

держателем сополимеры как эффективные универсальные модификаторы для многих различных по природе синтетических и природных полимеров, что обусловлено прежде полимерной природой модификатора, способствующей равномерному распределению добавки по всему объему защищаемой композиции, хорошей совместимостью, отсутствием негативных явлений, характерных низкомолекулярным антипириенам.

На основе полученных закономерностей разработаны технологии получения модифицированных пластмасс, стеклопластиков, а также целлюлозно-нетканых материалов, с высокими показателями термо- и огнестойкостью.

Литература

1. Фойгт Н.А. Стабилизация полимеров против действия света и тепла. - М.: Химия, 1978. - с.326.

2. Мукменова Н.А., Бахтина Г.Д. Исследование огнеустойчивых фосфорсодержащих сополимеров // Материалы 4-международ. науч.-технич. конференции "Полимерные материалы пониженной горючести". - Волгоград, 2003. - с.54.
3. Халтуринский Н.А., Берлин А.А., Рудакова Т.А. и др. Механизм коксообразования при введении комплекса добавок // Материалы 4-Международ. конферен. - Волгоград, 2003. - с.15-16.
4. Динь Нгок Хынг. Разработка ПВХ материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами. Автореф. диссер. канд. техн. наук. - М.: МХТИ, 2001. - с.17.
5. Берлин А.А., Халтуринский Н.А. Физические аспекты горения синтетических полимеров // Тезисы докл. 4-МНТК "Полимерные материалы пониженной горючести". - Волгоград, 2000. - с.9-12.
6. Гефтер Е.Е. Фосфорорганические мономеры и полимеры. - М.: Химия, 1962. - с.236.

УДК 678

Синтез и свойства ароматических полиэфирсульфокетонов

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, М.Б. БЕГИЕВА, А.Х. ШАОВ

ФГБОУ ВПО "Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия
am_charaev@mail.ru

Синтезированы олигоэфирсульфоны различного состава. Методом высокотемпературной поликонденсации на их основе получены ароматические полиэфирсульфокетоны. Исследованы физико-химические свойства полиэфиров.

Ключевые слова: олигоэфирсульфоны, поликонденсация, полиэфирсульфокетоны, термостойкость, огнестойкость.

Synthesis and properties of aromatic polyethersulphoketones

Oligoester sulphones of different composition are synthesized. Using the high-temperature method of polycondensation were obtained aromatic polyethersulphoketones. Physical and chemical properties of polymers are investigated.

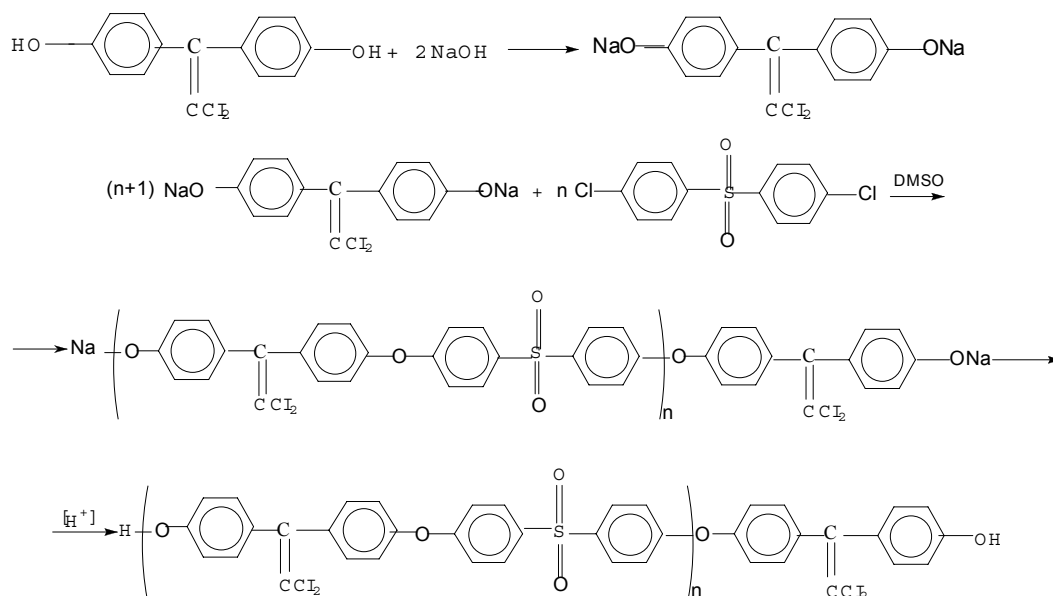
Keywords: oligoester sulphones, polycondensation, polyethersulphoketones, heat-resistance, fire-resistance.

Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны являются одними из наиболее перспективных конструктивных и пленочных полимерных материалов широкого спектра применения. Каждый из этих классов полиэфиров в отдельности характеризуется уникальным комплексом эксплуатационных характеристик. Сочетание свойств данных классов полимеров путем предварительного получения олигомеров различного состава и строения и варьирования соотношения исходных диоксисоединений и диалогенидов представляется достаточно перспективным. Введение в структуру макромолекул ненасыщенной связи, атомов галогена и различных групп атомов может позволить значительно устранить некоторые недостатки и существенно повысить тепло-, термо-, огнестойкость и физико-механические свойства полиэфиров. Таким образом можно получить растворимые и термоотверждающиеся суперкон-

струкционные ароматические полиэфирсульфокетоны [1-3].

Для достижения поставленной цели в настоящей работе в качестве диоксисоединения использован 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-оксифенил)этилен, содержащий дихлорэтиленовую группу, а в качестве диалогенидов – 4-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) и 4,4'-дифтордифенилкетон (ДФДФК). Из перечисленных мономеров, а именно, из 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена и 4,4'-дихлордифенилсульфона, взятых в различных соотношениях, синтезированы ненасыщенные олигоэфирсульфоны по известной методике [4].

Олигоэфирсульфоны (ОС-пС-2) со степенями конденсации $n = 1, 5, 10$ и 20 получены в дипольном апротонном растворителе – диметилсульфоксиде при 180°C в течение 6 часов после образования дифенолятов. Схему получения олигомеров можно представить следующим образом:



На ИК-спектрах соответствующих олигоэфирсульфонов обнаружены полосы поглощения для простых эфирных связей – 1135 см⁻¹; гидроксильных групп – 3300–3600 см⁻¹; сульфогруппы в области 560–570, 1150–1170, 1250 и 1300 см⁻¹; группы >C = CCl₂ в области 980 см⁻¹.

Строения синтезированных олигоэфирсульфонов подтверждены результатами элементного и рентгеноструктурного анализов. Для этого же теоретически рассчитаны и экспериментально найдены концевые функциональные группы (табл. 1). Определены температуры размягчения и рассчитаны молекулярные массы олигомеров.

Таблица 1. Свойства олигомеров.

Олигомеры	n	Выход, %	T _{разм.} , °C	Расчетная ММ	Содержание ОН- групп, %	
					Выч.	Найд.
ОС-1С-2	1	94	120-121	776,3	4,36	4,32
ОС-5С-2	5	96	141-142	2757,8	1,21	1,25
ОС-10С-2	10	95	170-172	5233,8	0,63	0,66
ОС-20С-2	20	95	180-183	10188,5	0,30	0,31

Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов показал, что все полученные олигомеры являются аморфными (рис. 1). Дифрактограммы других олигоэфиров аналогичны.

Подтверждением образования олигоэфирсульфонов ожидаемого строения является наличие на ИК-спектрах полос поглощения соответствующих групп и связей, а также совпадение количеств гидроксильных групп и отдельных составных атомов, экспериментально найденных и рассчитанных. Не менее убедительным подтверждением образования пред-

полагаемых структур олигоэфиров является получение на их основе поликонденсационных полиэфиров. Низкотемпературной поликонденсацией из синтезированных олигомеров и эквимольной смеси дихлорангидридов фталевых кислот синтезированы блок-сополиэфиры с высокими показателями приведенной вязкости (0,60–1,85 дл/г). Это подтверждает также достаточно высокую активность полученных олигомеров в условиях поликонденсации.

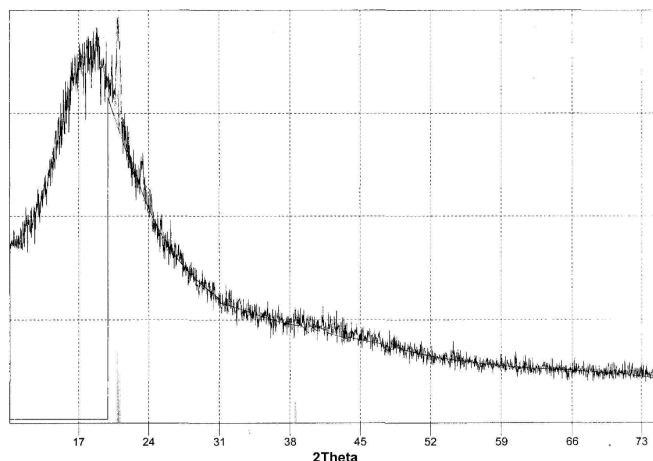
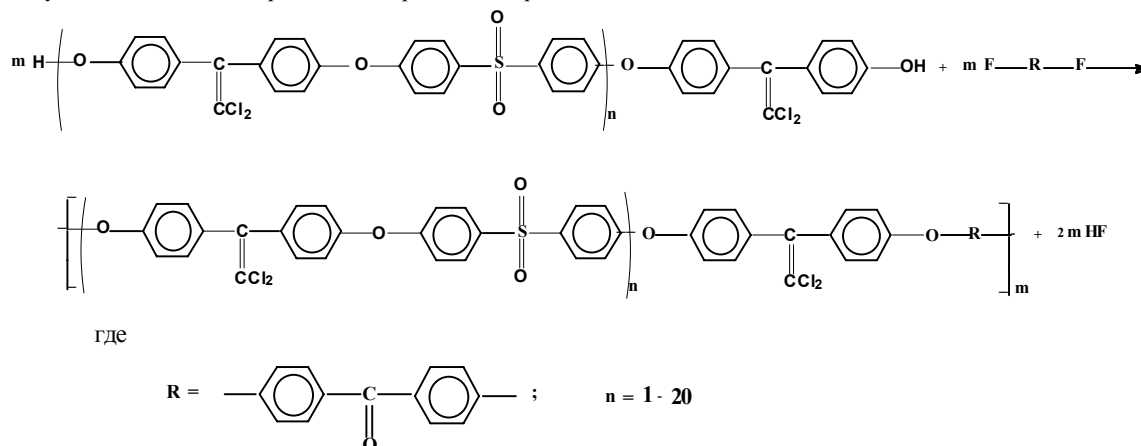


Рис. 1. Дифрактограмма олигосульфона на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена и дихлордифенилсульфона (n=1).

С использованием этих олигомеров синтезированы простые полиэфирсульфокетоны [5] по следующей общей схеме:



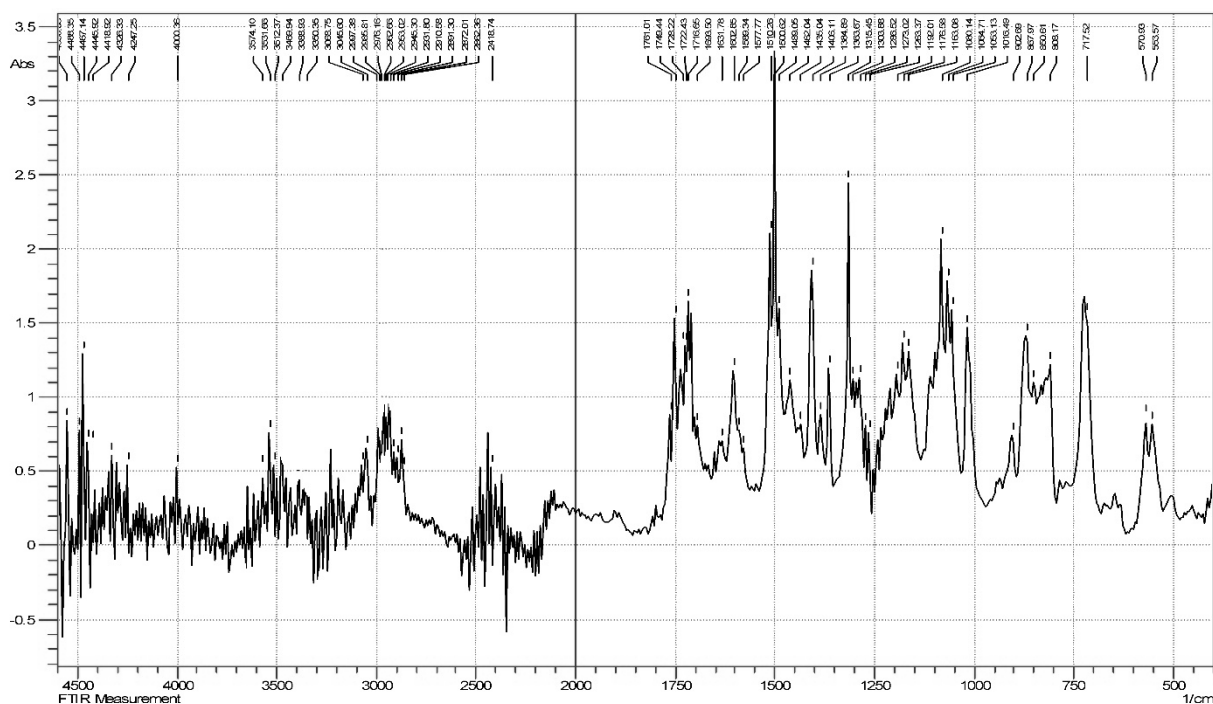


Рис. 2. ИК-спектр полиэфирсульфокетона на основе ОС-20С-2 и ДФДФК.

Полиэфирсульфокетоны (ПСК) получены высокотемпературной поликонденсацией в среде N,N-диметилацетамида (или диметилсульфоксида), а в качестве диалогенида использован 4,4'-дифтордифенилкетон (ДФДФК).

Состав и строение синтезированных ПСК подтверждены элементарным анализом, ИК-спектроскопией (рис.2), рентгеноструктурным анализом (рис.3) и турбидиметрическим титрованием (рис.4). В ИК-спектрах имеются полосы поглощения для простой ($920\text{--}940\text{ см}^{-1}$) эфирной связи, группы $>\text{C}=\text{CCl}_2$ (980 см^{-1}), сульфонильной группы олигосульфонов ($560\text{--}570$, $1150\text{--}1170$, 1290 , 1300 , 1320 см^{-1}), кетогруппы (1665 см^{-1}), что подтверждает получение полиэфиров предполагаемой структуры.

Проведенными рентгеноструктурными исследованиями определены фазовые состояния полученных полиэфиров. Исследования проводились на пленочных образцах на дифрактометре ДРОН-6. Результаты подтвердили, что образцы полученных полиэфирсульфокетонов в исходном состоянии имеют аморфную структуру (рис. 3).

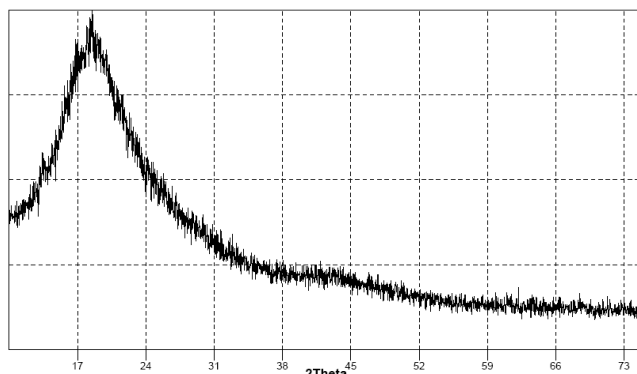


Рис. 3. Дифрактограмма ПСК на основе ОС-10С-2 и ДФДФК.

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования подтверждают, что синтезированные полиэфиры обладают низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях. Нахождение порога коагуляции для ПСК на основе олигомера с $n = 20$

по сравнению с полиэфиром на основе олигомера с $n = 1$ в области больших объемов осадителя подтверждает, что с ростом длины исходных олигомеров наблюдается улучшение растворимости полиэфирсульфокетонов.

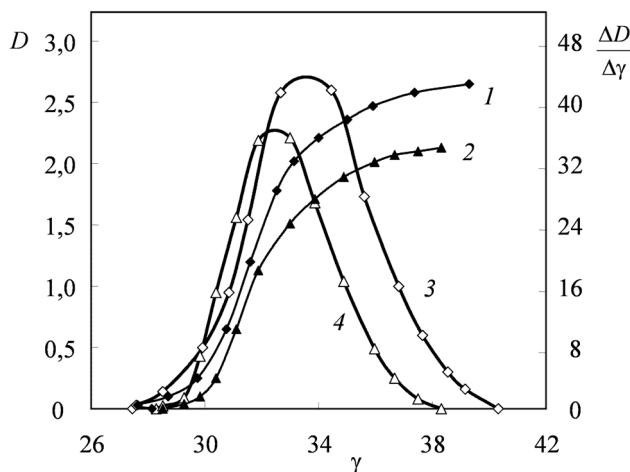


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования полиэфирсульфокетонов (1, 2 – интегральные и 3, 4 – дифференциальные кривые ММР): 1, 3 – ОС-1С-2 + ДФЛФК; 2, 4 – ОС-20С-2 + ДФЛФК.

Ниже в таблице 2 даны некоторые свойства синтезированных полиэфиров. Из таблицы можно заключить, что все полиэфиры получаются количественно и с достаточно высокими показателями приведенной вязкости, причем следует отметить, что с ростом длины исходных олигомеров вязкостные показатели падают. Вероятно, это связано с большей активностью более коротких олигомеров.

В таблице 2 представлены значения температур стеклования ($T_{ст.}$) и текучести ($T_{тек.}$) синтезированных полиэфиров. Как и следовало ожидать, $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ полиэфирсульфокетонов зависят от длины олигосульфоновых блоков и находятся в интервале температур 178–188 и 318–329°C соответственно. С повышением доли более термостойких полисульфоновых блоков на основе диоксисоединения С-2 $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ полимеров возрастают.

Таблица 2. Некоторые свойства полиэфирсульфокетонов.

№№	Полиэфир	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{\text{ст}}$, °C	$T_{\text{тек}}$, °C
1	ОС-1С-2+ ДФДФК	96,0	1,42	180	318
1*	ОС-1С-2+ ДФДФК	97,0	1,24	177	312
2	ОС-5С-2+ ДФДФК	96,5	1,00	178	327
3	ОС-10С-2+ ДФДФК	97,0	0,96	189	335
4	ОС-20С-2+ ДФДФК	98,0	0,91	188	329

Полиэфиры 1-4 получены в N,N-диметилацетамиде.

*Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.

Термические свойства синтезированных блок-сополиэфиров изучены методом термогравиметрии. Образцы исследовались в атмосфере воздуха при подъеме температуры 10°C/мин. Для данных полиэфиров деструктивный процесс начинается с 400°C и выше, а активная деструкция полиэфиров наблюдается при температуре выше 450°C.

Ниже в таблице 3 даны результаты исследования термостойкости синтезированных полиэфирсульфокетонов.

Высокие значения термостойкости полиэфиров объясняются наличием в структуре макромолекул дихлорэтиленовых групп, которые способны при высоких температурах к процессу структурирования, а полимеры сетчатой структуры проявляют высокую термостойкость. Именно этим объясняются высокие значения температур 10 % и, особенно, 50 % - ной потери массы полиэфирсульфокетонов.

К материалам конструкционного назначения предъявляют большие требования по деформационно-прочностным показателям, а полученные в настоящей работе полиэфиры относятся к конструкционным полимерам. В связи с этим изучение деформационных и прочностных свойств синтезированных полиэфирсульфокетонов представлял большой интерес. Исследование данных характеристик показало, что ПСК проявляют высокую разрывную прочность, и она находится на уровне 80,0–91,3 МПа. При этом относительные удлинения равны 10,4–13,7 %. При сравнительно одинаковых показателях удлинения с увеличением степени конденсации исходных олигосулфонон значения разрывной прочности уменьшаются, что объясняется разрыхлением ПСК и пониже-

нием их молекулярной массы. При этом у полиэфирсульфокетонов наблюдается некоторое повышение относительного удлинения, что дополнительно подтверждает закономерности изменения плотности упаковки в данном ряду полиэфиров.

Огнестойких полиэфиров можно получать в двух направлениях: полиэфиры, которые разлагаются без выделения горючих газов и жесткоцепные полиэфиры с повышенной термостойкостью. Полиэфирсульфокетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 4,4'-дифтордифенил-кетона относятся к обоим типам. Из-за содержания галогена в настоящих полиэфирах разложение последних дает в основном негорючие газы (галоген, галогенводород). При взаимодействии галогенсодержащих соединений с $\text{OH}\cdot$ -радикалами процесс горения замедляется из-за образования менее активных радикалов.

Данные полиэфиры можно уверенно отнести к высокотермостойким жесткоцепным. Поэтому можно утверждать, что при получении таких полиэфиров достигаются оба варианта улучшения огнестойкости полимерных материалов.

Присутствие в синтезированных полиэфирсульфокетонах на основе ОС–С–2 > C=CCl₂-групп способствует повышению показателя огнестойкости. Результаты исследования показывают повышенную характеристику огнестойкости полимеров. Показатели кислородного индекса ПСК, содержащих остатки 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, находятся в пределах 40,0–42,0 %. В данном случае показатели КИ заметно не меняются, так как содержание хлора изменяется незначительно с изменением степени конденсации исходных олигосулфонон. Наиболее высокое значение кислородного индекса характерно ПСК на основе ОС-20С-2.

Для изучения влияния растворителя на свойства полиэфирсульфокетонов последние получены и в диметилсульфоксиде. Результаты исследования показали, что ПСК на основе ОС-1С-2 (образцы 1 и 1* табл. 2 и 3) по своим физико-химическим свойствам существенно не отличаются, а некоторая их разница – в пределах ошибок эксперимента. Это означает, что и диметилсульфоксид является оптимальной органической средой для получения подобных полиэфиров.

Таблица 3. Свойства полиэфирсульфокетонов.

№№	Полиэфир	ТГА, °C			КИ, %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
		2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1С-2+ ДФДФК	404	450	560	40,0	91,3	10,4
1*	ОС-1С-2+ ДФДФК	400	450	557	41,0	90,0	10,0
2	ОС-5С-2+ ДФДФК	407	460	585	40,5	91,0	12,4
3	ОС-10С-2+ ДФДФК	410	465	590	41,5	84,4	13,3
4	ОС-20С-2+ ДФДФК	412	460	613	42,0	80,0	13,7

* Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.

Литература

1. Лукожев Р.В. Ароматические сополиэфиры и блок-сополиэфиры с дихлорэтиленовой группой. // Дис. канд. хим. наук. Наильник: КБГУ, 2016. - 126 с.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение. Пластические массы. 2013. № 8, - С. 13-19.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов. Пластические массы. 2016. № 1-2, - С. 24-27.

4. Патент 2318804 РФ, 2008. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б., Барокова Е.Б. Оpubл. 10.03.2008, Бюл. № 7.

5. Патент 24997841 РФ, 2013. Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В. Оpubл. 10.11. 2013. Бюл. №31.