

на правах рукописи

ЛАВРЕШИНА ЮЛИЯ НИКОЛАЕВНА

**СИНТЕЗ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОДИ-  
ХЛОРАНГИДРИДОВ *БИС*(*O*-КЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)  
И АРОМАТИЧЕСКИХ, ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СВОЙСТВА**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2008

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Научный руководитель: старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук  
Гилева Н.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Прочухан Ю.А.

доктор химических наук,  
профессор  
Пузин Ю.И.

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится « 23 » января 2009 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 при Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054 Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 71, зал заседаний, e-mail: [chemorg@anrb.ru](mailto:chemorg@anrb.ru), факс: (347)2356066.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан « 18 » декабря 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук,  
профессор

Ф.А. Валеев

### ***Общая характеристика работы***

**Актуальность темы.** Развитие современных отраслей техники предъявляет все более высокие требования к созданию тепло-, термо- и хемостойких полимерных материалов, предназначенных для работы в агрессивных средах, в условиях повышенных механических нагрузок.

Среди тепло- и термостойких полимеров особое место занимают полиарилефталиды, получаемые по реакции электрофильного замещения при использовании псевдомоно- и дихлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот. Эти полимеры сочетают высокую термо- и теплостойкость с рядом других ценных свойств, таких, как хорошая растворимость, пленкообразование, хемостойкость, кроме того, они проявляют специфические электрофизические свойства. Одним из эффективных путей совершенствования свойств полимеров является синтез сополимеров, и применение такого подхода по отношению к полиарилефталидам вполне обосновано и актуально.

Работа выполнена в рамках плановых исследований ИОХ УНЦ РАН, проведенных в соответствии с темой «Синтез новых фталидсодержащих со- и гомополимеров по реакции электрофильного замещения и изучение их свойств» (№ государственной регистрации 01.20.0601540), при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Программа №8», а также Фонда Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

**Цель работы.** Синтез новых сополиарилефталидов, обладающих комплексом ценных свойств, ориентированных на решение следующих задач:

- разработка оптимальных условий проведения интербисополиконденсации с учётом влияния природы катализатора и его количества, концентрации исходных сомономеров в реакционной смеси, температуры и продолжительности синтеза на характеристическую вязкость, состав и микроструктуру сополиарилефталидов;

- оценка относительной реакционной способности сомономеров, участвующих в сополиконденсации;

- изучение некоторых физико-механических и электрофизических свойств синтезированных новых сополиарилефталидов.

**Научная новизна.** Проведено исследование интербисополиконденсации псевдодихлорангидридов *бис(o*-кетокарбоновых кислот): 4',4''-*бис*-(2-карбоксобензоил)дифенилоксида, 4',4''-*бис*-(2-карбоксобензоил)дифенилсульфида, 4',4''-*бис*-(2-карбоксобензоил)терфенила с различными гетероароматическими и ароматическими углеводородами. Показано влияние условий синтеза (тип и количество катализатора, концентрация сомономеров, температура и продолжительность синтеза) на характеристическую вязкость, состав и микроструктуру сополиарилефталидов. Установлены ряды активности сомономеров, участвующих в сополиконденсации. Показано, что, варьированием состава сомономерных пар по отношению к интермономеру, возможно получение сополиарилефталидов различного строения и состава.

**Практическая значимость работы.** Синтезированные сополиарилефталиды обладают высокой теплостойкостью ( $T_{н.разм.} = 220-386$  °С) и термостойкостью ( $T_{н.разл.} = 438-458$  °С). Хорошая растворимость в широком круге ор-

ганических растворителей позволяет перерабатывать эти полимеры из растворов в пленки и волокна, а хорошая текучесть расплавов – в пластики. Синтезированные сополимеры могут быть рекомендованы для изготовления изделий различного назначения, работающих при высоких температурах (фильтрующие материалы, полимерные волокна, термостойкие клеи и термопластики и др.), а также в качестве материалов, обладающих обратимыми порогами переключения проводимости при воздействии различных физических полей. Это открывает широкие перспективы применения этих материалов в современных технологиях и приборах.

**Апробация работы.** Отдельные результаты работы были доложены на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию академика В.А. Каргина “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва-2007), третьей Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт - Петербург, 2007), XIV международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007” (Москва, 2007), XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008” (Москва, 2008), четвертой Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт- Петербург, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи и тезисы 6 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 118 страниц машинописного текста, 8 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 133 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

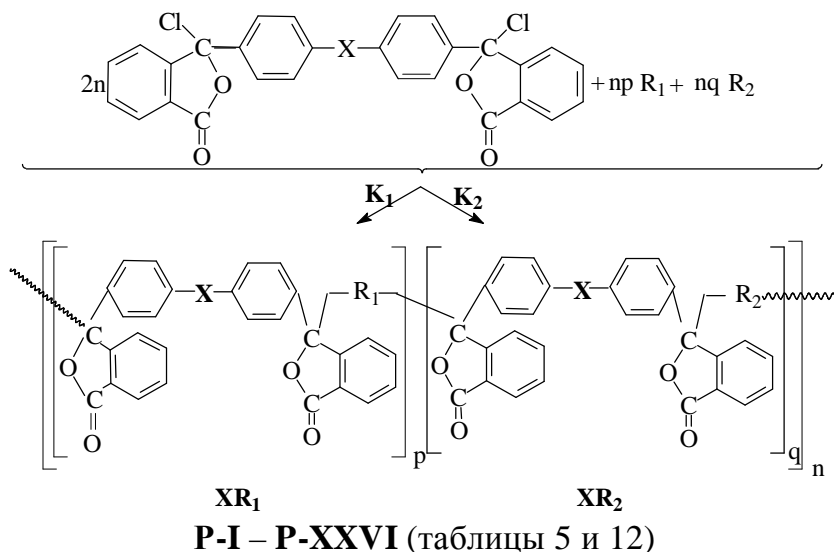
*Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., проф. Салазкину Сергею Николаевичу за ценные советы и консультации, оказанные при обсуждении экспериментальных результатов*

#### ***Основное содержание работы***

В работе проведено исследование интербисополиконденсации псевдодихлорангидридов *бис*(*о*-дикетокрбонновых кислот): 4',4''-*бис*-(2-карбоксібензоил)дифенилоксида, 4',4''-*бис*-(2-карбоксібензоил)дифенилсульфида, 4',4''-*бис*(2-карбоксібензоил)терфенила с рядом гетероароматических и ароматических соединений: дифенилоксид, дифенилсульфид, терфенил, дифенил, флуорен, дифеноксібензол, дифеноксібензофенон и др.

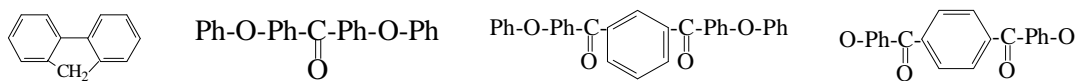
Интербисополиконденсация интермономера с двумя сомономерами приводит к образованию сополимеров. Последовательность вхождения сомономеров в полимерную цепь, а также состав и микроструктура образующихся сополимеров (в особенности при низких степенях конверсии) зависят от того, в какой степени условия синтеза ускоряют каждую из возможных реакций роста цепи. За изменением соотношения реакций роста в процессе сополиконденсации можно следить по изменению соотношения содержания гомо- и гетеродиад

в сополимере. Конкуренция реакций присоединения интермономера к сомономеру **1** или к сомономеру **2** приводит к образованию сополиариленфталидов с различной микроструктурой.



где: X = O, S, Ph;

R<sub>1</sub> = Ph-O-Ph, Ph-S-Ph; R<sub>2</sub> = Ph-S-Ph, Ph-Ph-Ph, Ph-Ph, Ph-O-Ph-O-Ph,



Микроструктуру сополиариленфталидов можно представить чередованием последовательностей мономерных остатков интермономера с каждым из сомономеров, что позволяет наблюдать в ионизирующей среде сочетание только двух хромофорных групп либо гомо- и гетеродиад, либо двух гетеродиад, в зависимости от используемых сомономеров.

При растворении сополимеров **P-I – P-XXVI** в серной кислоте образуются хромофорные группы, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Хромофорные группы карбокатионов гомо- и гетеродиад и значения длин волн их главного максимума поглощения

Хромофорные диады	Карбокатионы гомо- и гетеродиад сополиариленфталидов <b>P-I – P-XXVI</b>	$\lambda_{\max}$ , нм
O-O <sup>1</sup>		533
O-S <sup>2</sup>		587
O-T <sup>3</sup>		626
S-T <sup>4</sup>		652

T-T <sup>5</sup>		742
S-S <sup>6</sup>		638
O-D <sup>7</sup>		537
O-Ф <sup>8</sup>		582
O-(ОБ) <sup>9</sup>		558

<sup>1</sup>O-O – дифенилоксидфталидная гомодиада;

<sup>2</sup>S-S – дифенилсульфидфталидная гомодиада;

<sup>3</sup>T-T – терфенилфталидная гомодиада;

<sup>4</sup>O-S – дифенилоксидфталидная-дифенилсульфидфталидная гетеродиада;

<sup>5</sup>O-T – дифенилоксидфталидная-терфенилфталидная гетеродиада;

<sup>6</sup>S-T – дифенилсульфидфталидная-терфенилфталидная гетеродиада;

<sup>7</sup>O-D – дифенилоксидфталидная-дифенилфталидная гетеродиада;

<sup>8</sup>O-Ф – дифенилоксидфталидная-флуоренилфталидная гетеродиада;

<sup>9</sup>O-(ОБ) – дифенилоксидфталидная-дифеноксисбензолфталидная гетеродиада.

### ***1. Исследование закономерностей одностадийной сополиконденсации псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксивензоил)дифенилоксида с дифенилоксидом и дифенилсульфидом***

Проведено исследование влияния условий сополиконденсации интермономера - псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксивензоил)дифенилоксида (**I**) с парой сомономеров - дифенилоксидом (**1**) и дифенилсульфидом (**2**) в соотношении (2:1:1), протекающей по механизму электрофильного замещения с целью установить оптимальные условия синтеза сополиариленфталита **P-I**. Условия синтеза сополимера варьировали в диапазоне концентраций сомономеров в растворе нитробензола от 0.5 до 2.0 моль/л, концентрации катализатора от 2 до 7.5 мол. %, температуры реакции от 90 до 110 °С и продолжительности процесса до 10 ч.

При исследовании влияния типа и концентрации катализатора кислоты Льюиса на характеристическую вязкость сополиариленфталита **P-I** было установлено, что при использовании как SbCl<sub>5</sub>, так и InCl<sub>3</sub> в количестве 2 мол. % образовывались преимущественно низкомолекулярные сополимеры (кривые 1 на рис. 1а и 1б). Сополиариленфталиты с наибольшими значениями [η] = 1.1 дл/г были получены при проведении сополиконденсации в присутствии SbCl<sub>5</sub> в количестве 5 мол. % (кривая 2 на рис. 1а), при этом значения [η] в три раза выше, чем в случае использования катализатора InCl<sub>3</sub> в том же количестве (кривая 2 на рис. 1б). Как видно из рисунков 1а и 1б, увеличение концентрации катали-

затов как  $SbCl_5$ , так и  $InCl_3$  до 7.5 мол. % приводило к уменьшению селективности процесса сополиконденсации и, как следствие этого, наблюдалось образование нерастворимых сшитых образцов сополиариленфталата (кривая 3 на рис. 1а и 1б). Это, вероятно, происходит в результате атаки активных концевых хлорангидридных групп по гетероатомам входящих в состав сомономеров.

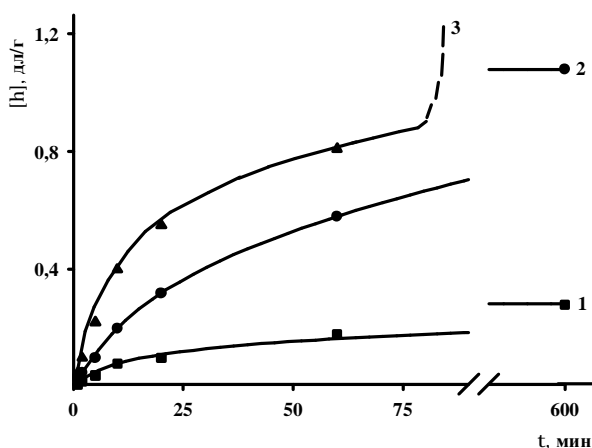


Рис. 1а.

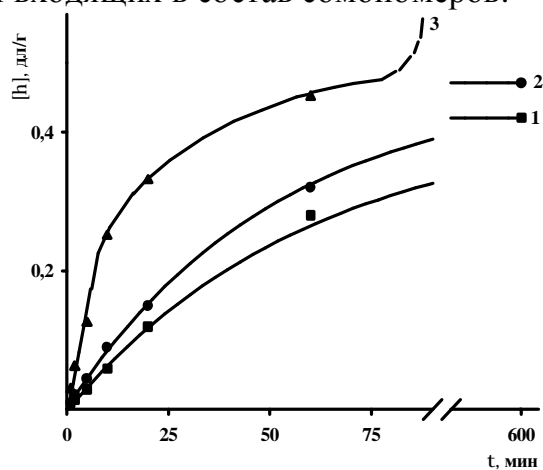


Рис. 1б.

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от продолжительности синтеза сополиариленфталата **P-I**, в присутствии катализатора  $SbCl_5$ (а),  $InCl_3$ (б) в количестве: 1 - 2 мол. %; 2 - 5 мол. %; 3 - 7.5 мол. %, при концентрации сомономеров 0.5 моль/л и температуре 100 °С.

При исследовании влияния концентрации сомономеров было установлено, что при использовании  $SbCl_5$  концентрация сомономеров 0.5 моль/л (кривая 1 на рис. 2а) является оптимальной, так как скорость сополиконденсации в этих условиях выше и значения  $[\eta]$  образующихся сополимеров больше.

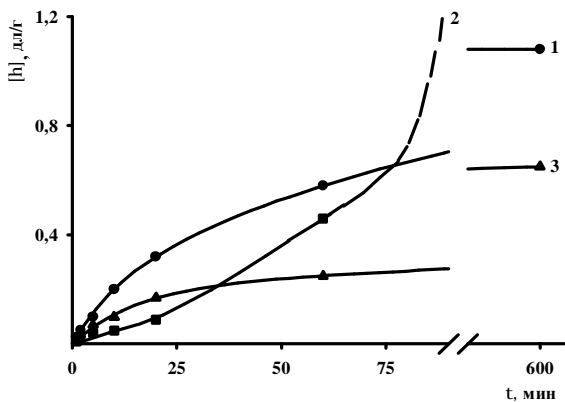


Рис. 2а.

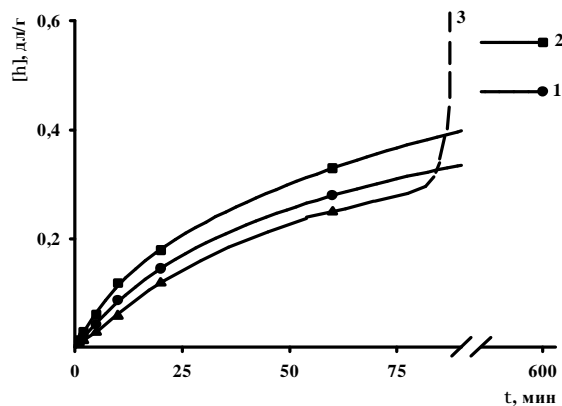


Рис. 2б.

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от продолжительности синтеза сополиариленфталата **P-I** при концентрации сомономеров 1 - 0.5 моль/л; 2 - 1 моль/л; 3 - 2 моль/л, в присутствии  $SbCl_5$ (а),  $InCl_3$ (б), при концентрации катализатора 5 мол. % и температуре 100 °С.

Исследование сополиконденсации исследуемых сомономеров при различных температурах, показало, что синтез **P-I** при 90 °С (кривая 1 на рис. 3а) в

присутствии  $\text{SbCl}_5$  ведет к образованию сополимера с  $[\eta] = 0.88$  дл/г. При увеличении температуры синтеза до  $100^\circ\text{C}$  (кривая 2 на рис. 3а) скорость сополиконденсации возрастает, и выделенный сополиариленфталид имел достаточно высокие значения  $[\eta] = 1.1$  дл/г.

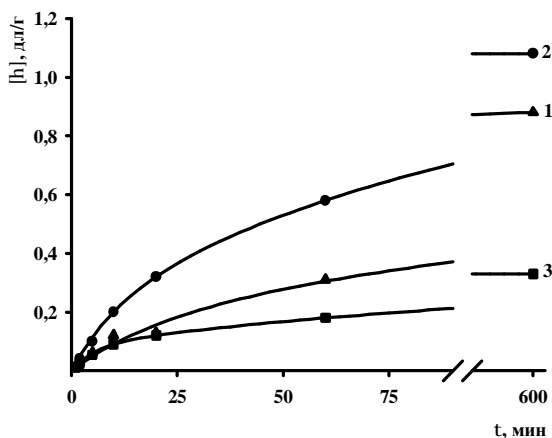


Рис. 3а.

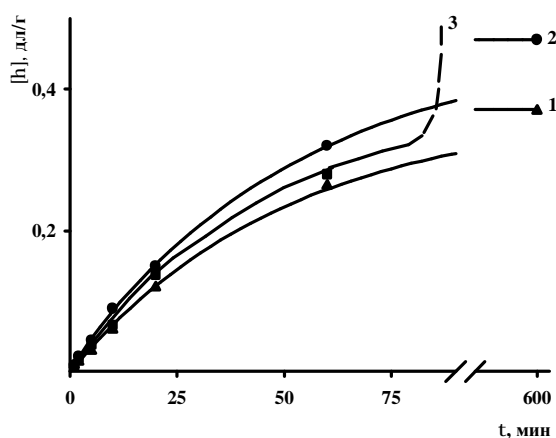


Рис. 3б.

Рис. 1.3. Зависимость характеристической вязкости от продолжительности синтеза сополиариленфталида **P-I** при температуре синтеза: 1 –  $90^\circ\text{C}$ ; 2 –  $100^\circ\text{C}$ ; 3 –  $110^\circ\text{C}$ , в присутствии  $\text{SbCl}_5$ (а),  $\text{InCl}_3$ (б), при концентрации катализатора 5 мол. % и концентрации сомономеров 0.5 моль/л.

Дальнейшее увеличение температуры синтеза до  $110^\circ\text{C}$  (кривая 3 на рис. 3а) ведет, вероятно, к смещению равновесия между межмолекулярными и внутримолекулярными реакциями в сторону последних. Видимо, возрастает доля внутримолекулярного дегидрохлорирования (обрыв цепи), что приводит к уменьшению  $[\eta]$  образующегося полимера, о чём свидетельствует полоса небольшой интенсивности в ИК-спектре сополимера в области  $1680\text{ см}^{-1}$ , соответствующей образованию концевых антрахиноновых групп.

Сополиконденсация, исследуемых сомономеров, с участием  $\text{InCl}_3$  протекает с более низкими скоростями, чем в присутствии  $\text{SbCl}_5$ . При  $90^\circ\text{C}$  (кривая 1 на рис. 3б) значения  $[\eta]$  сополимера не превышали 0.37 дл/г, а при  $100^\circ\text{C}$   $[\eta] = 0.47$  дл/г. Увеличение температуры синтеза до  $110^\circ\text{C}$  (кривая 3 на рис. 3б) приводило к образованию геля. Гелеобразование, вероятно, происходит в результате деструкции основной цепи макромолекулы, вызванной взаимодействием псевдохлорангидридных групп с дифенилоксидными или дифенилсульфидными фрагментами основной цепи и последующей сшивки образовавшихся фрагментов.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые синтезирован высокомолекулярный сополиариленфталид **P-I** на основе псевдодихлорангида *4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)бензойной кислоты* с дифенилоксидом и дифенилсульфидом и определены оптимальные условия синтеза ( $C_M = 0.5$  моль/л,  $C_{\text{кат}}(\text{SbCl}_5) = 5$  мол. %,  $T = 100^\circ\text{C}$ , продолжительность 10 часов).



## 2. Исследование закономерностей сополиконденсации псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида с дифенилоксидом и дифенилсульфидом

Было проведено исследование влияния условий сополиконденсации псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида - интермономера (**II**) с парой сомономеров **1** и **2** в соотношении (2:1:1) с целью установить оптимальные условия синтеза сополиариленфталида **P-II**.

Изучено влияние на характеристическую вязкость образующегося сополимера **P-II** следующих факторов: концентрации сомономеров, тип катализатора и его количество и продолжительность синтеза. Влияние температуры синтеза не исследовалось, так как в пункте 1 было показано, что лучшие результаты сополиконденсации получаются при её проведении при температуре 100 °С. Экспериментальные данные, полученные при проведении сополиконденсации исследуемых сомономеров, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние условий сополиконденсации на синтез сополимера **P-IIa-m**

Сополимер	Условия синтеза				[η] **, дл/г
	C <sub>М</sub> , моль/л	C <sub>кат.</sub> , мол. %	T, °С	τ*, мин	
<b>SbCl<sub>5</sub></b>					
<b>P-IIa</b>	0.5	2	100	600	0.16
<b>P-IIб</b>	0.5	5	100	600	0.35
<b>P-IIв</b>	1	2	100	600	0.12
<b>P-IIг</b>	1	5	100	600	0.23
<b>P-IIд</b>	2	2	100	120	гель
<b>P-IIе</b>	2	5	100	60	гель
<b>InCl<sub>3</sub></b>					
<b>P-IIж</b>	0.5	2	100	600	0.32
<b>P-IIз</b>	0.5	5	100	600	0.49
<b>P-IIи</b>	1	2	100	600	0.18
<b>P-IIк</b>	1	5	100	600	0.23
<b>P-IIл</b>	2	2	100	600	0.33
<b>P-IIм</b>	2	5	100	120	гель

\*- продолжительность синтеза;

\*\* - характеристическая вязкость измерена в хлороформе при 25 °С.

Сополиариленфталиды **P-II** с наибольшими значениями [η] удалось получить при проведении сополиконденсации при концентрации сомономеров 0.5 моль/л и концентрации катализатора 5 мол. % как при использовании SbCl<sub>5</sub>, так и InCl<sub>3</sub>, причём во втором случае значение [η] выше. С увеличением концентрации сомономеров в растворе до 1 моль/л роста значений [η] не происходило, а при концентрации сомономеров 2 моль/л уже через 1-2 часа синтеза наблюдалось образование геля.

Таким образом, в результате проведённых исследований определены условия, при которых высокая селективность синтеза (отсутствие побочных про-

цессов) сочетается с образованием достаточно высокомолекулярного полимера, а именно,  $C_M=0.5$  моль/л,  $C_{kat}=5$  мол. %,  $T, ^\circ C=100$ , продолжительность 10 часов.

### 3. Исследование состава сополиариленфталидов **P-I** и **P-II**

Для определения состава сополиариленфталидов методом УФ-спектроскопии были специально синтезированы гомо- и регулярночередующиеся полиариленфталиды различного строения, для которых измерены длины волны главного максимума поглощения хромофорных групп. Измерения значений оптических плотностей растворов образцов сополиариленфталидов при длинах волн главных максимумов поглощения диад, формирующих полимерную цепь, и значения соответствующих молярных коэффициентов экстинкции позволили определить молярные концентрации диад ( $C_{OO}$ ,  $C_{OS}$ ), путем решения системы линейных уравнений второго порядка. Далее были определены молярные доли гомо- и гетеродиад в сополимерах ( $P_{OO}$ ,  $P_{OS}$ ), молярные доли звеньев ( $P_O$  и  $P_S$ ) и средние длины звеньев ( $L_O$  и  $L_S$ ) по следующим уравнениям, которые приведены для сополимера **P-I**:

$$P_{OO} = \frac{C_{OO}}{C_{OO} + C_{OS}}, \quad P_{OS} = 1 - P_{OO}, \quad P_O = P_{OO} + 0.5P_{OS}, \quad P_S = 0.5P_{OS}, \quad L_O = \frac{2P_O}{P_{OS}}, \quad L_S = \frac{2P_S}{P_{OS}}.$$

Проведено исследование микроструктуры сополиариленфталидов **P-I** и **P-II**, полученных в оптимальных условиях при использовании двух различных катализаторов  $SbCl_5$  и  $InCl_3$  с целью определить, как изменяется состав сополимеров в процессе сополиконденсации, а также влияет ли природа катализатора на строение образующихся сополиариленфталидов. Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4 из которых видно, что в первые минуты синтеза (5 мин) молярная доля оксидного звена  $P_O$  существенно выше, то есть дифенилоксид является более активным сомономером, он быстрее реагирует с интермономером, образуя короткие оксидные последовательности, разделённые одним сульфидным фрагментом. Постепенно, с увеличением времени синтеза, всё больше молекул дифенилсульфида вступает в реакцию сополиконденсации, доля  $P_S$  возрастает, а доля  $P_O$  уменьшается, соответственно, и к окончанию синтеза значения  $P_O$  и  $P_S$  приближаются к соответствующему стехиометрическому исходно взятому соотношению сомономеров.  $L_O = 3$ , а  $L_S = 1$ , что свидетельствует о небольшой тенденции сополиариленфталидов к чередованию, и полимерную цепь можно представить следующим образом:  $\sim O-O-O-S-O-O-O-S \sim$ .

Результаты анализа олигомерных и полимерных образцов, полученных при синтезе сополимера **P-II** в присутствии  $SbCl_5$  и  $InCl_3$ , приведены в таблице 4. Из которой видно, что и в этом случае в сополиконденсации псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбокисбензоил)дифенилсульфида с дифенилоксидом и дифенилсульфидом, дифенилоксид является более активным сомономером, он быстрее вступает в реакцию, так как уже через 5 минут синтеза  $P_{OS} \gg P_{SS}$ , то есть, образуются преимущественно чередующиеся последовательности.

Таблица 3.

Состав и микроструктура сополиариленфталидов **P-I** и **P-II**

$\tau$ , мин*	<b>P-I</b> SbCl <sub>5</sub>						<b>P-I</b> InCl <sub>3</sub>					
	Содержание, м.д.**				Средняя длина блоков		Содержание, м.д.**				Средняя длина блоков	
	диад		звеньев				диад		звеньев			
	P <sub>oo</sub>	P <sub>os</sub>	P <sub>O</sub>	P <sub>S</sub>	L <sub>O</sub>	L <sub>S</sub>	P <sub>oo</sub>	P <sub>os</sub>	P <sub>O</sub>	P <sub>S</sub>	L <sub>O</sub>	L <sub>S</sub>
5	0.611	0.389	0.806	0.194	4.1	1	0.610	0.390	0.805	0.195	4.1	1
10	0.564	0.436	0.782	0.218	3.6	1	0.557	0.443	0.779	0.221	3.5	1
20	0.539	0.461	0.770	0.230	3.3	1	0.536	0.464	0.768	0.232	3.3	1
60	0.529	0.471	0.764	0.236	3.2	1	0.521	0.479	0.761	0.239	3.2	1
600	0.533	0.467	0.766	0.234	3.3	1	0.545	0.455	0.772	0.228	3.3	1

Таблица 4.

$\tau$ , мин*	<b>P-II</b> SbCl <sub>5</sub>						<b>P-II</b> InCl <sub>3</sub>					
	Содержание, м.д.**				Средняя длина блоков		Содержание, м.д.**				Средняя длина блоков	
	диад		звеньев				диад		звеньев			
	P <sub>os</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>S</sub>	P <sub>O</sub>	L <sub>S</sub>	L <sub>O</sub>	P <sub>os</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>S</sub>	P <sub>O</sub>	L <sub>S</sub>	L <sub>O</sub>
5	0.655	0.355	0.667	0.333	2.0	1	0.682	0.318	0.659	0.341	1.9	1
10	0.673	0.327	0.664	0.336	2.0	1	0.640	0.360	0.680	0.320	2.1	1
20	0.630	0.370	0.685	0.315	2.2	1	0.599	0.401	0.700	0.300	2.3	1
60	0.583	0.417	0.708	0.292	2.4	1	0.589	0.411	0.706	0.294	2.4	1
600	0.552	0.448	0.724	0.276	2.6	1	0.560	0.440	0.720	0.280	2.6	1

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\*- мольные доли.

По мере исчерпания дифенилоксида, начинается присоединение дифенилсульфида, при этом  $P_{SS}$  увеличивается. С увеличением конверсии, всё больше молекул дифенилсульфида взаимодействует с образовавшимися регулярно чередующимися последовательностями, при этом доля  $P_S$  возрастает, а доля  $P_O$  уменьшается, и в конце синтеза значения  $P_O$  и  $P_S$  приближаются к соответствующему стехиометрическому исходно взятому соотношению сомономеров.

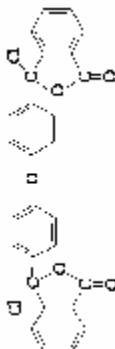
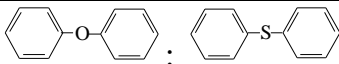
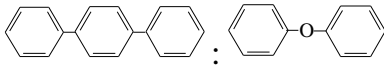
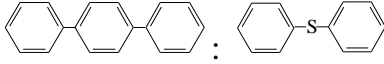
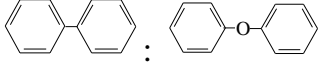
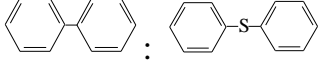
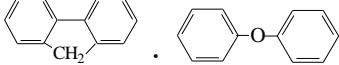
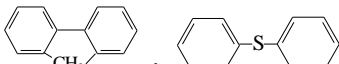
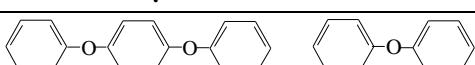
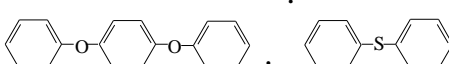
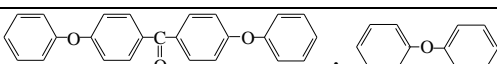
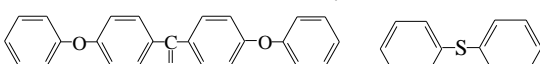
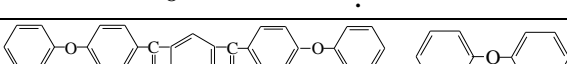
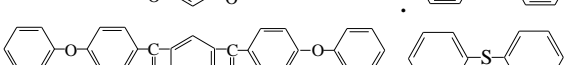
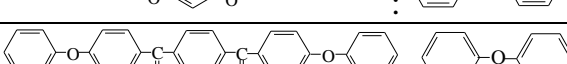
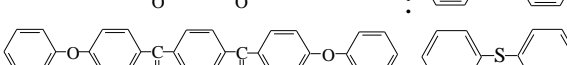
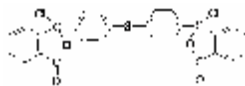
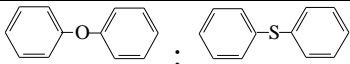
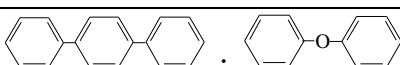
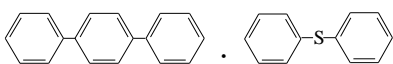
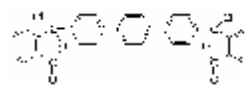
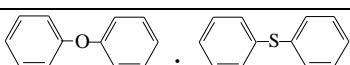
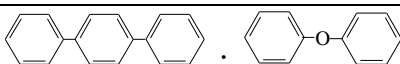
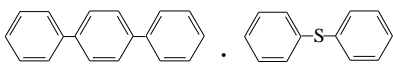
Анализ результатов синтеза сополимеров **P-I** и **P-II** с использованием в качестве катализаторов  $SbCl_5$  и  $InCl_3$  показал, что природа катализатора практически не влияет на состав данных сополимеров, так как полученные значения молекулярных характеристик очень близки. Однако полученные результаты достаточно чётко демонстрируют, в какой последовательности происходит взаимодействие интермономеров с сомономерами (дифенилоксидом и дифенилсульфидом), что позволяет сделать вывод об относительной реакционной способности сомономеров участвующих в сополиконденсации. Так, дифенилоксид является более реакционноспособным сомономером, так как в первые минуты синтеза содержание его фрагментов в олигомерных пробах сополиариленфталидов значительно больше, чем фрагментов дифенилсульфида.

#### **4. Синтез сополиариленфталидов на основе псевдодихлорангидридов бис(о-кетокислот) с различными ароматическими и гетероароматическими углеводородами**

Проведённые исследования позволили определить оптимальные условия проведения интербисополиконденсации псевдодихлорангидридов бис(о-кетокислот) с ароматическими и гетероароматическими углеводородами, в которых был синтезирован целый ряд новых сополиариленфталидов (**P-I** – **P-XXVI**). Разнообразные сочетания интермономера с сомономерами, участвующих в сополиконденсации, представлены в таблице 5.

В качестве интермономеров в сополиконденсации использовали псевдодихлорангидриды бис(о-кетокислот): (4',4''-бис-(2-карбоксібензоил)дифенилоксида (**I**), 4',4''-бис-(2-карбоксібензоил)дифенилсульфида (**II**), 4',4''-бис-(2-карбоксібензоил)терфенила (**III**), а в качестве сомономеров дифенилоксид (**1**), дифенилсульфид (**2**), *n*-терфенил (**3**), флуорен (**4**), дифенил (**5**), дифеноксібензол (**6**), дифеноксібензофенон (**7**), 1,3-бис-(4'-феноксібензоил)бензол (**8**), 1,4-бис-(4'-феноксібензоил)бензол (**9**) в соотношении 2:1:1, с целью, во-первых, синтезировать сополиариленфталиды различного строения, в основной цепи которых чередовались бы как чисто ароматические фрагменты (дифенил, *n*-терфенил), так и фрагменты, содержащие различные гетероатомы (кислород, сера) и другие фрагменты (флуореновая группа, карбонильная) в самых различных сочетаниях, а во-вторых, оценить относительную реакционную способность сомономеров участвующих в сополиконденсации.

Как видно из таблицы 5, получено более 20 новых сополимеров со значениями  $[\eta]$  в диапазоне от 0.1 до 1.1 дл/г, состав которых соответствует составу исходной смеси. Для сополимеров **P-I**, **P-II**, **P-XX** были определены молекулярные массы  $M_w$  и  $M_n$ , которые составили 75523/15936 (**P-I**), 51935/11310 (**P-II**), 14276/4854 (**P-XX**).

Интермономер	Сомономеры (1:1)	Сополимер	$[\eta]^*$ , дл/г
		<b>P-I</b>	1.1
		<b>P-III</b>	0.32
		<b>P-IV</b>	0.23
		<b>P-V</b>	0.20
		<b>P-VI</b>	0.10
		<b>P-VII</b>	0.21
		<b>P-VII</b>	0.85
		<b>P-IX</b>	0.18
		<b>P-X</b>	0.91
		<b>P-XI</b>	0.40
		<b>P-XII</b>	0.40
		<b>P-XII</b>	0.23
		<b>P-XIV</b>	0.20
		<b>P-XV</b>	0.18
	<b>P-XVI</b>	0.16	
		<b>P-II</b>	0.35
		<b>P-XVII</b>	0.14
		<b>P-XVIII</b>	0.11
		<b>P-XIX</b>	0.41
		<b>P-XX</b>	0.55
		<b>P-XXI</b>	0.37

\* - характеристическая вязкость измерена в хлороформе при 25 °С.

Об относительной реакционной способности сомономеров **1**, **2** и **3**, а также интермономеров **I**, **II** и **III** судили по изменению состава сополиариленфталидов **P-III**, **P-IV**, **P-XVII**, **P-XVIII**, **P-XX**, **P-XXI**, в процессе сополиконденсации. Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах 6 – 11.

Состав сополиариленфталида **P-III** характеризуется сочетанием двух гомотриад - ООО и ТОТ и гетеротриады ООТ, которые в свою очередь состоят из гомо О–О и гетеро О–Т диад, изменение содержания которых с конверсией измеряли УФ - спектрофотометрически. Полученные данные приведены в таблице 6. Из которой видно, что с первых минут синтеза происходит преимущественное присоединение дифенилоксида к интермономеру **I** ( $P_{OO} = 0.940$ ), а менее активный терфенил медленно вступает в сополиконденсацию ( $P_{OT} = 0.060$ ). К концу синтеза доля звеньев  $P_{OO} = P_{OT}$ , а состав сополимера становится равным составу исходной смеси,  $P_O = 0.75$ ,  $P_T = 0.25$ . Структура сополиариленфталида **P-III** с конверсией стремится к упорядочению, то есть на три дифенилоксидных фрагмента приходится один терфенильный фрагмент с образованием сополимера следующего строения:  $\sim O-O-O-T-O-O-O-T-O-O-O-\sim$ .

Таблица 6.

Состав и микроструктура сополиариленфталида **P-III**

τ, мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	$P_{OO}$	$P_{OT}$	$P_O$	$P_T$
5	0.940	0.060	0.970	0.030
10	0.922	0.078	0.961	0.039
20	0.878	0.122	0.939	0.061
60	0.747	0.253	0.873	0.127
600	0.500	0.500	0.750	0.250

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

Состав сополимера **P-IV** (таблица 7) характеризуется сочетанием также двух гомотриад SOS и ТОТ и одной гетеротриады SOT, которые в свою очередь состоят из двух гетеро- диад О–S и О–Т. В этом случае в процессе сополиконденсации образуются только гетеродиады, так как образование гомодиад невозможно. Концентрации гетеродиад определяли УФ – спектрофотометрически по  $\lambda_{OS} = 587$  нм для хромофорной группы О–S и  $\lambda_{OT} = 626$  нм для хромофорной О–Т гетеродиады. Из данных таблицы 7 видно, что в начале синтеза происходит преимущественное присоединение дифенилсульфида к интермономеру **I**, в результате чего доля гетеродиад О–S ( $P_{OS} = 0.866$ ) преобладает над долей гетеродиад О–Т ( $P_{OT} = 0.134$ ). К концу синтеза содержание двух гетеродиад выравнивается, а содержание звеньев  $P_T$  и  $P_S$  в сополимере, стремится к значениям, соответствующим стехиометрическим значениям взятых исходных сомономеров. Полимерную цепь можно представить, как случайное чередование мономерных дифенилсульфидных и терфенильных остатков, которые всегда разделены дифенилоксидным фрагментом. На рис. 4 приведены электронные спектры серно-кислотных растворов, выделенных олигомерных и полимерных проб, синтези-

рованных сополиариленфталидов **P-III** (кривые 5-9) и **P-IV** (кривые 1-4), из которых видно, что для сополимера **P-III** оптическая плотность растворов проб с  $\lambda_{\max} = 533$  нм, соответствующая O–O диаде, в первые минуты синтеза имеет наибольшее значение (кривая 5 на рис. 4), которая уменьшается с конверсией, а  $\lambda_{\max} = 626$  нм, соответствующая O–T диаде, в начале синтеза минимальна, а к концу синтеза возрастает. Для **P-IV** изменение соотношения оптических плотностей при  $\lambda_{OS} = 587$  нм и  $\lambda_{OT} = 626$  нм выражено в уменьшении их относительной величины  $D_{\lambda OS}/D_{\lambda OT}$  с конверсией.

Таблица 7.

Состав и микроструктура сополиариленфталита **P-IV**

$\tau$ , мин*	Содержание, м.д.**				
	диад		звеньев		
	$P_{OS}$	$P_{OT}$	$P_O$	$P_S$	$P_T$
5	0.866	0.134	0.5	0.433	0.067
10	0.829	0.171	0.5	0.414	0.086
20	0.986	0.014	0.5	0.493	0.007
60	0.768	0.232	0.5	0.384	0.116
600	0.587	0.413	0.5	0.294	0.206

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

При сополиконденсации интермономера **II** с парой сомономеров **1** и **3** был получен сополимер **P-XVII**, состав, которого может быть представлен сочетанием триад: OSO, TST, OST, состоящих из гетеродиниад S–O и S–T, содержание которых определяли из электронных спектров поглощения растворов проб сополимера **P-XVII**.

Таблица 8.

Состав и микроструктура сополиариленфталита **P-XVII**

$\tau$ , мин*	Содержание, м.д.**				
	диад		звеньев		
	$P_{SO}$	$P_{ST}$	$P_S$	$P_O$	$P_T$
5	0.975	0.025	0.500	0.488	0.012
10	0.990	0.010	0.500	0.495	0.005
20	0.893	0.107	0.500	0.446	0.054
60	0.710	0.290	0.500	0.355	0.145
600	0.510	0.490	0.500	0.255	0.245

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

Из спектральных данных (кривые 5-8 на рис. 5) видно, что в первые минуты синтеза пробы раствора сополимера **P-XVII** обогащены S–O диадами. Поглощение при  $\lambda_{SO} = 587$  нм значительно больше, чем при  $\lambda_{ST} = 652$  нм, постепенно поглощение S–O диад уменьшается, а S–T диад возрастает, так как меняется их соотношение в сополимере. В начале синтеза мольная доля S–O диад велика ( $P_{OS} = 0.975$ ), а доля S–T диад мала ( $P_{ST} = 0.025$ ) (табл. 8.).

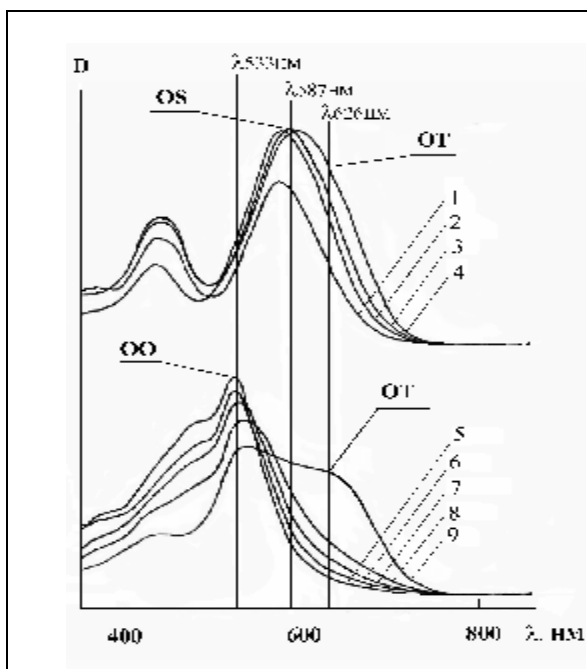


Рис. 4.

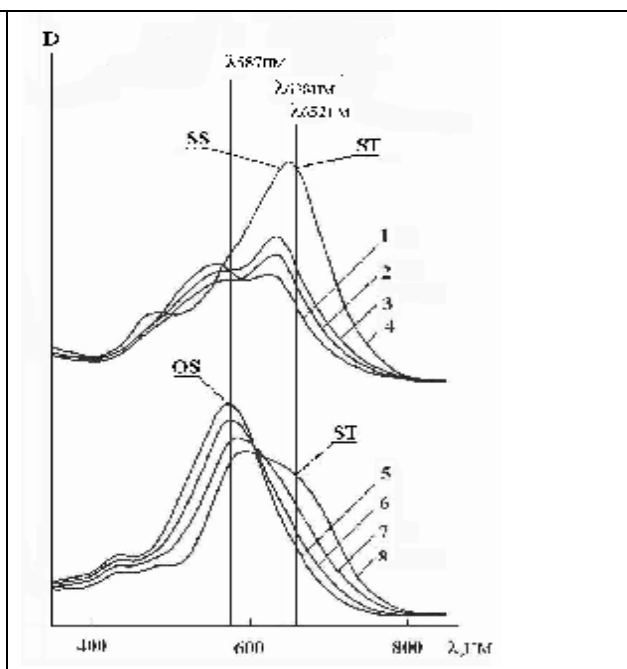


Рис. 5.

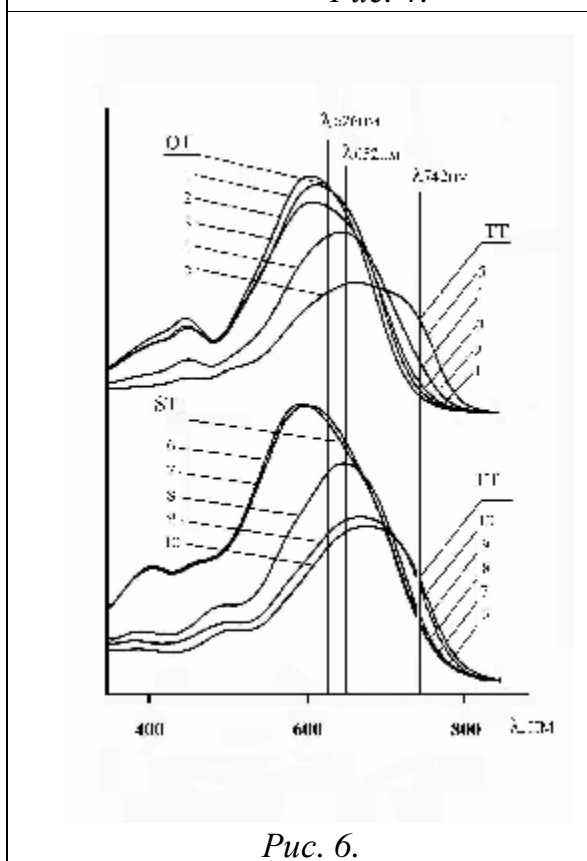


Рис. 6.

Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов проб сополимера **P-IV** (1-4) и **P-III** (5-9) в серной кислоте через: 5 мин (1,5), 20 мин (2,6), 60 мин (3,7) и 600 мин (4,8) синтеза; приведены к концентрации сополимера  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов проб сополимера **P-XVIII** (1-4) и **P-XVII** (5-8) в серной кислоте через: 5 мин (1,5), 20 мин (2,6), 60 мин (3,7) и 600 мин (4,8) синтеза; приведены к концентрации сополимера  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Рис. 6. Электронные спектры поглощения растворов проб сополимера **P-XX** (1-5) и **P-XXI** (6-10) в серной кислоте через: 5 мин (1,6), 20 мин (2,7), 60 мин (3,8), 120 мин (4,9) и 600 мин (5,10) синтеза; приведены к концентрации сополимера  $5.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

С увеличением времени синтеза значения этих долей становятся практически равными. Таким образом, и в этом случае дифенилоксид значительно активнее вступает в реакцию с интермономером **II**, чем терфенил. Так как образование гомоиад не возможно, то полимерная цепь формируется случайным чередованием дифенилоксидного и терфенильного звеньев, разделенных дифенилсульфидным звеном.



Относительная реакционная способность дифенилсульфида и терфенила при взаимодействии с интермономером **II** в синтезе сополимера **P-XVIII** различается в значительно меньшей мере, чем реакционная способность другой пары сомономеров **1** и **3** с этим же интермономером (**P-XVII**).

Таблица 9.

Состав и микроструктура сополиариленфталаида **P-XVIII**

$\tau$ , мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	$P_{SS}$	$P_{ST}$	$P_S$	$P_T$
5	0.763	0.237	0.881	0.119
10	0.817	0.183	0.909	0.092
20	0.806	0.194	0.903	0.097
60	0.797	0.203	0.898	0.102
600	0.723	0.277	0.769	0.231

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

Так, из данных таблицы 8 видно, что мольная доля терфенильных фрагментов вступивших в реакцию в составе сополимера **P-XVII** в начале синтеза мала  $P_T = 0.012$ , а в составе сополимера **P-XVIII** (таблицы 9) таких фрагментов на порядок больше  $P_T = 0.119$ . Состав сополимера **P-XVIII** к концу синтеза приближается к составу исходной смеси сомономеров.

Сополиконденсация интермономера **III** с парой сомономеров **1** и **3** показала, что в первые минуты синтеза (кривые 1-5 на рис. 6), формируются полимерные цепи сополимера **P-XX**, состоящие преимущественно из триад ТТТ, ОТО, ОТТ, которые можно представить сочетанием диад О–Т и Т–Т. Взаимодействие интермономера **III** в начале синтеза происходит исключительно с дифенилоксидом. Образование Т–Т последовательностей в первые пять минут синтеза вообще не происходит,  $P_{TT} = 0$ , соответственно,  $P_O = 0.5$ ,  $P_T = 0.5$  (табл. 10), то есть наблюдается чередование дифенилоксидных и терфенильных фрагментов: ~Т-О-Т-О-Т-О-~.

Таблица 10.

Состав и микроструктура сополиариленфталаида **P-XX**

$\tau$ , мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	$P_{TO}$	$P_{TT}$	$P_O$	$P_T$
5	1.000	0.000	0.500	0.500
10	0.969	0.031	0.484	0.516
20	0.876	0.124	0.438	0.562
60	0.499	0.501	0.250	0.750
600	0.421	0.579	0.210	0.790

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

С увеличением времени синтеза (10 минут) происходит присоединение терфенила к образовавшимся чередующимся последовательностям.

Была исследована сополиконденсация интермономера **III** с другой парой сомономеров - терфенилом и дифенилсульфидом. Спектральные данные, полученные в ходе синтеза сополимера **P-XXI**, представлены на рис. 6 (кривые 6-10) и в таблице 11, из которых видно, что в этом случае также достаточно быстро происходит присоединение сомономера дифенилсульфида к интермономеру **III**, и уже к пяти минутам синтеза доля диад  $P_{TS} = 0.917$  велика, а  $P_{TT} = 0.083$  мала, но все же терфенильные звенья образуются, в то время как при синтезе сополимера **P-XX** в этот же момент синтеза  $P_{TT} = 0$ .

Таблица 11.

Состав и микроструктура сополиариленфталата **P-XXI**

τ, мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	$P_{TS}$	$P_{TT}$	$P_S$	$P_T$
5	0.917	0.083	0.459	0.541
10	0.862	0.138	0.431	0.569
20	0.796	0.204	0.398	0.602
60	0.613	0.386	0.307	0.693
600	0.304	0.696	0.152	0.848

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

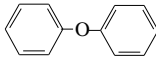
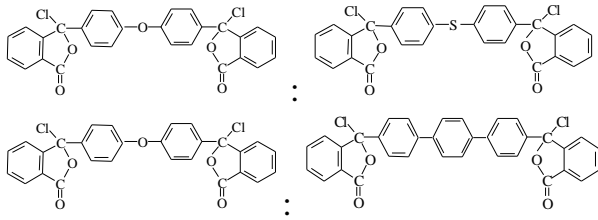
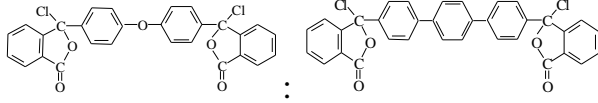
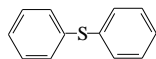
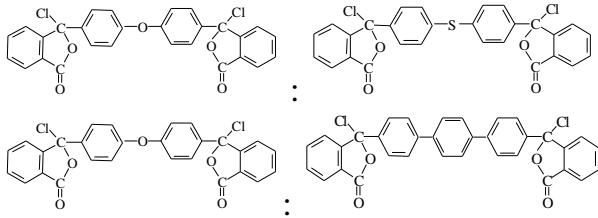
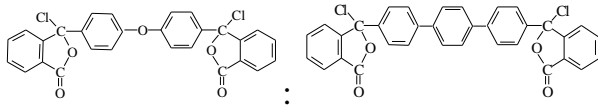
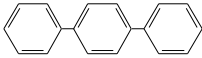
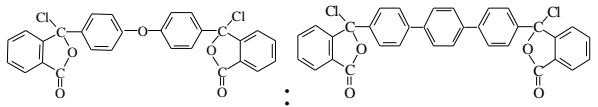
\*\* - мольные доли.

Сравнивая сополиконденсацию интермономера **III** с двумя парами сомономеров: терфенил и дифенилоксид, а также терфенил и дифенилсульфид, можно сделать вывод, что сомономер дифенилоксид является наиболее активным сомономером в сополиконденсации с псевдодихлорангидридом **III**, а терфенил – менее активным. То есть, их можно также расположить в тот же ряд активности: дифенилоксид > дифенилсульфид > терфенил.

В ходе выполнения исследования был осуществлён ряд синтезов, когда в роли интермономера выступали ароматические и гетероароматические углеводороды (дифенилоксид, дифенилсульфид, *n*-терфенил), а в качестве сомономеров использовали псевдодихлорангидриды бис(*o*-кетокислот) **I**, **II** и **III**. Сочетание сомономеров, участвующих в интербисополиконденсации, и результаты синтезов представлены в таблице 12. Было получено пять новых сополиариленфталатов со значениями  $[\eta]$  в диапазоне от 0.14 до 0.49 дл/г, состав которых соответствует составу исходной смеси сомономеров.

Таблица 12.

Синтез сополиариленфталидов **P-XXII** - **P-XXVI**

Интермономер	Сомономеры (1:1)	Сополимер	$[\eta]^*$ , дл/г
		<b>P-XXII</b>	0.40
		<b>P-XXIII</b>	0.49
		<b>P-XXIV</b>	0.14
		<b>P-XXV</b>	0.16
		<b>P-XXVI</b>	0.28

\* - характеристическая вязкость измерена в хлороформе при 25°C.

Синтезы сополиариленфталидов **P-XXII**, **P-XXIV** и **P-XXVI** осуществлены с отбором проб в ходе процесса; также была проведена оценка относительной реакционной способности трех псевдодихлорангидридов: **I**, **II** и **III**. Результаты исследования состава и микроструктуры сополимеров **P-XXII**, **P-XXIV** и **P-XXVI** приведены в таблицах 13-15.

Таблица 13.

Состав и микроструктура сополиариленфталида **P-XXII**

$\tau$ , мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	$P_{OO}$	$P_{OS}$	$P_O$	$P_S$
2	0.598	0.402	0.799	0.201
5	0.543	0.466	0.767	0.233
10	0.499	0.501	0.749	0.251
20	0.502	0.498	0.751	0.249
60	0.505	0.495	0.752	0.248
600	0.473	0.527	0.737	0.263

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

Таблица 14.

Состав и микроструктура сополиариленфталаида **P-XXIV**

τ, мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	P <sub>OS</sub>	P <sub>SS</sub>	P <sub>S</sub>	P <sub>O</sub>
2	0.667	0.330	0.666	0.334
5	0.625	0.375	0.687	0.313
10	0.615	0.385	0.693	0.307
20	0.590	0.410	0.705	0.295
60	0.580	0.420	0.710	0.290
600	0.564	0.436	0.781	0.282

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

Из данных таблиц 13-15 видно, что из трех псевдодихлорангидридов **I**, **II** и **III** в сополиконденсации как с дифенилоксидом, с дифенилсульфидом, так и с терфенилом псевдодихлорангидрид **I** является более реакционноспособным сомономером, так как в начале синтеза мольные доли диад, в которые входят фрагменты сомономера **I**, во всех случаях значительно больше, чем мольные доли диад в которые входят фрагменты сомономера **II** или **III** ( $P_{OO} > P_{OS}$ ;  $P_{OS} > P_{SS}$ ;  $P_{OT} > P_{TT}$ ).

Таблица.15.

Состав и микроструктура сополиариленфталаида **P-XXVI**

τ, мин*	Содержание, м.д.**			
	диад		звеньев	
	P <sub>OT</sub>	P <sub>TT</sub>	P <sub>O</sub>	P <sub>T</sub>
5	1.000	0.000	0.500	0.500
20	1.000	0.000	0.500	0.500
40	0.968	0.032	0.484	0.516
60	0.663	0.337	0.332	0.668
120	0.469	0.531	0.234	0.766
600	0.429	0.571	0.215	0.785

\*- время отбора проб в процессе сополиконденсации после загрузки катализатора;

\*\* - мольные доли.

С увеличением времени синтеза мольные доли диад, образующих сополимеры, выравниваются, а состав сополимеров приближается к стехиометрическим значениям взятых сомономеров.

Оценка относительной реакционной способности трех псевдодихлорангидридов *бис(о-кетокислот)*: **I**, **II** и **III** в реакции интербисополиконденсации с интермономерами: дифенилоксидом, дифенилсульфидом и терфенилом показала, что псевдодихлорангидрид **I** является более активным сомо-

номером, чем псевдодихлорангидрид **II**, а псевдодихлорангидрид **III** – наименее активный в этом ряду.

Таким образом, проведенная оценка относительной реакционной способности сомономеров и интермономеров, участвующих в сополиконденсации при синтезе сополиариленфталидов, позволила установить ряды активности как псевдохлорангидридов: **I** > **II** > **III**, так и ароматических углеводородов: дифенилоксид > дифенилсульфид > терфенил.

### 5. Исследование свойств сополиариленфталидов

Для исследования термических свойств сополиариленфталидов из ряда синтезированных в ходе выполнения работы были выбраны сополимеры различного состава, а именно **P-I** – **P-V**, **P-VII** – **P-X**, **P-XX** – **P-XXI**. В таблице 16 представлены термические свойства и растворимость этих сополиариленфталидов.

Таблица 16.

Некоторые характеристики сополиариленфталидов

Сополимер	T <sub>н.разл.</sub> *, °C	T <sub>н.разм.**</sub> , °C	Растворимость***
<b>P-I</b>	458	238	1-11
<b>P-II</b>	450	254	1-11
<b>P-III</b>	454	262	2-4, 6-8, 10-11
<b>P-IV</b>	458	232	2-4, 6-8, 10-11
<b>P-V</b>	448	220	1-2, 4-9, 11
<b>P-VII</b>	438	282	1-11
<b>P-VIII</b>	442	292	1-11
<b>P-IX</b>	453	225	1-11
<b>P-X</b>	458	250	1-11
<b>P-XX</b>	455	386	2-4, 6-8, 10-11
<b>P-XXI</b>	452	306	2-4, 6-8, 10-11

\*T<sub>н.разл.</sub> – температура начала разложения по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) в азоте;

\*\*T<sub>н.разм.</sub> – температура начала размягчения;

\*\*\*Растворители, растворяющие полимер: 1 – хлористый метилен, 2 – хлороформ, 3 – симм.-дихлорэтан, 4 – симм.-тетрхлорэтан, 5 - диметилформамид, 6 – N-метилпирролидон, 7 – бензонитрил, 8 – ацетонитрил, 9 - циклогексанон, 10 – тетрагидрофуран, 11 – серная кислота.

Синтезированные сополиариленфталиды, как и гомополиариленфталиды, являются термо- и теплостойкими полимерами. Они обладают достаточно высокими значениями температуры начала разложения, которые находятся в диапазоне 438-458 °C. Интервал температур размягчения сополиариленфталидов является более широким: от 220 °C для сополимеров, в составе которых преобладают дифенильные фрагменты, до 386 °C для сополимеров, в составе которых преобладают терфенильные фрагменты.

Сополиариленфталиды являются аморфными полимерами и характеризуются хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей, таких как: хлористый метилен, хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, диметилформамид, N- метилпирролидон, бензонитрил, ацетонитрил, циклогексанон, тетрагидрофуран, а также растворяются в серной кислоте. Химическое строение радикала между фталидными группами оказывает влияние на растворимость сополиариленфталидов. Как видно из таблицы, несколько хуже растворимость сополиариленфталидов **P-III**, **P-IV**, **P-V**, **P-XX** и **P-XXI**, в составе которых присутствуют терфенильные и дифенильные фрагменты. Так, при замене дифенилоксидного радикала на дифенильный пропадает растворимость в симм.-дихлорэтаноле и тетрагидрофуране, а при замене на терфенильный – ухудшается растворимость в метилхлориде, циклогексаноне, диметилформамиде.

Известно, что полиариленфталиды в определенных условиях проявляют себя как электроактивные полимеры. Например, при воздействии на пленку давления или электрического поля возникает электропроводимость (в поперечном направлении). Эффект переключения зависит от химического строения полиариленфталидов и оценивается по величине пороговой толщины пленки. Исследование таких свойств пленок (в виде покрытий), полученных из синтезированных сополимеров (табл. 17), показало следующее. При определенном составе сополимеров удается увеличить пороговую толщину по полю в 3 и более раз по сравнению с соответствующими гомополимерами. Особо следует отметить значительное увеличение пороговой величины по полю до 11.5 мкм. для сополимера **P-XVIII**, в состав которого входит 75 % дифенилсульфидных фрагментов и 25 % терфенильных фрагментов.

Таблица 17.

Специфические свойства гомо- и сополиариленфталидов

Сополимер	Состав сополимеров		Толщина плёнки, мкм.	Число слоёв	Пороговая величина по давлению, мкм.
<b>P-I</b>	O : S	75:25	1.2	4	4.8
<b>P-II</b>		25:75	1.1	5	5.5
<b>P-III</b>	O : T	75:25	0.72	5	3.6
<b>P-XX</b>		25:75	2.0	2	4.0
<b>P-XVIII</b>	S : T	75:25	0.76	14	11.5
<b>P-XXI</b>		25:75	0.78	4	3.1
Полидифениленоксидфталид*			0.75	2	1.5
Полидифениленсульфидфталид*			0.70	2	1.4

\*- для сравнения приведены свойства двух гомополимеров.

Представленное описание свойств синтезированных сополиариленфталидов не претендует на всестороннюю и исчерпывающую характеристику, однако позволяет достаточно уверенно говорить о перспективности применения материалов на основе этих полимеров в различных областях техники.

### **Выводы**

1. Впервые исследована интербисополиконденсация псевдодихлорангидридов *бис*(*o*-кетокарбоновых кислот) на основе дифенилоксида, дифенилсульфида и терфенила с рядом ароматических и гетероароматических углеводов по реакции электрофильного замещения. Синтезировано 26 новых сополиариленфталидов различного состава и строения.
2. Показано влияние типа катализатора и его количество, концентрации сомономеров, температуры и продолжительности синтеза на характеристическую вязкость, состав и микроструктуру сополимеров.
3. Установлены оптимальные условия сополиконденсации псевдодихлорангидридов 4',4''-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида и 4',4''-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида (интермономеры) с дифенилоксидом и дифенилсульфидом (сомономерами), позволяющие получать высокомолекулярные сополиариленфталиды, не содержащие дефектных звеньев и сшитых структур.
4. С помощью УФ-спектроскопии сернокислотных растворов, проведена оценка относительной реакционной способности сомономеров, участвующих в исследуемом процессе интербисополиконденсации, и, показано, что на начальном этапе синтеза состав олигомерных фракций сополиариленфталидов обогащен фрагментами более реакционноспособного сомономера. Установлены ряды активности как псевдодихлорангидридов: 4',4''-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида > 4',4''-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилсульфида, > 4',4''-*бис*-(2-карбоксибензоил)терфенила, так и ароматических углеводов: дифенилоксид > дифенилсульфид > *n*-терфенил.
5. Синтезированные сополиариленфталиды сочетают такие ценные свойства как высокая термостойкость (температура начала разложения 438-458 °С), теплостойкость (температура размягчения 220 -386 °С) и хорошая растворимость в широком круге органических растворителей.
6. Показана перспективность использования полимерных плёнок сополиариленфталидов в качестве электроактивных материалов, для которых пороговая величина толщины по давлению возрастает от 3 до 10 раз по сравнению с гомополимерами\*.

\* – исследование сенсорных свойств сополиариленфталидов выполнено в лаборатории физики полимеров Института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН.

### **Основное содержание работ изложено в публикациях:**

1. В.А. Крайкин, Н.Г. Гилева, Э.А. Седова, С.И. Кузнецов, М.С. Лобов, Ю.Н. Лаврешина, А.Ф. Сунагатуллин, С.Н. Салазкин. Синтез, микроструктура и свойства блок-сополиариленфталидов // ЖПХ. – 2008. – Т.81, Вып. 1.– С. 95-98.

2. Н.Г. Гилева, Лаврешина Ю.Н., Седова Э.А, В.А. Крайкин, С.Н. Салазкин. Влияние условий синтеза сополиариленфталидов на их молекулярную массу // БХЖ. – 2008. – Т.15, №4. – С. 8-12.
3. Ю.Н. Лаврешина. Синтез сополиариленфталидов // Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2007», 11-14 апреля 2007 г.– Москва, 2007. – С.136.
4. Ю.Н. Лаврешина. Исследование сополиконденсации псевдодихлорангидрида 4'4''-бис-(2-карбоксобензоил)дифенилоксида с дифенилсульфидом и дифенилоксидом // Третья Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», 17 - 19 апреля 2007 г., – Санкт-Петербург, 2007. – С.166.
5. Ю.Н. Лаврешина. Влияние условий синтеза на молекулярную массу сополиариленфталидов // Всероссийская школа-конференция, для студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании», 30 октября – 3 ноября 2007 г., – Уфа, 2007. – С.40.
6. Н.Г. Гилева, В.А. Крайкин, Э.А. Седова, Ю.Н. Лаврешина, С.Н. Салазкин. Синтез статистических и блоксополиариленфталидов по реакции электрофильного замещения // IV Всероссийская Каргинская конференция, посвященная 100-летию академика В.А. Каргина «Наука о полимерах 21-му веку», 29 янв. – 2 февр. 2007 г., – Москва, МГУ, 2007. – Т.2. – С.93.
7. Ю.Н. Лаврешина, В.А. Крайкин, Н.Г. Гилева. Синтез сополиариленфталидов на основе псевдодихлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот с различными ароматическими соединениями // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008», 8 – 11 апреля 2008 г., – Москва, 2008. – С.156.
8. Ю.Н. Лаврешина, В.А. Крайкин, Н.Г. Гилева. Синтез сополиариленфталидов на основе псевдодихлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот с различными ароматическими соединениями // Материалы Четвертой Санкт - Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», 15 – 17 апреля 2008 г., – Санкт- Петербург, 2008. – 1-Р-36 – С.54.

Соискатель

Ю.Н. Лаврешина