре. Полученное вещество высаждали в изопропиловый спирт, что обеспечило нейтральную среду для высаживания. Сушили в сушильном шкафу при 50⁰С, затем при той же температуре под вакуумом. Выход составил 98 %

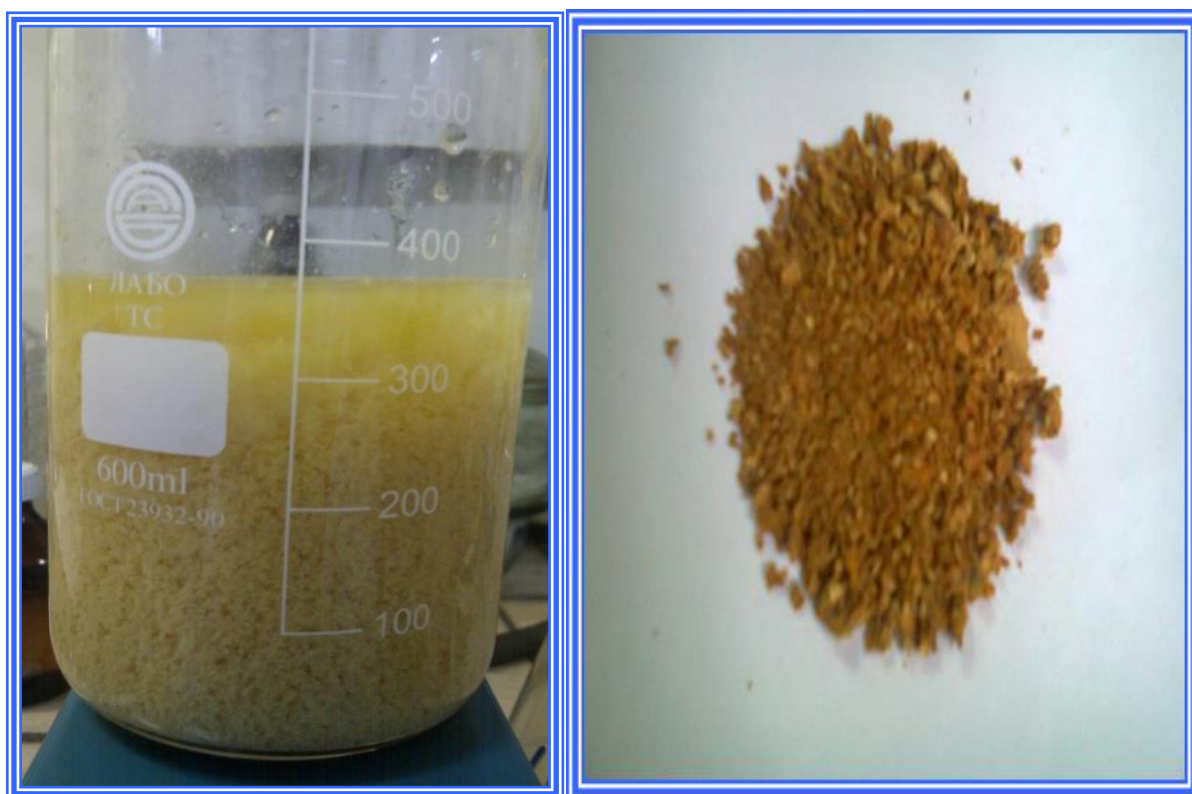
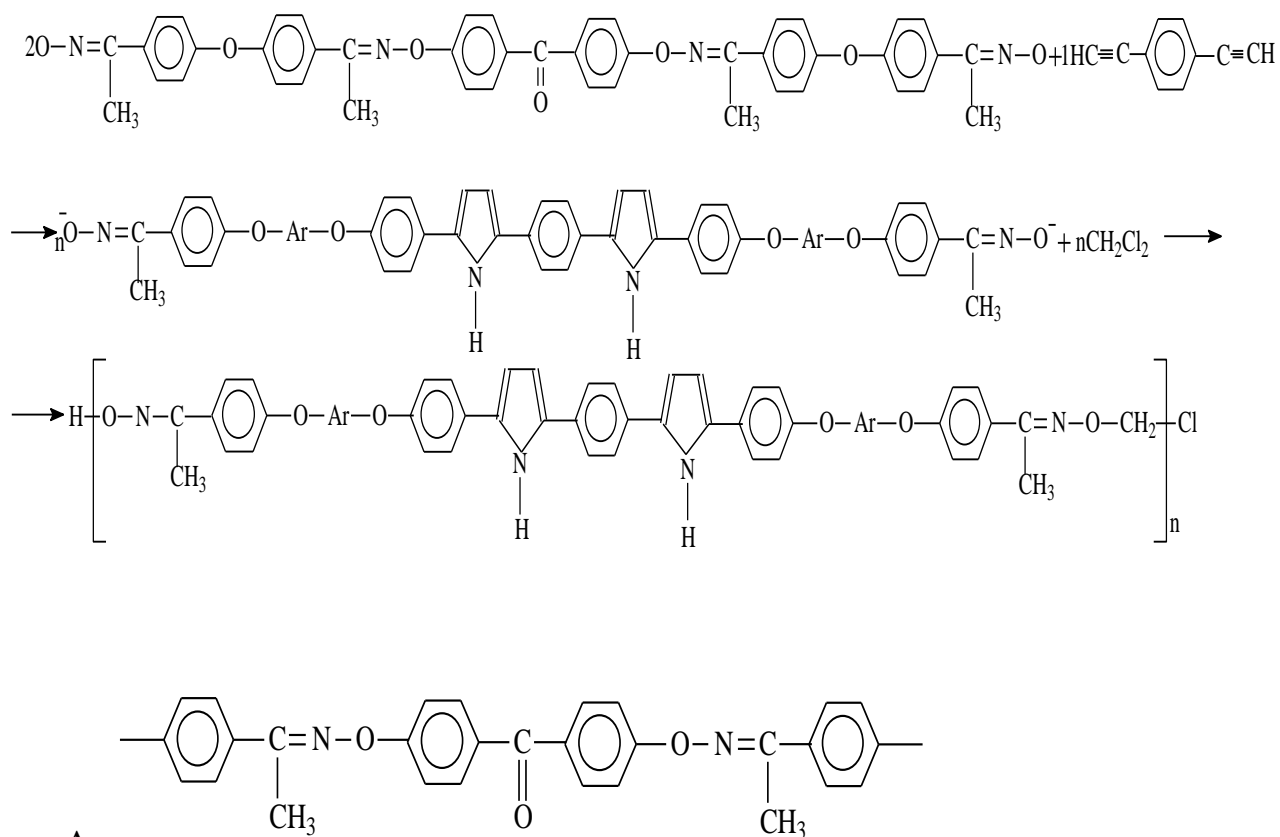


Рисунок 2 -Высаженный и высушенный полифениленэфиркетонпирролосимат

**П.4.4. Синтез универсального модификатора
полифениленэфиркетонпирролформальоксимата (ПФЭКПФО)**



где Ar-

Схема 27

Четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи азота и насадкой для азеотропной отгонки воды, продували азотом, затем загружали дикетоксим (0,005 моль), КОН (0,01 моль), постепенно приливали диметилсульфоксид, толуол (по 2 мл) 10 мл, температуру поднимали до 135⁰С. После отгонки азеотропы добавили дихлорбензофенона (0,0025 моль), температуру поднимали до 160⁰С и продержали реакционную массу при перемешивании еще 3 часа. Понижали температуру реакционной среды до 120⁰С и затем добавили диэтинилбензол (0,00125 моль). Синтез продолжали 2 часа при этой же температуре. Затем при температуре 60⁰С в реакционную смесь добавляли хлористый метилен в необходимом избытке (0,8002 моль) и катализатор переносчика фаз тетрабутиламмонийбромид (0,0005

моль). Продолжали синтез при той же температуре еще 3 часа. Полученное вещество высаждали в изопропиловый спирт, что обеспечило нейтральную среду для высаживания. Сушили в сушильном шкафу при 50⁰С, затем при той же температуре под вакуумом. Выход составил 97,6 %



Рисунок 3 - Установка для синтеза полифениленэфкетонпирролформальоксимата

II.5. Модифицирование поликарбоната и полибутилентерефталата

Основой для полимерной композиции являлся поликарбонат марки Carbomix-6 и полибутилентерефталат марки D-201. В качестве модификатора в полимерные композиции был включен синтезированный нами полифениленэфкетонпирролформальоксимат.

Модифицирование промышленных полимеров осуществляли путем смешивания компонентов, для этого предварительно готовился 1% раствор

синтезированного нами полимера в хлороформе. Этот раствор смешивали с рассчитанным количеством ПБТФ и ПК хлороформ испарялся. Полученные композиции сушили под вакуумом в течении двух часов при температуре 100°C.

Состав композиций:

ПК-Carbomix-6 + 0,1%;0,2%;0,5%;0,75%;1% ПФЭКПФО

ПБТФ-D 201 +0,1%;0,2%;0,5%;0,75%;1% ПФЭКПФО

Определение ПТР данного полимера проводилось в соответствии с ГОСТ - 1645-73

Таблица 3 – Значение ПТР композиций

концентрация композиции	без добавок	0,1%	0,2%	0,5%	0,75%	1%
ПБТФ-D 201 +ПФЭКПФО	5,35	6,31	6,96	6,85	6,35	5,98
ПК -Carbomix-6 + ПФЭКПФО	8,29	8,20	7,81	7,37	7,52	8,25

II.6. Методики инструментальных исследований синтезированных мономеров, полимеров и композиций.

1. Элементный состав синтезированных мономеров и полимеров определялся методом элементного анализа, который проводился в ИНЭОС РАН.

2. Пленки полимеров.

Пленки полимеров получали методом полива из 5%-ного раствора полимера в различных растворителях на гладкую целлофановую подложку. Далее медленно испаряли растворитель при комнатной температуре. Пленки полимеров высушивались под вакуумом посте-

ленно повышая температуру, в течение 3 часов, начиная от комнатной до 50°C. Потом эти пленки продержали в вакууме при 50°C до постоянного веса.

3. ИК-спектроскопия мономеров и полимеров.

ИК-спектры образцов снимали на ИК- спектрометре PE Spektrum TWO производства Perkin Elmer. Частотная область исследования 450-4000 см⁻¹. Режим работы прибора: разрешение 0,5 см⁻¹, число сканов – 4; отношение сигнал/шум до 14500/1.

4. ТГА исследования мономеров. ТГА образцов снимали на приборе Perkin Elmer - TGA-4000.

5. ПМР-спектроскопия мономеров и полимеров.

ПМР-спектры высокого разрешения снимали на спектрометре "Perkin-Elmer" относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС) на частоте 60 Мгц при 25⁰С в институте биохимической физики РАН им. Эммануэля.

Глава III. Обсуждение результатов

В 21 веке основной тенденцией развития высокоразвитых стран является создание промышленности высоких технологий, в которых одно из современных приоритетных направлений связано с химией полимерных материалов и их переработкой.

Как отмечалось в литературном обзоре, в настоящее время полипиррол привлекает особое внимание исследователей благодаря целому комплексу особых свойств: биологической активности, фото- и электропроводности и т.п. Он уже начал использоваться в различных областях высоких технологий. Достаточно высокая электропроводность полипирролов и способность к накоплению электрического заряда дают возможность использовать их в аккумуляторных батареях, хемотронных и сенсорных устройствах, роботах и нанороботах, приборах и машинах на молекулярном уровне. Из них делают химически модифицированные электроды, пленки в управляемых оптических устройствах, сенсорные датчики «электронный нос». Кроме того, пирролы и полипирролы являются биологически активными соединениями и могут использоваться в фармации и медицине [118].

Полипирролы в зависимости от структуры исходных мономеров в настоящее время получают реакциями химической или электрохимической полимеризации, при этом пиррольные фрагменты или пиррольные циклы могут входить либо в состав основной цепи полимера (полимеризация пирролов), либо как боковые ответвления (полимеризация N-винилпирролов). В первом случае полимерная цепь образуется за счет химических превращений пиррольного цикла, т.е. нарушается сопряжение, во втором - за счет винильной группы. При этом химический синтез, в отличие от электрохимического, обладает большей универсальностью, позволяя получать большие количества электропроводящих порошков, а также наносить электропроводящие покрытия на различные материалы и готовить электропроводящие композиционные системы. Основные ограничения электрохимического метода связаны с тем, что количество и размер получаемого проводящего полимера лимитиру-

ется размерами электрода. Кроме того, электрохимическим способом можно наносить покрытия только на субстраты, уже обладающие электропроводностью, в то время как химический метод позволяет придавать электропроводность материалам, изначально ею не обладающим. Однако при использовании химического метода до настоящего времени полипирролы получали методом окислительной полимеризации, в результате которой образовывалась полипиррольная сажа, не растворимая в органических растворителях, с плохими механическими характеристиками, низкими прочностью и эластичностью, что существенно затрудняет ее исследование и практическое применение.

Таким образом, основными недостатками используемых в настоящее время окислительного химического и электрохимического методов синтеза полипирролов является невысокая молекулярная масса полимеров, затруднения при создании пленочных структур и ограниченность структурных модификаций. Поэтому нами для построения пиррольного цикла в основной цепи полимера была выбрана реакция Трофимова Б.А., которая позволяет устранить эти недостатки.

Реакция Трофимова Б.А. заключается в синтезе пирролов с высоким выходом при взаимодействии кетоксимов различного химического строения с этинилпроизводными в суперосновной среде ДМСО-основание щелочного металла. Однако следует отметить, что до настоящего времени в основном в качестве этинилпроизводного использовался ацетилен, были получены пирролы самого различного химического строения, но полимеры этим методом не получали. Исследования, проведенные на кафедре органической химии Кабардино-Балкарского госуниверситета, позволили, используя принцип построения пиррольного кольца по реакции Трофимова Б.А., из дикетоксимов и диэтинилпроизводных синтезировать полиариленпирролы с различными мостиковыми группами [14-16,118].

Ароматические кетоксимы H-O-N(R)=C-Ph содержат подвижный атом водорода и по свойствам напоминают фенолы. Помимо того, что они исполь-

зуются в реакции Трофимова Б.А. для построения пиррольного кольца, их можно использовать в реакциях поликонденсации при синтезе эпоксидов, простых и сложных полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, поликарбонатов, полиарилатов и т.д.). Поэтому интересным представлялось использовать дикетоксимы для синтеза сополимеров, содержащих в основной цепи как пиррольные циклы, так и фрагменты полиэфиркетонов и полиформалей.

В связи с вышесказанным, объектами наших исследований являлись процессы синтеза пирролсодержащих полимеров и сополимеров, обладающих комплексом ценных свойств, с использованием реакции гетероциклизации Трофимова.

Для получения (со)полимеров в данной работе был осуществлен синтез новых мономеров, содержащих кетоксимные, кето-, этинильные группы, метиленовые мостики, простые эфирные связи и пиррольные циклы.

Использование унификации и оптимальной стратегии последовательности синтезов исходных премономеров и мономеров позволило при небольшом наборе исходных соединений и растворителей (ДМСО), получить широкий спектр новых мономеров и полимеров.

Базовым премономером, позволившим получить различные мономеры, а, следовательно, и (со)полипирролы, обладающие комплексом ценных свойств, явился дифенилоксид. Фактически в большинстве случаев он входил в состав исходных мономеров, синтезируемых по технологически сходным способам. Его выбор был обусловлен невысокой стоимостью, простотой синтеза из него 4,4¹-диацетилдифенилоксида и соответствующего дикетоксима, причем эти реакции протекали с количественными выходами.

Реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу, нуклеофильного замещения и циклизации гетерофункциональных ароматических соединений, а также последующие химические превращения приводят к образованию как электрофильной, так и нуклеофильной составляющей в последующих реакциях синтеза целевых полимеров. При этом основным качественным и коли-

чественным критерием оценки разработанных нами уникальных препаративных синтезов, явился относительно высокий выход целевых продуктов в реакции гетероциклизации Трофимова Б.А., а также в проведенных нами реакциях конденсации. Все это приводит к энерго- и ресурсосбережению, способствует уменьшению вредного воздействия на окружающую среду и отражает эффективность будущего технологического производства. В то же время эффективность современных методов физико-химических и других исследований, используемых нами, позволяет однозначно трактовать результаты исследований [45].

При проведении всего комплекса научных и экспериментальных исследований мы руководствовались существующей мировой практикой приведенных ниже общих подходов:

- реагенты должны обладать достаточно высокой реакционной способностью, используемые вещества и растворители не должны вступать в нежелательные побочные реакции, которые могли бы помешать выяснить действительную картину протекания изучаемых процессов и синтезов;
- все исследования необходимо проводить с одинаковой партией исходных и синтезированных мономеров (реакционная серия);
- требуется использовать современные методики синтеза и способы измерения физико-химических свойств, приводящие к обоснованным и достоверным данным.

III.1. Синтез исходных премономеров и мономеров

На первом этапе работы по известным методикам были синтезированы исходные премономеры и мономеры: ацетофенон, кетоксим ацетофенона, *n*-этилацетофенон, 1,4-диацетилбензол, дикетоксим 1,4-диацетилбензола, 4,4¹-диацетилдифенилоксид, дикетоксим 4,4¹-диацетилдифенилоксида, 1,2-дибром-1-фенилэтан, этинилбензол, 1,4-диэтинилбензол, 4,4¹-диэтинилдифенилоксид (см. экспериментальную часть).

Ацетофенон синтезировали ацилированием бензола уксусным ангидридом по реакции Фриделя-Крафтса:

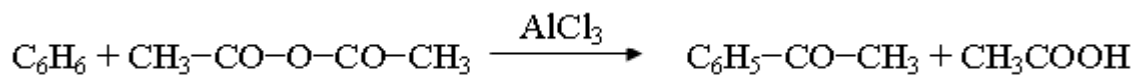


Схема 28

Синтез 1,4-диацетилбензола (ПМ-3) проводили в две стадии: на первой стадии из этилбензола реакцией Фриделя-Крафтса получали *n*- этилацетофенон, который затем окисляли до 1,4-диацетилбензола.

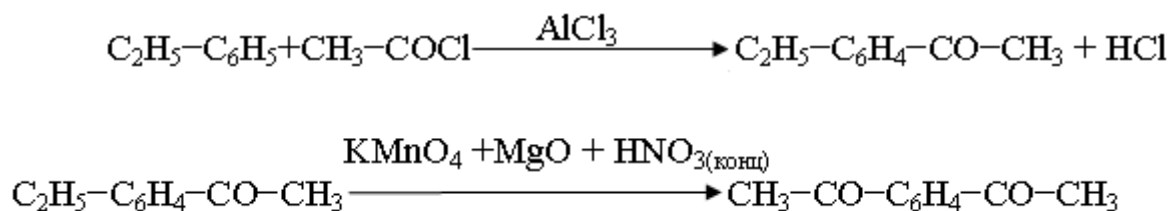


Схема 29

Одностадийное ацилирование дифенилоксида хлористым ацетилем по реакции Фриделя-Крафтса [34] позволило получить 4,4'- диацетилдифенилоксид с высоким выходом

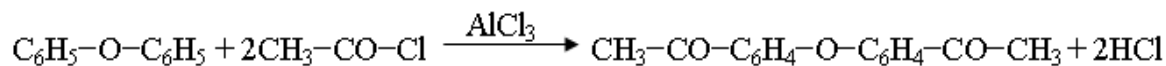


Схема 30

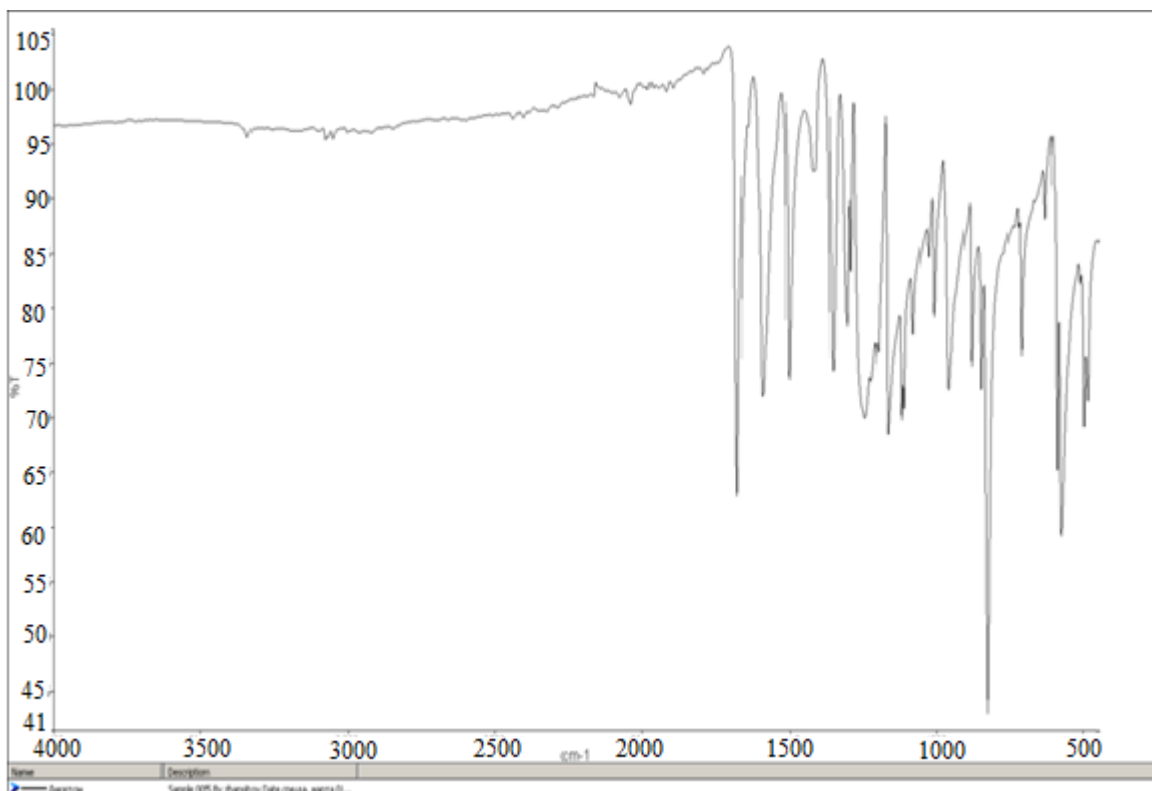


Рисунок 3- ИК-спектр 4,4¹-диацетилдифенилоксида (ПМ-4) [35]

(ν , cm^{-1} : 1676 (–Ph–CO–CH₃); 1353 (CH₃–CO); 1243 (Ph–O–Ph))

При реакции моно- и diketонов с солянокислым гидроксиламином были получены соответственно кетоксим ацетофенона, дикетоксим 1,4- диацетилбензола и дикетоксим 4,4¹- диацетилдифенилоксида. В литературе предлагается много способов проведения данной реакции [14-20, 45-50], в настоящей работе кетоксимы получались по разработанной нами методике, которая представлена в экспериментальной части и позволила провести реакцию с высокими выходами.

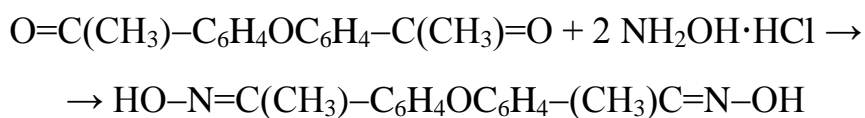


Схема 31

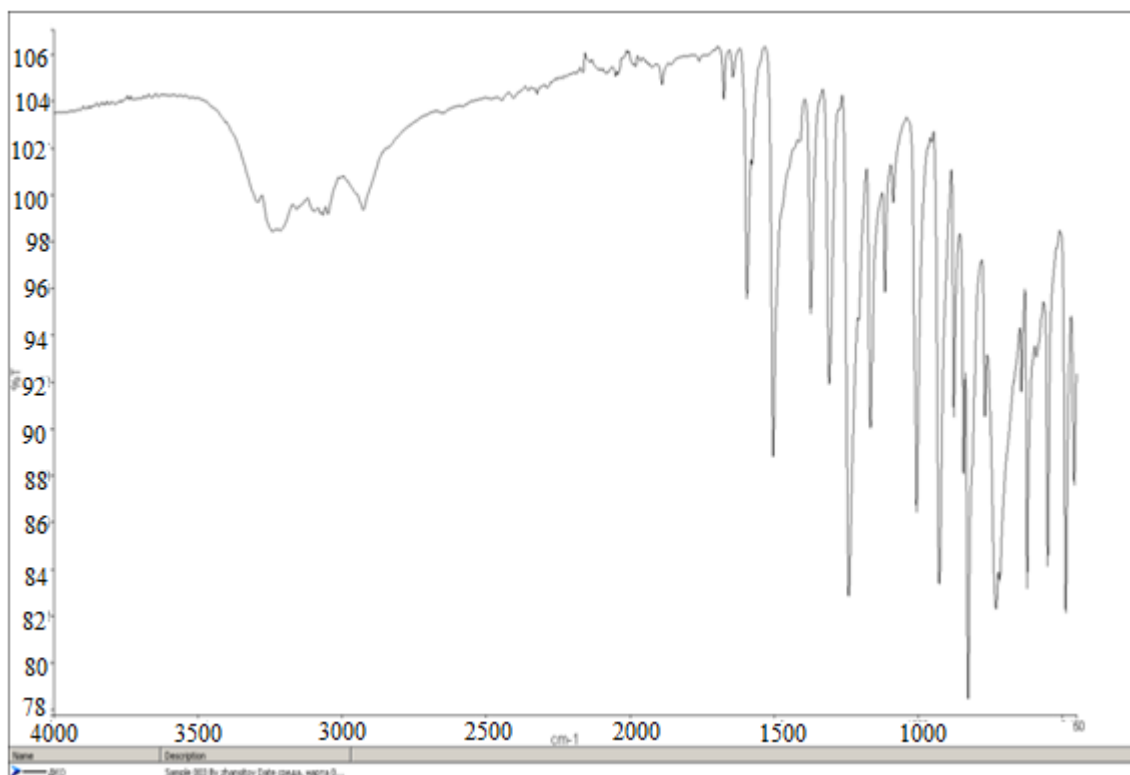


Рисунок 4- ИК-спектр дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида (М-1)

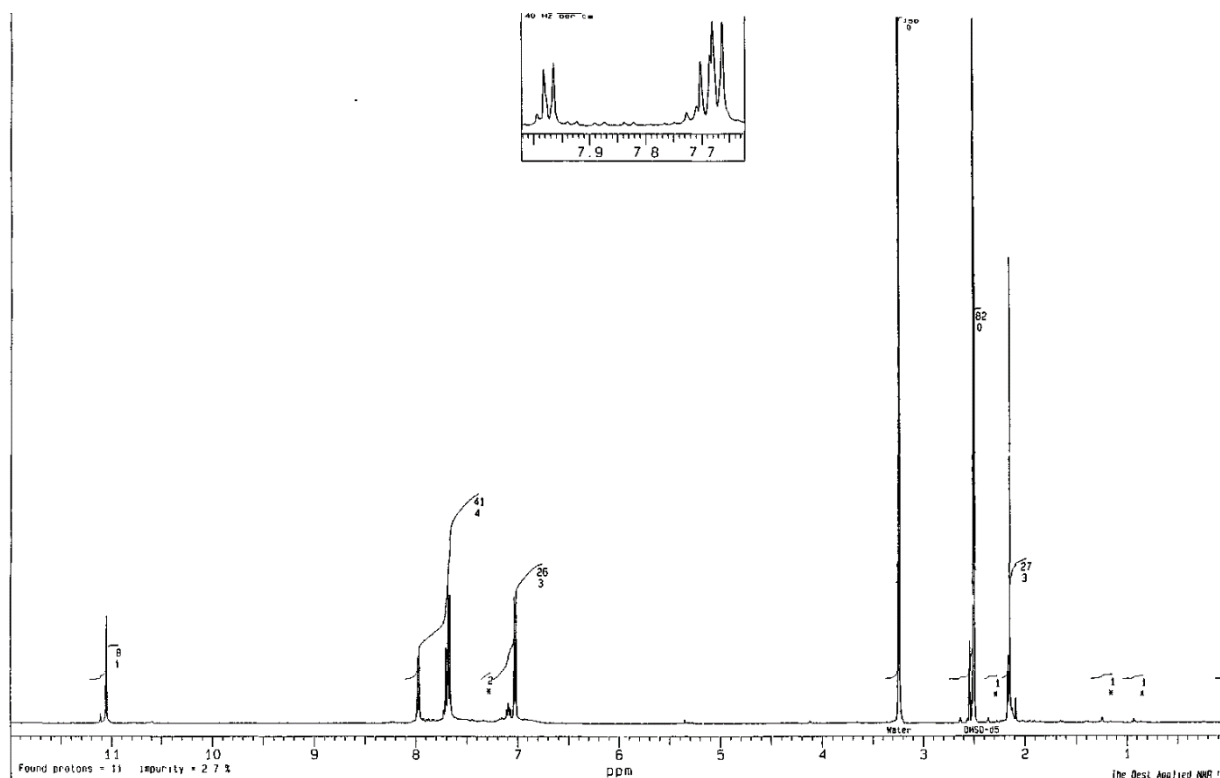


Рисунок 5- ПМР-спектр дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида

Синтез этинилбензола проводили в две стадии. На первой стадии бромированием стирола получили 1,2-дибром-1-фенилэтан, затем проводили реакцию дегидробромирования



Схема 32

Для получения диэтинилпроизводных бензола и 4,4¹- диацетилдифенилоксида нами использовалась реакция Вильсмейера (POCl_3 в диметилформиде ДМФА):

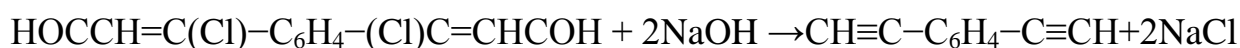
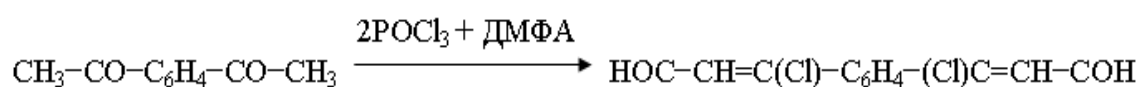


Схема 33

Таблица 4 - Обобщенные данные элементного анализа и температурные характеристики синтезированных премономеров и мономеров

Брутто-формула соединения	Элементный анализ*			Температурные характеристики
	С, %	Н, %	Н, %	
Ацетилбензол (ацетофенон) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (ПМ-1)	<u>79,57</u> 80,00	<u>6,90</u> 6,67	-	Т-ра плавления 22°C
<i>n</i> -этилацетофенон $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (ПМ-2)	<u>81,62</u> 81,08	<u>7,85</u> 8,11	-	Т-ра кипения 103°C при 6 ммрт. ст.
1,4-диацетилбензол $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (ПМ-3)	<u>74,42</u> 74,07	<u>6,42</u> 6,17	-	Т-ра плавления 114-115°C
4,4 ¹ -диацетилдифенилоксид $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$	<u>75,14</u> 75,59	<u>5,26</u> 5,51	-	Т-ра плавления 100-102°C
Дикетоксим 4,4 ¹ - диацетил- дифенилоксида $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (М-	<u>67,98</u> 67,61	<u>5,42</u> 5,63	<u>9,69</u> 9,86	Т-ра плавления 108°C

1)				
Кетоксим ацетилбензола C ₈ H ₉ ON	<u>71,51</u> 71,11	<u>6,98</u> 6,67	<u>10,64</u> 10,37	Т-ра плавления 81°C
Дикетоксим 1,4-диацетилбензола C ₁₀ H ₁₂ O ₂ N ₂ (М-2)	<u>62,75</u> 62,5	<u>6,05</u> 6,25	<u>14,21</u> 14,58	Т-ра плавления 95°C
Фенилацетилен (этинилбензол) C ₈ H ₆	<u>94,45</u> 94,12	<u>5,54</u> 5,88	-	Т-ра кипения 141-143°C
1,4-диэтинилбензол C ₁₀ H ₆	<u>94,96</u> 95,24	<u>4,94</u> 4,76	-	Т-ра плавления 92-93°C
4,4'-диэтинилдифенилоксид C ₁₆ H ₁₀ O	<u>87,64</u> 88,07	<u>4,35</u> 4,59	-	Т-ра плавления 122°C

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Для синтезированных дикетонов (премономер-3 и премономер-4) в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1615-1650 см⁻¹ (>C=O), 1370-1385 см⁻¹(-CH₃). В ИК-спектрах дикетоксимов (М-1и М-2) исчезает полоса поглощения в области 1615-1650 см⁻¹ (>C=O) и появляются полосы поглощения в области 1406–1412 см⁻¹ (колебания C=N– группы), а в области 3000-3300 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям –ОН группы.

В спектрах ПМР всех синтезированных дикетоксимов 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.

Таблица 5- Данные ИК- и ПМР- спектроскопии синтезированных дикетоксимов

Брутто формула дикетоксима	δ , м.д. ¹ H	ν , см ⁻¹
Дикетоксим 1,4 - диацетилбензола C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ (M-2)	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05; 7,95(Ar-H); 11,05(OH)	1605 (-Ar-); 1406-1412 (C=N-) 3000-3300 (OH)
Дикетоксим 4,4 ¹ -диацетил- дифенилоксида C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (M-1)	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05;7,7;7,95 (Ar-H); 11,05(OH)	1242 (Ar-O-Ar); 1406-1412 (C=N-); 3000-3300 (OH)

III.2. Получение новых пирролсодержащих мономеров и модельных соединений на основе дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида, нахождение оптимальных условий проведения реакций

Как отмечалось ранее, одной из важных задач, стоящих перед нами, был синтез сополимеров регулярного строения, содержащих в полимерной цепи пиррольные циклы, простую эфирную связь, кето-группы, метиленовые мостики. Для синтеза таких сополимеров было необходимо синтезировать новые мономеры, содержащие, кроме концевых функциональных групп, некоторые из вышеуказанных группировок.

Известно, что открытие реагентов, обладающих универсальными возможностями для построения новых химических структур, лежит в основе блестящих практических достижений в развитии полимерного синтеза, поэтому важнейшим параметром является структура мономеров нуклеофильной и электрофильной природы.

Синтез новых мономеров, в частности, дикетоксимов, позволил расширить структурный ассортимент мономеров и полигетероариленов. Кроме того, это дает возможность в дальнейшем получить такие структуры полимеров, когда невозможно провести последовательно несколько стадий синтеза

«в одной кастрюле», например, синтезировать полиарилаты акцепторно-каталитической или межфазной поликонденсацией или эпоксидные смолы.

Синтез новых мономеров осуществляли реакциями гетероциклизации в диметилсульфоксиде. Как отмечалось ранее, этот растворитель активно используется при построении пиррольного кольца в реакции Трофимова Б.А., а также в реакциях получения простых ароматических полиэфиров, протекающих по механизму неравновесной нуклеофильной поликонденсации. Его температура кипения (189°C) дает возможность проводить вышеуказанные реакции при оптимальных температурах, он хорошо растворяется в воде, что облегчает высаживание и промывку продукта реакции. Не менее важным для производства является его дешевизна, т.к. он является отходом целлюлозно-бумажной промышленности.

Оптимальные условия проведения гетероциклизации изучались на примере реакции получения модельного соединения с двумя пиррольными циклами при взаимодействии дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида и этинилбензола (мольное соотношение 1:2):

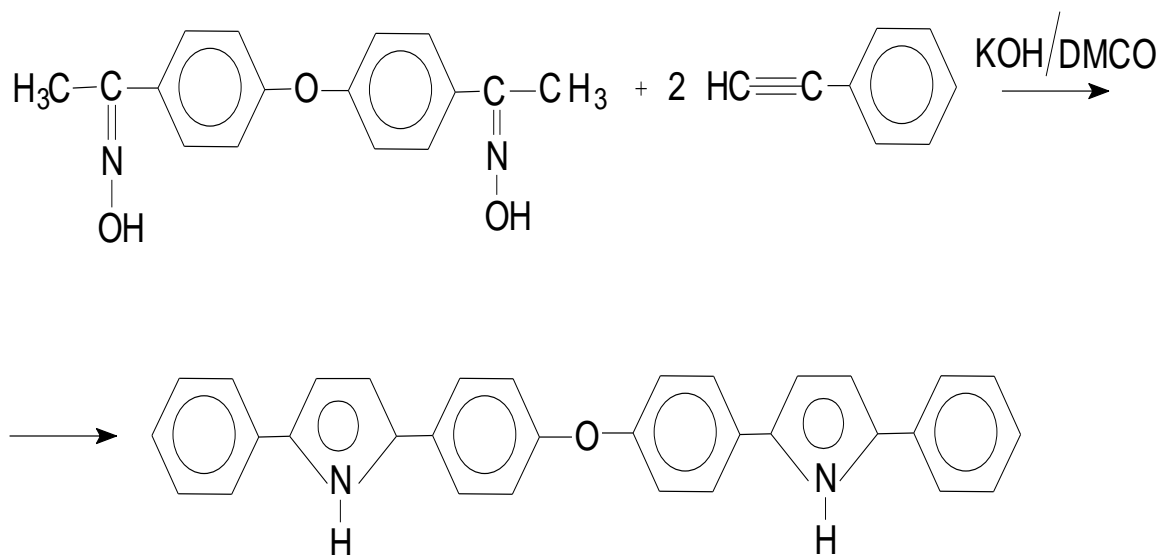


Схема 34

Было изучено влияние концентрации дикетоксима 4,4¹- диацетилдифенилоксида в ДМСО, природы щелочного металла, температуры, времени проведения синтеза. Результаты исследований представлены в таблице 10 и

на рисунке 18.

Отличительной особенностью проводимых нами реакций полигетероциклизации и поликонденсации в ДМСО явился тот факт, что при получении полимеров щелочь на первой стадии для перевода оксимов в оксиматы берется в эквимольных количествах по отношению к ОН-группам нуклеофила. Этот факт установлен при исследовании основных закономерностей синтеза простых ароматических полиэфиров - полиэфиркетонов [9-14] и полиэфирсульфонов [14-20] из дифенолов и активированных дигалогенпроизводных. Поэтому при синтезе новых мономеров, модельных соединений и полимеров количество щелочи ограничивалось ее взаимодействием с гидроксильными группами нуклеофильного реагента, в нашем случае, диоксима. При использовании в качестве щелочного металла лития, калия, натрия наилучшие результаты протекания реакции гетероциклизации были получены с гидроокисью калия, что не противоречит литературным данным.

Таблица 6 – Оптимальные условия синтеза ДПМС -1

T = 100 °C; (K ⁺)		C* = 0,4 моль/л, (K ⁺)	
C*, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	78
0,4	89	100	89
0,5	82	110	84
0,7	76	120	73

C* - концентрация дикетоксима 4,4¹- диацетилдифенилоксида в ДМСО

При концентрации дикетоксима 4,4¹- диацетилдифенилоксида в ДМСО 0,5 моль/л реакционная система становится гетерогенной, что затрудняет протекание реакции гетероциклизации.

Таким образом, оптимальными условиями получения соединения, моделирующего часть полимерной цепи, являются: температура - 100⁰ C; концентрация дикетоксима 4,4¹- диацетилдифенилоксида в ДМСО - 0,4 моль/л, время синтеза – 3 часа, использование КОН в эквимольных соотношениях с

НО-группами дикетоксима.

Изменяя соотношения дикетоксима 4,4¹-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтинилбензола, в установленных оптимальных условиях были синтезированы новые мономеры, содержащие пиррольные циклы – дикетоксим (ПСМ-1) и диэтинилпроизводное:

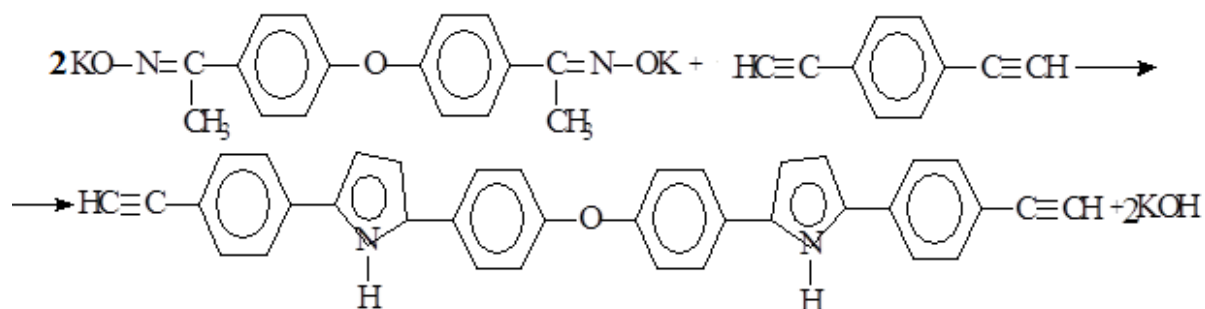


Схема 35

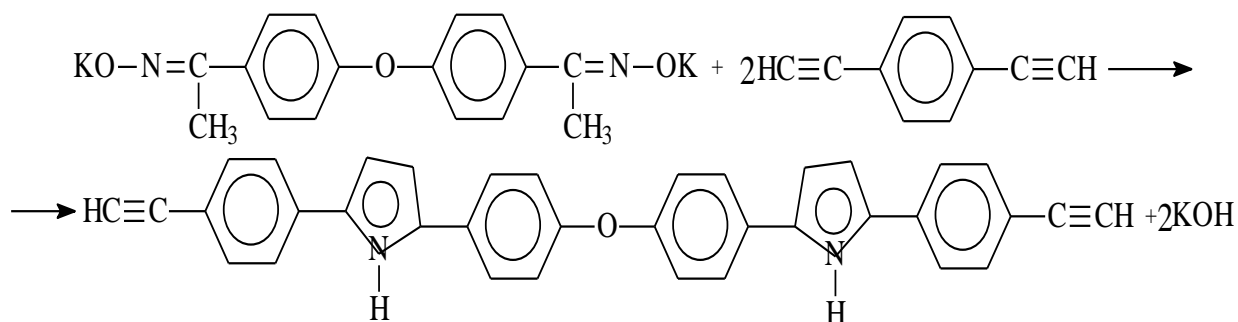
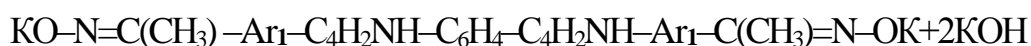
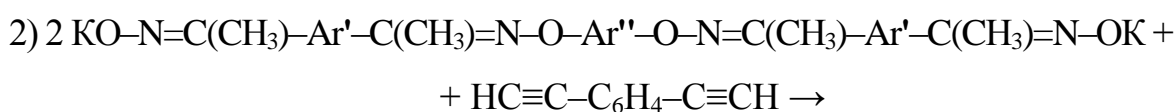
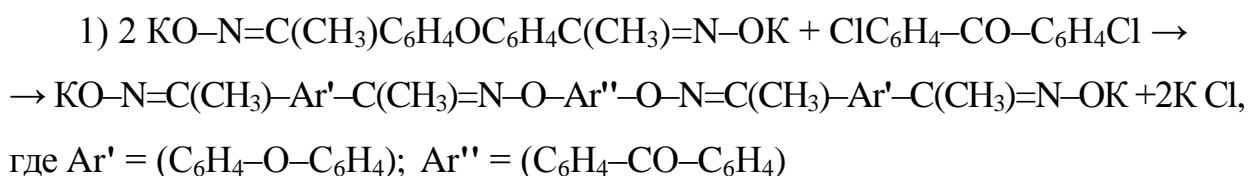


Схема 36

Используя димер, полученный на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ на основе 4,4¹-диацетилдифенилоксида и 4,4¹-дихлордифенилкетона (мольное соотношение 2:1), реакцией гетероциклизации в аналогичных условиях был получен новый дикетоксим, содержащий кето-группы и пиррольные циклы (ПСМ-1)



где $Ar_1 = Ar' - C(CH_3)=N-O-Ar''-O-N=C(CH_3)-Ar'$

Схема 37

Следует отметить, что эти соединения, содержащие пиррольные циклы, как и все пирролы, неустойчивы в кислой среде, поэтому их высаживание из раствора в ДМСО производилось при интенсивном перемешивании путем титрования до нейтральной среды слабым раствором соляной кислоты в изо-пропиловом спирте.

Строение модельного соединения, новых дикетоксимов и диэтинилсодержащего мономера-2 подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа (см. рисунок 6 и таблицу 8).

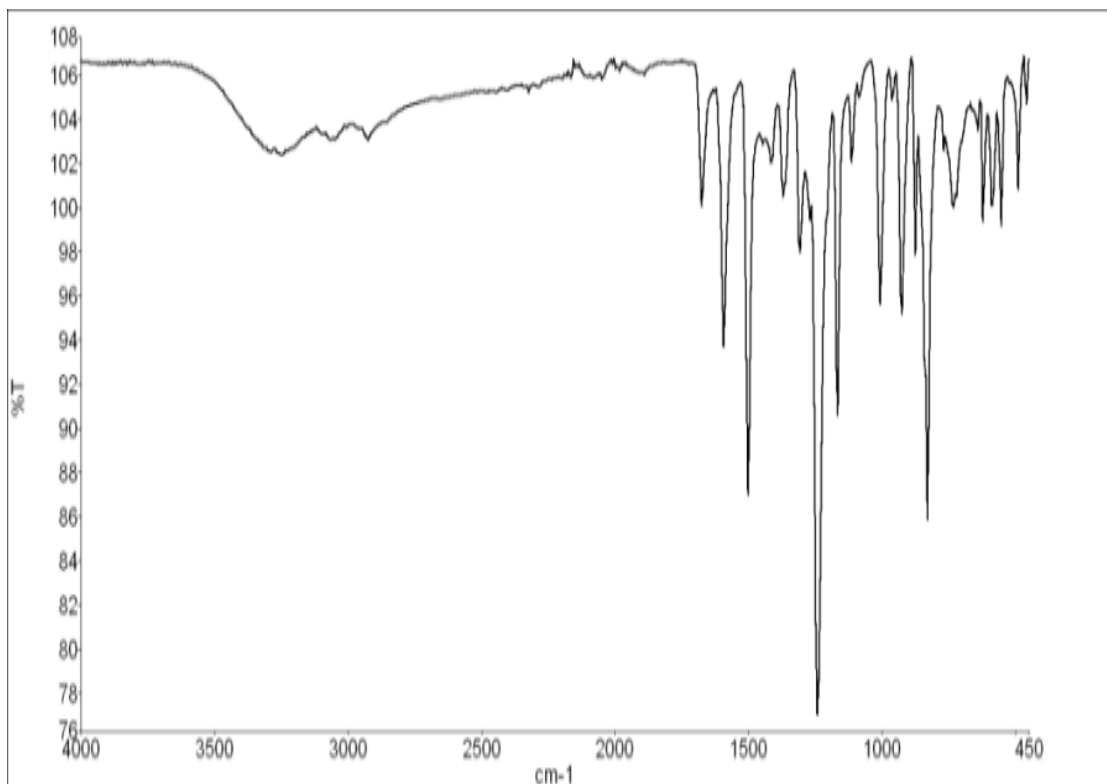


Рисунок 6- ИК-спектр ПСМ-2

Таблица 7- Данные элементного анализа новых мономеров и модельного соединения

Новые мономеры и модельное соединение	Элементный анализ		
	С, %	Н, %	Н, %
Дикетоксим-2 на основе диэтинилбензола и дикетоксима 4,4 ¹ -диацетилдифенилоксида (мольное соотношение 1:2) C ₄₂ H ₃₄ O ₄ N ₄	<u>76,24</u>	<u>5,45</u>	<u>8,24</u>
	76,60	5,17	8,51
ПСМ -2 C ₉₆ H ₇₂ O ₇ N ₆	<u>81,13</u>	<u>5,07</u>	<u>5,92</u>
	81,52	5,13	5,48
Диэтинилсодержащий мономер C ₃₆ H ₂₄ ON ₂	<u>85,92</u>	<u>4,55</u>	<u>5,87</u>
	86,40	4,80	5,60
Дипирролсодержащее модельное соединение C ₃₂ H ₂₄ ON ₂	<u>84,51</u>	<u>5,52</u>	<u>6,48</u>
	84,96	5,31	6,19

Таблица 8- Обобщенные данные ИК- и ПМР-спектров новых пирролсодержащих соединений

Брутто формула новых пирролсодержащих соединений	Обобщенные данные ν , см ⁻¹ и δ , ¹ Н м.д.	
	ν , см ⁻¹	δ , ¹ Н м.д.
ПСМ-1 C ₄₅ H ₃₈ O ₇ N ₄	1235(Ph-O-Ph);1416,1433, (C=N-O); 1642,1674(>C=O); 3213(-OH)	2,25(-N=C-CH ₃); 7,05; 7,7; 7,95 (Ar-H); 11,05(-OH)
ПСМ-2 (М-8) C ₄₂ H ₃₄ O ₄ N ₄	735,926,1309,1500,1593,(-Pyr-, -Ph-); 1241(Ph-O-Ph);1405-1413(C=N-O); 3000-3300(N-H; -OH)	2,25(-N=C-CH ₃); 6,65,6,57 (Pyr-H); 7,05;7,95(Ar-H); 8,03(N-H);11,05(-OH)
ДПМС-1	735,926,1309,1500,1593,(-Pyr-, -Ph-	2,65(-C≡CH); 6,65,6,57

$C_{36}H_{24}ON_2$); 1241(Ph-O-Ph); 2220(C≡C); 3252 (N-H)	2215-	(Pyr-H); 7,05;7,7;7,95 (Ar-H); 8,03(N-H);
--------------------	---	-------	--

Термические свойства новых мономеров

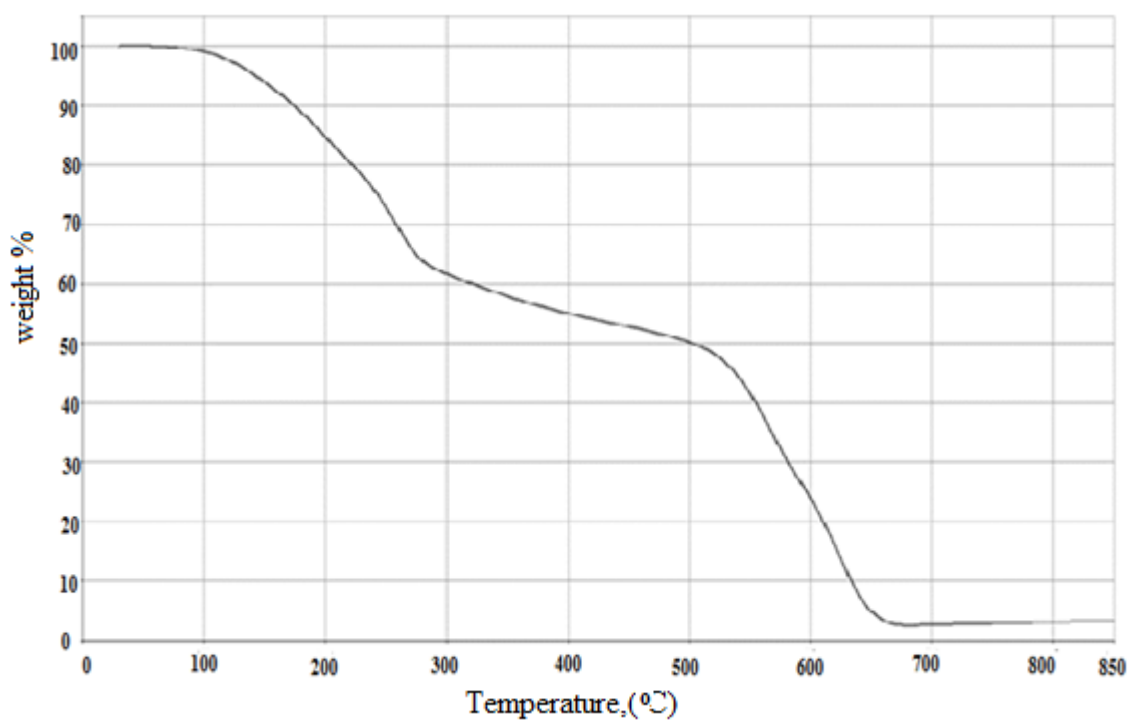


Рисунок 7 - Кривая ТГ диэтинилсодержащего мономера (ПСМ-1)

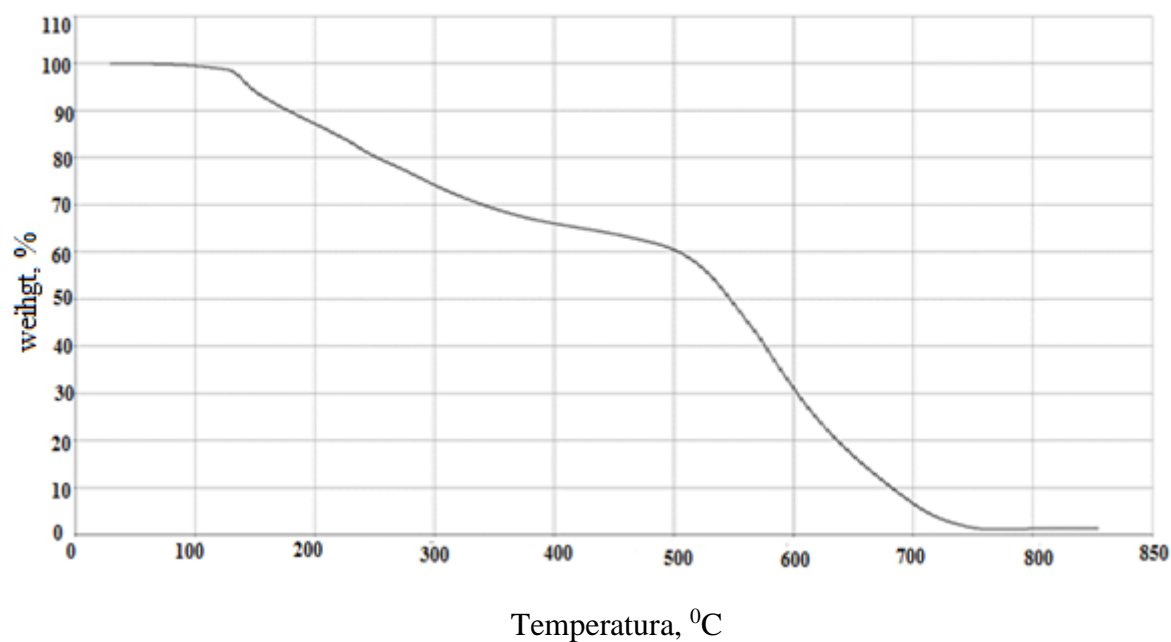


Рисунок 8 - Кривая ТГ модельного соединения (ДПМС-1), содержащего 2 пиррольных цикла

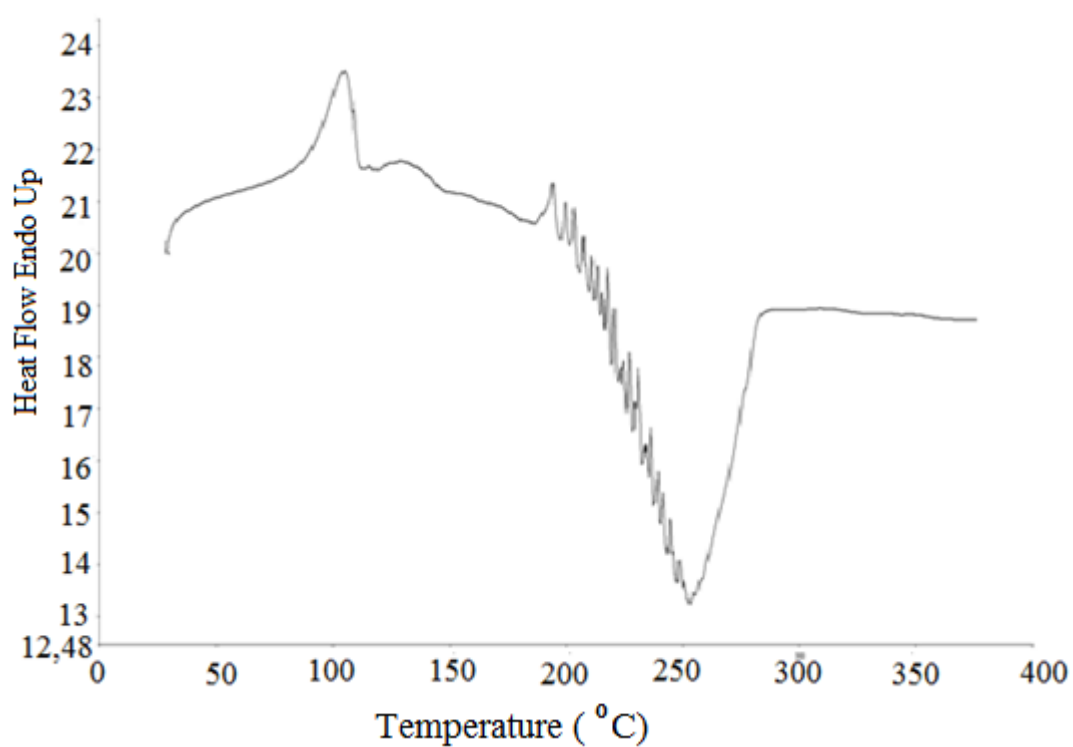


Рисунок 9- Кривая ДСК диэтинилсодержащего мономера ПСМ -2

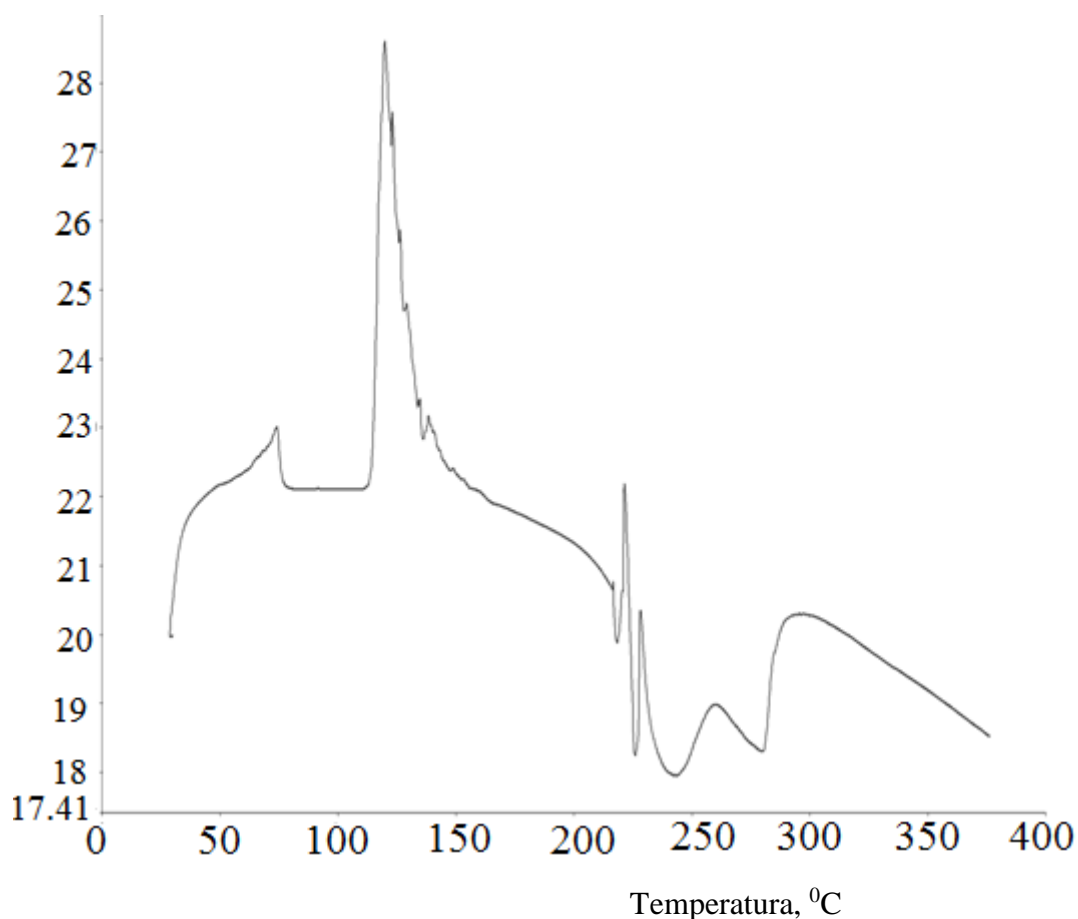


Рисунок 10- Кривая ДСК модельного соединения (ДПМС-1) содержащего 2 пиррольных цикла

Как видно из представленных данных термического анализа (рисунков 7,8), синтезированные мономеры имеют относительно высокие температуры плавления при этом не разлагаются до достижения ими их температур плавления.

Для новых сополимеров - полифениленэфиркетонпирролоксимата, полифениленэфиркетонпирролформальоксимата были также исследованы термические свойства методами ТГ, ДСК. Результаты исследований представлены на рисунках 11,12.

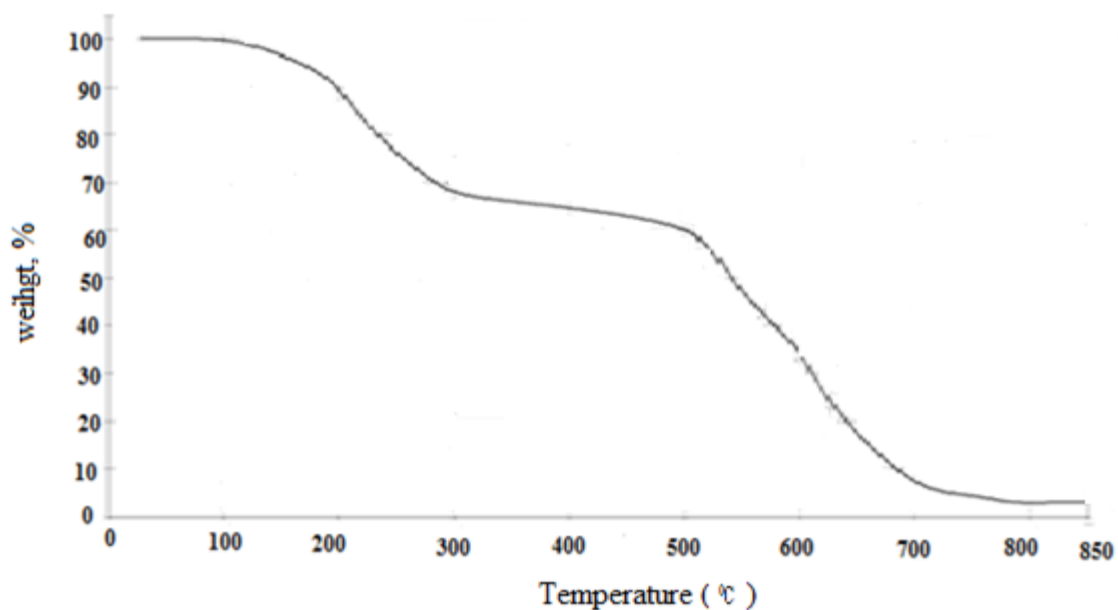


Рисунок 11 - Кривые ТГ полифениленэфиркетонпирролоксимата

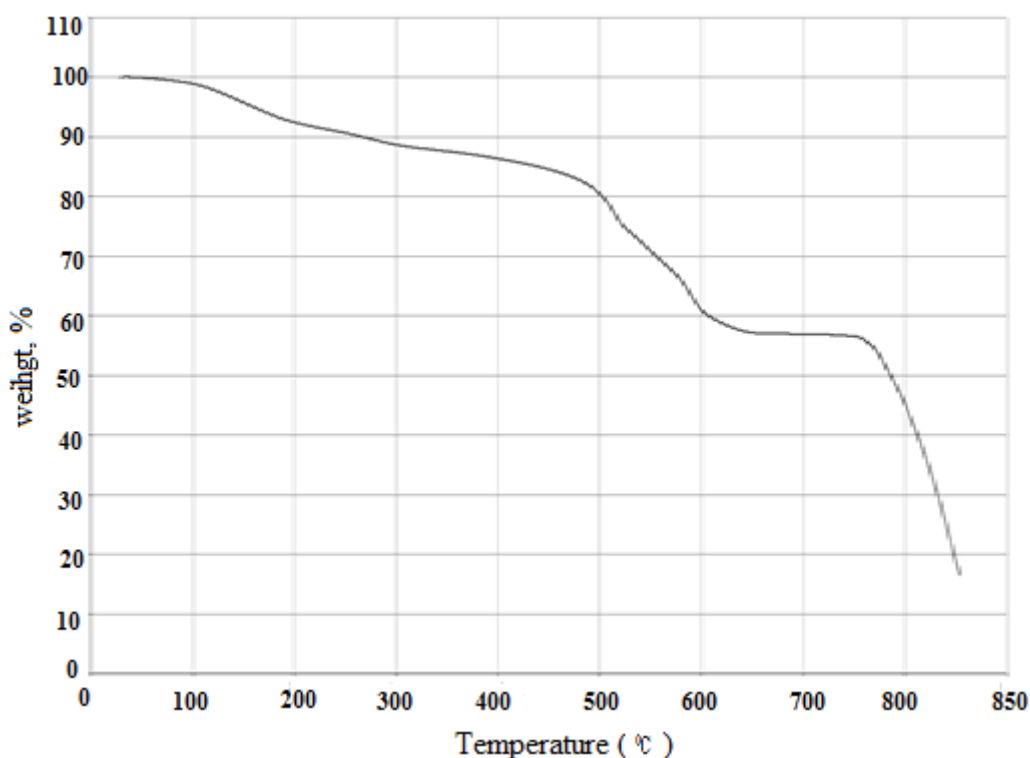


Рисунок 12 - Кривая ТГ ПФЭКПФО

Для получения растворимых (не допированных) пирролсодержащих соединений данный синтез был нами усовершенствован в завершающей стадии процесса. По окончании основной реакции в реакционную смесь добавлялись расчетные количества тетрабутиламмоний бромида (катализатора переносчика фаз) и хлористого метилена CH_2Cl_2 или монофункциональных соединений (например, этинилбензола в случае ПФЭП) для нейтрализации

анион-оксиматных групп. После выдержки в течение 30 минут целевые продукты (ДПМС, ПФЭП) легко высаждались в дистиллированную воду. Полученные мономеры и полимеры растворялись в органических растворителях, таких, как ДМСО, хлороформ. Полимеры имели приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе на целлофановой подложке слабо окрашенные прозрачные пленки. Отметим, что ПФЭП обладали высокой адгезией к стеклу.

Для композитов ПБТФ-D201, содержащих 0,25% ПФЭКПФО, 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, относительное удлинение, способность к горению. Было установлено, что при сохранении всех физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, возрастает его устойчивость к горению: образец композита самозатухает через 124 сек, тогда как не модифицированный образец ПБТФ – через 176сек.

При сравнении ИК-спектров композита и чистого ПБТФ-D 201 видно, что в ИК-спектре исследуемого композита появляется полоса поглощения 1594 см^{-1} , характеризующая валентные колебания NH группы пиррольного кольца.

Таким образом, представленный в работе структурный дизайн унифицированного стабилизирующего модификатора строился таким образом, чтобы химическая природа составляющих фрагментов способствовала хорошей совместимости с промышленными полимерами, а также способствовала хорошей адгезии к матрицам различной природы, включая и коммерческие полипирролы. В настоящее время из-за низкой механической прочности и невысокой стабильности они не отвечают по ряду показателей возросшим требованиям науки и техники.

Как видно из кривых ТГ, добавление 0,25% ПЭКПФО приводит к существенному увеличению термостойкости ПБТФ. Термогравиметрический анализ композита, проведенный на воздухе, показал, что область интенсив-

ной потери массы лежит в интервале температур 390-450⁰С, коксовый остаток – 8%, 600 ⁰С.

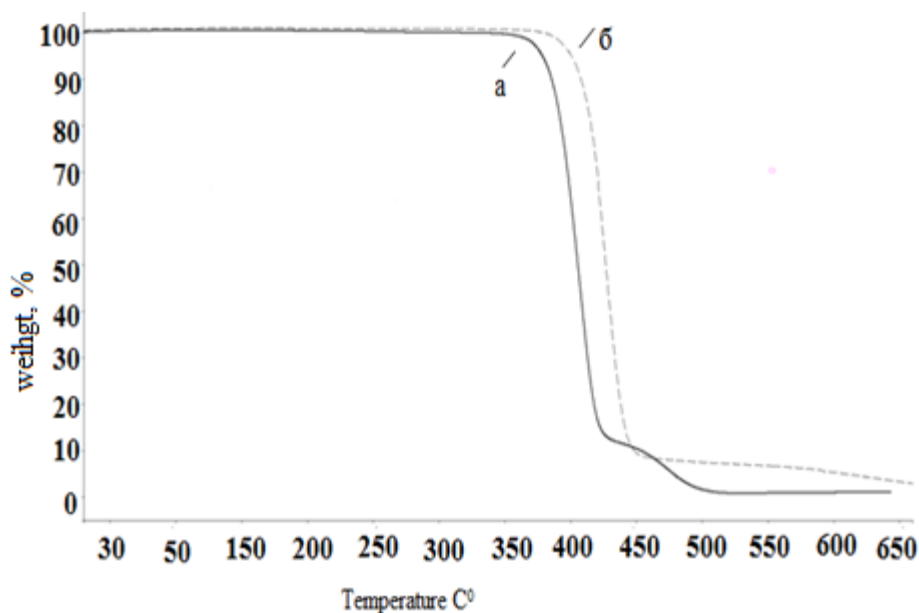


Рисунок 13 - а- кривая ТГ ПБТФ-D201; б-кривая ТГ ПБТФ-D201 + 0,25% ПФЭКПФО

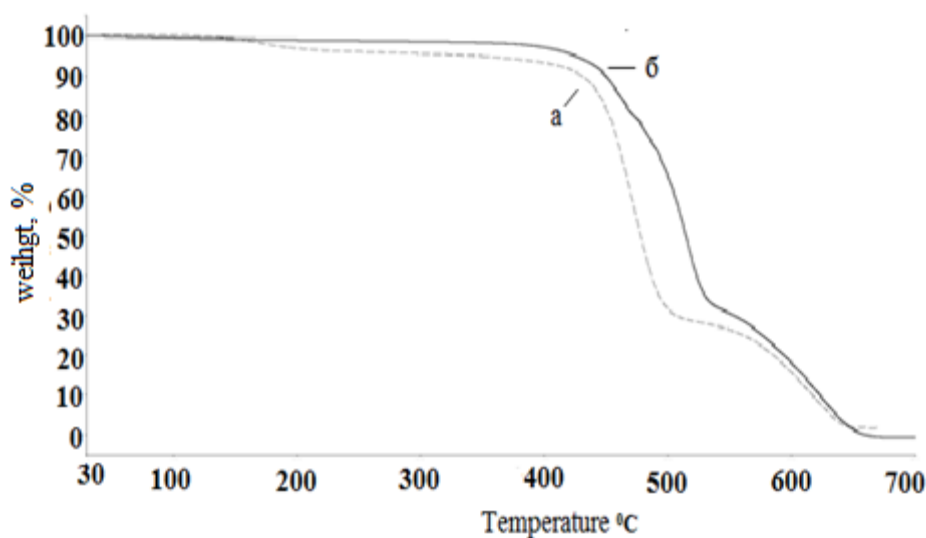


Рисунок 14 - а-кривая ТГ ПК-Carbomix-6; б- кривая ТГ ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО

При сравнении ИК-спектров полученных композитов и чистых ПК-Carbomix-6 и ПБТФ- D 201 видно, что в ИК-спектре исследуемых композитов появляется полоса поглощения 1594 см⁻¹, характеризующая валентные колебания – NH группы пиррольного кольца.

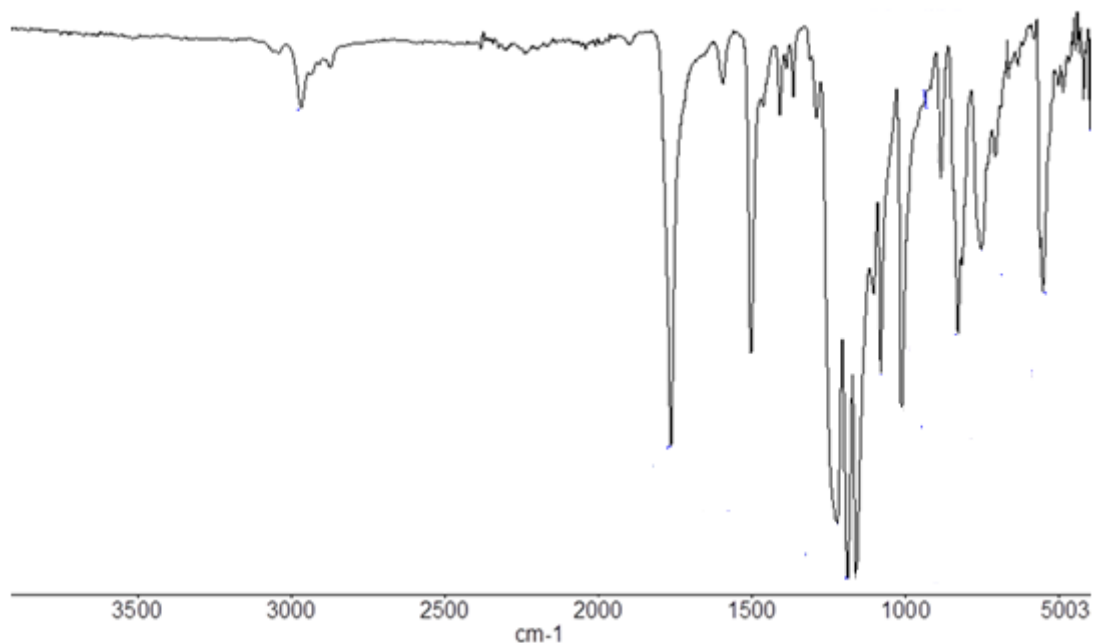


Рисунок 15 - ИК-спектр ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО

Как видно из кривых ТГ, добавление ПФЭКПФО даже в очень маленьких количествах (0,5% и 0,2%) к поликарбонату Carbomix-6 или полибутилентерефталату D-201 соответственно приводит к увеличению термостойкости этих полимеров.

Термогравиметрический анализ композита ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 440-560⁰С, коксовый остаток – 6%, 650⁰С. (рисунок 16). Термостойкость при этом увеличивается на 30⁰С.

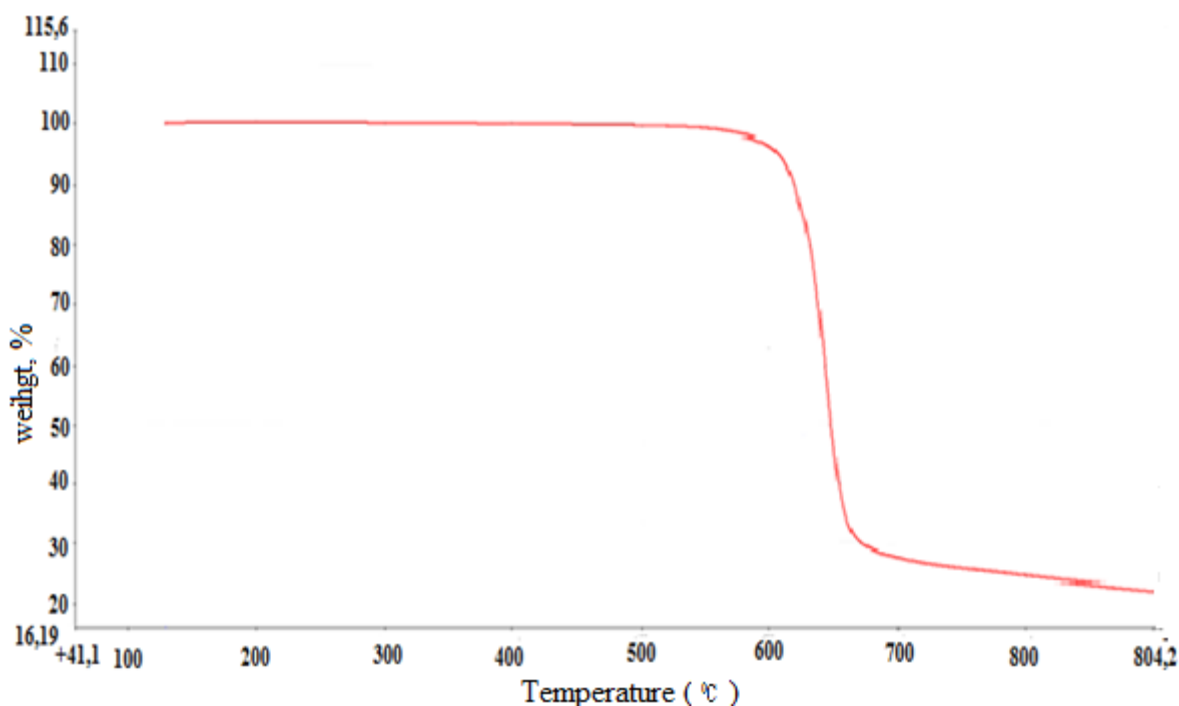


Рисунок 16- Кривая ТГ ПК-Carbomix-6

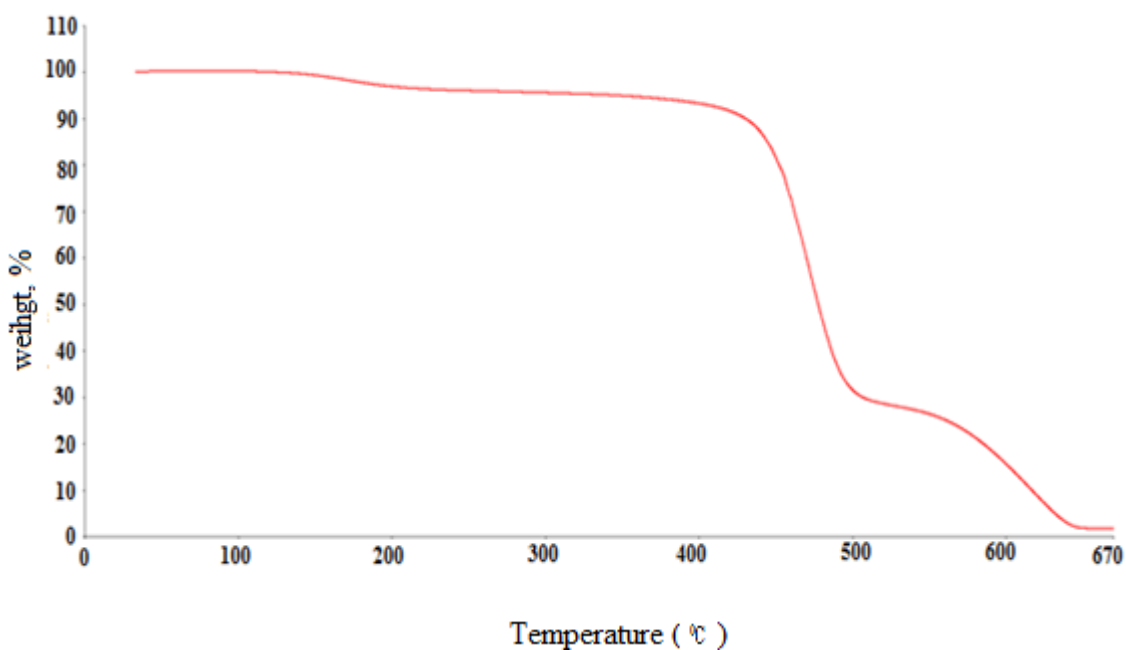


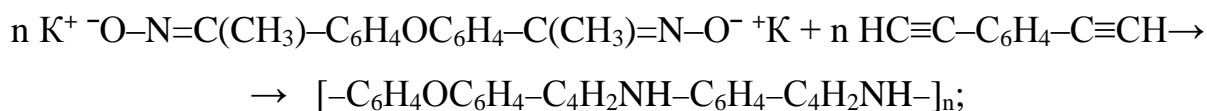
Рисунок 17 - Кривая ТГ ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО

III.3. Исследование закономерностей реакции полигетероциклизации при синтезе полифениленэфирпиррола

Как отмечалось в литературном обзоре, в 2004 г. на кафедре органической химии Кабардино-Балкарского госуниверситета был впервые разрабо-

тан способ синтеза полиариленипирролов с различными мостиковыми группами с использованием реакции Трофимова Б.А. [73]. Ранее реакцию Трофимова Б.А. использовали только для получения пирролов различного строения и поли(н-винилпирролов), когда пиррольные циклы являются боковыми ответвлениями, а полимеры с пиррольными циклами в основной цепи не получали.

Нами были изучены основные закономерности реакции полигетероциклизации при синтезе полиариленипиррола на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,4-диэтинилбензола и объяснены с учетом предлагаемого механизма реакции.



Было изучено, что данная реакция, как и реакции поликонденсации успешно протекает только при эквимолекулярном соотношении мономеров. Известно, что соблюдение баланса функциональных групп – основное условие получения полимеров высокой молекулярной массы при поликонденсации [3,40-42], т.к. даже небольшой избыток одного из мономеров блокирует концевые группы растущей полимерной цепи.

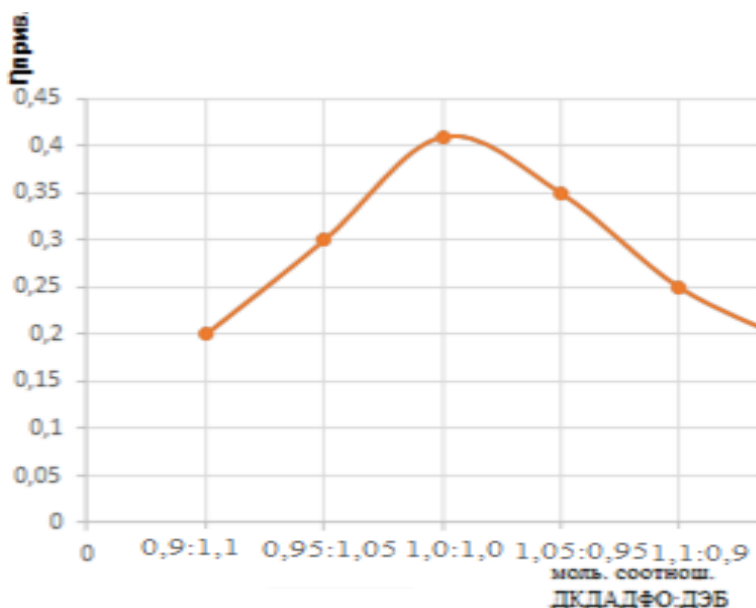


Рисунок 18 -Изучение зависимости выхода и вязкости полимера от соотношения мономеров

Так, при 20 % мольном избытке 1,4-диэтинилбензола приведенная вязкость $\eta_{пр}$ упала с 0,42 дл/г до 0,10 дл/г, наряду с этим на ИК-спектре ПФЭП исчез пик в области 920 см^{-1} , соответствующий концевым кетоксимным –ОН группам в полимере.

По данным ПМР-спектроскопии при эквимольном соотношении мономеров (рисунок 19) для ПФЭП наблюдаются химические сдвиги $\delta^1\text{H}$, м.д.: 8,03 (сигнал N–H), 7,09, 7,14, 7,27 (H фенильного кольца), 6,65, 6,57 (H пиррольного кольца). При 20% мольном избытке 1,4-диэтинилбензола (рис.9), на ПМР-спектре полимера ослабевает интенсивность сигнала 8,03 (сигнал N–H). Избыток диэтинилбензола, по всей видимости, не только приводит к обрыву цепи, но и способствует протеканию реакции N-винилирования, которая является побочной в данном процессе.

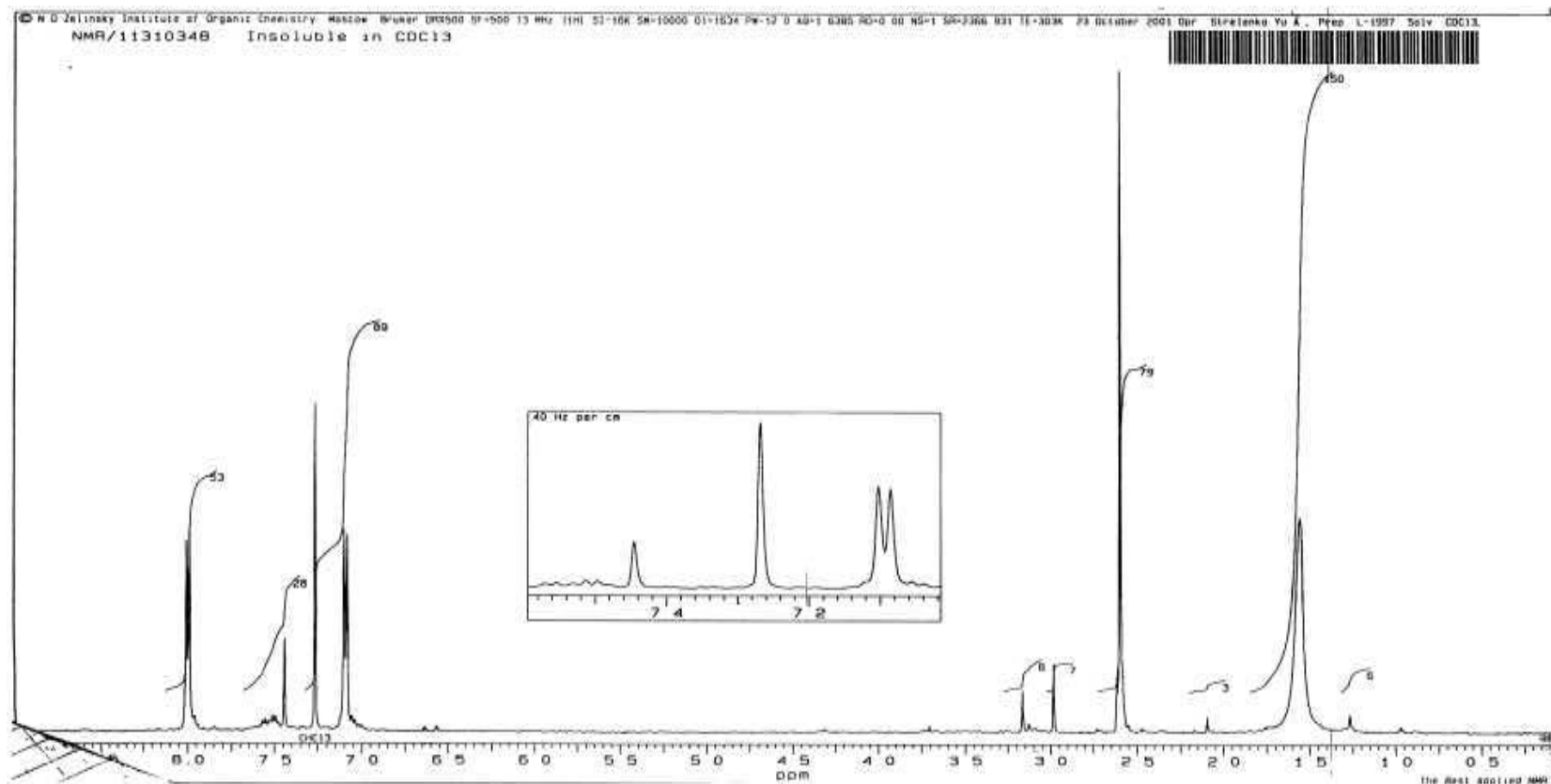


Рисунок 19- ПМР-спектр ПФЭП при избытке 1,4-диэтилбензола

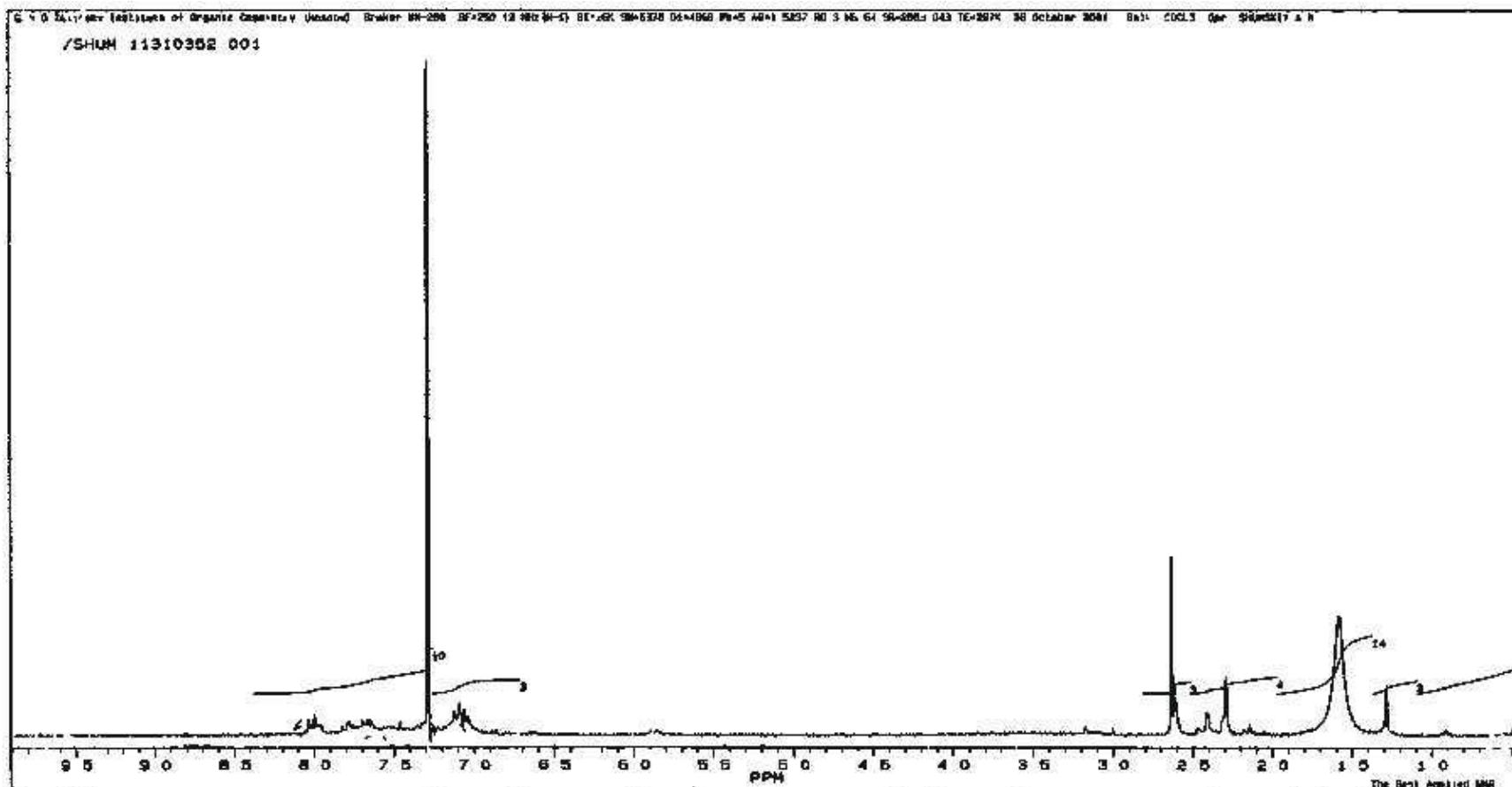


Рисунок 20 - ПМР-спектр ПФЭП при эквимольном соотношении мономеров

Еще одним доказательством протекания указанных процессов является то, что в мономере ДПМС-1, который можно рассматривать как модельное соединение (МС) ПФЭП, данный пик также отсутствует, т.к. при его получении также берется избыток *n*-ДЭБ. Отметим, что в ПСМ-2, который можно рассматривать, как (МС) ПФЭП без избытка *n*-ДЭБ, этот пик 920 см⁻¹, который соответствует концевым кетоксимным –ОН группам в полимере, имеется.

Таблица 10- Влияние КОН и его концентрации

<i>КОН, %</i>	5	10	15	20	30	100
<i>Выход, %</i>	7	23	39	50	76	68

Отсюда видно, что использование 30 % КОН дает лучший результат при синтезе полипирролов. При снижении концентрации КОН (5 – 10 %) исходный мономер вступает в реакцию не полностью, при повышении концентрации КОН до 100 % усиливается смолообразование, и выход целевого продукта снижается.

В отличие от синтезов низкомолекулярных новых мономеров и модельных соединений, которые проводились при температуре 100 °С, наилучшие результаты при синтезе полиариленэфирпиррола были получены при 120°С. В этом случае за время 3 часа реакция практически заканчивалась (рис.) образованием полимера с приведенной вязкостью.

Дальнейшее повышение температуры синтеза нежелательно. Как отмечалось в литературном обзоре, при 140°С возможно протекание побочной реакции О-винилирования. Действительно, при повышении температуры выше 120°С, выход и $\eta_{пр}$ ПФЭП снижались (рисунок 24).

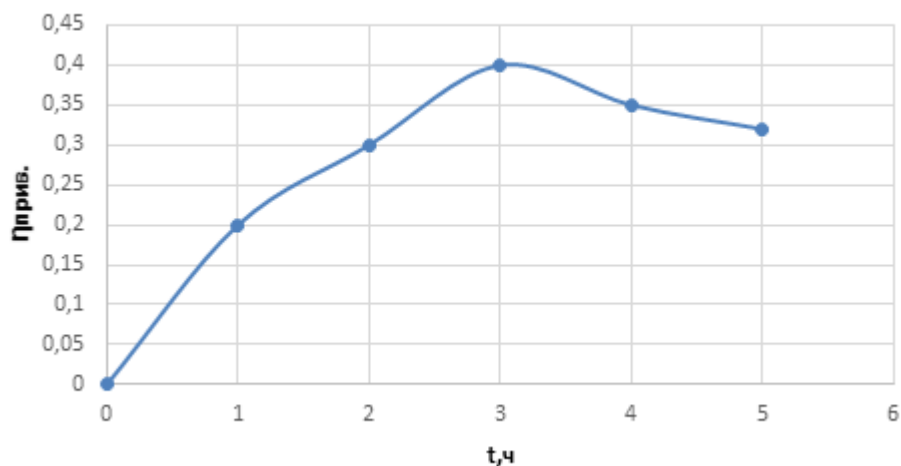


Рисунок 23 - Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭП от времени

Оптимальной концентрацией мономеров в ДМСО явилась $C=0,4$ моль/л. В этом случае реакция проводилась в гомогенных условиях при полном растворении исходных мономеров и образующегося полимера.

Важной особенностью при получении ПФЭП (а также и мономеров, содержащих пиррольные циклы) являлось то, что по окончании процесса гетероциклизации высадить продукт реакции из гомогенной реакционной среды в дистиллированную воду не удавалось, т.к. при $pH > 7$ образуется устойчивая коллоидная система. При высаждении пирролсодержащих соединений в подкисленную HCl или H_2SO_4 дистиллированную воду, они выпадали в виде пленки ПФЭП и окрашенного в красно-коричневый цвет смолообразного продукта, не растворимых в органических растворителях. Возможно, это связано с ацидофобностью пиррольных циклов, т.е. способностью присоединять протон к α -углеродному атому, что приводит к образованию сшитых структур [88-95]. Фактически, этот метод высаждения может быть использован как один из способов модификации и химического допирования ДПМС и ПФЭП. В то же время, плохая растворимость исходного продукта не исключает возможность дальнейшей переработки целевого продукта в расплаве.

Для получения растворимых (не допированных) пирролсодержащих соединений данный синтез был нами усовершенствован в завершающей ста-

дии процесса. По окончании основной реакции в реакционную смесь добавлялись расчетные количества тетрабутиламмоний бромида (катализатор переносчика фаз) и хлористого метилена CH_2Cl_2 , или монофункциональных соединений (например, кетоксима ацетофенона или этинилбензола) для блокировки концевых анион-оксиматных групп. После выдержки в течение 30 минут целевые продукты (ДПМС-1, ПФЭП) легко высаждались в дистиллированную воду.

Полученный полифениленэфирпиррол растворялся в органических растворителях, таких, как ДМСО, хлороформ. Полимеры имели приведенную вязкость ($\eta_{\text{пр}}$) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе на целлофановой подложке слабо окрашенные прозрачные пленки. Отметим, что ПФЭП обладали высокой адгезией к стеклу.

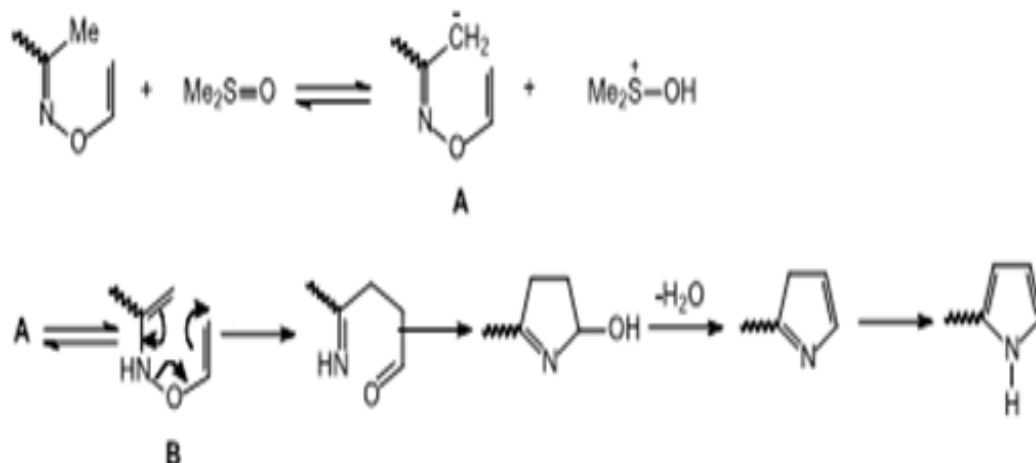


Рисунок 24- Пленка полифениленэфирпиррола (ПФЭП)

Таким образом, оптимальными условиями синтеза полиариленэфирпиррола являются: температура 120°C , мольное соотношение дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира (мономер 1): *n*-диэтинилбензол (мономер 2) = 1:1, время синтеза – 3 часа, растворитель ДМСО, концентрация каждого

мономера 0,4 моль/л, использование КОН для получения оксимата в эквивалентных соотношениях по отношению к дикетоксиму.

В процессе проведения исследований подтвердился предлагаемый в литературе механизм гетероциклизации [6]:



Ш.4. Особенности синтеза новых сополимеров, содержащих пиррольные циклы

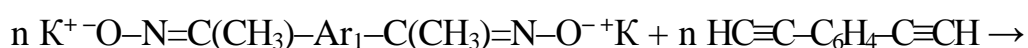
Как отмечалось в литературном обзоре, дикетоксимы являются весьма активными в химическом отношении соединениями и вступают в реакции не только гетероциклизации, но и конденсации (поликонденсации) с галогенсодержащими соединениями с образованием простых ароматических (поли)эфиров. Ранее на кафедре органической химии Кабардино-Балкарского государственного университета из дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-дихлорбензофенона и 4,4'-дифторбензофенона был синтезирован полифениленэфиркетоксимат ($\eta_{пр}=0,41$) а при использовании в качестве дигалогенсодержащего соединения хлористого метилена – полифениленэфирформальоксимат ($\eta_{пр}=0,45$), обладающие высокой термостойкостью, химической инертностью, хорошей растворимостью в органических растворителях, что дало возможность получать из них пленки методом полива из раствора в хлороформе. Представлялось интересным получить ряд сополимеров регулярного строения,

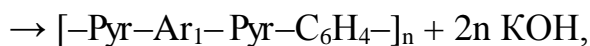
сочетающих пиррольные фрагменты с простыми эфирными связями, кетогруппами, метиленовыми мостиками и оксиматными группами. Ряд проведенных нами синтезов можно рассматривать как целенаправленные процессы создания структур сложного и разнообразного сополимерного дизайна. Это достигалось за счет меняющихся сочетаний чередования процессов (поли)конденсации с процессами (поли)гетероциклизации, в которых принимают участие диоксиматные дианионы. Подчас единственной возможностью получения растворимых пирролсодержащих мономеров и (со)полимеров для научных исследований и переработки в изделия является именно разработанный нами особый порядок постадийного метода их синтеза. Известно, что для многих нерастворимых полигетероариленов ароматического строения выходом из этого представляется создание структур, придающих полимеру растворимость в органических растворителях. Этому способствует наличие в макромолекулах асимметрии строения, а также «шарнирных звеньев», при этом наиболее интересным представляется, когда наряду с повышением растворимости удастся сохранить высокие термические характеристики (со)полимеров [3, 41, 42].

Таким образом, при создании сополимерных структур использовались реакции неравновесной поликонденсации при синтезе ароматических простых полиэфиров, протекающих по механизму ароматического нуклеофильного замещения, при оптимальных условиях, указанных в патентах, а также реакция полигетероциклизации, в оптимальных условиях, найденных нами для синтеза полифениленэфирпиррола. Для проведения реакций обрыва цепи, которые позволяли регулировать структуру и молекулярную массу сополимеров, а также облегчали процесс высаживания в $\text{H}_2\text{O}_{\text{дис}}$, использовались монофункциональные соединения - кетоксим ацетофенона и этинилбензол.

Ниже приведены схемы реакций, с помощью которых были синтезированы новые сополимеры:

1) Полифениленэфиркетонпирролоксимат (ПФЭКПО)



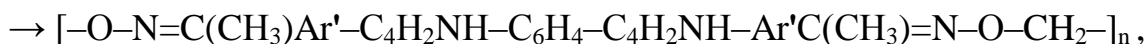


где $\text{Ar}_1 = \{ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4 \}$,

Pyr – фрагмент пиррольного кольца = $(\text{C}_4\text{H}_2\text{NH})$.

сополимер на основе синтезированного на кафедре органической химии и ВМС КБГУ НДКО-1 и 1,4-диэтинилбензола (ПМ-5).

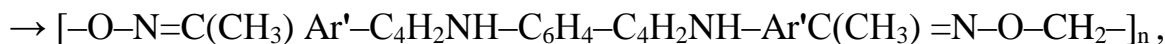
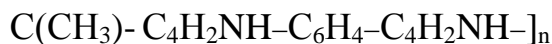
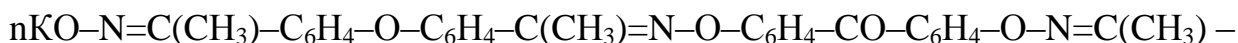
2) Полифениленэфирпирролформальоксимат



где $\text{Ar}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$.

сополимер на основе дикетоксима с пиррольными циклами и хлористого метилена

3) Полифениленэфиркетонпирролформальоксимат (ПФЭКПФО)



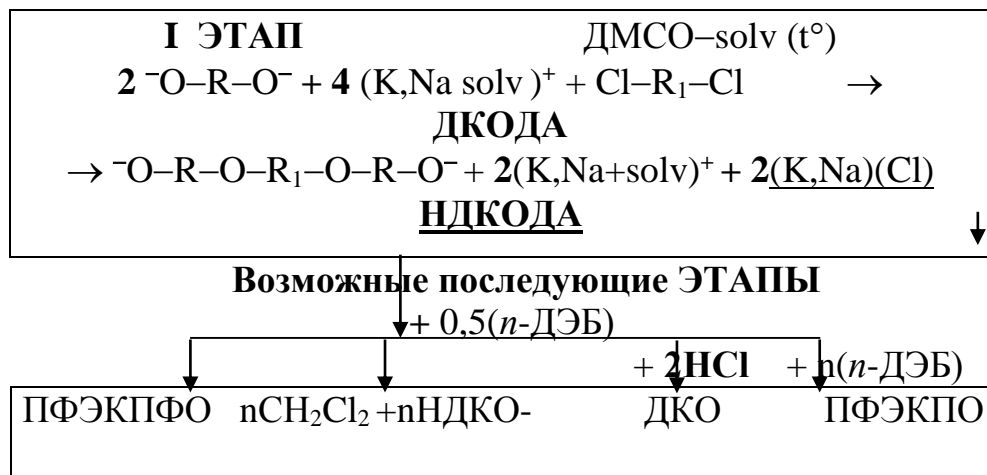
где $\text{Ar}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$

сополимер на основе дикетоксима с кето-группой и пиррольными циклами и хлористого метилена

Общим для всех этих реакций является использование одного и того же растворителя ДМСО, концентрации реагентов (0,4-0,5 моль/ л), перевод дикетоксима в оксиматную форму с использованием КОН, азеотропная отгонка воды из реакционной системы. Все это позволило разработать оптимальную обобщенную схему 1 поэтапного получения «в одной кастрюле», т.е. без выделения и идентификации продуктов, образующихся на промежуточных стадиях, новых мономерных и сополимерных структур, содержащих наряду с

фенильными ядрами простую эфирную связь, метиленовые, кето-, оксиматные мостики, пиррольные циклы.

Обобщенная схема 1



Полученные результаты в конечном итоге позволили определиться с идеологией построения всего технологического процесса синтеза мономеров, (со)полимеров и разработки композиционных материалов.

На схеме 1 в качестве примера исходных мономеров были использованы дикетоксим 4,4¹-диацетилдифенилоксида (ДКДАДФО) и 1,4- диэтинилбензол (ДЭБ), хотя можно использовать различные дикетоксимы и диэтинилпроизводные, в частности, дикетоксим 1,4-диацетилбензола и 4,4¹- диэтинилдифенилоксид. Их синтез представлен в экспериментальной части.

Предлагаемая гибкая технологическая схема 1 производства позволяет практически без изменения аппаратного обеспечения перенастроить технологический процесс на выпуск (ди-, олиго-) полигетероариленов различного химического строения.

Кроме того, для каждой отдельно взятой стадии поэтапного процесса, имеется возможность частичного отбора образующегося на этой стадии продукта с последующим перерасчетом добавляемых на следующих стадиях реагентов. Это позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции без остановки всего производственного цикла.

Доказательством качественного и количественного состава ПФЭП и новых сополимеров являются данные элементного анализа и ИК- спектроскопии

Таблица 11* -*Данные элементного анализа (со)полимеров, содержащих пиррольные циклы*

Брутто формула мономера, модельного соединения и элементарного звена (со)полимеров	Элементный анализ		
	С, %	Н, %	Н, %
Полифениленэфирпиррол (ПФЭП) $C_{26}H_{18}ON_2$	<u>83,14</u> 83,42	<u>4,94</u> 4,81	<u>7,25</u> 7,49
Полифениленэфиркетонпирролоксимат ПФЭКПО ($C_{55}H_{44}O_5N_4$)	<u>78,14</u> 78,57	<u>4,91</u> 5,24	<u>6,35</u> 6,67
Полифениленэфирпирролформальдоксимат (ПФЭПФО) $C_{43}H_{34}O_4N_4$	<u>76,75</u> 77,01	<u>4,73</u> 5,07	<u>8,05</u> 8,36
Полифениленэфиркетонпирролформальдоксимат (ПФЭКПФО) $C_{101}H_{78}O_{12}N_8$	<u>76,34</u> 76,04	<u>4,94</u> 4,89	<u>7,25</u> 7,03

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Таблица 12* -*Результаты ИК- и ПМР-спектроскопии (со)полимеров, содержащих пиррольные циклы*

Брутто формула ЭЗ полимера	ν , cm^{-1} и δ , 1H м.д.	
	ν , cm^{-1}	δ , 1H м.д.
ПФЭП $C_{26}H_{18}ON_2$	715,725,1310,1595(-Pyr-, -Ph-); 1242(Ph-O-Ph); 3400(-NH)	8,03 (N-H); 7,09,7,14,7,27 (-Ph-H); 6,65,6,57(-Pyr-H)
ПФЭКПО $C_{55}H_{44}O_5N_4$	721,764,1306,1498,1590(-Pyr-, -Ph-); 1237(Ph-O-Ph); 1647,1675(>C=O);	-

	3400(-NH)	
ПФЭПФО $C_{43}H_{34}O_4N_4$	1053(-CH ₂ -O-);1235(Ph-O-Ph); 3400(-NH)	-
(ПФЭКПФО) $C_{101}H_{78}O_{12}N_8$	697,758,1310,1494,1589(-Pyr,- Ph-); 1053(-CH ₂ -O-);1235(Ph-O- Ph); 1416,1433,1449(C=N-O); 1647,1675 (>C=O); 3400(-NH)	-

** ЭЗ - элементарное звено

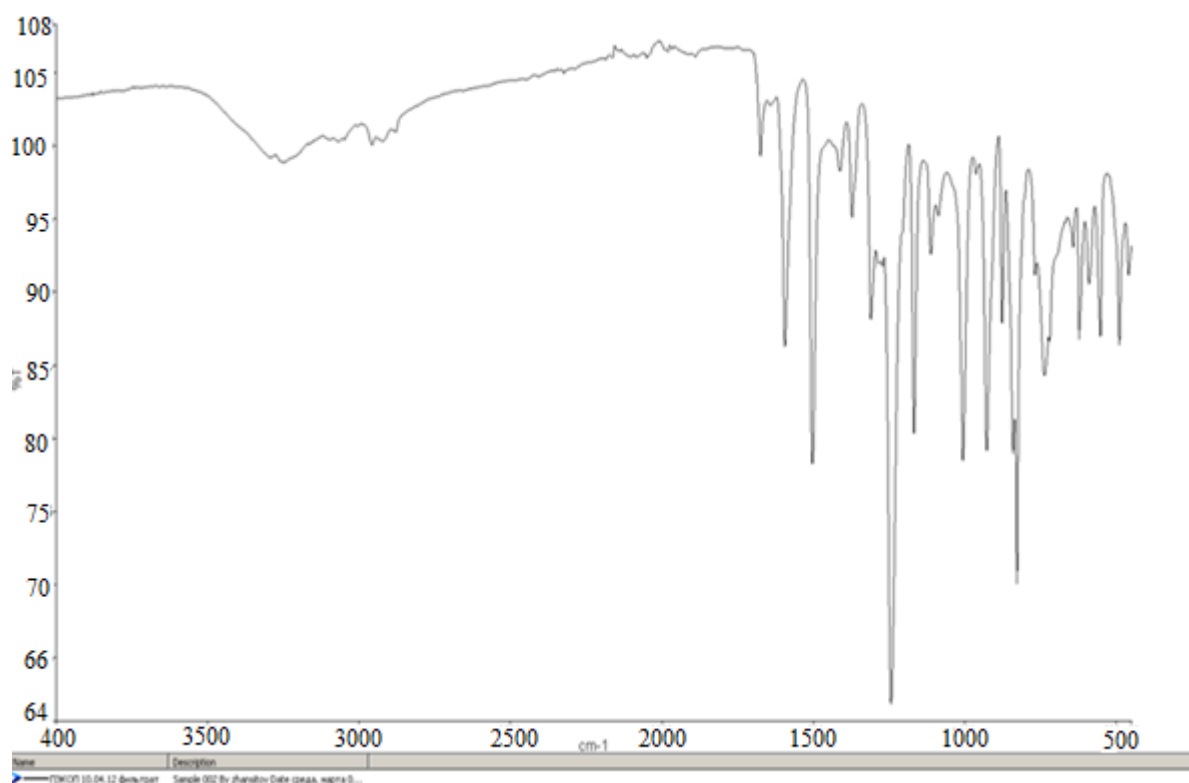


Рисунок 25- ИК-спектр полифениленэфиркетонпирролоксимата (ПФЭКПО)

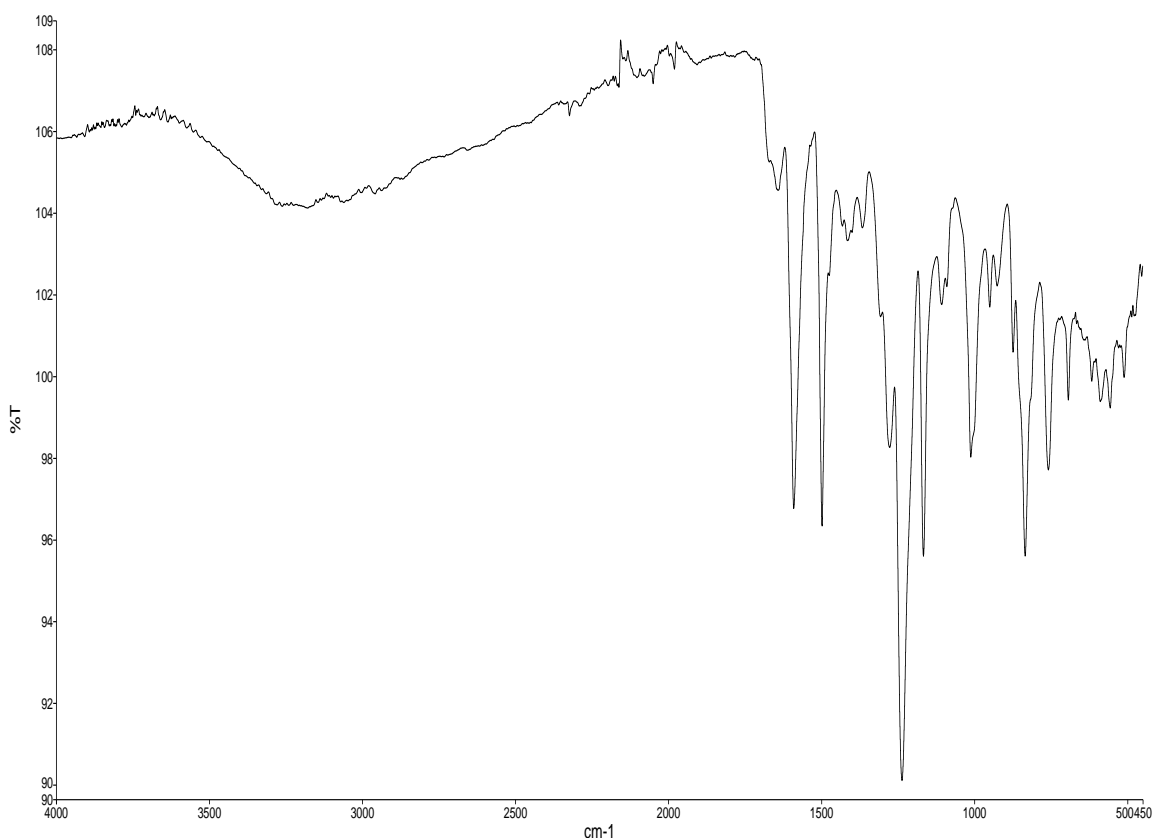


Рисунок 26- ИК-спектр ПФЭКПФО

III.5. Физико-химические свойства синтезированных (со)полимеров

Ниже представлены физико-химические и термические свойства ПФЭП и новых синтезированных сополимеров ПФЭКПО, ПФЭПФО, ПФЭКПФО. Отметим, что указанные выше полимеры и сополимеры регулярного строения обладают комплексом ценных свойств. Они растворяются в некоторых хлорсодержащих растворителях и АДПР (например, ДМСО), имеют приведенную вязкость в хлороформе ($\eta_{пр}$) 0,35-0,5 дл/г, что позволяет получить методом полива слабо окрашенные прозрачные пленки в ряде случаев с высокой адгезией к стеклу. В случае повторного растворения данной пленки при нагревании и последующей заливке образовывалась пленка красно-коричневого цвета (рисунок 24).

Нами также было установлено, что растворимость синтезированных ПФЭП, ПФЭКПО, ПФЭПФО и ПФЭКПФО, содержащих пиррольные циклы, зависит от способа их высаживания из реакционной среды. Так, если по окончании основной реакции новые пирролсодержащие полимеры высаживали в подкисленную дистиллированную воду для нейтрализации концевых анионоксиматных групп, то они выпадали в виде окрашенных в красно-коричневый цвет смолообразных продуктов (рисунок 30).

Для предотвращения указанного нежелательного процесса ацидолиза пирролсодержащих целевых продуктов и получения растворимых полимеров с регулируемой молекулярной массой, а также для создания условий, позволяющих увеличить их химическую и термическую стойкость, нами использовался хорошо известный прием блокировки активных концевых анионотропных и(или) катионотропных групп добавлением расчетного количества моно- или бифункциональных соединений, соответствующих по строению электрофильному или нуклеофильному агенту. После выдержки в течение 30 минут при соответствующей температуре реакционную смесь высаживали в дистиллированную воду или иной осадитель.

Следует отметить, что представленные в настоящей работе пирролсодержащие сополимеры вышеуказанного строения с применением реакцией Б.А. Трофимова [24] синтезированы нами впервые, поэтому в литературных источниках физико-химические сведения о них, как о полимерах такого строения, полученных в ДМСО сочетанием именно реакций (поли)конденсации и (поли)гетероциклизации, отсутствуют.

Физико-химические свойства полифениленэфирпиррола

Полифениленэфирпиррол (ПФЭП) по результатам термомеханических кривых и дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК имеет высокую температуру стеклования ($T_g \approx 150^\circ\text{C}$) и течения ($T_m \approx 170^\circ\text{C}$), т.е. это жесткий полимер. При этом отметим, что при $T_s \approx 170\text{-}180^\circ\text{C}$ ($\varepsilon \approx 60\%$) начинается экзотермический процесс структурирования, достигающий максимума при $200\text{-}201^\circ\text{C}$. В ряде случаев процесс структурирования сопровождается

вспениванием, природу которого еще предстоит выяснить. Завершение данного процесса характеризуется в дальнейшем очень малым ростом деформации до 450°C.

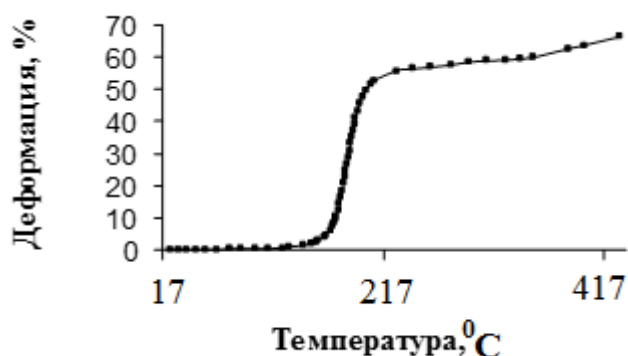


Рисунок 27- Термомеханическая кривая пленочного образца ПФЭП

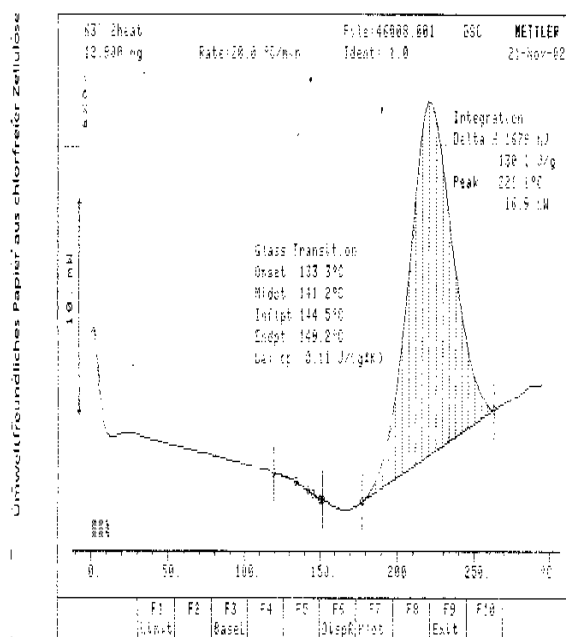
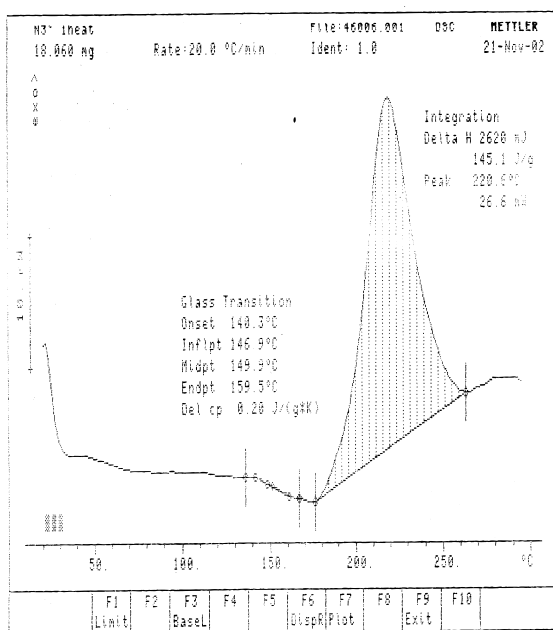


Рисунок 28- Данные ДСК для ПФЭП-1(а) и ПФЭП-2(б).

Структура и условия протекания конденсации и гетероциклизации в случае элементарной стадии (модельная реакция) новых мономеров можно рассматривать диэтинильного мономера (модельное соединение для ПФЭП) и дипирролсодержащего модельного соединения (ДПМС-1 модельное соединение) был проведен термический анализ: ТГ, ДСК.

Влияние температуры реакции на приведенную вязкость продукта

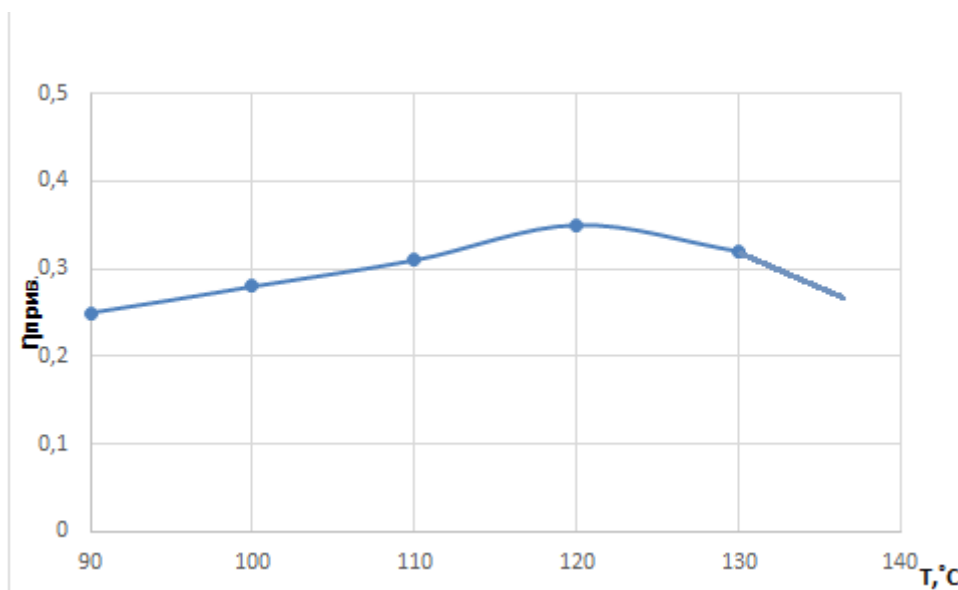


Рисунок 29- Зависимость $\eta_{пр}$ ПФЭП от температуры

Незначительное понижение температуры реакции ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) ведет к резкому падению выхода пиррола. Дальнейшее повышение температуры синтеза нежелательно. Как отмечалось в литературном обзоре, при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно протекание побочной реакции О-винилирования. Действительно, при повышении температуры выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, выход и $\eta_{пр}$ ПФЭП снижались.

Таблица 13 - Данные элементного анализа модельного соединения и новых мономеров ПСМ-1, ПСМ-2, содержащих пиррольные циклы

Соединения	Элементный анализ*		
	С, %	Н, %	Н, %
Модельное соединение на основе этил- нилбензола и ДКДАДФО (мольное со- отношение 2:1) $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	<u>84,51</u>	<u>5,52</u>	<u>6,48</u>
	84,96	5,31	6,19
Дикетоксим ПСМ-1 на основе диэтил- нилбензола и ДКДАДФО (мольное со-	<u>72,05</u>	<u>5,41</u>	<u>7,26</u>
	72,39	5,09	7,51

отношение 1:2) $C_{45}H_{38}O_7N_4$			
Диэтинилсодержащий ПСМ-2 на основе диэтинилбензола и ДКДАДФО (мольное соотношение 2:1) $C_{36}H_{24}ON_2$	<u>85,92</u>	<u>4,55</u>	<u>5,87</u>
	86,40	4,80	5,60

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

По завершению основной реакции в реакционную смесь добавлялись тетрабутиламмоний бромид и хлористый метилен (способ 2). После выдержки в течение 30 минут гомогенную смесь высаждали в дистиллированную воду. Полученные полимеры растворялись в органических растворителях, таких, как диметилсульфоксид, хлороформ, имели приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе слабо окрашенные прозрачные пленки с высокой адгезией к стеклу. В случае повторного растворения полученной пленки в хлороформе при нагревании и последующей заливке образовывалась пленка красно-коричневого цвета (рис. 30). Выход полимера в обоих случаях составлял 97 - 99 %.



Рисунок 30 - Пленка полифениленэфиркетонпирролоксимата

Нами также было установлено, что растворимость синтезированных ДПМС-1, ПФЭП, ПФЭКПО и ПФЭКПФО, содержащих пиррольные циклы зависит от способа их высаждения из реакционной среды. Так, если по окончании основной реакции новые пирролсодержащие мономеры и полимеры

высаждали в подкисленную дистиллированную воду для нейтрализации концевых анионоксиматных групп, то они выпадали в виде окрашенных в красно-коричневый цвет смолообразных продуктов. Было установлено, что при синтезе ПФЭП исходные мономеры необходимо использовать в строго эквимолекулярных соотношениях из соображений соблюдения баланса функциональных групп (основное условие получения полимеров высокой молекулярной массы при полигетероциклизации [3,21,39,40]. Доказательством явилось то, что при 20% мольном избытке 1,4-диэтинилбензола (*n*-ДЭБ), $\eta_{пр}$ упала с 0,42 дл/г дл/г до 0,10 дл/г, наряду с этим на ИК-спектре ПФЭП исчез пик в области 920 см⁻¹, соответствующий концевым кетоксимным – ОН группам в полимере.

Таблица 14 – Оптимальные условия синтеза ПФЭП

T = 120 °C; (K ⁺)		C = 0,4 моль/л, (K ⁺)	
C, моль/л	Выход, %	T, °C	Выход, %
0,3	80	90	70
0,4	95	100	76
0,5	82	110	82
0,7	76	120	95

Как видно из таблицы, оптимальными условиями проведения реакции полигетероциклизации являются использование калиевого дикетоксима при его концентрации в ДМСО – 0,4 моль/л, температура синтеза – 120°C, время синтеза – 4 часа. Выход продукта – 89 %. Эта реакция может считаться модельной для блокировки растущих полимерных цепей при полигетероциклизации.

По данным ПМР-спектроскопии при эквимольном соотношении мономеров (рисунок 19) для ПФЭП наблюдаются химические сдвиги δ^1H , м.д.: 8,03 (сигнал N–H), 7,09, 7,14, 7,27 (H фенильного кольца), 6,65, 6,57 (H пиррольного кольца). При 20% мольном избытке 1,4-диэтинилбензола (рис.9), на

ПМР-спектре полимера ослабевает интенсивность сигнала 8,03 (сигнал N–H). Избыток диэтинилбензола, по всей видимости, не только приводит к обрыву цепи, но и способствует протеканию побочной реакции N-винилирования.

По завершению основной реакции в реакционную смесь добавлялись тетрабутиламмоний бромид и хлористый метилен (способ 2). После выдержки в течение 30 минут гомогенную смесь высаждали в дистиллированную воду. Полученные полимеры растворялись в органических растворителях, таких, как диметилсульфоксид, хлороформ, имели приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе слабо окрашенные прозрачные пленки с высокой адгезией к стеклу. В случае повторного растворения полученной пленки в хлороформе при нагревании и последующей заливке образовывалась пленка красно-коричневого цвета (рис. 4). Выход полимера в обоих случаях составлял 97 - 99 %.

Для получения растворимых (не допированных) пирролсодержащих соединений данный синтез был нами усовершенствован в завершающей стадии процесса. По окончании основной реакции в реакционную смесь добавлялись расчетные количества тетрабутиламмоний бромида (катализатора переносчика фаз) и хлористого метилена CH_2Cl_2 или монофункциональных соединений (например, этинилбензола в случае ПФЭП) для нейтрализации анион-оксиматных групп. После выдержки в течение 30 минут целевые продукты (ДПМС, ПФЭП) легко высаждались в дистиллированную воду. Полученные мономеры и полимеры растворялись в органических растворителях, таких, как ДМСО, хлороформ.

Таблица 15 - Растворимость полимеров в органических растворителях

	1,2-дихлорэтан	ДМСО	хлороформ	ацетон
ПФЭП	–	+	+	+
ПФЭКПО	+	+	+	–
ПФЭПФО	–	+	+	–
ПФЭКПФО	–	+	+	+

Полимеры имели приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) 0,35-0,5 дл/г и образовывали методом полива из раствора в хлороформе на целлофановой подложке слабо окрашенные прозрачные пленки.

Таблица 16- приведенная вязкость синтезированных новых сополимеров

(Со)полимеры (элементарное звено)	η ,
	дл/г
ПФЭП (C ₂₉ H ₂₂ O ₄ N ₂)	0,45
ПФЭКПО (C ₅₅ H ₄₄ O ₅ N ₄)	0,47
ПФЭПФО (C ₄₃ H ₃₄ O ₄ N ₄)	0,39
ПФЭКПФО (C ₁₀₁ H ₇₈ O ₁₂ N ₈)	0,57

Таблица 17 - Изменение массы пленочных образцов ПФЭП в процессе химического старения

Масса образцов, г за время, час								
0	24	48	72	96	120	336	504	672
Гидроксид натрия, 10%								
0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00
0	0	65	65	55	3	7	2	34

III.6. Модификация промышленных полимеров

Ранее с использованием разработанной на кафедре органической химии и ВМС КБГУ методики получения полимеров, содержащих в основной полимерной цепи оксиматные группировки, были синтезированы полифениленэфирформальоксиматы и полиарилатоксиматы. Было установлено, что эти полимеры являются хорошими модифицирующими добавками к получаемым в промышленных масштабах полиалкилентерефталатам – полибутилентерефталату и полиэтилентерефталату.

Так, добавки полиформальоксимата в количестве до 1% к полибутилентерефталату ПБТФ В-305 [9-15]. увеличивают термостойкость ПБТФ: окислительные процессы у ПБТФ этой марки начинаются при температурах 325°C, при добавке полиформальоксимата -350°C, ПТР в зависимости от содержания модификатора может изменяться в 2,4 раза, что очевидно. связано со структурированием; увеличивается коксовый остаток, улучшаются диэлектрические свойства.

Полиарилатоксиматы различного строения также были использованы как термостабилизаторы в композициях с полибутилентерефталатом и полиэтилентерефталатом. Использование полиарилатоксимата в качестве модифицирующей добавки к полибутилентерефталату в количестве 1% позволило весьма существенно повысить температуру начала термоокислительной деструкции – по данным ТГА она увеличилась на 100°C

Аналогичные результаты были получены и для полиэтилентерефталата – добавка полиарилатоксимата привела к образованию коксового остатка на воздухе в 24%, а в инертной атмосфере – 40%.

Представлялось интересным выяснить, можно ли использовать синтезированный полигетероарилен, содержащий оксиматные группировки, в качестве модифицирующей добавки к полимерам, выпускаемым в промышленных масштабах с целью улучшения их эксплуатационных свойств. С этой целью был синтезирован полифениленэфиркетонпирролформальоксимат (см. эксперим. часть). Дизайн данного сополимера строился таким образом, что-

бы он в полимерной цепи имел группировки, которые имеются в различных промышленных полимерах; это факт должен способствовать их хорошему совмещению. Следует отметить, что наличие в цепи ПФЭКПФО пиррольных фрагментов, обладающих повышенной адгезией, будет также способствовать хорошей адгезии к матрицам различной природы, включая и коммерческие полипирролы. В настоящее время из-за низкой механической прочности и невысокой стабильности они не отвечают по ряду показателей возросшим требованиям науки и техники.

ПФЭКПФО был использован в качестве модифицирующей добавки для ПБТФ марки D 201 и поликарбоната марки Carbomix-6 в количестве до 1%.

При сравнении ИК-спектров ПБТФ и поликарбоната без модификатора и с ним видно, что при наличии модификатора ПФЭКПФО в ИК-спектрах появляется полоса поглощения 1594 см^{-1} , характеризующая валентные колебания NH группы пиррольного кольца (см. рисунок 31)

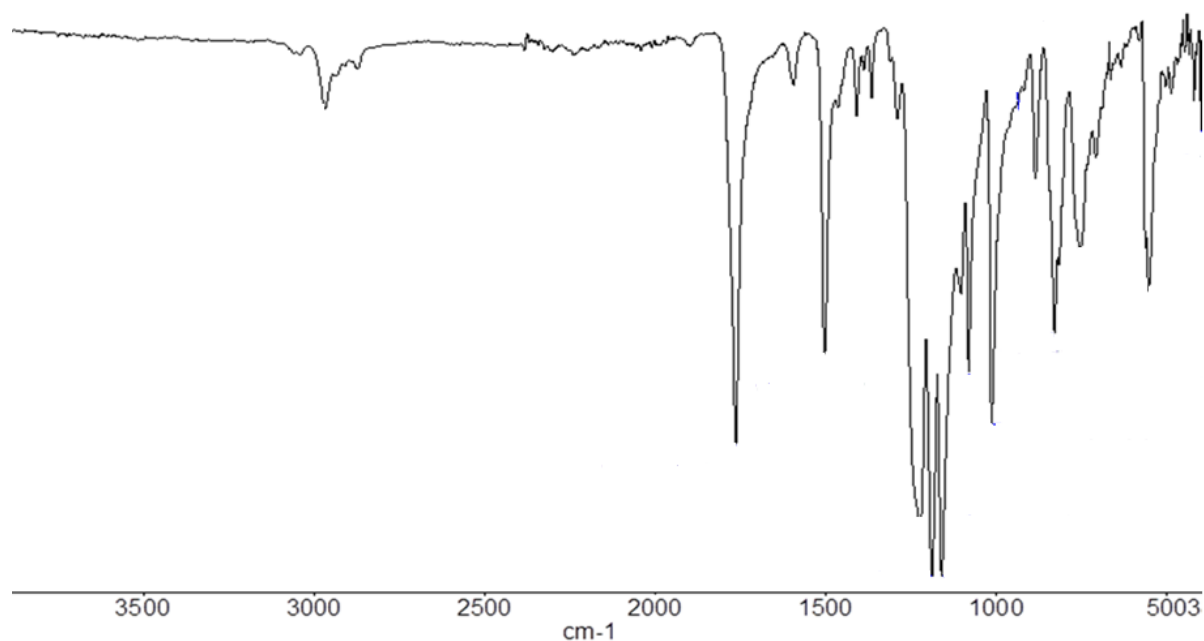


Рисунок 31 - ИК-спектр ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО

Для композиций ПБТФ-D201, содержащих 0,25% ПФЭКПФО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как предел те-

кучести и модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве, относительное удлинение, способность к горению (см. таблицу 15). Было установлено, что при сохранении всех физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, возрастает его устойчивость к горению: образец композиции самозатухает через 124 сек, тогда как немодифицированный образец ПБТФ – через 176сек.

Таблица 15- Физико-химические свойства ПБТФ-D201

Характеристики	ПБТФ	ПБТФ-D201	ПБТФ- D201 + 0,2% ПЭКПО
Т. пл., °С	224-230	225,26	225,87
Т.крист., °С	-	193,50	196,32
Предел текучести при растяжении, МПа	46-60	55	49-50
Модуль упругости при растяжении, МПа	$(25-28) \cdot 10^3$	$19 \cdot 10^3$	$(17-18) \cdot 10^3$
Модуль упругости при изгибе, МПа	-	$25 \cdot 10^3$	$(22-23) \cdot 10^3$
Твердость по Шору (шкала D)	79-80	74,9-80	74,14-77,54
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м ²	-	-	-
<i>Без надреза</i>	Не разрушается	Не разрушается	Не разрушается
<i>С надрезом</i>	По Шарпи 2,5-5,5	4	4,28
Горение в полимере, сек	-	176	124

Прочность при разрыве, МПа	-	51,6	51,4
Относительное удлинение, %	50-250	40	39

Как видно из кривых термического анализа ТГ, добавление 0,25% ПЭКПФО приводит к увеличению термостойкости ПБТФ (рисунок 32). ТГ модифицированного ПБТФ, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 390-450⁰С, коксовый остаток – 8%, 600 ⁰С.

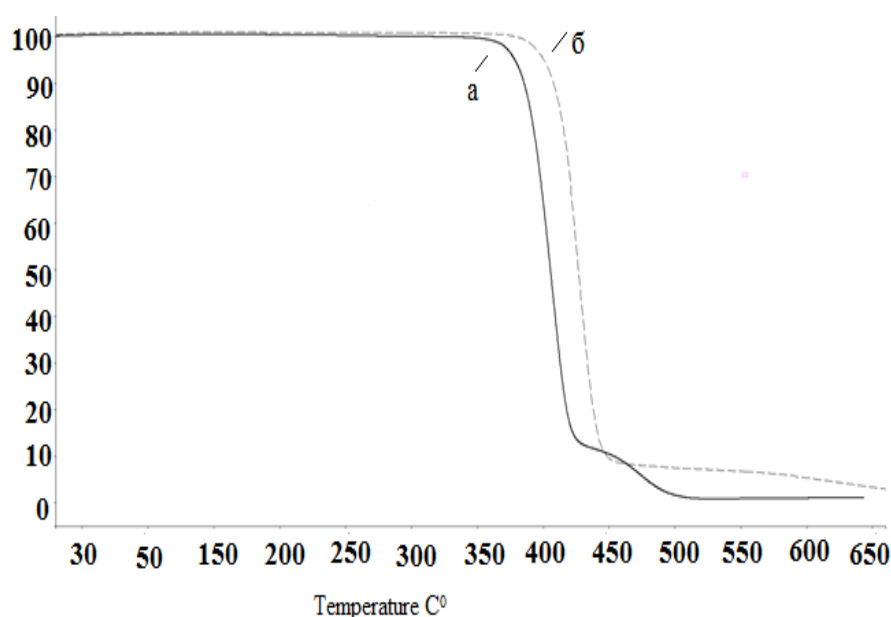


Рисунок 32 – Кривые ТГ: а- ПБТФ; б- ПБТФ + 0,25% ПЭКПФО

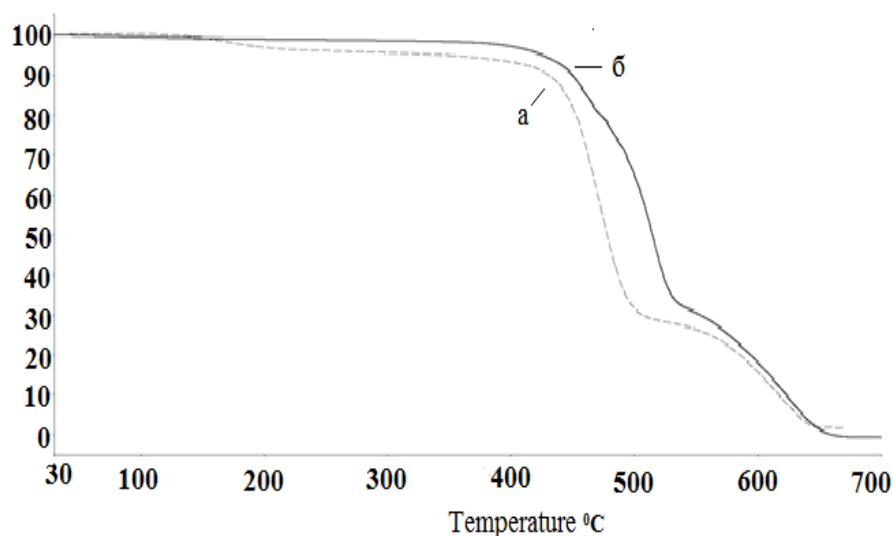


Рисунок 33- кривые ТГ: а- ПК; б- ПК + 0,5% ПЭКПФО

Как видно из кривых ТГ, добавление ПФЭКПФО даже в очень маленьких количествах (0,5% и 0,2%) к поликарбонату Carbomix-6 или полибутилентерефталату D-201 соответственно приводит к увеличению термостойкости этих полимеров.

Термогравиметрический анализ композиций ПК-Carbomix-6 + 0,5% ПФЭКПФО, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур 440-560⁰С, коксовый остаток – 6%, 650⁰С. (рисунок 8-9). Термостойкость при этом увеличивается на 30⁰С.

Таким образом, добавление ПФЭКПФО даже в очень маленьких количествах (0,5% и 0,2%) к полимерам, выпускаемых в промышленных масштабах улучшает их термостойкость и огнестойкость.

Выводы.

- синтезированы и идентифицированы мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием взаимосвязи химических фрагментов в их составе (фенильные радикалы –простая эфирная связь –оксиматные группы –пиррольные циклы)
- исследованы основные закономерности их синтеза, найдены оптимальные условия поликонденсации и полигетероциклизации в ДМСО
- для новых мономеров, модельных соединений и (со)полимеров данные элементного анализа подтвердили качественный и количественный состав целевых продуктов по основным элементам (углероду, водороду, азоту), значениями основных ИК- и ЯМР-¹H пиков, также изучены их термические свойства
- с учетом особенностей $SN2_{аром}$ механизма и факторов химического строения исходных мономеров, на основе относительно малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона в ДМСО предложены оптимальные схемы поэтапного препаративного получения различных мономерных и полимерных структур гетероариленов.
- были исследованы основные физико-химические свойства, синтезированных мономеров и полимеров такие, как ИК- и ПМР-спектры, для ряда полимеров и композиций полибутилентерефталата с полифениленэфирпирролформальоксиматом (ПФЭКПФО) определены морфология, проведен термический (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК).
- полученные данные показали, что впервые синтезированные пленкообразующие со(полимеры) обладают хорошей растворимостью, высокой химической и термической стойкостью, большим коксовым остатком (до 45 масс.%).
- реакцией полигетероциклизации в ДМСО на основе синтезированных дикетоксимов и диэтинилпроизводных получены полифениленэфирпирролы заданного строения; расширен структурный ассортимент пирролсодержащих мономеров, на их базе получены (со)полимеры.

- разработанные пленкообразующие полифениленэфирпирролы и их сополимеры рекомендуются использовать, как и другие электропроводящие полимеры в устройствах, основанных на электрохимических принципах (устройства записи информации, источники тока, электрохромные приборы, светоизлучающие системы и сенсоры различного рода покрытий).
- результаты исследований подтвердили известную тенденцию: чем больше в исходных мономерях, полимерах содержится ароматических карбо- и гетероциклических ядер, тем выше коксовый остаток, тем они менее горючи.

Литература

1. Михалева, А.И. Оксимы как реагенты / А.И. Михалева, А.Б. Зайцев, Б.А. Трофимов. // Успехи химии. - 2006.- Т. 75. № 9. С. 884-912.
2. Зайцев, А.Б. Оксимы кетостероидов в реакции Трофимова: стероидопиррольные структуры / А.Б. Зайцев, А.М. Васильцов, Е.Ю. Шмидт, А.И. Михалева, А.В. Афонин, Л.Н. Ильичева // Журнал органической химии. -2003. Т. 39. № 10.- С. 1479-1483
3. Поликонденсация в присутствии макромолекулярных матриц - новое направление в синтезе и дизайне конденсационных полимеров / В.А. Васнев, В.Ю. Войтекунас, И.И. Дубовик, Г.Д. Маркова, В.В. Истратов // Отчет о НИР № 97-03-32777 (Российский фонд фундаментальных исследований)
4. Воробьев, Е.В. Получение и свойства тонкопленочных полипирролов – газочувствительных материалов для целей экологического мониторинга / Е.В. Воробьев, Е.Н. Шишляникова // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2014. -№ 1.- С. 127-131.
5. Абеле, Э. Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с тремя и четырьмя гетероатомами пятичленных гетероциклических синтез производных, реакции и биологическая активность (обзор) / Э. Абеле, Р. Абеле. Э. Лукевиц // Химия гетероциклических соединений. 2008.- № 7.- С. 963-990.
6. Зорина, Н.В. Дипирролы из диоксимов и ацетилен: дис. ...канд. хим.наук / Зорина Н.В.-Иркутск, 2006. - 117 с.
7. Шмидт, Е.Ю. Реакции кетоксимов с ацетиленом: новые аспекты химии О-винилоксимов, пирролов и N-винилпирролов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03/ Шмидт Е.Ю. – Иркутск, 2005. -315 с.
8. Симоненко Д.Е. Изучение стереоспецифичности химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C оксимов и алкенилпирролов: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.03/ Симоненко Д.Е. – Иркутск, 2011. – 153 с.
9. Абеле, Э. Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с тремя и четырьмя гетероатомами (обзор) / Э. Абеле, Р. Абеле, Э. Лукевиц // Химия гетероциклических соединений. 2008.- № 6.- С.- 803-816.

10. Мусаев, Ю.И. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы / Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, А.А. Жанситов // Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета. – Т. 3. -№4. 2013. С.- 108.
11. Патент № 2223977 (РФ). Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова – Бюл. Изобр. – 2004. - № 5
12. Хараев, А.М. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13-19.
13. Ю.И Мусаев. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.06. / Мусаев Юрий Ибрафилович. - Нальчик. – 2004. - 301 с.
14. Патент № 2388768 (РФ). Способ получения полиэфиркетонов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, В.А. Квашин, Ф.К. Казанчева. – Бюл. Изобр. – 2010. - № 10
15. В.А. Квашин. Ароматические полиэферы на основе дикетоксимов и п-бензохинона: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.06. /Квашин Вадим Анатольевич - Нальчик. – 2004. - 163 с.
16. Электрохимия полимеров /М.Р. Тарасевич и др. М.: Наука, 1990, 238 с.
17. Г.Ф. Мячина. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс активные полимеры: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.06 Иркутск. – 2004. - 291 с.
18. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by T.A. Scothorn, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. New York: MarcelDekker, 1998.
19. N. Mott. Conduction in non-crystalline materials. Clarendon Press Oxford, (1993). 150 p.
20. Тун Наиг, Г.М. Цейтлин, Л.Г. Гроздов, Е.Л. Косарева, О.Л. Штылева Электропроводящие полимеры / Химическая промышленность сегодня. - 2007. -№5.

21. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополифениленэфирпирролформальоксимата. /Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета. - т.3 №4. 2013 г. - С. 106.
22. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, А.А. Жанситов. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы. / Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета. - т.3 №4. 2013 г. С. 108.
23. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миляева, М.Х. Макоева Синтез полифениленэфирпиррола на основе калиевого дикетоксима и фенилацетилена. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2013» 2013г. Стр.192-194.
24. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева. З.Р. Миляева, М.Х. Макоева Особенности синтеза пирролсодержащего сополимера на основе калиевого диоксимата и хлористого метилена. // «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» 3 Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 2013г., стр.42-44.
25. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миляева, М.М. Макоева Сополимеры пиррола на основе калиевого дикетоксима и хлористого метилена. // Новые полимерные композиционные материалы» 9 Международной научно-практической конференция – 2013. - 142-144с.
26. М.А. Смирнов Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.06. – Санкт-Петербург. – 2007. - 149с.
27. Т.В. Верницкая, О.Н. Ефимов. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения). // Успехи химии. – 66 (5). – 1997
28. N. Mott. Conduction in non-crystalline materials. - Clarendon Press Oxford. – 1993. – 150 p.
29. Р.Е. Кестинг. Синтетические полимерные мембраны. – М. – Химия. - 1991

30. Proceedings of International Workshop on Electrochemistry of Electro-active Polymer Films. Moscow, Russia, 1995.
31. Патент № 2265622 (РФ). Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова – Бюл. Изобр. – 2005. - № 34
32. Б.А. Трофимов, А.И. Михалева. N-Винилпирролы. – Новосибирск. - Наука. – 1984. - 260 с.
33. Пат. США 4330462, Stabilized polyester composition / М.Н Кеck, R.E Gloth, J.J.Tazuma. - Оpubл. 18.5.82;
34. Г.Л. Алексеева, В.Н. Тамазина, А.И. Озерова, Л.А. Вольф, И.А. Зорина Термостабилизация полиэтилентерефталата в присутствии катализаторов солей коричной кислоты. /Курский политехн. ин-т. Курск. 1985, 19 с., ил.. Библ. 6 назв.. Рус .. Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы, N 26-хп 6.1.86;
35. Н.А. Дервояед, В.П. Русов, Н.Г. Галакова. Композиционные материалы с повышенной термостабильностью на основе полиэтилентерефталата // Композиционные полимерные материалы - свойства, производство и применение - 3 Всесоюзная научно-техническая конференция. – М., 1987. Тез. докл. - с. 83.
83. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Абрашов А.А., Пискарева А.И., Юрьева Г.А., Штильман М.И. Новые антикоррозионные покрытия на основе сшитых сополимеров пиррола и эпоксидсодержащих соединений // Пластические массы. 2013. № 1. С. 25 – 31.
36. Авторское свидетельство СССР № 1776677 Термопластичная формовочная композиция /Е.А. Милицкова, Т.В. Михайлова.- 1992. -БИ №43.
- 37.Заявка ФРГ 3842219 / К. Jurgen, P. Friedemann, Bayer A.G. – Оpubл. 21.06.90.
- 38.Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, Е.В. Калугина, И.И. Соловьева, А.С. Колеров, Н.Л. Кацевман. Повышение устойчивости полибутилентерефталата к термическим воздействиям // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол (НИИТЭХИМ) – 1990. №2. С. 12-15

39. Патент РФ 2202573 Полимерная композиция. /Т.А. Борукаев, Н.И. Машуков, А.К. Микитаев, Л.И. Китиева.
40. Патент РФ 2292366. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. – 2007.
40. Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. Практикум по органическому синтезу. – Л: ЛГУ. – 1976. – с. 376
41. А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. Лабораторные работы в органическом практикуме. – М: Химия. - 1974. - с. 375
42. Evers R.C. and oth. Acetylene terminated fluorocarbon ether bibenzoxazole oligomers Fmer // Chem. Soc. Polym. Prepr. -1981. – 22. -№1.
43. Вейганд–Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии – М: Химия. – 1968. - с.944
44. Синтез диэтинилбензолов. РЖ 23Ж178 (1971)
45. Пат. 437291, США, МКИС 07 C15/16 Synthesis of bis(ethenelphenyl) compounds. / Lau Kreisler S.Y., Hughes Aircraft Co.; Оpubл. 15.02.83, РЖ.Хим., 1Н150П. –1984.
46. Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения полимерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и наноконпозиты» от 19. 05. 2014 г.
47. С.В. Виноградова, В.А.Васнев. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М: Наука. - 2000. – 372 с.
48. Е.П. Ковальчук, Е.И. Аксиментьева, А.П. Томилов. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. – М: Химия. - 1991. – 223 с.
49. Патент № 2223977 (РФ). Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова – Бюл. Изобр. – 2004. - № 5
50. Патент № 2466153 (РФ). Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева – Бюл. Изобр. – 2012

51. Ю.И. Мусаев. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: диссертация ... доктора химических наук : 02.00.06. - Нальчик. – 2004. - 301 с.
52. Патент № 2388768 (РФ). Способ получения полиэфиркетонов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, В.А. Квашин, Ф.К. Казанчева. – Бюл. Изобр. – 2010. - № 10
53. Электрохимия полимеров /М.Р. Тарасевич и др. М.: Наука, 1990, 238 с.
54. Г.Ф. Мячина. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.06 Иркутск. – 2004. - 291 с.
55. Тун Наиг, Г.М. Цейтлин, Л.Г. Гроздов, Е.Л. Косарева, О.Л. Штылева Электропроводящие полимеры / Химическая промышленность сегодня. - 2007. -№5.
56. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова, М.О. Балаева. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополифениленэфирпирролформальдоксимата. /Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета.- т.3 №4. 2013 г. - С. 106.
57. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Абрашов А.А., Пискарева А.И., Юрьева Г.А., Штильман М.И. Новые антикоррозионные покрытия на основе сшитых сополимеров пиррола и эпоксидсодержащих соединений // Пластические массы. 2013. № 1. С. 25 – 31.
58. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миляева, М.Х. Макоева Особенности синтеза пирролсодержащего сополимера на основе калиевого диоксимата и хлористого метилена. // «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» 3 Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 2013г., стр.42-44.
59. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миляева, М.М. Макоева Сополимеры пиррола на основе калиевого дикетоксима и хлористого мети-

лена. // Новые полимерные композиционные материалы» 9 Международная научно-практическая конференция – 2013. - 142-144с.

60.М.А. Смирнов Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.06. – Санкт-Петербург. – 2007. - 149с.

61. Патент РФ 2292366. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. – 2007.

62. Ф.А. Гашаева, Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, К.Р. Кожемова. Способ получения полимерных структур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 1 ООО «Мономеры и нанокompозиты» от 19. 05. 2014 г.

63. Пискарева А.И., Коршак Ю.В., Межуев Я.О., Штильман М.И. Кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат ион // Пластические массы. 2012. № 5. С. 25 – 27.

64. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И. Кинетика и механизм окислительной полимеризации пиррола персульфатом аммония в водном растворе // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 42 – 48.

65. Межуев Я.О., Ю.В. Коршак М.И. Штильман, А.И. Пискарева Активационные параметры одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат ион // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. № 10. С. 42 – 45.

66. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Соловьева И.В. Влияние концентрации поли-(N-винилпирролидона) на скорость окислительной полимеризации пиррола в водном растворе// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. № 1. С. 74 – 79.

67. Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, З.Р. Миляева, М.Х. Макоева Синтез полифениленэфирпиррола на основе калиевого дикетоксима и фе-

- нилацетилена. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива 2013» 2013г. Стр.192-194.
68. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Пискарева А.И., Штильман М.И. Размер и форма частиц полипиррола в водных растворах поли-(N-винилпирролидона)// Вестник МИТХ. 2013. Т.8. № 1, С. 66 – 70.
69. Mezhev Y.O., Korshak Yu. V., Shtilman M.I., Piskareva A.I. Polyaniline and polypyrrole complexes – the new water soluble materials for medico – biological use// 2nd Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist’s school. 5-12 may 2011 Crete-Greece, Heraklion. P. 30-31.
70. Solovyova I.V., Piskareva A.I., Mezhev Ya.O.,Shtilman M.I., Korshak Yu.V. Some aspects of application of polypyrrole – poly(N-vinylpyrrolidone) complex in medicine and biology // 3d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist’s school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P.
71. Piskareva A.I., Korshak Yu.V., Mezhev Ya.O., Solovyova I.V., Shtilman M.I. Polypyrrole as a hemocompatible material // 3d Russian – Hellenic Symposium with international participation and young scientist’s school. 6-13 may 2012 Crete-Greece, Heraklion. P. 47.
72. Воробьев Е.В., Шишляникова Е.Н. Получение и свойства тонкопленочных полипирролов-газочувствительных материалов для целей экологического мониторинга // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2014. № 1 (150). С. 127-131.
73. Патент РФ № 2436266 Лохтман Р., Качун Ю., Шнайдер Н., Пфистер Ю., Вагнер Н., Хентшель Д. /Способ изготовления электропроводящих поверхностей на носителе.- 11.06.2007
74. Патент РФ № 2397974 Трофимов Б.А., Михалева А.И., Собенина Л.Н., Петрова О.В./ Способ получения 2-фенилпиррола.- 16.02.2009
75. Малюта Н.Г., Суховерская А.В. Особенности синтеза оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоаксозолонов //Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2009. № 2. С. 104-106.

76. Аттрян О.С., Саакян А.А., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Асратян Г.В. Синтез, структура и свойства пиразольных альдоксимов. //Журнал общей химии 2012. Т. 82. № 10. С. 1716-1719.
77. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О. Совместный процесс полигетероциклизации и поликонденсации при синтезе сополифениленэфирпирролформальоксимата. //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2013. Т. III. № 4. С. 106-107.
78. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Абрашов А.А., Пискарева А.И., Юрьева Г.А., Штильман М.И. Новые антикоррозионные покрытия на основе сшитых сополимеров пиррола и эпоксидсодержащих соединений. // Пластические массы. 2013. № 1. С. 25-31.
79. Патент на изобретение (РФ) 2399619 Сун Ч.К., Холи М./
Твердые солевые формы замещенного пирролом 2-индолина.- 08.09.2006
80. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Кухарева В.А. Синтез N-винилпирролов из N-(2-гидрокси-этил)пирролов.// Журнал органической химии. 2011. Т. 47. № 4. С. 607-608.
81. Петренко В.И., Авдеев М.В., Турку Р., Нан А., Векаш Л., Аксенов В.Л., Рошта Л., Булавин Л.А. Структура порошков магнитных наночастиц с полимерным покрытием на основе замещенных пирролов по данным малоуглового рассеяния нейтронов.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 1. С. 9.
82. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И., Соловьева И.В. Кинетика окислительной полимеризации пиррола в водном растворе полич(т-винилпирролидона).// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2013. № 1. С. 24-30.
83. Гараева Г.Р., Степанов А.А., Царькова Т.Г. Влияние режимов электрополимеризации пиррола на терморасширенном графите на электрохимические свойства и гемосовместимость подложки. // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 9 (114). С. 47-52.

84. Садыков Е.Х., Станкевич В.К., Лобанова Н.А., Клименко Г.Р. Синтез N-замещенных пиррола из оксазолидонов. // Журнал органической химии. 2014. Т. 50. № 2. С. 226-231.
85. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Пискарева А.И. Кинетика и механизм окислительной полимеризации пиррола пероксида-сульфатом аммония в водном растворе. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 42-48.
86. Пискарева А.И., Коршак Ю.В., Межуев Я.О., Штильман М.И. Кинетика одноэлектронного переноса с молекулы пиррола на персульфат-ион. // Пластические массы. 2012. № 5. С. 25-27.
87. Трофимов Б.А. От химии ацетиленов – к химии пиррола Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 1. С. 105-118.
88. Степанов А.А., Колесников В.А., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Хубутия М.Ш., Гольдин М.М., Холл П.Д., Мирзаян М. Синтез гемосорбентов из промышленных активированных углей путем электрополимеризации пиррола на их поверхности. // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 9. С. 22-28
89. Общая органическая химия / Под ред. акад. Кочеткова Н.К. т. 2. Кислородсодержащие соединения – М., Химия, 1982. – 380 с.
90. Percec, V. Phase-transfercatalysis. Functional Polymers and sequential copolymers by phase-transfercatalysis. 5. Synthesis and characterization of polyformals of aromatic polyethersulfones. / V.Percec, B.C. Auman // Polym. Bull. – 1983. – v.10, №38. – P.358-390
- 91.Высокомолекулярные соединения / Либина, Никитская, Антунин и др. – 1982. №22. – С. 934.
92. Кери, Ф. Углубленный курс органической химии / Ф.Кери, Р. Сандберг – Т.2, М. Химия, 1981, с.455
93. Заявка № 57-179221, Япония. МКИ С 08 G 68/40. Способ получения высокомолекулярных простых полиэфиров. / Йонэдзава Кадзуя, Асада Масахиро, Исидзу Дзюньити, Хигали Миюки.; заявл. 28.04.81; опублик. 04.11.82; РЖХим. 19С491П,1983

94. Williams, F.J. The synthesis of aromatic polyformals. / F.J.Williams, A.S Hay, H.M. Relles, J.S. Carnahan, P.E. Donahue, G.R. Loucks, B.M. Boulette, D.S. Johnson // "New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13-15 Sept.1982." - New York. London. – 1984. – P.67-101. // РЖХим. –1984.- 23С 451.
95. Шульц и Байрон Дж. Поликонденсационные процессы. М., 1978
96. Заявка № 57-47328, Япония МКИ С 08С 65/40. Новый простой полиэфир и способ его получения. / Йонэдзава Кадзуя, Асада Масахиро, Мацуура Миюки; заявл. 05.09.80; опубл. 18.03.82; РЖХим 19С492П, 1983.
97. Заявка № 3-237130, Япония. МКИ⁵ С 08G 65/40. Простые полиэферы, способ их получения и оптические материалы на их основе. / Тагова Фусафуми; заявл. 15.02.90; опубл. 23.10.91; РЖХим. 18С209П, 1993.
98. Заявка № 60 – 108527, Япония. МКИ С 08 G 65/40. Новый полиформаль и способ его получения. / Мацуо Сигэру.; приор. № 58-214182; Заявл. 16.11. 83; Опубл. 13.06.85; РЖХим. 9С 482П., 1986.
99. Заявка № 63-191828, Япония. МКИ С 08G 65/40. Способ получения полиформалей. / Сигэмацу Кадзуеси, Сиромидзу Сигэнори; заявл. 04.02.87; опубл. 09.08.88; РЖХим. 17С393П, 1989.
100. Заявка № 3-221523, Япония. МКИ С 08G 65/40. Полиформали, способ их получения и оптические материалы на их основе. / Тагова Фусафуми, Сигэмацу Кадзуеси; заявл. 29.01.90; опубл. 03.09.91; РЖХим. 13С273П, 1993.
101. Аскадский, А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров / А.А. Аскадский – М.: Химия, 1981.- 320 с.
102. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Я.С. Выгодский // Успехи химии. - 1996. Т. 65.С. 266
103. Чигвинцева, О.П. Основные методы синтеза и свойства ароматических полиэфиров / О.П. Чигвинцева, А.Г. Леви, А.И. Леви – Черкассы. 1997. – Деп. в ОНИИТЭХим. № 66 хи-97.

104. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков – М.: Химия, 1979. – 262 с.
105. Виноградова, С.В. Технология пластических масс / С.В. Виноградова – М.: Химия, 1985. С. 344.
106. Заявка №1153718, Япония, МПК⁴ С 08 G 63/60. Получение ароматического сополиэфира. / Суэнага Юсаку, Исикава Томохиро, Кондо Йодзо Торэ к. к. N 62-312185; Заявл. 11.12.87; Опубл. 15.6.89.
107. Заявка № 1 – 263113, Япония МКИ⁴ С 08 G 63/60 Ароматический полиэфир и его получение/ Кидай Осаму, Камада Хироси, Сакай Хидэко; приор. № 63-91143; заявл. 13.04.88; опубл. 191089; РЖХим. 23С600П, 1990.
108. Гвоздев, Д.В. Полибутилентерефталат с повышенной устойчивостью к термическим воздействиям. / Д.В. Гвоздев, А.Б. Блюменфельд, М.Л. Кацевман // Полимерные материалы и их исследования. – Каунас, 1988. №18. – С.29.
109. Аскадский, А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев – М.: Химия. –1983, 248 с.
110. Мусаев, Ю.И. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров/ Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, В.А. Квашин, А.Б. Жекамухов, Р.Б. Фотов // Материалы II-й международной науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». - Тамбов, 2004. – с. 97-100.
111. Темираев, К. Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блоксополиэфиров на их основе: докт. дисс. / К.Б. Темираев. – Нальчик, 2000.
112. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум – М., Наука, 1979., с.234.
113. Королев, Г.В. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров / Г.В. Королев, М.Л. Бубнова // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357-1388.

114. Кумыков, Р.М. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля / Р.М. Кумыков, Е.Г. Булычева, А.К. Иттиев, А.К. Микитаев, А.Л. Русланов // Пластические массы. 2008. № 3. С. 22-24.
115. Патент № 2466153 (РФ). Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева – Бюл. Изобр. – 2012
116. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения. РЖ 19С. Химия высокомолекулярных соединений. 2005. № 5.
117. Воробьев, Е.В. Получение и свойства тонкопленочных полипирролов – газочувствительных материалов для целей экологического мониторинга: Известия Южного федерального университета. / Е.В. Воробьев, Е.Н. Шишляникова // Технические науки. 2014. № 1 (150). С. 127-131.
118. Русанов, А.Л. Термо- и теплостойкие ароматические простые полиэфиры на основе гетероциклических бисфенолов / А.Л. Русанов, Н.М. Беломоина // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т. 51. № 7. С. 1346-1385.