

# Синтез ароматических полиэфирсульфонкетонов на основе олигосульфокетона различного состава и строения

Зухриддин Хайриддин угли Райимов

zuhridinrayimov0@gmail.com

Бухарский инженерно-технологический институт

Сафар Бахронович Усмонов

bngsk@mail.ru

Бухарский колледж нефтегазовой промышленности

**Аннотация:** Важной тенденцией современного развития химии и технологии полимерных материалов является поиск возможности получения материалов с новыми свойствами на основе заданного сочетания известных полимеров. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание блок-сополимеров, макромолекулы которых представляют собой «гибриды» различных по химическому строению и составу блоков. Термодинамическая несовместимость блоков в большинстве случаев приводит к устойчивому микрофазному расслоению, что, в конечном счете, позволяет оригинальным образом сочетать свойства разнообразных фрагментов макромолекул блок-сополимеров.

**Ключевые слова:** полиэтерификации, дихлорангидрид, низкотемпературной поликонденсации, каталитических потока, олигосульфокетон (ОСК)

## Synthesis of aromatic polyethersulfone ketones based on oligosulfonketone of various compositions and structures

Zukhriddin Khayriddin ugli Rayimov

zuhridinrayimov0@gmail.com

Bukhara Engineering and Technology Institute

Safar Bakhronovich Usmonov

bngsk@mail.ru

Bukhara oil and gas industry college

**Abstract:** An important trend in the modern development of the chemistry and technology of polymeric materials is the search for the possibility of obtaining materials with new properties based on a given combination of known polymers. One

of the most interesting ways in this direction is the creation of block copolymers, the macromolecules of which are "hybrids" of blocks that differ in chemical structure and composition. The thermodynamic incompatibility of blocks in most cases leads to stable microphase separation, which, ultimately, makes it possible to combine the properties of various fragments of macromolecules of block copolymers in an original way.

**Keywords:** polyesterification, acid dichloride, low temperature polycondensation, catalytic flow, oligosulfonketone (OSK)

Одной из наиболее распространенных разновидностей неравновесной поликонденсации является акцепторно-каталитическая поликонденсация, протекающая за небольшой промежуток времени и при достаточно мягких условиях.

В случае высокотемпературной и низкотемпературной (акцепторно-каталитической) полиэтерификации нуклеофилами являются диоксисоединения ОН-группы, которые обладают малой активностью, поэтому для получения полимеров в качестве электрофильной составляющей целесообразнее использовать вместо дикарбоновых кислот и гидроксикарбоновых кислот их более активные дихлорангидриды.

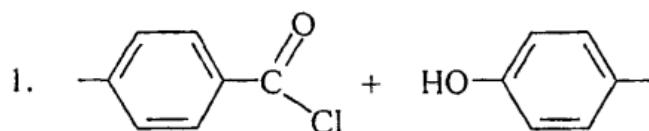
Поликонденсацию осуществляют в растворе при комнатной или сравнительно невысокой температуре в присутствии третичного амина. Этот метод широко используется в синтезе полиэфиров. Органические основания такие как, например, триэтиламин широко применяются в практике органической химии. Существует несколько представлений о роли основания.

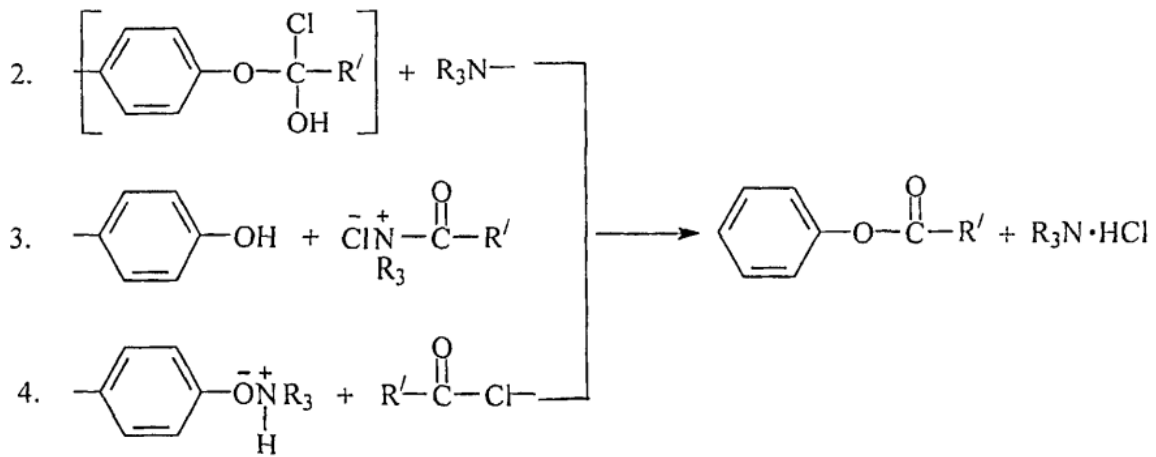
1. Акцептор хлороводород является основанием и при этом смещение баланса реакции между ангидридом хлора и диоксисоединением в сторону образования сложной эфирной связи.

2. Первым актом реакции является образование комплекса между хлорангидридом и диоксисоединением, которое под действием оснований легко разрушается с образованием сложноэфирной связи.

3. Сложная эфирная связь образуется при взаимодействии диоксисоединения с хлорангидридом карбоновой кислоты.

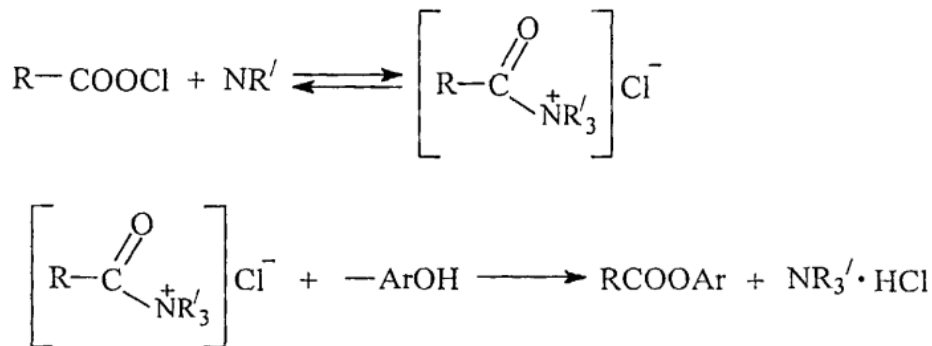
4. Сложная угольная кислота, образованная диоксисоединениями, легко реагирует с хлорангидридом.





(ДМАА и ДМФА являются акцепторами хлористого водорода поликонденсация не идет в присутствии ряда амидных растворителей).

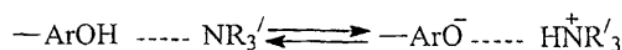
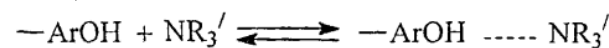
Роль третичного амина в низкотемпературной поликонденсации заключается в его способности катализировать указанную реакцию посредством образования промежуточных активных соединений с дихлорангидридами или диоксисоединениями. В настоящее время обычно предлагается следующая схема с нуклеофильного катализа.



где NR<sub>3</sub>' – триэтиламин

(Третичный амин обуславливает лишь повышение электрофильности хлорангидридного компонента).

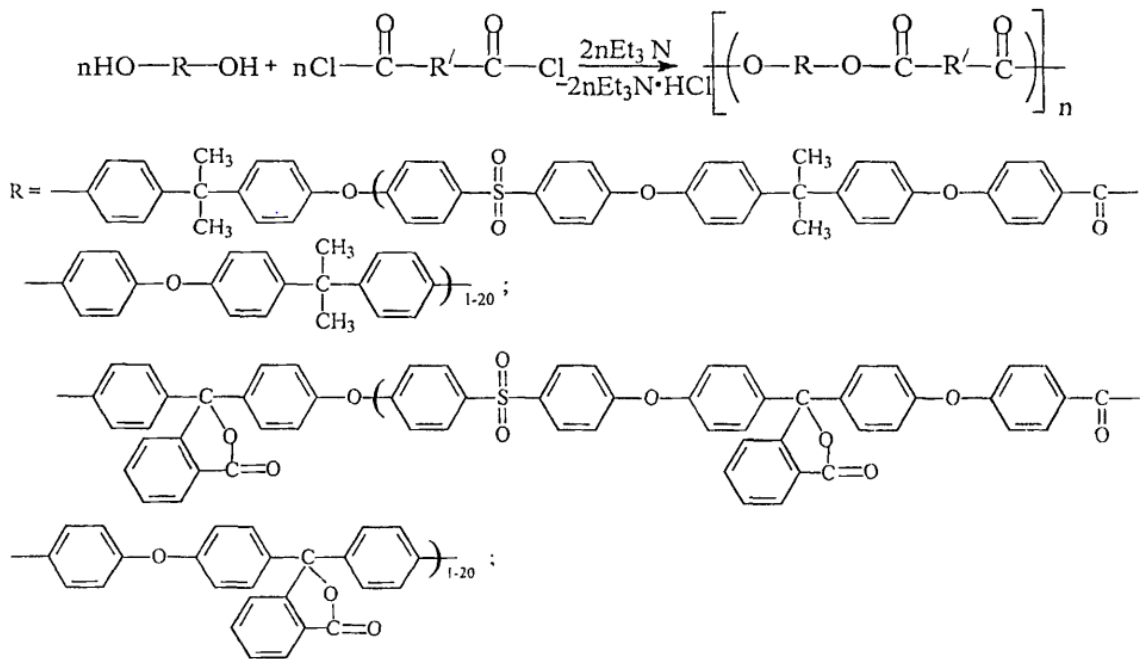
В условиях низкотемпературной поликонденсации возможен также общий основной катализ:



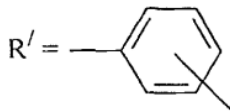
где NR<sub>3</sub>' - триэтиламин

В этом процессе третичный амин является акцептором катализатора. Основываясь на этом, данный вид поликонденсации называется акцепторно-каталитическая поликонденсация.

Реакции получения полиэфирсульфокетонов на основе ОСК:



цифры в обозначении R - среднее значение степени поликонденсации п - 1,5, 10 и 20.



В результате проведенных исследований были получены полиэфирсульфонкетоны на основе олигосульфокетонов различной степени конденсации и эквимольной смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот методом акцепторно-каталитической поликонденсации, растворитель - 1,2-дихлорэтан; температура реакции 20°C; синтез длится 3,6-10 секунд. Исходное сырье для синтеза полиэфирсульфонкетонов приведено в табл. 1.

Получение полиэфирсульфонкетонов подтверждается данными ИК спектроскопии и элементным анализом (табл. 2).

Таблица 1

Исходные диоксисоединения и дихлорангидриды, используемые для синтеза ароматических полиэфиров

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение
1	2	3
2,2-Бис-(4'-гидрокси-фенил) пропан, бисфенол А		ДФП,Д (диан)
3,3 -Бис-(4'-гидрокси-фенил)фталид		фенолфталеин Ф
Дихлорангидрид те-рефталевой кисло		ДХАТК

Дихл орангидрид изофталеовой кислоты		ДХАИК
Олигосульфон на основе дифенилолпропана и 4,4'- дихлордифенил- сульфона		ОС-пД
Олигокетон на основе дифенилолпропана и 4,4'- дихлорбензофенона		ОК-пД
Олигосульфокетон на основе дифенилолпропана, 4,4'- дихлордифенилсульфона и 4,4'- дихлорбензофенона		ОСК-пД
Олигоформаль на основе 4,4'- диоксидифенил-2,2-пропана и метилен хлорида		ОФ-Д
Олигосульфон на основе фенолфталеина и 4,4'- дихлордифенил сульфона		ОС-пФ
Олигокетон на основе фенолфталеина и 4,4'- дихлорбензофенона		ОК-пФ
Олигосульфокетон на основе фенолфталеина, 4,4'-дихлордифе нилсульфона и дихлорбензофенона		ОСК-пФ
Олигоформаль на основе 3,3-ди- (4-оксфенил) фталида и метиленхлорида		ОФ-Ф
Метиленхлорид(метилен хлористый)		МХ
п-оксибензойная кислота		п-ОБК
Терефталойл-ди(и оксибензойная) кислота		ТОБК
Дихлорангидрид терефталойл- ди(п-оксибензойной) кислоты		ДХАТОБ

В ИК-спектрах полиэфирсульфокетонов в области 1735-1750 см<sup>-1</sup> валентные колебания сложных эфирных связей; 1100, 1150, 1160, 1170, 1145, 1300 см<sup>-1</sup> к валентным колебаниям сульфонильной группы; в области 1360, 1410, 1290, 1490 см<sup>-1</sup> изопропилиденовая группа из дианового остатка соответствует валентным колебаниям, валентным колебаниям простой эфирной связи (920-940 см<sup>-1</sup>) и валентным колебаниям карбонильной группы в области 1680 см<sup>-1</sup>.

Таблица 2

## Элементный анализ полиэфирсульфонкетонов

№ п/п	Исходные олигосульфокетоны*	Вычислено %			Найдено, %		
		С	Н	С	С	Н	С
1	ОСК-1Д	77,59	5,17	2,65	77,20	5,10	2,80
2	ОСК-5Д	78,05	5,38	2,91	77,15	5,25	2,95
3	ОСК-10Д	78,12	5,40	2,94	78,60	5,60	3,06
4	ОСК-20Д	78,16	5,42	2,96	78,10	5,56	3,10
5	ОСК-1Ф	75,60	3,82	2,17	75,67	3,91	2,21
6	ОСК-5Ф	75,82	3,88	2,34	75,87	3,93	2,36
7	ОСК-10Ф	75,85	3,89	2,36	75,89	3,91	2,33
8	ОСК-20Ф	78,87	3,90	2,37	75,82	3,87	2,39

\*Цифры в обозначении олигосульфокетонов - среднее значение степени поликонденсации *n*, Д - производные диана, Ф - фенолфталеина.

Для установления структуры полимеров были сняты спектры ЯМР (см. рис. П-1 - П-4 в приложении).

В ЯМР-спектре полиэфирсульфонкетона на основе ОСК-1Д сигнал протонов ароматических колец в цепи полимера находится в более сильном поле в области 7,25 м.д., а сигнал протонов изопропиллиденной группы находится в области 1,68 м.д. (см. рис. П-1 в приложении).

Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 3,6-10 сек. В среде дихлорэтана методом акцепторно-каталитической поликонденсации.

Зависимость приведенной вязкости и выхода полиэфирсульфонкетонов от состава исходных диоксисоединений и дихлорангидридов представлена в табл. 3.

Таблица 3

## Приведенная вязкость\* и выход полиэфирсульфонкетонов

№ п/п	Исходные олигосульфокетоны	Дихлорангидриды фталевых кислот (1:1)**	Приведенная вязкость, дл/г	Выход, %
1	ОСК-1Д	–	1,7	98
2	ОСК-3Д	–	1,4	98
3	ОСК-5Д	–	1,3	98
4	ОСК-7Д	–	1,3	98
5	ОСК-10Д	–	1,2	97
6	ОСК-20Д	–	0,8	97
7	ОСК-1Ф	–	1,4	98
8	ОСК-5Ф	–	1,2	98
9	ОСК-10Ф	–	1,1	97
10	ОСК-20Ф	–	0,75	97

\* Приведенные вязкости 0,5 %-ных растворов в 1,2-дихлорэтаноле при 20°C.

\*\* В качестве кислотного компонента использовали эквимольную смесь дихлорангидридов тере- и изофталеиновой кислот

Из полученных данных видно, что выход и вязкость полиэфирсульфонкетонов падает с увеличением длины ОСК. Очевидно, это

объясняется более высокой полидисперсностью исходных олигосульфокетонов.

### Использованная литература

1. Ахмедов, Вохид Низомович, Бобир Баходир Угли Олимов, and Шомурод Комилович Назаров. "Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов." *Universum: химия и биология* 4 (70) (2020)

2. Жумаев Ж.Х., Ахмедов В., Шарипова Н.У. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА ПРИ СИНТЕЗЕ МОРФОЛИНОВЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ УЧАСТИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА // Москва. – 2021. – С. 58-61..

3. Zuhridin, R., & Niginabonu, J. (2022). PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE. *Universum: технические науки*, (5-11 (98)), 58-62.

4. Садирова, С. Н., Темирова, М. И., & Алиева, Н. И. (2020). Исследование проквашенности каракуля с применением вторичных продуктов молочного производства. *International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences*, 1(1), 39-44.

5. O'G'Li, R. Z. K., & Qizi, J. N. Q. (2022). ANALYSIS OF IMPORTANCE AND METHODS OF PRODUCTION OF BLOCK SOPOLYMERS BASED ON POLYETYLENTEREPHTHALATE. *International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences*, 3(1), 51-55.

6. Рахматов М.С. Влияние катализатора, температуры и растворителя на синтез и выход продукта реакции с виниловым эфиром салициловой кислоты в присутствии винилацетилена // *Universum: химия и биология*. – 2020. – №. 11-2 (77). – С. 16-20

7. Ниёзова, Раъно Нажмиддиновна. "Экологические и эксплуатационные свойства жированных кож на основе синтетических жирных кислот." *Science and Education* 2.12 (2021): 347-352.

8. Zuhridin, R., Niginabonu, J., Aminjon, V., & Temurbek, D. (2022). MECHANISMS OF ETHERIFICATION OF TEREPHTHALIC ACID WITH ETHYLENGLYCOL. *Universum: технические науки*, (5-11 (98)), 63-67.

9. Makhmudovna K. Z. Investigation of the Influence of the Nature of the Solvent on the Properties of Solutions of Grafted Triacetate Copolymers // *Texas Journal of Multidisciplinary Studies*. – 2022. – Т. 6. – С. 86-89.

10. Нарзуллаева, А. М., Хужакулов, К. Р., Фозилов, С. Ф., & Мавлонов, Б. А. (2020). Анализ состава различных нефтей и возможности использования твердого парафина в получении синтетических жирных карбоновых кислот. *Universum: технические науки*, (3-2 (72)).

11. Khujakulov, K., Mavlanov, B., Fozilov, S., Niyozova, R., & Komilov, M. (2021, September). Synthesis and research of fatty acids based on local secondary petroleum products. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 839, No. 4, p. 042073). IOP Publishing.

12. K.R Khujakulov, A.M Narzullaeva, Z.X Rayimov, R.N Niyozova, N.Q Jamilova, B.O Raxmonov. Analysis of Physical and Mechanical Properties of Skin Oil Based on Secondary Petroleum Products. ISSN: 2350-0328 International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol.7, Issue 11 , November 2020. 15908-15913 pp.

13. G.A.G'afurova V.N.Axmedov, Z.X.Rayimov.Tereftal kislota hosilalari. ISBN 978-9943-9265-3-0 Monografiya "Durdoni" nashriyoti. 2023. 152 bet.

14. Хасбулатова, Зинаида Сайдаевна. Полиэфирсы на основе производных п-оксибензойной и фталевых кислот : диссертация ... доктора химических наук: 02.00.06 / Хасбулатова Зинаида Сайдаевна; [Место защиты: Кабард.-Балкар. гос. ун-т им. Х.М. Бербекова].- Нальчик, 2010.- 312 с.: ил. РГБ ОД, 71 11-2/13

15. Бажева, Р. Ч., & Хасбулатова, З. С. (2021). ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. In Актуальные проблемы естественных наук (pp. 172-179).