

УДК 541.183.2.678

Т.А. Терещенко, А.В. Шевчук, Э.Г. Привалко, В.В. Шевченко

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНО-СИЛИКАТНЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Синтезированы олигоуретановые прекурсоры на основе карбофункциональных кремнийсодержащих олигодиолов и олигооксипропиленгликоля, содержащих концевые триэтоксисилильные или гидроксиметильные группы. С использованием золь–гель технологий на основе этих прекурсоров получены органо-силикатные гибридные композиты и исследовано влияние ряда факторов на их структуру и свойства.

Органо-силикатные гибридные композиты (ОСК) являются материалами нового поколения, сочетающими преимущества органических полимеров и неорганических материалов. Применение золь-гель технологий для синтеза ОСК позволяет получать гибридные материалы высокой степени чистоты, характеризующиеся сочетанием органической и неорганической фаз на молекулярном уровне вследствие их ковалентного и/или физического связывания. Для этой цели используют различные полимеры — полиакриловую кислоту, полиимиды, полиоксазолины, поливинилпирролидон, поливинилацетат, полиметилметакрилат, поливинилиденфторид, полидиметилсилоксаны, полиуретаны и др. [1—6]. Среди многообразия полимеров, потенциально способных как к сильным межмолекулярным взаимодействиям, так и к образованию ковалентных связей с силикатной фазой, особенно перспективными являются полиуретаны. Их применение позволяет в широких пределах варьировать свойства органической фазы, изменяя химическую природу составляющих гибких и жестких блоков. В частности, представляет интерес использование в качестве гибкого блока карбофункциональных кремнийсодержащих олигомеров. Однако работы в области синтеза и свойств ОСК на основе олигосилоксануретанов ограничены системами, содержащими незначительное ($\leq 3\%$) количество силикатной фазы [7]. Следует отметить, что в настоящее время для введения кремнийорганических олигомеров в ОСК с варьируемым содержанием силикатной фазы [4—6] наиболее часто используют α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны.

Цель настоящей работы — синтез олигоуретановых прекурсоров на основе карбофункцио-

нальных олигосилоксандиолов либо олигооксипропиленгликоля, отличающихся типом концевых групп, а также золь–гель синтез и исследование влияния ряда факторов на структуру и свойства ОСК на их основе.

В качестве исходных веществ для синтезов были использованы олигооксипропиленгликоль (ОПГ, $M_n=1000$ г/моль), α,ω -бис(гидроксиметил)-олигодиметилсилоксаны (ГМДС, $M_n=300, 500, 830, 1360$ г/моль), полученные методом анионной теломеризации октаметилциклотетрасилоксана [8], 2,4-толуилндиизоцианат (2,4-ТДИ, $t_{кип}=121$ °C/10 мм рт.ст), γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9, $t_{кип}=76$ °C/5 мм рт.ст), тетраэтоксисилан (ТЭОС, $t_{кип}=78$ °C/22 мм рт.ст). В качестве растворителя использован безводный диоксан.

Исследование продуктов осуществляли методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), физико-механических испытаний и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для ряда образцов ОСК было определено содержание гелефракции. Исследованиям подвергали образцы ОСК, выдержанные в течение 14 дней. Анализ методом ИКС осуществляли на спектрометре UR-20 в области поглощения $600\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при 20 ± 1 °C. Образцы готовили в виде таблеток с KBr либо в виде пленок. Пленочные образцы были исследованы с помощью метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кристалла KRS-5 с кратностью отражения $n=4$. Исследования методом ДСК осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д при скорости нагревания образцов 2 К/мин в интервале температур 150—475 К. Относительная погрешность измерений составляет $\pm 3\%$. Для определения со-

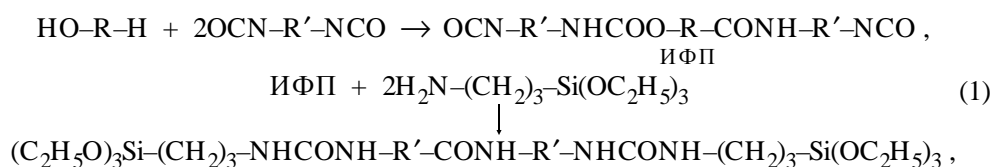
© Т.А. Терещенко, А.В. Шевчук, Э.Г. Привалко, В.В. Шевченко, 2006

держания гель-фракции в ОСК использовали диоксан и диметилформамид.

Для полученных ОСК введена номенклатура: олигоуретан—(X)—Y, где указаны тип олигоуретанового прекурсора; (X) — значение M_n для ГМДС; Y — содержание ТЭОС, % от суммарной массы (олигоуретан + ТЭОС).

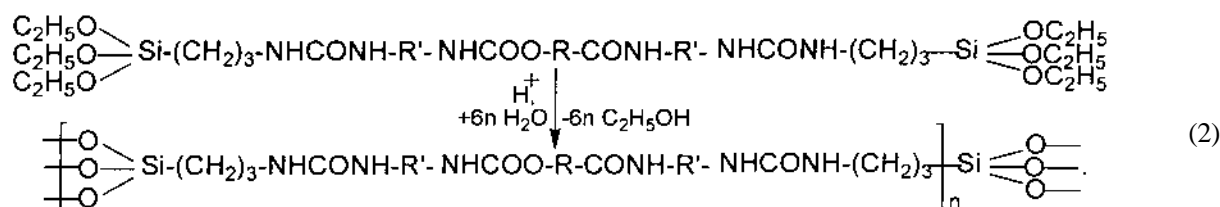
Нами были разработаны методы синтеза олигоуретановых золь-гель прекурсоров, содержащих гибкие олигоэфирные либо олигодиметилсилоксановые фрагменты и различные концевые группы — триэтоксисилильные либо гидроксиметильные, обладающие различной способностью к связыванию с силикатной фазой в условиях низкотемпературного (30 °С) золь-гель процесса.

Синтез олигоуретановых прекурсоров с концевыми триэтоксисилильными группами, осуществляли по предполимерному способу в соответствии со схемой:



где R = $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$, $n=18$ — прекурсор серии ОУМ; R = $\{\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_y, \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}$; $y=2,4, 10, 16$ — прекурсоры серии КОУМ; R' = $= 2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$.

На первой стадии взаимодействием ОПГ либо ГМДС с двукратным мольным избытком 2,4-ТДИ в массе были получены изоцианатные форполимеры (ИФП), которые на второй стадии обрабатывали АГМ-9 при соотношении NCO : NH₂ = 1:1 при 30 °С в диоксане. ИФП и прекурсоры на основе ОПГ, представляющие собой прозрачные бесцветные продукты, были охарактеризованы методами функционального анализа (ИФП) и ИКС. Характеристическими для данных продуктов являются полосы валентных колебаний карбонильной группы в мочевином (1680—1660 см⁻¹) и в уретановом звеньях (1735 см⁻¹). Ряд характеристик прекурсоров приведен в табл. 1.



Т а б л и ц а 1

Характеристики гибридных прекурсоров с концевыми триэтоксисилильными группами

Тип прекурсора*	Содержание NCO-групп в исходном ИФП, % мас.		M_n прекурсора, г/моль	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
ОУМ	5.96	6.23	1851	1790
КОУМ-300	11.92	12.63	1145	1090
КОУМ-830	6.73	6.96	1690	1620
КОУМ-1360	4.70	4.92	2230	2150

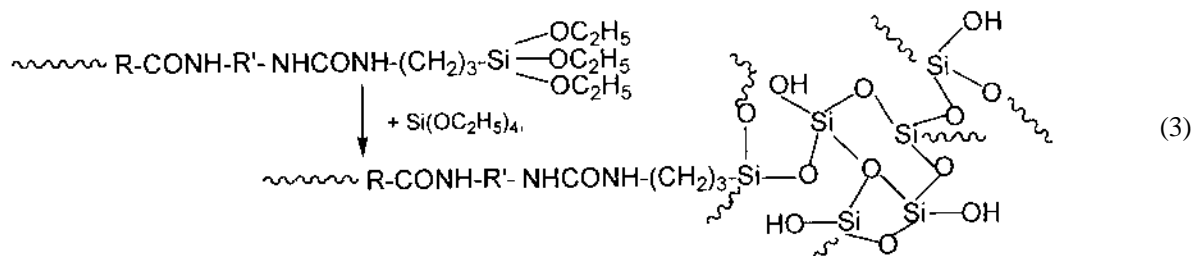
* Для КОУМ указаны значения M_n исходных ГМДС.

ИФП на основе ГМДС, представляющие собой продукты белого цвета различной вязкости, были охарактеризованы методом функционального анализа. Прекурсоры на их основе — прозрачные продукты желтого цвета — были охарактеризованы методом ИКС. ИК-спектры содержат ха-

рактеристические полосы валентных колебаний связей Si(CH₃)₂ (1260 см⁻¹), Si—O—Si (1100—1000 см⁻¹), в этом же интервале длин волн находится полоса валентных колебаний Si—O—C-связей (1120—1080 см⁻¹). Идентифицированы также полосы валентных колебаний карбонильной группы в мочевином (1680—1660 см⁻¹) и в уретановом (1735 см⁻¹) звеньях. Ряд характеристик прекурсоров приведен в табл. 1.

Полученные прекурсоры вводили в золь-гель процесс по реакциям гомополимеризации (2) либо сополимеризации (3). При гомополимеризации образование ОСК происходит вследствие гидролиза-соконденсации молекул прекурсора (схема (2)).

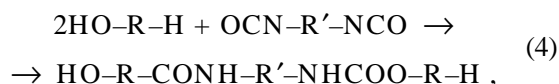
Формирующаяся силикатная фаза имеет эмпирическую формулу (SiO_{1.5})_n. В процессах сополимеризации для формирования ОСК использовали олигомерный прекурсор и ТЭОС (схема (3)).



В данном случае ОСК отличается от представленной схемой (2) повышенным содержанием силикатной фазы смешанной эмпирической формулы $(\text{SiO}_{1.5})_n + (\text{SiO}_{2.0})_m$, где значения n и m определяются соответственно исходными количествами прекурсора и ТЭОС.

В качестве катализатора золь-гель полимеризации использовали HCl в виде 0.15 N водного раствора. Зольный раствор синтезировали при 30 °С, формирование ОСК осуществляли в следующем режиме: сушка при комнатной температуре, термообработка и вакуумирование при 80 °С. Отдельные образцы подвергали дополнительной термообработке при 150 °С. Полученные ОСК представляют собой пленки, прозрачные для образцов на основе ОПГ и прозрачные либо опалесцирующие — для образцов на основе ГМДС.

Синтез олигоуретановых прекурсоров с концевыми гидроксиметильными группами осуществляли взаимодействием двукратного мольного избытка ГМДС с 2,4-ТДИ в толуоле либо в массе:



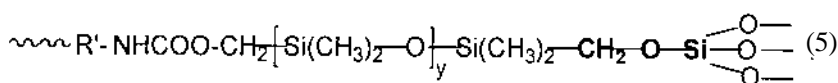
где $\text{R} = \{\text{CH}_2[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}\}$, $y = 2, 4, 5, 10, 16$; $\text{R}' = 2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ — прекурсоры серии КОУД. Полученные прекурсоры были охарактеризованы методами функционального анализа (табл. 2) и ИКС.

ИК-спектры КОУД содержат характеристические полосы ва-

лентных колебаний связей $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (1260 см^{-1}), Si-O-Si ($1100\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$), полосу валентных колебаний карбонильной группы в уретановом звене (1735 см^{-1}), а также полосу валентных колебаний OH-групп ($\sim 3450 \text{ см}^{-1}$).

Для получения ОСК на основе КОУД был использован ТЭОС при различных соотношениях КОУД : ТЭОС. Золь-гель процесс осуществляли при приведенных выше условиях; полученные ОСК представляют собой прозрачные либо опалесцирующие пленки.

Следует отметить, что использование прекурсоров с триэтоксисилильными группами — ОУМ, КОУМ — однозначно определяет формирование ковалентных связей между фазами в ходе золь-гель процесса. Возможные типы связей прекурсоров, содержащих гидроксильные группы, наиболее полно исследованы для ОСК на основе эпокси соединений [9, 10]. В данных системах при повышенных температурах термообработки установлено образование межфазных ковалентных связей вследствие взаимодействия гидроксильных и силанольных групп. В исследуемых нами ОСК на основе КОУД также возможно формирование Si-O-C связей между органической и силикатной фазами вследствие взаимодействия CH_2OH -групп КОУД и SiOH -групп силикатной фазы при соответствующей термообработке:



Т а б л и ц а 2

Характеристики прекурсоров с концевыми гидроксиметильными группами

Тип прекурсора	Содержание CH_2OH -групп, % мас.		M_n , г/моль	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
КОУД-300	8.01	7.95	770	780
КОУД-500	5.29	5.25	1170	1180
КОУД-830	3.34	3.39	1850	1830

В ходе исследований нами была изучена возможность протекания данной реакции в интервале 80—150 °С. Очевидно, протекание химических процессов в ходе термообработки должно отразиться на теплофизических и физико-механических характеристиках таких ОСК. Теплофизические характеристики и структуры образцов изучали методом ДСК, результаты представлены в табл. 3. На основании анализа кривых температурной зависимости теплоемкости образцов было установлено, что для ОСК скачки теплоемкос-

Т а б л и ц а 3

Теплофизические характеристики ОСК

Номенклатура ОСК	Стеклование, К		$\Delta C_{p1}/\Delta C_{p2}$, Дж/(г·К)	Номенклатура ОСК	Стеклование, К		$\Delta C_{p1}/\Delta C_{p2}$, Дж/(г·К)
	T_{g1}/T_{g2}	$\Delta T_1/\Delta T_2$			T_{g1}/T_{g2}	$\Delta T_1/\Delta T_2$	
ОУС-0	259 / —	20 / —	0.33 / —	КОУД-(830)-50*	300 / 390	20 / 36	0.21 / 0.22
ОУС-5	255 / —	28 / —	0.34 / —	КОУС-(830)-0	264 / —	20 / —	0.28 / —
ОУС-15	255 / —	32 / —	0.30 / —	КОУС-(830)-30	370 / —	28 / —	0.27 / —
ОУС-50	309 / 378	32 / 40	0.23 / 0.20	КОУС-(830)-50	385 / —	38 / —	0.25 / —
КОУД-(300)-30	278 / —	28 / —	0.50 / —	КОУС-(830)-50*	361 / 400	24 / 24	0.13 / 0.20
КОУД-(300)-50	285 / 376	36 / 38	0.38 / 0.22	ГМДС-300	166 / —	8 / —	0.66 / —
КОУД-(300)-50*	371 / —	36 / —	0.28 / —	ГМДС-830	155 / —	10 / —	0.52 / —
КОУД-(830)-50	287 / 390	24 / 32	0.31 / 0.26	ОПГ-1000**	205 / —	6 / —	—

* Образцы после дополнительной термообработки при 150 °С; ** литературные данные [11].

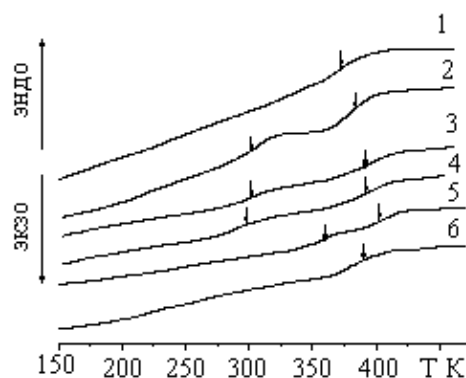
ти ΔC_p наблюдаются при температурах, значительно превышающих температуры интервала стеклования индивидуальных ОПГ либо ГМДС. Известно, что введение уретановых звеньев в олигоэфир [11] либо в олигосилоксаны [12] не приводит к столь существенному повышению температуры стеклования. Следовательно, результаты ДСК свидетельствуют о встраивании олигоуретановых прекурсоров в сетчатые структуры.

Как следует из табличных данных, в исследуемых образцах, независимо от природы гибкой фазы, с увеличением количества силикатной фазы возрастают температуры стеклования T_{g1} и уменьшаются значения ΔC_{p1} , что указывает на ограничение подвижности гибкой фазы. При введении 50 % ТЭОС в ОСК на основе ОУМ и КОУД на кривых ДСК наблюдается появление второго скачка теплоемкости, природа которого рассмотрена ниже.

Введение малых количеств силикатной фазы (5 и 15 % ТЭОС) в ОСК на основе ОУМ приводит к некоторому снижению T_g . Указанные количества ТЭОС недостаточны для формирования непрерывной силикатной сетки, и снижение T_g объясняется пластифицирующим действием низкомолекулярных производных ТЭОС [13]. С увеличением количества ТЭОС формирующаяся силикатная сетка уменьшает подвижность гибких фрагментов, что приводит к увеличению T_g . Значительное ограничение подвижности гибкой фазы наблюдается при введении 50 % ТЭОС; при введении 70 % ТЭОС в ОСК скачок теплоемкости в исследуемом температурном интервале не наблюдается.

Следует отметить, что значения T_g ОСК на

основе олигосилоксануретановых прекурсоров независимо от типа концевых групп существенно превышают данные значения для исходных ГМДС. Вероятно, в системах на основе КОУД в результате термообработки при 80 °С в соответствии с формулой (5) происходит формирование ковалентных связей между фазами. В то же время для данных ОСК наблюдается различный характер зависимости теплофизических характеристик от параметров термообработки. Как видно из сравнения кривых температурной зависимости, ΔC_p образцов КОУМ-(830)-50 и КОУМ-(830)-50* (рисунк), дополнительная термообработка образца КОУМ-(830)-50 при 150 °С приводит к появлению двух скачков теплоемкости, что указывает на увеличение степени микрогетерогенности образца. Очевидно, причиной этого является частичная



Кривые температурной зависимости ΔC_p для ОСК на основе олигосилоксануретанов: 1 — КОУД-(300)-50*; 2 — КОУД-(300)-50; 3 — КОУД-(830)-50*; 4 — КОУД-(830)-50; 5 — КОУМ-(830)-50*; 6 — КОУМ-(830)-50.

сегрегация силикатной фазы вследствие углубления процессов формирования внутрифазных SiO–Si–связей.

Образцы на основе КОУД отличаются от образцов на основе КОУМ наличием гидроксиметильных групп. Дополнительная термообработка при 150 °С КОУД-(830)-50, характеризующегося наличием двух скачков теплоемкости (рисунок) и исходным содержанием гидроксиметильных групп ~3.4 % мас., приводит к уменьшению интервала между значениями T_{g1} и T_{g2} на 13 К (табл. 3, КОУД-(830)-50 и КОУД-(830)-50*).

В то же время аналогичная термообработка КОУД-(300)-50, характеризующегося наличием двух скачков теплоемкости и большим исходным содержанием гидроксиметильных групп (~8.0 % мас.), приводит к появлению на кривой ДСК одного скачка теплоемкости (рисунок, КОУД-(300)-50 и КОУД-(300)-50*). Следовательно, дополнительная термообработка ОСК на основе КОУД при 150 °С приводит к уменьшению их микрогетерогенности, что может быть обусловлено формированием Si–O–C-связей в соответствии с формулой (5). Полученные данные указывают на формирование в ОСК на основе КОУД в интервале температур 80–150 °С межфазных Si–O–C-связей в соответствии с формулой (5), а также на развитие этих процессов с повышением температуры.

Как известно, в структуре ОСК наряду с фазой, обогащенной органическим полимером, имеются аморфные силикатные кластеры, релаксация которых, согласно данным [14], наблюдается при температурах более 600 К, что в данном случае затрудняет их идентификацию методом ДСК. Наряду с этим следует отметить, что согласно известной модели [1] в структуре ОСК в составе силикатных доменов наряду с высококонденсированными силикатными кластерами содержатся частично конденсированные [силоксановые] кластеры. Как следует из данных табл. 4, ряд образцов характеризуется наличием двух температур стеклования и значения T_{g2} незначительно зависят от природы гибкой фазы (сравн. ОУМ-50, КОУД-(300)-50, КОУД-(830)-50). Можно предположить, что в данной области наблюдается стеклование частично конденсированных силоксановых кластеров, связанных с уретановыми либо уретанмочевинными звеньями органической фазы, однако данное предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

Результаты определения предела прочности при

Т а б л и ц а 4

Физико-механические характеристики образцов ОСК

Номенклатура ОСК	σ , МПа	ϵ , %	Номенклатура ОСК	σ , МПа	ϵ , %
ОУМ-0	6.1	110	КОУД-(300)-30	0.6	64
ОУМ-30	17.3	37	КОУД-(300)-50	3.7	35
ОУМ-30*	29.4	18	КОУД-(300)-50*	35.7	7
ОУМ-50	45.6	11	КОУД-(500)-30	0.7	67
КОУМ-(830)-0	2.9	87	КОУД-(500)-30*	1.2	61
КОУМ-(830)-20	3.6	65	КОУД-(500)-50	1.8	42
КОУМ-(830)-50	4.2	51	КОУД-(500)-50*	16.2	24
КОУМ-(830)-50*	5.8	27	КОУД-(830)-20	0.4	62
КОУМ-(1360)-0	1.8	125	КОУД-(830)-50	1.1	43
КОУМ-(1360)-30	3.4	67	КОУД-(830)-50*	2.6	26

* Образцы после дополнительной термообработки при 150 °С.

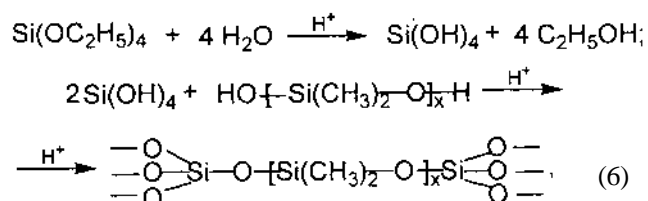
растяжении (σ) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) ряда ОСК представлены в табл. 4. Для образцов ОУМ-70, КОУМ-(300)-0, КОУМ-(300)-20, КОУМ-(300)-50, КОУД-(300)-70 вследствие их хрупкости указанные характеристики не были определены.

Общей закономерностью для всех серий образцов является повышение значений σ и уменьшение значений ϵ с увеличением содержания силикатной фазы. Введение 50 % ТЭОС приводит к существенному снижению значений ϵ , что в соответствии с данными работы [1], а также с результатами ДСК может указывать на инверсию фаз. Силикатная фаза с увеличением ее количества становится непрерывной, что проявляется в резком уменьшении значений ϵ и сопровождается значительной усадкой систем. Последнее характерно для образцов с содержанием ТЭОС 70 %, представляющих собой хрупкие стекла.

Большая прочность образцов на основе КОУМ-(830), в сравнении с образцами на основе КОУД-(830), свидетельствует о влиянии типа концевых групп прекурсоров на свойства ОСК. Образцы на основе КОУД характеризуются существенным повышением значений σ после дополнительной термообработки, что может быть обусловлено развитием как конденсационных процессов в силикатной фазе, так и процесса формирования межфазных Si–O–C связей в соответствии с формулой (5).

Как следует из данных табл. 4, ОСК, содержащие олигодиметилсилоксановые гибкие фрагменты, характеризуются низкими значениями σ , что

объясняется присущими полидиметилсилоксаном низкими механическими характеристиками. В то же время для синтезированных нами ОСК на основе КОУМ-1360 значения $\sigma \sim 3$ МПа достигаются введением 30 % ТЭОС (табл. 4), тогда как для ОСК на основе α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов, синтезированных авторами работы [4] по схеме (6), при близких степенях полимеризации олигосилоксанового фрагмента аналогичные значения σ достигаются при введении 60 % ТЭОС:



где $x=8, 24$.

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении прочности при введении уретановых звеньев в ОСК на основе олигодиметилсилоксанов. Очевидно, это связано с усилением межмолекулярных взаимодействий в органической фазе за счет уретановых групп [11], а также с усилением межфазных взаимодействий за счет водородного связывания уретановых групп и силанольных групп силикатной фазы. Анализ ИК-спектров показал, что при формировании ОСК на основе КОУД наблюдается появление интенсивного плеча в низкочастотной области полосы амид-1 (1735 см^{-1}), что можно рассматривать как увеличение

числа водородносвязанных карбонильных групп вследствие образования водородных связей между органической и силикатной фазами [15].

В табл. 5 представлены выборочные результаты определения содержания гель-фракции (F) в образцах на основе КОУД. Для данных образцов значения F превышают теоретические значения, рассчитанные в предположении, что гель-фракция сформирована силикатной фазой, что также указывает на формирование в образцах на основе КОУД ковалентных связей в соответствии с формулой (5).

Таким образом, с применением золь-гель технологий получены ОСК на основе олигоуретановых прекурсоров. Установлено, что аналогично введению триэтоксисилильных групп введение гидроксиметильных групп в олигоуретановые прекурсоры в сочетании с определенным режимом термообработки позволяет получать ОСК с ковалентно связанными фазами. Введение различных концевых групп в олигоуретановые прекурсоры изменяет характер зависимости микроstructures ОСК от параметров термообработки. Последнее обусловлено преимущественным развитием разных процессов — при повышении температуры: формированием Si–O–C-связей между фазами в системах с гидроксиметильными группами либо образованием Si–O–Si-связей внутри силикатной фазы в системах, не содержащих гидроксиметильные группы, что усиливает сегрегацию силикатной фазы. Увеличение количества силикатной фазы приводит к повышению прочности и жесткости, а также к усилению микрогетерогенности ОСК. Показано также, что введение уретановых звеньев в ОСК на основе олигодиметилсилоксанов позволяет повышать прочность систем при введении меньших количеств силикатной фазы.

Т а б л и ц а 5

Содержание гель-фракции в ОСК на основе КОУД

Номенклатура ОСК	Экстрагент	Температура термообработки, ± 5 °С	$F_{\text{теор}}^*$	$F_{\text{расч}}$
			% мас.	
КОУД-(300)-30	ДМФА диоксан	80	11.0	$\frac{12.6}{13.1}$
				19.7
КОУД-(300)-50	ДМФА диоксан	80	22.4	$\frac{28.1}{35.2}$
				28.4
КОУД-(300)-50	ДМФА диоксан	150	22.4	$\frac{26.6}{31.9}$
				27.2

* Значения соответствуют содержанию SiO_2 -фазы при полной полимеризации ТЭОС.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано олигоуретанові прекурсорі на основі карбофункціональних кремній-вмісних олігодіолів і олігооксипропіленгліколю, які містять кінцеві триетоксисилільні або гідроксиметильні групи. Із застосуванням золь-гель технологій на основі цих прекурсорів отримано органо-силікатні гібридні композити і досліджено вплив ряду факторів на їх структуру і властивості.

SUMMARY. A number of oligourethane precursors on the base of the carbofunctional oligosiloxane diols or oligooxypropylenglycol with triethoxysilyl or hydroxymethyl end-groups was synthesized. Organosilicate hybrid composites based on such precursors were synthesized through a sol-gel synthetic route. The

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. Hsiue 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