

References

1. Oesch U., Brzózka Z., Xu A., Rusterholz B., Suter G., Pham H. V., Welti D. H., Ammann D., Pretsch E., Simon W. Design of neutral hydrogen ion carriers for solvent polymeric membrane electrodes of selected pH range // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, is. 11. P. 2285–2289. DOI: 10.1021/ac00124a037.
2. Егоров В. В., Луцкич Я. Ф., Новаш В. А. Новые H⁺-селективные электроды на основе нейтральных переносчиков аминного характера // *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49, № 6. С. 620–629.
3. Matveichuk Yu., Rakhman'ko E., Akayeu Ya. Hydration of p-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts // *Chem. Papers.* 2017. V. 72, is. 2. P. 509–514. DOI: 10.1007/s11696-017-0294-5.
4. Egorov V.V., Lushchik Ya. F. H⁺-selective electrodes based on neutral carriers: Specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response // *Talanta.* 1990. V. 37, № 5. P. 461–469. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80071-M.

СИНТЕЗ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

В. А. Шахно

Белорусский государственный университет, г. Минск;

shahnovika@mail.ru;

науч. рук. – Ю. В. Матвеевко, канд. хим. наук.

Значительный интерес среди высокотермостойких полимеров представляют поли-1,3,4-оксадиазолы (ПОД-полимеры). В последние годы делаются попытки придать этой группе полимеров дополнительные свойства, которые позволили бы расширить область их применения. Например, введение в полимерную цепь ковалентно связанных полярных групп позволяет изменять ионную проводимость материалов, и использовать их в создании топливных элементов и мембранных технологиях. Одним из перспективных способов модификации ПОД-полимеров, позволяющих направленно изменять свойства, является получение их различных сополимеров (СП). Последние, как правило, наряду с высокой термостабильностью, обладают более широким спектром полезных свойств. В данной работе предложен оригинальный подход к использованию 4,4'-оксидибензойной кислоты в синтезе высокопрочных термо- и огнестойких сополимеров поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, в том числе обладающих ионообменными свойствами.

Ключевые слова: Полиоксадиазол; поликонденсация; сополимер; сульфирование; 4,4'-оксидибензойная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась: 4,4'-оксидибензойная кислота (ОДБК) производства «ChemicalPoint» Германия; гидразин сульфат (ГС) содержащем основного вещества 98,5 % производитель Китай марки «хч»; олеум

(20 %) производитель Россия марки «хч» по ГОСТ 2184-77; вода—дистиллированная; остальные реагенты марки «хч».

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker Avance-500 в DMSO-d_6 , D_2SO_4 внутренний стандарт – ТМС, рабочая частота 500 МГц для ^1H . ИК спектры снимали на ИК Фурье спектрометре фирмы «Bruker Tensor 27» (образцы – пленки). Элементный анализ выполняли на элементарном анализаторе vario MICRO cube. Усилие и энергию разрыва полимерной пленки измеряли с помощью тест-машины «Testometric M250-2.5CT» (The Testometric Company Ltd.). Термогравиметрический анализ пленок проводили на дериватографе STA 409 PC Luxx фирмы «NETZCH» (Германия) при нагревании со скоростью 10 град/мин в воздушной среде.

С целью получение материалов, обладающих ионообменными характеристиками, был разработан метод синтеза сополимеров поли(1,3,4-оксадиазола), содержащих в полимерной цепи 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатиинный (СДОФ) или 4,4'-оксибис-(3-сульфофенильный) (ОБСФ) фрагмент (рис. 1).

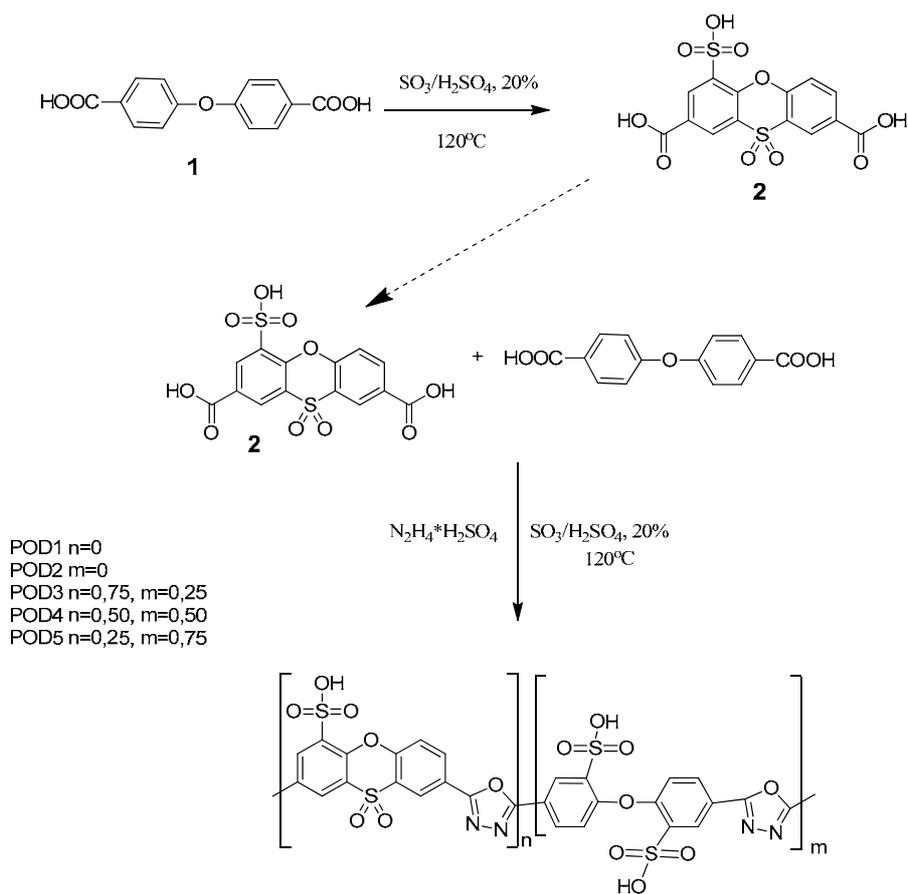


Рис. 1. Синтез сополимеров поли (1,3,4-оксадиазола)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе ИК спектра гомополимера **ПОД2** наличие СДОФ фрагмента в макромолекулярной цепи сополимеров определялось по присутствию двух групп полос поглощения, отвечающих ассиметричным и симметричным валентным колебаниям различных S=O групп. Одна группа полос лежит в области 1310 и 1165 см^{-1} и отвечает валентным колебаниям циклической SO_2 группы. Другая группа полос при 1250, 1200 и 1040 см^{-1} соответствует аналогичным сигналам сульфокислотной группы, находящейся в гидратированной форме. В отличие от **ПОД2**, в ИК спектре образца **ПОД1** присутствуют только полосы поглощения в области 1240, 1190 и 1030 см^{-1} , отвечающие ассиметричным и симметричным валентным колебаниям различных S=O групп сульфокислот, находящейся в гидратированной форме.

Существенные различия наблюдаются и при анализе спектров ЯМР ^1H сополимеров. Для сравнения выбрали образцы гомополимеров **ПОД1** и **ПОД2**. Спектры были записаны в дейтерированной серной кислоте, за внутренний стандарт принимали сигнал ядер ^1H в D_2SO_4 – 12,00 м.д.

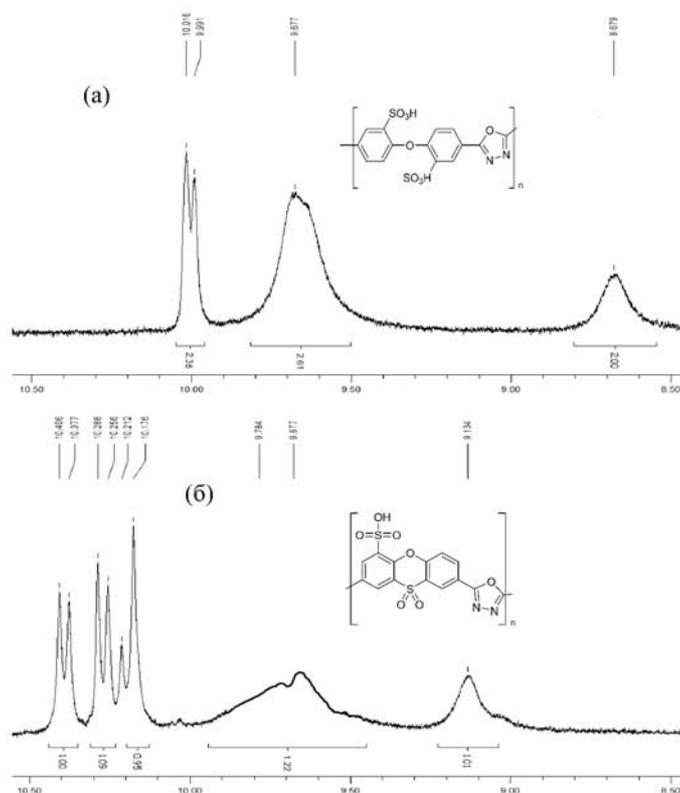


Рис. 2. ^1H ЯМР полимеров ПОД1 (а), ПОД2 (б)

Некоторые характеристики пленок ПОД-сополимеров представлены в таблице. Для полимеров **ПОД1-ПОД5** с ростом содержания ОБСФ фрагмента наблюдается более чем двукратное снижение модуля упругости и улучшение прочностных характеристик по сравнению с поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолом. Наилучший результат получен для пленок сополимера **ПОД5**. Введение в макромолекулу сополимера обоих сульфированных фрагментов позволит получить термостойкий материал с хорошими физико-механическими характеристиками, перспективный в качестве протонпроводящей мембраны в топливных элементах.

Таблица

Физико-химические и механические характеристики ПОД1-ПОД5*

Характеристики		ПОД2	ПОД3	ПОД4	ПОД5	ПОД1
СДОФ,мас. %		100	75	50	25	0
ОБСФ,мас. %		0	25	50	75	100
Прочность на разрыв, Мпа		25,8	27,5	28,4	30,8	33,1
Модуль упругости, Гпа		2,7	2,2	1,8	1,5	1,3
Водопоглощение	мас. %	114,6	104,0	121,3	118,5	81,5
	[H ₂ O/-SO ₃ H]	42,4	38,5	44,9	43,9	30,2

*Для поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола $\sigma_r = 31,8$ МПа, $E = 3,2$ ГПа

Из результатов ТГ и ДТА следует, что для полимеров **ПОД1**, **ПОД3**, **ПОД5** введение фрагментов СДОФ или ОБСФ практически не влияет на термостойкость ПОД-сополимеров. Термостабильность ПОД-сополимеров главным образом определяется прочностью оксадиазольного цикла в полимерной цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан «one-pot» метод синтеза сульфированных полиариллен-1,3,4-оксадиазолов, который позволяет, используя взаимодействие 4,4'-оксидибензойной кислоты с олеумом, в одну стадию получать ПОД-сополимеры, содержащие в макромолекулярной цепи 4-сульфо-10,10-диоксофеноксатиинные и/или 4,4'-оксибис(3-сульфофенильные) фрагменты. Введение в макромолекулу сополимера сульфированных фрагментов позволяет получать материалы, обладающие высокими значениями водопоглощения (121 %) при сохранении механической прочности и термостойкости, присущей поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолам.

Библиографические ссылки

1. *Gomes D.* Development of polyoxadiazole nanocomposites for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 322, № 2. P. 406–415.
2. *Bochvar D. A.* The synthesis and a comparative experimental and theoretical study of poly-1,2,4-and poly-1,3,4-oxadiazoles // *Polym. Sci. USSR.* 1967. Vol. 9, № 7. P. 1598–1604.
3. *Yashchenko V. S., Vasilevskii D. A., Bezruchenko V. S., Dokuchaev V. N., Ol'khovik V. K.* New high-tensile thermally stable copolymers of poly (p-phenylene-1,3,4-oxadiazole) // *Polymer Science. Series B.* 2014. Vol. 56, № 3. P. 307–313.