

influence of several factors on the structure and properties of hybrid composites was identified.

1. Huang H.H., Wilkes G.L., Carlson J.G. // *Polymer*. -1989. -**30**, № 11. -P. 2001—2012.
2. Tsai M.H., Whang W.T. // *Ibid.* -2001. -**42**, № 9. -P. 4197—4207.
3. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 3. -С. 92—100.
4. Huang H.H., Orler B., Wilkes G.L. // *Macromolecules*. -1987. -**20**, № 6. -P. 1322—1330.
5. Sun C.-C., Mark J.E. // *Polymer*. -1989. -**30**, № 1. -P. 104—106.
6. Wilkes G.L., Orler B., Huang H.H. // *Polymer Preprints*. -1985. -**26**. -P. 300, 301.
7. Surivet F., Lam T.M., Pascault J.P., Mai C. / *Macro-*

molecules. -1992. -**25**. -P. 5742—5751.

8. Терещенко Т.А., Ласковенко Н.Н., Шевченко В.В. // Вопросы химии и хим. технол. -2004. -№ 2. -С. 110—115.
9. Matejka L., Dukh O., Kolarik J. // *Polymer*. -2001. -**41**, № 6. -P. 1449—1459.
10. Hsu J.G., Ciang I.L., Lo J.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2000. -**78**, № 9. -P. 1179—1190.
11. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. - Киев: Наук. думка, 1979.
12. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. -Киев: Наук. думка, 1984.
13. Hsueh G.H., Liu Y.L., Liao H.H. // *J. Polym. Sci.: P. A: Polym. Chem.* -2001. -**39**, № 3. -P. 986—996.
14. Терещенко Т.А., Ласковенко Н.М. // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 10. -С. 119—123.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 26.10.2004

УДК 541.64:678.66

С.В. Головань, В.Ф. Матюшов

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОЛИГОАРИЛЭФИРКЕТОНЫ

Ацилированием по Фриделю–Крафтсу синтезированы ненасыщенные олигоарилэфиркетоны на основе малеинового ангидрида и дифенилового эфира. Строение олигомеров доказано методами ИК-спектроскопии и химического анализа. На их основе получены трехмерные сшитые полимеры термической полимеризацией по двойным связям и конденсацией с диамином.

Синтез полиарилэфиркетонов из реакционно-способных олигомеров находит все более широкое применение [1—3]. Получают такие олигоарилэфиркетоны (ОАЭК) двумя способами — по реакции нуклеофильного замещения, которая протекает при высокой температуре, и ацилированием по Фриделю–Крафтсу в мягких условиях. Второй метод является более перспективным, так как позволяет синтезировать олигомеры с высоко-реакционноспособными группами.

В настоящей работе исследовано получение ненасыщенных ОАЭК поликонденсацией дифенилового эфира (ДФЭ) с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии безводного хлористого алюминия в хлорсодержащих углеводородах.

МА и ДФЭ очищали перегонкой в вакууме, а безводный хлористый алюминий — возгонкой. В качестве хлорсодержащих растворителей использовали хлороформ и хлористый метилен, которые сушили над хлористым кальцием с последующей перегонкой.

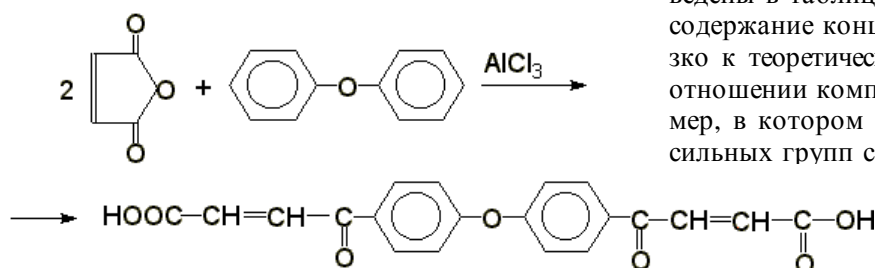
Исходные компоненты растворяли при комнатной температуре в растворителе и в раствор небольшими порциями добавляли $AlCl_3$. Реакционную смесь выдерживали при температуре 20—50 °С в течение 6—8 ч, после чего отгоняли растворитель. Полученный осадок обрабатывали 0.1 н. раствором HCl , нагревали до температуры 80—90 °С и выдерживали в течение 3 ч для разрушения комплекса олигомера с $AlCl_3$. Полученный продукт промывали горячей дистиллированной водой и сушили до постоянного веса.

Строение полученных олигомеров подтверждали химическим, элементным анализами и ИК-спектроскопией. Содержание концевых карбоксильных групп в олигомерах определяли потенциометрическим титрованием. ИК-спектры продуктов реакции регистрировали на спектрометре IR75, скорость сканирования — 64 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr . Гель-фракцию сшитых полимеров определяли выдержкой образцов в концентрированной H_2SO_4 в течение трех

© С.В. Головань, В.Ф. Матюшов, 2006

суток с последующим отмыванием в дистиллированной воде и сушкой до постоянного веса.

Теплофизические свойства олигомеров изучали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М со скоростью нагрева 2 К/мин. Термостойкость полимеров исследовали методом термогравиметрического термического анализа на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдеи МОМ (Венгрия) в температурном диапазоне 20–600 °С со скоростью сканирования 5 °С/мин. Ранее [4] была описана реакция малеинового ангидрида с дифениловым эфиром при мольном соотношении компонентов 1:1. Синтез проводили в сероуглероде, получена β-(4-феноксibenзоил)акриловая кислота с низким выходом. Нами была исследована реакция взаимодействия МА с ДФЭ в присутствии AlCl₃ при мольном соотношении компонентов 2:1.2.6 соответственно. Синтез проводили в хлороформе при концентрации мономеров 15 % мас. при температуре реакционной смеси от 0 до 50 °С в течение 6 ч. Установлено, что при 0 °С реакция практически не идет. Повышение температуры реакционной смеси до 50 °С приводит к получению дизамещенного продукта с выходом до 80 % с температурой плавления 84 °С согласно уравнению:



Содержание концевых карбоксильных групп в 4,4'-бис[3-(кротоноил)-4-он]дифенилоксиде составляет 21.9 % (расчетное значение — 23.3 %). Строение продукта подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Найдено, %: С 65.77, Н 3.77; вычислено, %: С 65.58, Н 3.85.

В ИК-спектре (рис. 1) дикарбоновой кислоты наблюдаются следующие характеристические полосы: 3100 см⁻¹ (–СН=СН–); 2800–3000 см⁻¹ (ОН-карбоксила); 1720 см⁻¹ (карбоксильная); 1680 см⁻¹ (кетогруппа); 1600, 1500, 860 см⁻¹ (бензольное кольцо); 1250 см⁻¹ (простая эфирная).

Известно, что в реакциях Фриделя–Крафтса можно использовать не только хлорангидриды карбоновых кислот, но и сами кислоты [5]. В этом случае применяют избыток хлористого алюминия для превращения карбоксильных групп в хлоран-

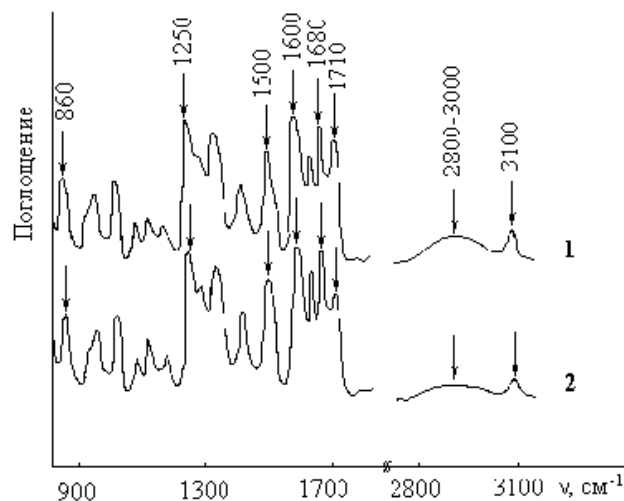


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — 4,4'-бис[3-(кротоноил)-4-он]дифенилоксид; 2 — ОКН-3.

гидридные. В настоящей работе для синтеза ненасыщенных олигоарилэфиркетонов взаимодействием МА с ДФЭ в реакционную смесь вводили избыток AlCl₃ (3.6 моль AlCl₃ на 1 моль МА).

Свойства синтезированных олигомеров при различном мольном соотношении МА и ДФЭ приведены в таблице. Как видно, в ОКН-1 и ОКН-2 содержание концевых карбоксильных групп близко к теоретическим значениям. При мольном соотношении компонентов 1:1 синтезирован олигомер, в котором концентрация концевых карбоксильных групп составляет 3 %. По концентрации карбоксильных групп в полученном продукте было рассчитано, что его молекулярная масса составляет около 1800, что соответствует степени поликонденсации $n=8$. При избытке дифенилового эфира (ОКН-4) была сделана попытка синтезировать олигомер с концевыми оксифенильными группами, однако в полу-

Свойства синтезированных олигомеров

Соотношение МА : ДФЭ	Концентрация концевых –COOH групп		Выход, %	$\eta_{пр}$, м ³ /кг
	Вычислено	Найдено		
3:2 (ОКН-1)	14.6	12.2	75	0.006
5:4 (ОКН-2)	8.1	6.5	77	0.012
1:1 (ОКН-3)	—	3.0	74	0.024
4:5 (ОКН-4)	—	1.2	73	0.011

ченном продукте остаточная концентрация карбоксильных групп составляет 1.2 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция не доходит до высокой степени превращения. По-видимому, это связано с тем, что образующийся комплекс олигомера с хлористым алюминием выпадает в осадок.

Структура синтезированных ненасыщенных олигомеров подтверждена данными ИК-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах олигомеров наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1710 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ малеината) по сравнению с модельным дизамещенным продуктом и увеличение интенсивности полосы 1680 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ образующегося олигоарилэфиркетона). Синтезированные ОКН представляют собой порошки, растворимые в ДМФА и N-метилпирролидоне.

Исследование теплофизических свойств ОКН показало, что после синтеза они являются аморфными соединениями, что подтверждается кривыми зависимости теплоемкости от температуры (рис. 2, а). Как видно, на всех диаграммах у олигоарилэфиркетонатов наблюдаются только переходы второго рода, соответствующие расстекловыванию. Интервал стеклования ОКН-1 со степенью поликонденсации находится в области $60\text{—}90\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении степени поликонденсации олигомеров интервал стеклования расширяется.

После выдержки в течение двух месяцев повторное исследование ОКН показало, что в олигоарилэфиркетонах происходит выделение кристаллической фазы. На рис. 2, б представлены термограммы ДСК олигоарилэфиркетонатов (в виде порошков). На кривых появляется размытый переход первого рода, указывающий на появление

кристаллической фазы. Температура плавления кристаллической фазы олигомеров зависит от степени поликонденсации олигомеров и возрастает от 84 до $137\text{ }^\circ\text{C}$, при этом наблюдается снижение температуры стеклования аморфной фазы на $10\text{ }^\circ\text{C}$. Из приведенных данных можно сделать вывод, что изучаемые олигомеры являются медленно кристаллизующимися продуктами.

Синтезированные реакционноспособные олигомеры могут быть превращены в полимеры за счет реакции по двойным связям. Возможны два направления превращения их в сшитые полимеры — реакция термической полимеризации с раскрытием двойной связи и поликонденсация с ароматическими диаминами. В работе был исследован олигомер ОКН-3.

Термическую полимеризацию проводили в расплаве при повышении температуры от 200 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 ч. Степень завершенности реакции определяли по исчезновению полосы 3100 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Найдено, что через 5 ч выдержки реакционной массы при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия реакционных групп составляет 60 % и в дальнейшем практически не изменяется. Повышение температуры термообработки образца до $250\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка в течение 2 ч приводит к полному исчезновению в ИК-спектре полосы 3100 см^{-1} . Получен сшитый полимер с содержанием гелефракции 87 %.

Поликонденсацию ОКН-3 с 4,4'-диаминодифенилоксидом при мольном соотношении реакционных групп 2:1 проводили в расплаве в интервале температур от 150 до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Степень завершенности реакции определяли по исчезновению полосы 3100 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}-$) и появлению поло-

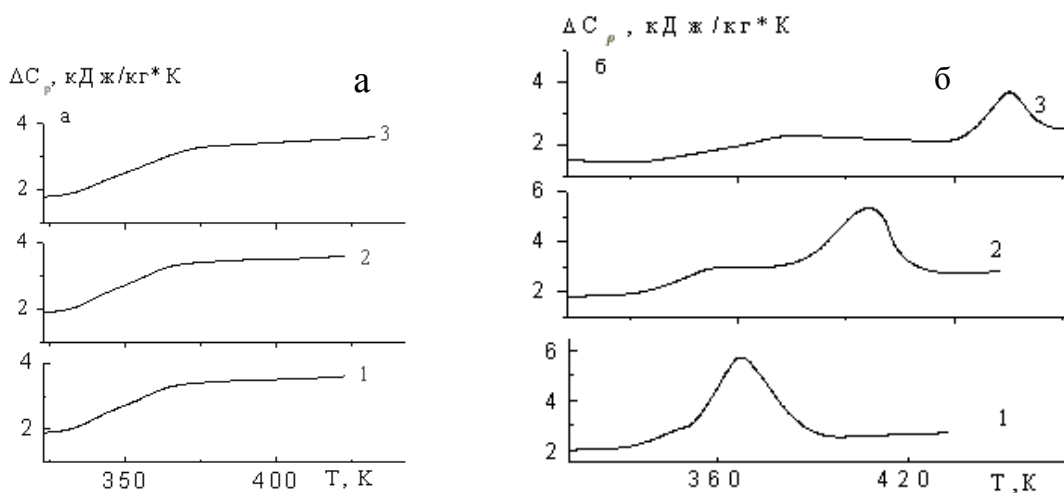


Рис. 2. Кривые температурной зависимости удельной теплоемкости ОКН, выдержанных в течение 2 сут (а) и 2 мес (б): 1 — ОКН-1; 2 — ОКН-2; 3 — ОКН-3.

сы 2930 см⁻¹, соответствующей СН₂-группе, которая образуется в результате присоединения аминогруппы к двойной связи. Получен сшитый полимер с содержанием гель-фракции 95 %.

Термостойкость полимеров исследовали методом ТГА. Установлено, что температура начала термоокислительной деструкции находится в интервале 290—305 °С, температура 5 %-й потери массы образцов — в диапазоне 310—330 °С.

Таким образом, синтезированы новые реакционноспособные олигомеры, которые могут быть использованы для получения термостойких сшитых полимеров.

РЕЗЮМЕ. Ацилюванням за Фріделем–Крафтсом синтезовані ненасичені олігоарилетеркетони на основі малеїнового ангідриду і дифенілового етеру. Будову олігомерів доведено методами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопією. Термічною полімеризацією по подвійним зв'язкам та конденсацією з діамінами на їх основі отримано тривимірні зшиті полімери.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

SUMMARY. By Friedel–Crafts acylation unsaturated oligo(aryl ether ketone)s on the base of maleic anhydride and diphenyl ether has been synthesised. The structure of oligomers have been proved by methods of chemical analysis and IR-spectroscopy. The three-dimensional crosslinked polymers have been obtained on the base of unsaturated oligomers by thermal polymerization of unsaturated bonds and condensation with amines.

1. Harris J.E., Winslow P.A., Botkin J.H. // *Macromolecules*. -1993. -**26**, № 9. -P. 2366—2371.
2. Wang Lijang, Jion Xigao, Liu Yunjun, Zheng Guodong // *Gongneng goafenzi xuebao = J. Funct. Polym.* -2000. -**13**, № 1. -P. 65—68.
3. Головань С.В., Матюшов В.Ф., Малышева Т.Л. // *Комп. полімер. матеріали*. -2003. -**25**, № 1. -С. 14—19.
4. Берлинер Э. // *Сб. Органические реакции*. Т. 5, гл. 4. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951. -С. 195—270.
5. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1949.

Поступила 02.07.2004,
вторично — 24.12.2004

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ АНІЛІНУ В РОЗЧИНІ МЕТИЛПРОЛІДОНУ

УФ-спектроскопічно досліджено кінетику окиснювальної поліконденсації аніліну під дією пероксиду бензоїлу та вивчено особливості електрохімічного одержання функціональних полімерних плівок поліаніліну, допованого камфорасульфаноною кислотою в розчині 1-метил-2-піролідону. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено електрохімічну активність плівок одержаного полімеру, нанесених на поверхню платиного, мідного, скловуглецевого електродів з метою формування тонкопліткових електроактивних шарів на електропровідних субстратах як передумови створення платформ для сенсорів.

Інтенсивне вивчення електропровідних полімерів (ЕПП) (поліаніліни, політіофен, поліпірол) стимулювало електрохімічні дослідження і впровадження їх результатів у суміжних областях техніки, зокрема, сприяло створенню нових сенсорів на основі ЕПП, вивченню їх властивостей і застосуванню у практичному аналізі [1].

Наявність у структурі макроланцюгів поліаніліну системи спряжених π-зв'язків зумовлює появу особливих фізико-хімічних властивостей та робить його подібним до напівпровідників і металів. Поліанілін піддається хімічному та елект-

рохімічному легуванню і внаслідок цього може змінювати величину електропровідності від стану, властивого ізоляторам, до металічного [2].

Залежність електрохімічних властивостей похідних поліанілінів від природи оточуючого їх середовища обумовлює перспективність їхнього використання в якості трансдьюсерів при конструюванні хімічних та біосенсорів, вдосконалення яких пов'язано із проблемами встановлення механізмів протікання елементарних стадій процесів синтезу ЕПП, впливу на них різноманітних факторів і зміною властивостей одержаних елек-

© Є.П. Ковальчук, Б.Б. Остапович, З.Л. Турик, Я.С. Ковалишин, І.М. Годованець, 2006