

УДК 541.64:542.954:547.565

## СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 3,3-БИС-(4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА И [2.2]ПАРАЦИКЛОФАН-4,16-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2011 г. Д. Ю. Антонов, Н. В. Воронцова, С. Н. Салазкин, М. И. Бузин,  
В. В. Казанцева, Н. Д. Каграманов, Е. В. Сергеева, В. И. Розенберг, А. А. Аскадский

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

*119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

Принята в печать 29.06.2010 г.

Синтезирован линейный сложный полиэфир на основе фенолфталеина и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбонической кислоты. Исследована возможность образования из него сетчатых структур при термической обработке в широком интервале температур. Изучены физические свойства полученных полимеров. Проведено компьютерное моделирование некоторых физических параметров (температуры стеклования, диэлектрической проницаемости) как для линейного полимера, так и для возможных сетчатых структур, и показана хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными данными.

[2.2]Парациклофан представляет собой макроцикл, в котором два ароматических кольца жестко закреплены диметиленовыми мостиками. Это создает значительное напряжение в молекуле, способствующее раскрытию цикла по бензильным фрагментам в температурном интервале 250–600°C [1]. В зависимости от температуры может происходить раскрытие одного либо двух мостиков с образованием различных низкомолекулярных (полимерных) продуктов. Основным процессом, где производные [2.2]парациклофана выступают в качестве мономеров, является пиролитическая полимеризация в вакууме при 600°C, приводящая к поли-*n*-ксилилену [2].

Синтез полимеров, в которых парациклофанильный фрагмент сохраняет свою структуру, представлен несколькими примерами [3]. Такие полимеры могут быть разделены на четыре категории: полимеры с парациклофанильным фрагментом в основной цепи; полимеры с парациклофанильным фрагментом в боковой цепи; сопряженные полимеры, представляющие собой жесткие стержни с подвешенными ароматическими кольцами; слоистые полимеры, включающие ароматические кольца [2.2]парациклофана.

Ранее было показано, что в ряде линейных полимеров, содержащих парациклофанильные звенья, при термической обработке свыше 250°C происходит раскрытие мостиковых циклов с последующей межмолекулярной рекомбинацией, приводящее к образованию сетчатых структур [4–6].

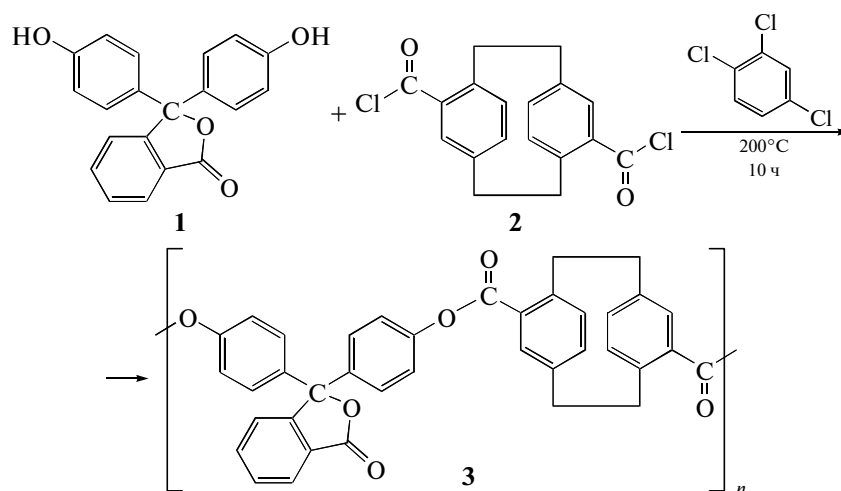
В настоящее время имеется возможность расчета различных физических свойств линейных и сетчатых полимеров на основе химического строения повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента сетки [7–9]. Метод запрограммирован, и имеются компьютерные программы, которые позволяют в автоматическом режиме рассчитывать свойства полимеров по их химическому строению, занесенному на экран дисплея. (Последняя улучшенная версия – ЭВМ-программа “Каскад”, использованная нами для расчета физических свойств линейных и сетчатых полимеров, содержащих парациклофанильные фрагменты.)

В данной работе синтезировали линейный сложный полиэфир на основе фенолфталеина и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбонической кислоты, исследовали возможность образования из него сетчатых структур при нагревании, изучили физические свойства полученных соединений и провели сравнение с данными, предсказанными посредством компьютерного моделирования (как для линейного полимера, так и для возможных сетчатых структур).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиарилат 3 был синтезирован (выход 95%) поликонденсацией эквимольного количества 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) 1 и дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбонической кислоты 2 в присутствии 1,2,4-трихлорбензола

E-mail: incos-ghkl@yandex.ru (Антонов Дмитрий Юрьевич).



Полученный полимер хорошо растворим в хлороформе и дает прозрачную пленку (табл. 1, образец 3-1), свойства которой были исследованы физико-химическими методами. Структура полимера подтверждена спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H. По данным элементного анализа, в полученной пленке содержалось около 5% хлора, что свидетельствует о присутствии в пленке порядка 6% хлороформа после высушивания при 100°C на воздухе в течение 10 ч.

Наличие остаточного хлороформа также подтверждено данными масс-спектропии, поскольку он являлся основным продуктом, десорбирующимся из полимерной пленки в вакууме при ее нагревании от 200 до 500°C (базовый ион HCCl<sub>2</sub> с *m/z* = 83 и 85; молекулярный ион HCCl<sub>3</sub> с *m/z* = 118 и 120). В этом же диапазоне температур наряду с хлороформом образовывалось незначительное (относительно хлороформа) количество индивидуального вещества с базовым ионом *m/z* = 267, фрагментными ионами с *m/z* = 222, 239, 255, 283, 295 и вероятным молекулярным ионом с *m/z* = 296, которое предположительно является дикарбоновой кислотой [2.2]парациклофана (C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, молекулярный вес 296, и базовый ион M-CNO с *m/z* = 267).

Судя по росту интенсивности иона с *m/z* = 44, при нагревании ампулы основным продуктом деградации полимера в диапазоне 350–550°C является CO<sub>2</sub>. В этих условиях происходит частичное декарбонилирование полимера и при температуре выше 500°C наряду с выделением CO<sub>2</sub> наблюдается образование двух продуктов с молекулярными ионами 318 и 302, причем продукт с молекулярным весом 302 обнаружен в минимальном количестве как примесь. Масс-спектр продукта с *m/z* = 318 хорошо согласуется с масс-спектром фенолфталеина C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; это позволяет предположить, что наряду с ним образуется также и моноспирт: 3-(4-гидроксифенил)-3-фенил-2-бен-

зофуран-1(3H)-он, состава C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> с молекулярной массой 302. Продукты термодеструкции полимера, содержащие циклофановые фрагменты, такие как [2.2]парациклофан (молекулярной массой 208, базовый ион 104), а также 4-формил[2.2]парациклофан (молекулярной массой 236, базовый ион 104) и диформил[2.2]парациклофан (молекулярной массой 264), при 550°C не образуются.

ТГА образца 3-1 показал, что термические превращения, сопровождающиеся потерей массы, протекают в широком интервале температуры и начинаются при проведении ТГА как на воздухе, так и в атмосфере аргона в области 180°C (рис. 1).

**Таблица 1.** Условия получения различных образцов полимера 3

Образец	Вид образца	Способ получения
3-1	Пленка	Выпаривание раствора исходного полимера в CHCl <sub>3</sub> и высушивание при 100°C на воздухе
3-2	Пленка	Нагревание образца 3-1 до 1000°C в инертной атмосфере
3-3	Пленка	Отжиг образца 3-1 при 170°C в вакууме
3-4	Порошок	Переосаждение образца 3-1 из CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> метанолом и высушивание при 100°C в вакууме
4-1	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 250°C в вакууме
4-2	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 300°C в вакууме
4-3	Порошок	Отжиг образца 3-4 при 375°C в вакууме
5	Пленка	Выпаривание раствора образца 3-4 в циклогексаноне и высушивание при 100°C на воздухе

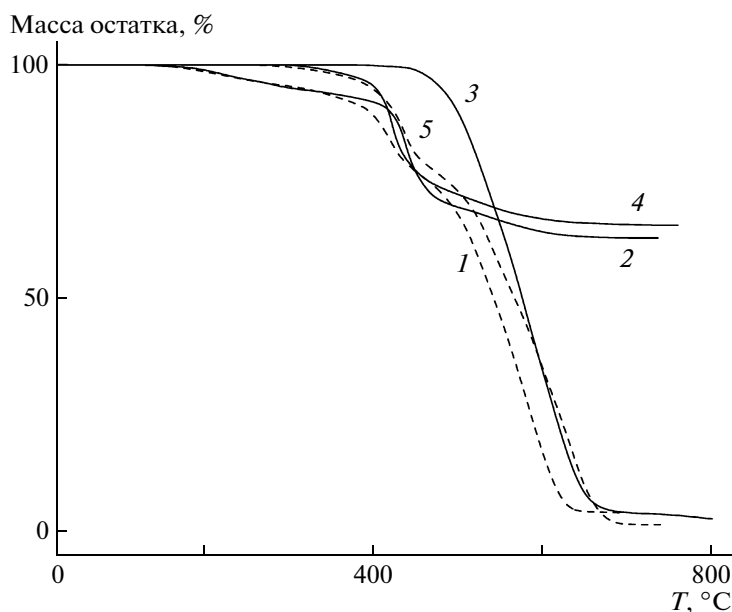


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе (1, 3, 5) и в атмосфере аргона (2, 4) для образцов 3-1 (1, 2), 3-2 (3) и 3-3 (4, 5).

В температурном интервале 180–390°C на воздухе (кривая 1) и в инертной атмосфере (кривая 2) потеря массы одинакова и составляет величину порядка 7 мас. %. Исходя из данных масс-спектрометрического анализа такие процессы могут быть связаны с удалением хлороформа, содержащегося в пленке. При дальнейшем повышении температуры характер термического поведения на воздухе и в инертной атмосфере становится различным. В атмосфере аргона термическая деструкция протекает в интервале 400–610°C и при этом образец теряет до 37 мас. %. Термоокислительная деструкция на воздухе развивается ступенчато, в явно выраженные два этапа. Потеря массы образцом на первом этапе близка к наблюдавшейся в аргоне, а второй этап расположен несколько выше по температурной шкале, в области 450–620°C, и сопровождается полным разложением образца 3-1. Интересно, что в этом же температурном интервале разлагается нацело на воздухе твердый остаток (табл. 1, образец 3-2), образовавшийся в результате термической деструкции при нагревании образца 3-1 до 1000°C в инертной атмосфере (рис. 1, кривая 3).

С целью удаления растворителя (хлороформа) пленка полимера 3-1 была вакуумирована при 170°C (табл. 1, образец 3-3). На кривой ТГА этого образца практически полностью отсутствует потеря массы в температурном интервале 180–320°C, однако в остальном характер термических и термоокислительных превращений, связанных с потерей массы, аналогичен наблюдавшимся в исходной пленке 3-1 (рис. 1, кривые 4 и 5). Практически одинаково и количество твердого остатка, наблюдаемое при разложении в атмосфере ар-

гона (табл. 2, образец 3-2). Возможная причина подобного поведения обсуждается ниже.

Представляло интерес исследовать термическое поведение полимера 3 в отсутствие примесей (остаточного растворителя – хлороформа). Следует обратить внимание на тот экспериментальный факт, что из таких систем, как сложные ароматические полиэферы, чрезвычайно трудно удалить остаточный растворитель, который используют при получении пленок и покрытий. Даже при температуре выше температуры стеклования растворитель удалить очень трудно, и избавиться от него можно только переосаждением в низкокипящие растворители. С этой целью нами получен переосаждением из метилхлорида метанолом порошкообразный образец полимера 3-4 (табл. 1), который был высушен в вакууме при 100°C. Данные элементного анализа (табл. 3) этого образца соответствовали расчетным значениям, что свидетельствует об отсутствии растворителя.

По результатам масс-спектрометрии образца 3-4, основным продуктом, десорбирующим из полимера в вакууме при его нагревании в диапазоне 50–200°C, является толуол (базовый ион  $C_7H_8$  с  $m/z = 91$  и молекулярный ион с  $m/z = 92$ ), который, вероятно, образовывался и остался в полимере в ходе процесса сшивки. Как и в случае образца 3-1, основным продуктом деструкции полимера 3-4 в диапазоне 350–420°C является  $CO_2$  (ион с  $m/z = 44$ ). В этих условиях происходит частичное декарбоксилирование полимера и, наряду с выделением  $CO_2$ , наблюдается образование продукта с молекулярным ионом 318 и базо-

**Таблица 2.** Некоторые параметры термической и термоокислительной деструкции пленки образцов полимера 3, полученных в разных условиях

Образец	Температура отжига, °С	$T_d^*$ , °С		Твердый остаток (мас. %) при нагревании	
		на воздухе	в аргоне	на воздухе	в аргоне
3-1	100	302	302	4.5	63
3-2	1000	483	—	4.1	—
3-3	170	403	403	2.1	66

\* Температура 5%-ной потери массы.

**Таблица 3.** Термические характеристики переосажденного образца полимера 3-4 и полученных из него отожженных образцов 4

Образец	Температура отжига, °С	Данные элементного анализа, %	$T_d^*$ , °С	Коксовый остаток, мас. %	Тепловой эффект	
			на воздухе/в аргоне	на воздухе/в аргоне	$T_{max}$ , °С	$\Delta H$ , кДж/г
3-4	100	С 78.92 Н 5.15	359/401	0/48	293	1.59
4-1	250	С 77.88 Н 4.99	366/454	5/55	314	1.26
4-2	300	С 81.04 Н 5.20	378/461	6/62	334	0.89
4-3	375	С 87.30 Н 5.14	436/470	1.7/71	338	0.35

\* Температура 5%-ной потери массы.

вым ионом с  $m/z = 274$ , что хорошо согласуется с масс-спектром фенолфталеина  $C_{20}H_{14}O_4$ . Примерное соотношение количества продуктов термодесорбции (толуол) и термодеструкции ( $CO_2$  и фенолфталеин), найденное путем интегрирования площади термомасс-спектрограммы, составляет 10 и 90% соответственно. Продукты термодеструкции полимера, содержащие циклофановые фрагменты, и в этом случае обнаружены не были.

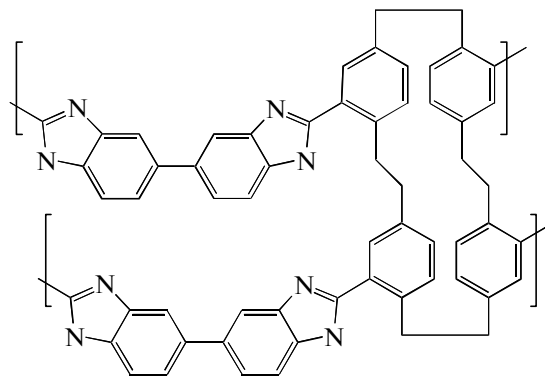
Соответствующие ТГА и ДТА кривые для образца 3-4 приведены на рис. 2, а некоторые числовые параметры термической и термоокислительной деструкции – в табл. 2.

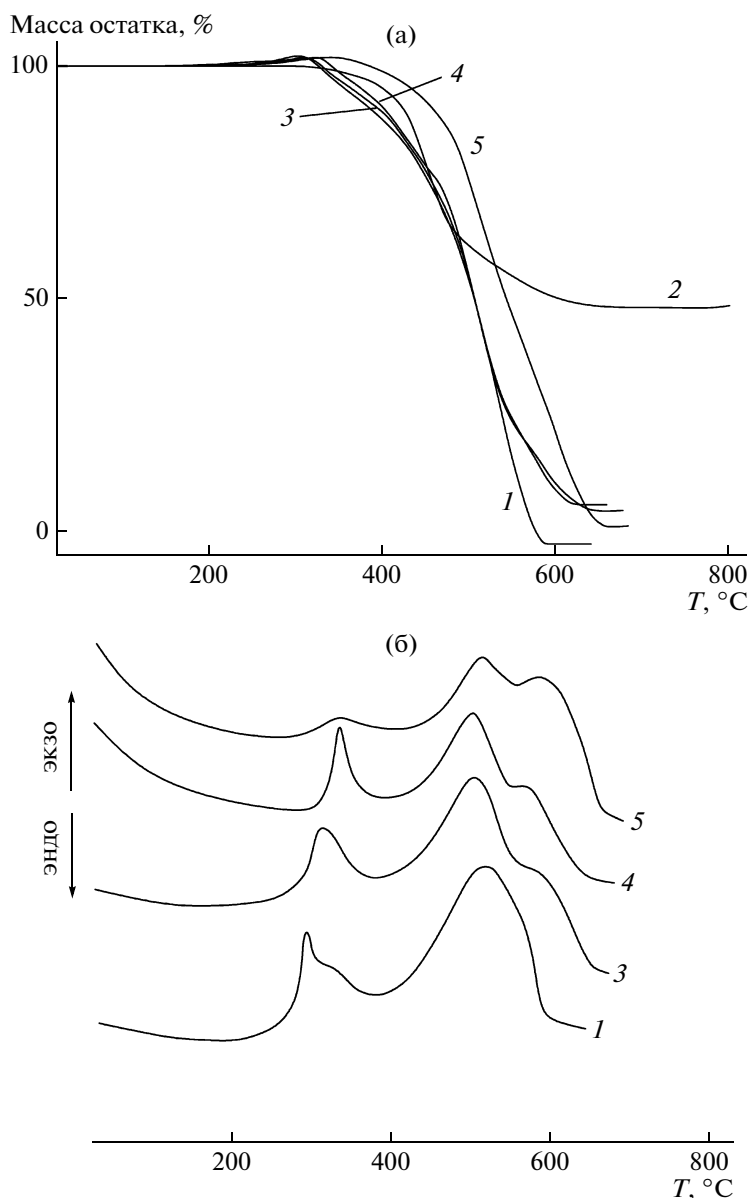
Видно, что термические процессы, развивающиеся в переосажденном образце 3-4 при нагревании в инертной атмосфере, близки к имевшимся в пленке, содержащей хлороформ (3-1). Потеря массы образцом также наблюдается в интервале 400–610°С (рис. 2а, кривая 2), но количество твердого остатка несколько ниже и равно 48 мас. %.

Однако термическое окисление переосажденного образца 3-4 протекает совершенно по иному механизму, чем полимера 3-1. Видно, что в области 300°С на термогравиметрической кривой присутствует область набора массы образцом (до 2 мас. %), после чего начинается его интенсивное разложение (рис. 2а, кривая 1). На кривой ДТА такого образца присутствует экзотермический

эффект (рис. 2б, кривая 1), величина которого определяется термической предысторией образца.

Согласно литературным данным, в полибензимидазолах [4], ароматических полиэфирах, полисульфонах и поликетонах, содержащих парациклофанильные [5] и фторзамещенные по бензильным положениям парациклофанильные звенья [6], при термической обработке свыше 250°С происходит раскрытие мостиковых групп с последующей межмолекулярной рекомбинацией, что приводит к образованию сетчатых структур, одна из которых приведена ниже на примере полибензимидазола, содержащего парациклофановые фрагменты [4]:





**Рис. 2.** Кривые ТГА (а) и ДТА (б) для пересаженого полимера 3-4 (1, 2) и полученных из него образцов после отжига при 250 (полимер 4-1, кривая 3), 300 (полимер 4-2, кривая 4) и 375°C (полимер 4-3, кривая 5). Кривые сняты на воздухе (1, 3, 4, 5) и в аргоне (2).

Нами проведен отжиг пересаженого образца полимера 3-4 в вакууме при различной температуре: при 250°C – образец 4-1; при 300°C – образец 4-2; при 375°C – образец 4-3 (табл. 1) с целью выяснения влияния термической предыстории на его свойства, в аспекте возможного раскрытия мостиков, приводящего к образованию циклических структур. Было установлено, что уже после отжига при 250°C образец теряет растворимость, что свидетельствует об образовании сетчатых структур и согласуется с литературными данными.

На рис. 2 и в табл. 3 приведены результаты ТГА и ДТА для исходного образца 3-4 и полученных из

него отожженных образцов серии 4-1–4-3. Видно, что для отожженных образцов в области 300°C происходит увеличение массы (аналогично исходному пересаженому образцу), сопровождающееся экзотермическим эффектом на кривой ДТА. Положение максимума экзотермического пика на кривой ДТА для образцов 4-1–4-3 смещается по сравнению с наблюдавшимся для исходного образца 3-4 в область более высокой температуры, сообразно с увеличением температуры термической обработки в вакууме. При проведении ТГА как на воздухе, так и в инертной атмосфере повышается температура 5%-ной потери

**Таблица 4.** Некоторые физические характеристики полимера 3 и предполагаемых сетчатых структур

Обозначение полимеров	$T_g, ^\circ\text{C}$		$T_d^*, ^\circ\text{C}$		Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
3	210	208	420	421	3.10	3.01 3.06**
3а	—	204	—	424	—	3.01
3б	—	199	—	427	—	3.01

\* Температура начала интенсивной термической деструкции в инертной среде.

\*\* Величина  $\epsilon$  рассчитана по соотношению (4) с учетом присутствия в пленке хлороформа.

массы, существенно возрастает и количество твердого остатка в аргоне (табл. 3). Отжиг в вакууме при 375°C приводит к образованию продукта, близкого по термоокислительной стойкости к “твердому” остатку, образовавшемуся после термической деструкции пленки полимера (рис. 1 и табл. 2, образец 3-3).

Отметим также и уменьшение величины экзотермического эффекта в образцах серии 4, полученных после термической обработки при различных температурах, по сравнению с наблюдавшимся в исходном переосажденном образце 3-4. Очевидно, что при термической обработке в вакууме происходит частичное раскрытие мостиков с последующей циклизацией, и чем выше температура отжига, тем формируется более плотная сетчатая структура (полимеры 4). Экзотермический эффект присутствует на кривой ДТА даже для полимера, отожженного при 375°C (рис. 2б, кривая 5).

При сопоставлении термического поведения пленки 3-1, полученной из хлороформа, и образца 3-4 (свободного от растворителя) было выдвинуто предположение, что процесс сшивки, идущий с раскрытием мостиков, имеет не только термический характер, но может быть также катализирован остаточным хлороформом (даже его следовым количеством), присутствующим в образце за счет легкости образования этим растворителем свободных радикалов. При этом в присутствии хлороформа раскрытие мостиков с последующим образованием сетчатых структур происходило более полно при гораздо более низкой температуре. Пленка, отожженная при 170°C, была нерастворима, а на кривой ТГА исходной пленки отсутствовала область набора массы образцом.

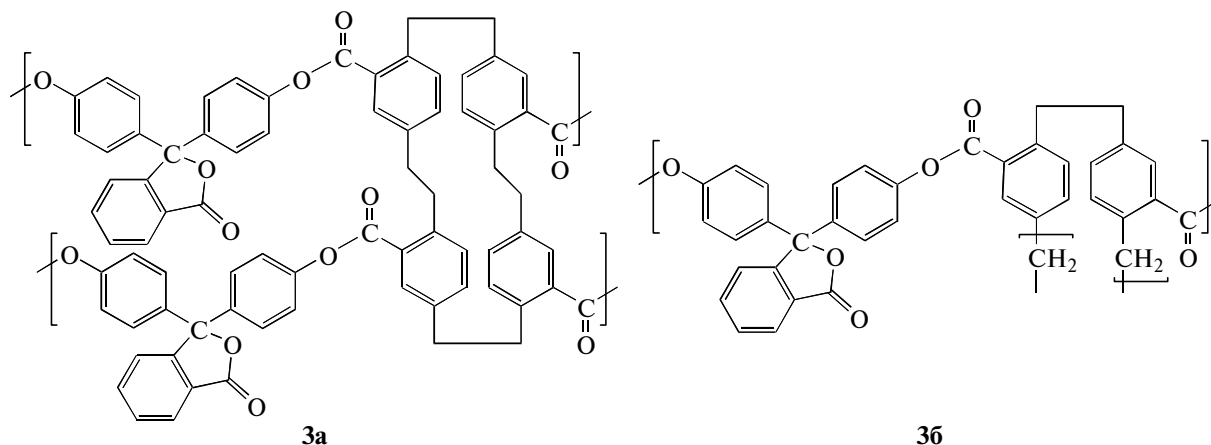
Возможно, именно этим и обусловлено равенство твердых остатков при термическом разложении исходной пленки 3-1 и отожженного при 170°C образца 3-2. Так, в исходной пленке 3-1 формирование сетчатой структуры происходило в достаточно широком температурном интервале в процессе нагревания одновременно с удалением

хлороформа. В отожженной пленке 3-2 плотная сетка сформировалась в процессе термообработки благодаря каталитическому действию хлороформа при сравнительно низкой температуре (меньшей, чем температура стеклования  $T_g$  полимера 3, как будет показано ниже). Это делало невозможным удаление остаточного растворителя при нагревании до температуры ниже температуры начала термической деструкции основной макромолекулярной цепи, которая, очевидно, лежит в области 400°C.

Однако характер термических превращений на воздухе и в аргоне при нагревании образца 5 (представляющего собой пленку полимера 3-4, отлитую из циклогексанона, не склонного к образованию свободных радикалов, и высушенную на воздухе при 100°C в течение 10 ч; табл. 1) аналогичен наблюдавшимся для пленки 3-1, полученной из хлороформа (рис. 1, кривые 1 и 2). Вероятно, присутствие любого остаточного растворителя облегчает макромолекулярную подвижность при повышенных температурах, которая, в свою очередь, способствует более раннему образованию трехмерных сшитых структур.

Таким образом, наличие растворителя в обоих случаях катализирует процесс сшивки, с одной стороны, за счет относительно легкой окисляемости присутствующих растворителей, а с другой стороны, за счет образования “пористой” структуры полимера в процессе удаления растворителей.

Измерен ряд физических характеристик полученного сложного полиэфира 3 в виде пленки 3-1 и проведены расчеты характеристик как исходного полимера 3, так и возможных сетчатых структур 3а и 3б, которые представляли собой идеальные полимерные сетки, изображенные в соответствии с механизмом, предложенным для образования сеток в работах [4–6]. Полученные данные представлены в табл. 4.



Экспериментально  $T_g$  определяли по термомеханической кривой, полученной на пленках в условиях одноосного растяжения. Измерения проводили на рычажном приборе, который обеспечивает поддержание строго постоянного напряжения в пленке при ее деформации. Постоянное напряжение составляло 1.13 МПа, скорость нагревания была 4 град/мин. Термомеханическая кривая, полученная для линейного полимера, показана на рис. 3. Температура стеклования, судя по термомеханической кривой, составляет 210°C, что хорошо совпадает с расчетными данными.

Температуру стеклования линейного полимера  $T_g$  рассчитывают по соотношению [7–9]

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j}, \quad (1)$$

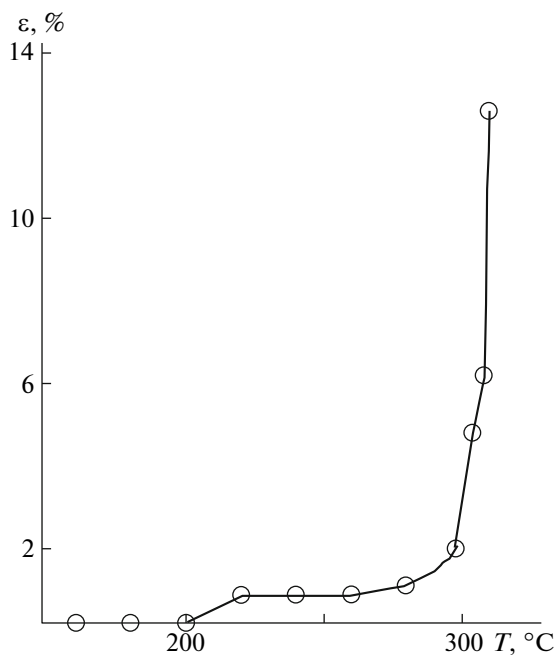


Рис. 3. Термомеханическая кривая образца 3-1.

где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена;  $a_i$  – набор констант, характеризующих энергию слабого дисперсионного взаимодействия как средний вклад каждого атома в это взаимодействие;  $b_j$  – набор констант, которые характеризуют энергию сильного специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и пр.).

Температуру стеклования сетчатого полимера рассчитывают по соотношению [7–9]

$$T_g = \frac{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{r.f}}{\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{l.ch} + \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{crl.p}} \quad (2)$$

Здесь  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_{r.f}$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки;  $\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{l.ch}$  – набор констант для линейных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент сетки;  $\left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_{crl.p}$  – набор констант для узла сетки.

Для линейного сложного полиэфира расчетная температура стеклования равна 208°C. Температура начала интенсивной термической деструкции, которая определяется из термогравиметрической кривой в инертной среде, составляет для данного полимера 420°C, что хорошо совпадает с расчетной величиной, имеющей то же значение (табл. 4, полимер 3).

Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  полимеров рассчитывают по уравнению [7–9]

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{k_{avg} \left( \sum_i R_i + \sum_j \Delta R_j \right)}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (3)$$

в котором  $R_i$  – молярная рефракция  $i$ -го атома или группы;  $k_{avg}$  – средний коэффициент молекуляр-

ной упаковки;  $\Delta R_j$  – величина коррекции, связанной с ориентацией диполей;  $N_A$  – число Авогадро.

Диэлектрическую проницаемость для однофазной смеси полимера с жидкостью определяют по соотношению

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\alpha_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2} \quad (4)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические проницаемости компонентов 1 и 2;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – мольные доли компонентов 1 и 2;  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_1$  и  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_2$  – ван-дер-ваальсов объем компонентов 1 и 2.

Для рассматриваемого сложного полиэфира  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 = 520 \text{ \AA}^3$ ; для хлороформа  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_2 = 73.2 \text{ \AA}^3$ .

Диэлектрическая проницаемость для пленки 3-1, содержащей 5.5% хлороформа, равна 3.10, в то время как расчетная величина для чистого полимера составляет 3.01. Если определить величину диэлектрической проницаемости для смеси полиэфира с хлороформом по формуле (4), то получается величина 3.06, близкая к экспериментальной.

Свойства гипотетических сетчатых структур 3а и 3б также были рассчитаны, в результате чего температура стеклования сетки 3а составила 204°C, а сетки 3б – 199°C. Значит, переход от линейной структуры к сетчатой в данном случае практически не изменяет  $T_g$ , так как при трансформации цикла образуются линейные цепочки  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , которые понижают температуру стеклования, несмотря на то, что сами узлы сетки повышают ее.

Термогравиметрические кривые показывают, что при испытании в инертной среде (аргон) коксовое число достигает величины более 60%, которая сохраняется при нагревании до 1000°C. Таким образом, данная исходная система, являясь хорошо растворимой в доступных органических растворителях, может служить великолепным покрытием для аппаратов, используемых в режиме экстремальных температурных воздействий в отсутствие воздуха. Обращает на себя внимание также тот факт, что после прогревания до 1000°C в вакууме данная система при повторном нагревании на воздухе начинает интенсивно разлагаться при более высокой температуре (около 500°C) по сравнению с исходной (до 400°C).

Таким образом, первоначально полученный линейный полиэфир 3, содержащий повторяю-

щиеся парациклофанильные звенья, при термической обработке в различных условиях образует сетчатую структуру за счет сшивания, причем наличие остаточного растворителя катализирует этот процесс. Образование сетки позволяет изменять механические, термические и другие важные физико-химические свойства конечных полимеров.

Экспериментально полученные значения  $T_g$  и  $T_d$  в инертной среде, а также диэлектрической проницаемости для полимера 3 хорошо согласуются с расчетными значениями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 получали следующим образом. К суспензии [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты (5.50 г, 18.58 ммоль) в толуоле (53 мл) при перемешивании прибавили  $\text{SOCl}_2$  (5.43 мл, 74.32 ммоль) и ДМФА (3 капли). Реакционную смесь кипятили 3 ч и оставили на ночь при температуре 13–15°C. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси толуол– $\text{SOCl}_2$ . Прозрачные кристаллы дихлорангидрида [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты отфильтровали и промыли смесью  $\text{SOCl}_2$ –толуол (2 × 50 мл). Осадок сушили в вакууме (1 мм рт. ст., 8 ч). Выход 3.7 г (70%). Температура разложения составила 294–330°C.

Найдено, %:	C 64.45,	H 4.27,	Cl 22.37
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$			
вычислено, %:	C 64.88,	H 4.23,	Cl 21.28

Масс-спектр [ $m/z$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %)]: 334  $[\text{M}]^+$  (5); 332  $[\text{M}]^+$  (10); 299  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (10); 298  $[\text{M}-\text{Cl}-\text{H}]^+$  (31); 297  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (30); 296  $[\text{M}-\text{Cl}-\text{H}]^+$  (74); 268 (16); 267 (16); 261 (11); 252 (14); 247 (20); 233 (12); 205 (25); 203 (11); 202 (11); 191 (13); 189 (14); 166  $[\text{M}/2-\text{H}]^+$  (18); 131  $[(\text{M}-\text{Cl})/2]^+$  (100). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\delta_{\text{H}}$ , м.д.,  $J$ , Гц): 2.85–3.00 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3.01–3.23 (м, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3.96–4.12 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 6.55 (д, 2H,  $^3J = 7.8$ , 2H, H(7), H(12)); 6.66 (д.д, 2H,  $^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.8$ , H(8), H(13)); 7.15 (д, 2H,  $^4J = 1.8$ , 2H, H(5), H(15)).

Сложный полиэфир (полиарилат) 3 синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную гидрозатвором (в затвор залили 1,2,4-трихлорбензол), трубкой для подачи аргона и отводом газов со счетчиком пузырьков, заполненным 1,2,4-трихлорбензолом, выполняющим одновременно функцию гидрозатвора, после продувки аргоном загружали 3.18 г (10 ммоль) 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталата (фенолфталата), 3.33 г (10 ммоль) дихлорангидрида



[2.2]парацicloфан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 и 15 мл 1,2,4-трихлорбензола. Синтез осуществляли при постепенном повышении температуры в бане в течение 2 ч до 200°C и при этой температуре в течение 10 ч. Реакционную массу после охлаждения растворяли в 50 мл хлороформа, раствор отфильтровывали и полимер выделяли пересаживанием в метанол (300 мл). Выпавший полимер отфильтровывали и промывали последовательно несколько раз метанолом, затем ацетоном. Сушку полимера осуществляли при постепенном подъеме температуры от 80 до 120°C и при 120°C в течение 12 ч. Выход полимера 3 составил 95%.

Из полимера 3 была получена пленка путем растворения его в хлороформе с последующим испарением растворителя при комнатной температуре на плоской подложке и высушиванием при 100°C в течение 10 ч (образец 3-1).

Найдено, %:	C 73.15,	H 4.13,	Cl 5.29
Вычислено, %:	C 78.88,	H 4.53,	O 16.59

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δδ<sub>H</sub>, м.д., J, Гц): 2.85–3.03 (м, 2H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.05–3.30 (м, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 4.02–4.20 (м, 2H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 6.57–6.68 (м, 2H, аром. H парацicloфанильного фрагмента – ПЦФ); 6.77–6.87 (м, 2H, аром. H ПЦФ); 7.10–7.22 (д, 2H, аром. H ПЦФ), 7.30–7.53 (м, 6H), 7.53–7.65 (м, 2H), 7.70–7.77 (м, 1H), 7.92–8.10 (м, 1H).

Были получены образцы полимеров, представленные в табл. 1.

Масс-спектр электронного удара (ЭУ) дихлорангидрида [2.2]парацicloфан-4,16-дикарбоновой кислоты 2 регистрировали на спектрометре Kratos MS 90 (70 эВ).

Съемку термомасс-спектрограмм пленок полимера 3-1 производили в масс-спектрометре VG ANALYTICAL 7070E (ЭУ, 70ЭВ) в процессе ступенчатого (через 50°C) нагревания ампул от 50 до 550°C. Съемку термомасс-спектрограмм образца полимера 3-4 осуществляли в масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (ЭУ, 70ЭВ) в процессе нагревания ампулы от 50 до 420°C со скоростью 60 град/мин. В обоих случаях образцы загружали в кварцевые микроампулы, которые вставляли в обогреваемый наконечник штанги прямого вво-

да. Перед проведением термолитиза образцов в том же диапазоне температур снимали термомасс-спектрограммы пустых ампул, подтверждающие отсутствие каких-либо загрязнений ампулы и штанги.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker AVANCE-400” с рабочей частотой 400.13 МГц (<sup>1</sup>H), используя в качестве внутреннего стандарта сигналы остаточных протонов использованных дейтерорастворителей.

M<sub>w</sub> полимера 3 определяли методом светорассеяния. Величина M<sub>w</sub> составила приблизительно 30000–40000.

ТГА и ДТА проводили на приборе MOM DERIVATOGRAPH-K (Венгрия) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

Компьютерное моделирование физических свойств полимера осуществляли с помощью ЭВМ-программы “Каскад”. ЭВМ-программа написана на основе физического подхода к количественной оценке различных физических характеристик полимеров, обобщенного в монографиях [7–9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vögtle F.* Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structure and Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1993.
2. *Morisaki Y., Chujo Y.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 3. P. 346.
3. *Hopf H.* // Angew. Chem. 2008. V. 51. P. 9808.
4. *Meyers R.A., Hamersma J.W., Green H.E.* // Polymer Lett. 1972. V. 10. P. 685.
5. *Sivaranakrishan K.P., Samyn C., Westerman I.J., Wong D.T., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 1083.
6. *Lin S., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1151.
7. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2003.
8. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров: М.: Химия, 1983.
9. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.